

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA**

BRUNO ROBERTO REIS ALVES

**UTILIZAÇÃO DA CASCA E SEMENTE DE *MORINGA OLEIFERA* LAM
COMO MATERIAL ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE AZUL DE
METILENO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CURITIBA
2017**

BRUNO ROBERTO REIS ALVES

**UTILIZAÇÃO DA CASCA E SEMENTE DE MORINGA OLEIFERA LAM COMO
MATERIAL ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Bacharelado em Química, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito para obtenção do título de Bacharel.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lucila Adriani Coral

CURITIBA
2017

BRUNO ROBERTO REIS ALVES

**UTILIZAÇÃO DA CASCA E SEMENTE DE MORINGA OLEIFERA LAM
COMO MATERIAL ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE AZUL DE
METILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Profa. Dra. Roberta Carolina P. Rizzo Domingues
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Membro 2 – Profa. Dra. Giselle Maria Maciel
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Orientadora – Profa. Dra. Lucila Adriani Coral
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Coordenador de Curso – Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria

Curitiba, 23 de junho de 2017.

Dedico este trabalho à minha mãe, Norma,
a mais guerreira e minha melhor amiga.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora, professora Lucila Adriani Coral, pelo grande apoio e contribuições fundamentais para o bom andamento do trabalho.

Agradeço as professoras da banca examinadora, professora Roberta Carolina P. Rizzo Domingues e professora Giselle Maria Maciel pela disponibilidade de participar e por todas as contribuições que engradeceram o trabalho

Agradeço aos meus colegas do laboratório LTPA, pelo companheirismo, e pelos incentivos para que cada um sempre faça o seu melhor.

Agradeço à UTFPR, pelo auxílio oferecido a partir do edital 002/2017 de Apoio à Execução de Trabalhos de Conclusão de Cursos – TCC.

Agradeço à professora Roberta Carolina P. Rizzo Domingues por todo apoio e a oportunidade de realizar etapas do trabalho em seu laboratório.

Agradeço à Rubia, por ter me acompanhado em todas as análises de MIR-ATR e auxiliado nas interpretações dos resultados.

Agradeço ao Centro Multiusuários de Caracterização de Materiais - CMCM, por ter auxiliado na realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS.

Agradeço à UFPR, através do Laboratório de Mineralogia do Solo, por ter permitido a realização das análises superficiais dos materiais adsorventes.

“As coisas que temos de aprender antes de poder fazê-las, aprendemo-las fazendo”

Aristóteles

RESUMO

REIS ALVES, Bruno R. **Utilização da casca e semente de *Moringa oleifera* Lam como material adsorvente na remoção de azul de metileno.** 84 f. Trabalho de Conclusão de Curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Tendo em vista a toxicidade e o efeito adverso causado por corantes contidos principalmente em efluentes têxteis, intensificado pelas suas características físico-químicas e as interações que ocorrem com o meio ambiente decorrentes do uso impróprio e aplicação excessiva, faz-se necessário estudos sobre processos que permitam a remoção desses contaminantes da água, proporcionando o acesso à água segura. A adsorção é considerada um processo eficiente na remoção de corantes de efluentes, e o uso de materiais alternativos como adsorventes mostra-se bastante promissor como alternativas ao tratamento. Neste contexto, o estudo, a 25 °C, baseou-se no uso da casca e semente de *Moringa oleifera* Lam para a remoção do corante azul de metileno (25 mg L⁻¹), onde se avaliou os adsorventes *in natura* e após tratamentos de ativação e carbonização. Buscou-se a avaliação cinética do melhor material avaliado, considerando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula, Elovich e Avrami, a 25 °C, bem como o estudo adsorptivo a partir das isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich e Temkin a 25 °C e 35 °C. Por fim, determinou-se parâmetros termodinâmicos a partir de estudo isotérmico nas temperaturas de 20 °C, 25 °C, 35 °C e 45 °C. Identificou-se na casca características fundamentais para sua utilização, como uma extensa área superficial e distribuição de poros e presença de ligantes com papel fundamental nas interações adsorvente-adsorvato, como grupamentos carboxílicos e lactônicos. Os dados cinéticos foram utilizados para a determinação do tempo de equilíbrio e a observação de possíveis mecanismos adsorptivos e se constatou o melhor ajuste ao modelo de Avrami, indicando um processo de adsorção em multietapas. A isoterma de Langmuir representou melhor os dados nas temperaturas avaliadas em relação à equação de Freundlich e os modelos de Temkin e Dubinin-Radushkevich demonstraram a possibilidade de predominância de interações químicas como mecanismo de adsorção. O processo adsorptivo pela casca apresentou-se como exotérmico (ΔH^0 negativo) e espontâneo (ΔG^0 negativo), onde também se obteve a melhor eficiência de remoção do corante, em detrimento ao baixo rendimento de tratamento obtido nas mesmas condições para os outros adsorventes avaliados (semente *in natura*, carvão de semente, semente ativada por ácido e casca ativada por ácido), evidenciando que é um material promissor para a remoção de corantes têxteis e poluentes orgânicos no tratamento de águas.

Palavras-chave: Corante. Adsorvente alternativo. Adsorção.

ABSTRACT

REIS ALVES, Bruno R. **Husk and seed of *Moringa oleifera* Lam as adsorbent materials for the removal of methylene blue.** 84 f. Trabalho de Conclusão de Curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

In view of the toxicity and adverse effects caused by dyes mainly contained in textiles effluents, intensified by its physico-chemical characteristics and the interactions occurring with the environment arising from improper use and excessive application, it is necessary to study on processes of removal of water contaminants, allowing access to safe water. Adsorption is considered an efficient process in removing dyes of effluents, and the use of alternative materials as adsorbents shows promising results as good alternatives to treatment. In this context, the study, at 25 °C, was based on the use of the husk and seed of *Moringa oleifera* Lam for the removal of methylene blue (25 mg L⁻¹), where it evaluated the in-natura adsorbents and after activation and carbonization treatments. The kinetic of the best evaluated material was determined via pseudo first and pseudo second, intraparticle diffusion, Elovich and Avrami methods, as well as the adsorption study from Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich and Temkin isotherms at 25 °C and 35 °C. Finally, thermodynamic parameters were determined from isothermal studies at 20 °C, 25 °C, 35 °C and 45 °C. It has been identified in the husk fundamental characteristics for its use as adsorbents, such as an extensive surface area, great pore distribution and presence of ligands with key role in the adsorbing interactions with adsorbate, such as carboxylic and lactonic groups. The kinetic data were used for determining the equilibrium time and the observation of possible adsorptive mechanisms and it was found that the best adjustment was the Avrami model, indicating a multistage adsorption process. The Langmuir isotherm was the model that best represented the data in comparison with Freundlich equation and the models of Temkin and Dubinin-Radushkevich demonstrated the possibility of predominance of chemical interactions as role adsorption mechanism. The adsorption of methylene blue by *Moringa* husk showed features of an exothermic (ΔH^0 negative) and spontaneous (ΔG^0 negative) process, where it also obtained the best efficiency of removal of the dye, due to the low yield of treatment obtained under the same conditions for the other evaluated adsorbents (seed in Natura, seed activated carbon, acid-activated seed and acid-activated husk), showing that it is a promising material for the removal of textiles dyes and organic pollutants in the water treatment.

Keywords: Dye. Alternative adsorbent. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular do azul de metileno	21
Figura 2. Termos básicos da adsorção	22
Figura 3. Isotermas de adsorção mais comuns em sistemas líquido-sólidos: Linear (a), Langmuir (b), Freundlich (c), alta afinidade (d) e sigmoidal (e)	25
Figura 4. Partes da <i>Moringa oleifera</i> Lam (a) árvore; (b) sementes com casca; (c) flores; (d) sementes sem casca	37
Figura 5. Capacidade adsortiva de azul de metileno (25 mg L ⁻¹) em função do tempo pela casca e semente de <i>Moringa oleifera</i> Lam (0,05 g)	47
Figura 6. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da casca de <i>Moringa oleifera</i> Lam nos aumentos de (a) 500x, (b) 1000x e (c) 3000x	48
Figura 7. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da semente de <i>Moringa oleifera</i> Lam nos aumentos de (a) 500x e (b) 1000x	49
Figura 8. Espectro de infravermelho da casca de <i>Moringa oleifera</i> Lam	51
Figura 9. Espectro de infravermelho da semente de <i>Moringa oleifera</i> Lam	51
Figura 10. Espectro de infravermelho da casca após (a) e antes da adsorção (b), e comparação com espectro de infravermelho do azul de metileno (c)	53
Figura 11. Capacidade adsortiva do carvão da semente e concentração remanescente de azul de metileno em função do tempo	54
Figura 12. Capacidade adsortiva da casca ativada e concentração remanescente de azul de metileno em função do tempo	56
Figura 13. Determinação do pH _{Pcz} da casca de <i>Moringa oleifera</i> Lam	57
Figura 14. Modelagem cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem na adsorção de azul de metileno (25 mg L ⁻¹) por casca de <i>Moringa</i> à 25 °C	58
Figura 15. Modelagem cinética de Weber e Morris na adsorção de azul de metileno por casca de <i>Moringa</i>	60
Figura 16. Isotherma de adsorção de azul de metileno por casca de <i>Moringa</i> a 25°C	63
Figura 17. Isotherma de adsorção de azul de metileno por casca de <i>Moringa</i> a 35°C	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dimensões da molécula de azul de metileno	22
Tabela 2. Relação entre o fator de separação R_L e a natureza do processo adsorptivo	26
Tabela 3. Relação entre o índice n_F e a natureza do processo adsorptivo	27
Tabela 4. Área superficial, volume e tamanho médio de poros da casca e semente de <i>Moringa oleifera</i> Lam	49
Tabela 5. Grupos superficiais da casca de <i>Moringa oleifera</i> Lam detectados pelo Método de Boehm	51
Tabela 6. Composição elementar relativa da semente e carvão da semente	55
Tabela 7. Área superficial e volume de poros do carvão da semente de <i>Moringa oleifera</i> Lam	55
Tabela 8. Parâmetros obtidos a partir da cinética de pseudo-primeira ordem para casca de <i>Moringa oleifera</i> Lam	58
Tabela 9. Parâmetros obtidos a partir da cinética de pseudo-segunda ordem para casca de <i>Moringa oleifera</i> Lam	59
Tabela 10. Parâmetros obtidos a partir da cinética de Weber e Morris para casca de <i>Moringa oleifera</i> Lam	61
Tabela 11. Parâmetros obtidos a partir da cinética de Avrami para casca de <i>Moringa oleifera</i> Lam	61
Tabela 12. Parâmetros obtidos a partir da cinética de Elovich para casca de <i>Moringa oleifera</i> Lam	62
Tabela 13. Parâmetros obtidos a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich	63
Tabela 14. Parâmetros obtidos a partir das isotermas de Temkin e Dubinin-Radushkevich	65
Tabela 15. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de azul de metileno pela casca de <i>Moringa oleifera</i> Lam	66

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ATR	<i>Attenuated total reflectante</i>
BET	Brunaer Emmet Teller
BJH	<i>Barrett Joyner Halenda</i>
CI	<i>Colour Index</i>
CII	<i>Colour Index International</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DFT	<i>Density Funcional Theory</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

a_T	constante de Temkin
α	fração de adsorção
α_E	constante de adsorção inicial de Elovich
α_{RP}	constante de afinidade adsortiva de Redlich-Peterson
b	calor de sorção
B	quantidade de grupos ácidos e básicos
β_E	constante de dessorção de Elovich
c	concentração de soluto no equilíbrio (mol L^{-1})
C_0	concentração inicial de adsorvato
C_{BET}	parâmetro da isoterma de adsorção BET
C_e	concentração de adsorvato no equilíbrio
C_{id}	constante de resistência à difusão
D_p	diâmetro médio de poros
ΔG^0	variação de energia livre de Gibbs
ΔH^0	variação de entalpia
ΔG^0	variação de entropia
ε	potencial de adsorção de Polanyi
E_C	energia característica de adsorção
g_{RP}	índice de heterogeneidade de Redlich-Peterson
k_1	constante de adsorção para o modelo de cinética de pseudo-primeira ordem
k_2	constante de adsorção para o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem
k_A	constante de Avrami
K_C	constante reacional
k_{ID}	constante de difusão intrapartícula
K_{DR}	constante de Dubinin-Radushkevich
K_F	constante de Freundlich
K_L	constante de Langmuir
K_{RP}	constante de Redlich-Peterson
λ_{max}	comprimento de onda máximo
m	massa de adsorvente
MB	azul de metileno
M_{TB}	concentração de titulante de Boehm
n_A	índice de Avrami
n_F	índice de Freundlich
n_m	capacidade de monocamada
p^0	pressão parcial inicial
p	pressão parcial final
pH	potencial hidrogeniônico
pH_{PCZ}	potencial de carga zero
q	capacidade adsortiva molar
q_{DR}	constante de Dubinin-Radushkevich
q_e	capacidade adsortiva no equilíbrio
q_{max}	capacidade adsortiva máxima
q_t	quantidade de soluto adsorvido no tempo t

R	constante universal dos gases
R^2	coeficiente de determinação
R_L	fator de separação
S_{BET}	área superficial total
S_{ext}	área superficial externa
S_{mi}	área de microporosidade
t	tempo
T	temperatura
V_{0B}	volume inicial da solução de Boehm
V_0'	volume específico de microporos
V_{al}	volume da alíquota do filtrado usado na titulação de Boehm
V_{am}	volume de titulante gasto na amostra contendo titulante de Boehm
V_B	volume do branco na titulação de Boehm
V_{BJH}	volume BJH
V_m	volume molar do adsorvato
V_{total}	volume total

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1.	Objetivo geral	17
2.2.	Objetivos específicos	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1.	Corantes	18
3.1.1.	Problemas ambientais	19
3.1.2.	Azul de metileno	21
3.2.	Adsorção	22
3.2.1.	Isotermas de adsorção	24
3.2.1.1.	<i>Isoterma de Langmuir</i>	25
3.2.1.2.	<i>Isoterma de Freundlich</i>	26
3.2.1.3.	<i>Isoterma de Redlich-Peterson</i>	27
3.2.1.4.	<i>Isoterma de Temkin</i>	28
3.2.1.5.	<i>Isoterma de Dubinin-Radushkevich</i>	28
3.2.2.	Termodinâmica da adsorção	30
3.2.3.	Cinética da adsorção	31
3.2.3.1.	<i>Modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem</i>	32
3.2.3.2.	<i>Modelo de Weber e Morris (difusão intrapartícula)</i>	32
3.2.3.3.	<i>Modelo de Avrami</i>	33
3.2.3.4.	<i>Modelo de Elovich</i>	33
3.3.	Materiais adsorventes	34
3.3.1.	Carvão ativado	34
3.3.2.	Moringa oleifera Lam	36
4	METODOLOGIA	39
4.1.	Produção dos adsorventes	39
4.2.	Caracterização dos materiais adsorventes	40
4.2.1.	Separação granulométrica	40
4.2.2.	Área superficial e distribuição e volume de poros	40
4.2.3.	Ponto de carga zero	41

4.2.4.	Método de Boehm	42
4.2.5.	Espectrometria de infravermelho	43
4.2.6.	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva	43
4.3.	<i>Ensaio de adsorção</i>	44
4.3.1.	Estudo cinético	44
4.3.2.	Isotermas de adsorção	45
4.3.3.	Estudo termodinâmico	45
4.4.	<i>Quantificação</i>	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1.	<i>Seleção e caracterização dos adsorventes</i>	47
5.1.1.	<i>Ativação e carbonização</i>	53
5.2.	<i>Modelagem cinética de azul de metileno em casca de semente de Moringa oleífera Lam</i>	58
5.3.	<i>Isotermas de adsorção em casca da semente de Moringa oleífera Lam</i>	62
5.4.	<i>Estudo termodinâmico do processo adsorptivo em casca de semente de Moringa oleífera Lam</i>	65
6	CONCLUSÃO	67
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	69
	REFERÊNCIAS	70
	APÊNDICE A - CURVA ANALÍTICA	82

1 INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento industrial culminou num aumento da utilização de corantes, importantes para múltiplos setores da economia (ABOUA et al., 2015; MAHMOUD et al., 2012; WANG et al., 2014). Contudo, esta expansão também intensificou a presença destas substâncias no efluente que acabará entrando em contato com as águas superficiais e subterrâneas, provocando-nas efeitos danosos e de difícil remediação, decorrentes de suas propriedades colorimétricas e de resistência à degradação.

Entre os reagentes mais utilizados na indústria, destaca-se o corante catiônico azul de metileno, com características que o permitem colorir substratos têxteis. Em virtude de seu uso excessivo e efeito prejudicial aos corpos d'água se faz necessária a busca por tecnologias que minimizem os danos causados e amenize a toxicidade causada sobre a biota aquática (DALLAGO, SMANIOTTO, 2005).

Uma série de operações vem sendo empregados para a remoção de corantes em águas residuárias, como coagulação, floculação, osmose reversa e fotodegradação. Porém, a adsorção vem demonstrando maior eficiência em comparação aos demais processos, com eficácia comprovada em uma série de estudos referentes ao tratamento de efluentes têxteis (ABOUA et al., 2015; LI, D. et al., 2017; MARRAKCHI et al., 2017).

Busca-se, no entanto, materiais alternativos para a utilização como adsorventes, de forma a baratear o processo e garantir a manutenção da eficiência do tratamento. O uso de sementes de *Moringa oleifera* Lam pode, então, ser levadas em consideração como opção promissora para o processo adsorptivo, devido à sua facilidade de propagação e comprovada capacidade adsorptiva, estudada em trabalhos com o intuito de propor novas tecnologias ao tratamento de água (FOIDL et al., 2001; GHEBREMICHAEL et al., 2005; SILVA, 2012). As cascas da semente, por sua vez, são descartadas, sendo tratadas apenas como subproduto indesejado, apesar de também serem promissoras no que tange a produção de carvão ativado e a adsorção (POLLARD et al., 1995).

Visa-se, então, a mitigação de características indesejadas no corpo hídrico a partir de uma tecnologia bem conhecida e comumente empregada

(adsorção), com o uso de um material adsorativo alternativo e de baixo custo (sementes e cascas de semente de *Moringa oleifera* Lam), com o intuito de se obter materiais adsorventes com extensas áreas superficiais, volumes apropriados de poros e boa capacidade adsorativa na retenção de poluentes orgânicos (no caso deste trabalho, azul de metileno).

2 OBJETIVOS

2.1. *Objetivo geral*

O objetivo geral do presente estudo consiste em avaliar a adsorção do corante azul de metileno por meio de casca e sementes de *Moringa oleifera* Lam in natura e após produção de carvão ativado

2.2. *Objetivos específicos*

Para se atingir o objetivo geral proposto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar a casca da semente e semente de *Moringa oleifera* Lam, *in natura* e ativada com adição de ácido fosfórico, para uso como adsorvente;
- Produzir e caracterizar carvão ativado a partir da casca e da semente de *Moringa oleifera* Lam;
- Determinar a cinética de adsorção de azul de metileno nos materiais *in natura* de *Moringa oleifera* Lam (casca e semente) e no carvão produzido a partir destes precursores;
- Determinar as isotermas de adsorção de forma a buscar o modelo mais apropriado para o melhor material adsortivo em relação ao adsorvato a ser removido;
- Avaliar parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo adsortivo em questão.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Corantes

O uso de corantes pela sociedade remonta a época do homem de Neanderthal, quase 2 (dois) milhões de anos atrás, indicando que é antigo o interesse por materiais corantes, inicialmente naturais, aplicados em manufaturas têxteis do homem primitivo (CHRISTIE, 2007). Reportou-se, também, a utilização de corantes orgânicos por egípcios e romanos, como um dos primeiros relatos do uso de corantes desta natureza pela sociedade humana (HUNGER, 2003). No Brasil, a história do país é atrelada a substâncias capazes de colorir outros materiais, uma vez que seu nome é advindo da madeira Pau-Brasil, da qual é extraído um pigmento têxtil muito valorizado (DALLAGO; SMANIOTTO, 2005). Prioritariamente extraído de fontes naturais, os corantes passaram a ser sintetizados em 1856, a partir da descoberta da mauveína, por Perkin, e são bastante aproveitados pela indústria deste então, acrescentando ou alterando cores de forma uniforme em diversos produtos (CLARK, 2011a).

Essencialmente utilizados para colorir materiais transparentes, translúcidos e, sobretudo, opacos, de forma a não afetar estruturas superficiais, os corantes são capazes de modificar seletivamente a reflexão ou transmissão da luz incidente no substrato de interesse, e, por consequência o colorem (ALBAYATI; SABRI; ALAZAWI, 2015; KUEHNI, 2005; SHORE, 2002). Esta ação deve-se à sua estrutura molecular, com uma vasta possibilidade de grupos funcionais orgânicos insaturados, denominados cromóforos, como $-C=C-$, $-N=N-$ e $-C\equiv N-$, com a presença de conjugação e fenômenos de ressonância (CLARK, 2011b; MELGOZA; HERNANDEZ-RAMIREZ, PERALTA-HERNANDEZ, 2009; NGULUBE et al., 2017). Nota-se, também, a existência de ligantes responsáveis pela fixação, intensificação de cor, e pela garantia de afinidade ao substrato, chamados de auxocromos (MOLINARI et al., 2004).

Dada a importante função da estrutura química para ação colorimétrica, serve-se desta característica para classificar os corantes; pode-se agrupar, também, em relação ao método de aplicação utilizado pela indústria (HUNGER, 2003). Assim

sendo, os principais grupos de corantes quanto ao uso, conforme determinado pelo Colour Index International (CII), banco de dados referência padrão, são: corante à tina, reativo, disperso, direto, ácido, catiônico (básico), sulfuroso, mordente e solvente (BASTIAN; ROCCO, 2009). Referente à classe química, classifica-se em: corante acridina, aminoacetona, antraquinona, ao enxofre, azina, azo, bases de oxidação, difenilmetano, estilbeno, ftalocianina, indamina e indofenol, indigoide, metina e polimetina, nitro, nitroso, oxazina, quinolina, tiazina, tiazol, triarilmetano e xantenos (ABIQUIM, 2012).

Dentre os principais aspectos decorrentes da escolha específica de determinados grupos químicos em diversos mecanismos de síntese, espera-se a obtenção de substâncias capazes de atribuir as cores desejadas ao substrato de interesse (geralmente fibras têxteis), e que sejam suficientemente resistentes à exposição à luz, calor, e à ação de solventes e agentes alcalinos e ácidos (HUNGER, 2003). Com isso, obtém-se o corante, compostos geralmente poliaromáticos, capazes de absorver luz no espectro visível e, na sua maioria, solúveis em água e resistentes a biodegradação (CHRISTIE, 2001).

3.1.1. Problemas ambientais

O rápido desenvolvimento industrial culminou num aumento da utilização de corantes, importantes para múltiplos setores como têxtil, alimentício, papel e celulose, farmacêutico, químico, petroquímico e afins (ABOUA et al., 2015; MAHMOUDH et al., 2012; WANG et al., 2013). Contudo, esta expansão também intensificou a presença destas substâncias no efluente industrial que irá entrar em contato com as águas superficiais e subterrâneas, provocando-nas efeitos insalubres. Estima-se uma produção de aproximadamente 700 mil toneladas de corantes por ano, com perdas de 2% deste montante ao meio ambiente; além disso, no processo de coloração, entre 1 e 15% do corante aplicado é descartado e se torna parte do efluente (GONZÁLEZ et al., 2015; MANNA et al., 2017).

A Resolução CONAMA Nº 357 de 2005 (BRASIL, 2005), estabelece para as classes de água doce e salina, que a presença de corantes na água deverá ser “virtualmente ausente” (águas doces de classe 1 e salina) ou que “não será permitida

a presença de corantes [...] que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais” (águas doces de classe 2 e 3). Esta preocupação está intrinsecamente relacionada a efeitos de coloração anormal nas águas superficiais e o bloqueio da penetração de luz solar causados pela presença destes compostos, mesmo que em pequenas quantidades (menor que 1 ppm para alguns corantes), provocando efeitos negativos à fotossíntese de organismos aquáticos autotróficos, e desregulando os mecanismos ecológicos do corpo hídrico (CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2009; LIU et al., 2015; MU; WANG, 2016). Entre outros efeitos danosos destacam-se: aumento de condutividade elétrica proveniente da maior concentração de sais; o acréscimo na demanda química e bioquímica de oxigênio; toxicidade e potencial carcinogênico e teratogênico de alguns corantes sintéticos; além de outros efeitos adversos menos severos como alergias, dermatites e irritações de pele (BROOKSTEIN, 2009; MANNA et al., 2017; NEKOU EI et al., 2015).

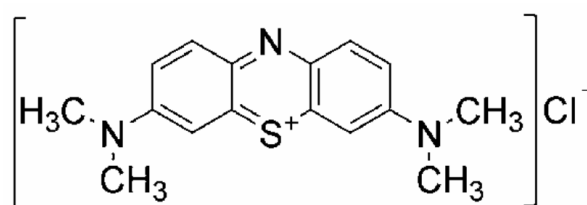
Os corantes são componentes do resíduo da indústria têxtil de difícil tratamento, devido principalmente a sua característica resistência a degradabilidade, atributo necessário para o processo e manutenção do tingimento. No entanto, esta propriedade se torna um empecilho para o tratamento do efluente, uma vez que são substâncias que apresentam estruturas químicas altamente estáveis, dificultando sua remoção, seja por processo biológico, quanto por químico ou físico (CHEN et al., 2015; SHU; CHANG, 2005).

Uma série de tratamentos vem sendo estudados, sem muito êxito, para a remoção de corantes em águas residuárias, como degradação fotocatalítica, fenton, eletroquímica, eletrocoagulação, extração líquido-líquido, biodegradação, ultrafiltração, troca iônica e oxidação por persulfato, além do sistema convencional baseado em coagulação, sedimentação e filtração (AHMED, 2016; BRASIL, 2005). Porém, a adsorção vem demonstrando maior eficiência em comparação aos procedimentos relatados, com estudos recentes atestando sua eficácia referente à remoção de corantes presentes em efluentes, destacando-se o uso de adsorventes provenientes de materiais alternativos de baixo custo, potencializando o custo/benefício do tratamento (ABOUA et al., 2015; LI, D. et al., 2017; MARRAKCHI et al., 2017).

3.1.2. Azul de metileno

O azul de metileno, cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)fenotiazina, também denominado CI Basic Blue 9, é um corante catiônico do grupo das tiazinas intensamente utilizado na coloração de materiais como algodão, madeira e seda (MANNA et al., 2017; SHORE, 2002; ZAGHBANI; HAFIANE; DHAHBI, 2007); encontra-se uso para este composto também nas áreas química, biológica e médica (ALBAYATI; SABRI; ALAZAWI, 2015). A estrutura molecular do corante é apresentada na Figura 1.

Figura 1. Estrutura molecular do azul de metileno



Fonte: LANG (2009)

Apesar de não ser considerado altamente perigoso, pode, em altas concentrações, causar alguns efeitos prejudiciais como vômitos, aumento da frequência cardíaca, cianose, icterícia, necrose tecidual e alterações na hemoglobina (VADIVELAN; VASANTH KUMAR, 2005); ao ser inalado, pode dificultar o processo respiratório, enquanto ingerido provoca sensações de queimadura, náuseas e confusão mental (AHMED, 2016).

Em especial, a adsorção deste corante catiônico é útil como um parâmetro de avaliação das propriedades adsorptivas do carvão ativado, ou materiais adsorventes em geral, especialmente na análise quanto à eficiência de remoção de compostos poluentes líquidos e suas características superficiais (AHMED, 2016; VILAR; BOTELHO, BOAVENTURA, 2007). O processo adsorptivo do azul de metileno é importante na averiguação da existência de mesoporos no material adsorvente, sendo uma molécula passível de ser adsorvida em poros maiores que 1,5 nm, visto que apresenta geometria propícia para tal, com as dimensões descritas na Tabela 1 (AYGÜN; YENISOY-KARAKAS; DUMAN, 2003). A área de molécula adsorvida é

variável de acordo com a sua conformação e o fenômeno de adsorção ocorrido na superfície do sólido adsorvente (ARDIZZONE; GABRIELLI; LAZZARI, 1993).

Tabela 1. Dimensões da molécula de azul de metileno

Dimensão	Valor
Comprimento	1,6 nm
Largura	0,84 nm
Espessura mínima	0,47 nm
Área projetada da molécula	1,34 nm ²
Área de molécula adsorvida	0,60 – 2,00 nm ²

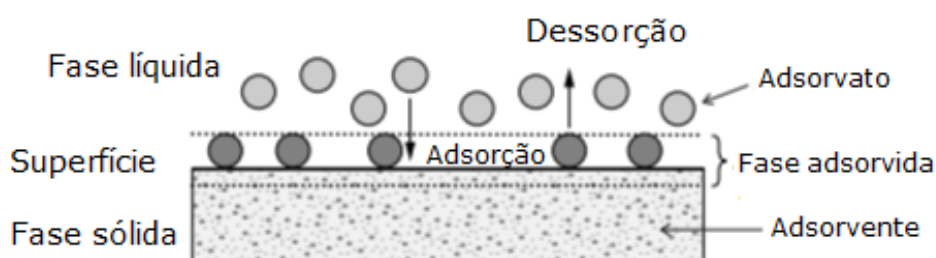
Fonte: ARDIZZONE; GABRIELLI; LAZZARI (1993).

É também possível relacionar o azul de metileno como um composto orgânico modelo e a sua adsorção indicaria a afinidade de materiais adsorventes em interagir com compostos de semelhante natureza (LUSSIER; SHULL; MILLER, 1994).

3.2. Adsorção

Adsorção ocorre quando uma superfície sólida é exposta a um gás ou líquido, podendo-se definir como um enriquecimento de material ou aumento em densidade de fluido na vizinhança de uma interface. Sob certas condições, é um efeito dependente da área interfacial que pode provocar um considerável acréscimo de concentração de um componente em particular em sua composição (ROUQUEROL et al., 2013). O esquema básico da adsorção está representado na Figura 2.

Figura 2: Esquema básico do processo adsorativo



Fonte: Adaptado de WORCH (2012).

A adsorção de moléculas em solução por adsorventes porosos é resultado de etapas de transferência de massa, decorrentes do transporte do material na camada limite hidrodinâmica, quando o adsorvato entra em contato com a superfície externa do adsorvente, e da difusão através desta camada, que ditará se a adsorção ocorrerá de modo superficial ou no interior dos poros; por fim, o material a ser adsorvido se ligará a um sítio disponível no adsorvente (WEBER; SMITH, 1987).

Pode-se classificar o processo adsorptivo em químico ou físico, de acordo com a natureza das interações entre o adsorvato e a superfície do adsorvente (HO; MCKAY, 1999). Quando uma molécula se aproxima da superfície de um sólido, um balanço é estabelecido entre as forças intermoleculares atrativas e repulsivas (ROUQUEROL et al., 2013).

As interações envolvidas na adsorção física incluem as de van der Waals (dispersão-repulsão) e influências eletrostáticas tais como polarização, e interações do tipo dipolo e quadrupolo, e são caracterizadas por serem interações de baixo grau entre as moléculas adsorvidas e a superfície do sólido (RUTHVEN, 1984 ; SCHMAL, 2010). Nos carvões ativados, interações dispersivas de van der Waals são dominantes, e, assim, se prepondera o acúmulo de substâncias orgânicas e compostos adsorptivos com alta polarizabilidade, susceptibilidade magnética e polaridade baixa (ELVERS; HAWKINS; SCHULZ, 1990). Já a adsorção química ocorre devido a reações entre o adsorbato e as partes reativas da superfície do adsorvente, formando ligações químicas através de transferência de elétrons, e podem acontecer simultaneamente com a fisiossorção (HO; MCKAY, 1999; ROUQUEROL et al., 2013).

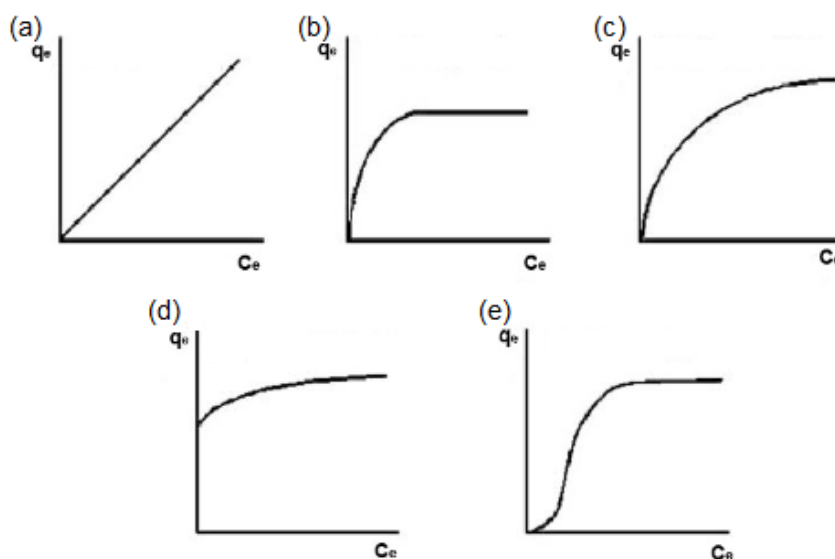
Em geral, os mecanismos de remoção de corantes por materiais adsorventes podem assumir quatro etapas: migração do corante da solução para a superfície do adsorvente, difusão através da camada limite, difusão intrapartícula e/ou reações químicas nos sítios ativos do material adsorvente via troca iônica ou complexação (coordenação ou quelação) (CRINI; BADOT, 2008; TRAN et al., 2017).

3.2.1. Isotermas de adsorção

Uma grande quantidade de equações foram propostas para o estudo do equilíbrio de adsorção, ajustando dados experimentais em operações matemáticas capazes de descrever a relação entre a capacidade de adsorção e a concentração do adsorbato inicial e adsorvida, e são denominadas Isotermas. São curvas que descrevem os fenômenos que governam a retenção, liberação ou mobilidade de uma substância de uma fase móvel (líquido ou gás) para um sólido em condições de constante temperatura e pH (LIMOUSIN et al., 2007). Destacam-se as equações elaboradas por Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich como os principais modelos elaborados (KUL; KOYUNCU, 2010; NETO et al., 2011).

Para a construção da isoterma de adsorção, estuda-se a interação do adsorvente com a solução contendo o componente adsorvido em potencial, variando-se a massa de adsorvente, à temperatura constante, no equilíbrio, de forma a se avaliar a relação entre concentração na fase fluida e o que foi adsorvido (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; PERRY; GREEN, 1999; RUTHVEN, 1984). De acordo com o método gráfico empregado, uma curva relacionando à quantidade máxima do soluto retido por grama de adsorvente (q_e) e a concentração em equilíbrio por grama de adsorvente (C_e) é construída e o seu comportamento indicará se a adsorção realizada é favorecida pelas condições empregadas. Entre as isotermas mais comuns em sistemas líquido-sólido, sobressaem-se as isotermas do tipo linear, de Langmuir, de Freundlich, de alta afinidade, e sigmoidal, conforme representado na Figura 3, adaptada de Moreno-Castilla (2004).

Figura 3. Isotermas de adsorção mais comuns em sistemas líquido-sólido: Linear (a), Langmuir (b), Freundlich (c), alta afinidade (d) e sigmoidal (e)



Fonte: Adaptado de MORENO-CASTILLA (2004).

A isoterma linear (Figura 3a) não é muito comum nos processos de adsorção com carvão, mas a linearidade é um tipo de comportamento presente em todo início de análise envolvendo adsorção em superfícies homogêneas; isotermas de alta afinidade (Figura 3d) são caracterizadas pela intensa compatibilidade adsortiva, com um grande acréscimo de retenção já na etapa inicial do processo, com o equilíbrio sendo rapidamente atingido; e isotermas com características sigmoidais (Figura 3e) apresentam interações mais fracas entre adsorvente e adsorbato e também são obtidas em adsorções ocorridas em superfícies homogêneas (MORENO-CASTILLA, 2004).

3.2.1.1. Isoterma de Langmuir

Langmuir assumiu em seus estudos que moléculas seriam adsorvidas em um número fixo de sítios, os quais só poderiam abrigar uma única molécula do adsorbato, todos os sítios de adsorção seriam energeticamente equivalentes e não existiria interação entre as moléculas adsorvidas e os sítios vizinhos (RUTHVEN, 1984). Mais tarde, Dubinin introduziria o conceito de preenchimento de microporos, caracterizando assim, as isotermas de Langmuir (Figura 3b) como um modelo

associado à adsorção devido à ocupação dos microporos pelo material adsorvente e não apenas ao conceito de monocamadas (BOTTANI; TASCÓN, 2011). A Equação 1 representa a isoterma proposta por Langmuir, onde q_e é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg g^{-1}), q_{max} a capacidade adsortiva máxima (mg g^{-1}), K_L a constante de interação entre adsorvato (L mg^{-1}) e adsorvente e C_e concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

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

A natureza da adsorção pode ser avaliada, relacionando a constante de Langmuir (K_L) com o fator de separação, R_L , obtido pela Equação 2, onde C_0 é a concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}) e representada quanto a natureza do processo na Tabela 2.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (2)$$

Tabela 2. Relação entre o fator de separação R_L e a natureza do processo adsortivo

Fator de separação	Natureza do processo
$R_L = 0$	Irreversível
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 1$	Linear
$R_L > 1$	Não favorável

Adaptado de: LI et al. (2017).

3.2.1.2. Isoterma de Freundlich

O modelo empírico de Freundlich (Figura 3c) considera a adsorção como uma distribuição exponencial, considerando vários tipos de sítios adsortivos, com diferentes energias, ao contrário do proposto por Langmuir (BOTTANI; TASCÓN, 2011). Este modelo descreve com boa precisão o equilíbrio em ensaios adsortivos de soluções aquosas por superfícies heterogêneas (MOHAN; PITTMAN JR., 2006; PONNUSAMI; VIKRAM; SRIVASTAVA, 2008). A Equação 3 representa esta isoterma,

onde q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de soluto adsorvido, K_F a constante de capacidade adsorptiva (mg g^{-1}), C_e (mg L^{-1}) a concentração de equilíbrio em solução e $1/n_F$ a constante relacionada com a intensidade da adsorção (BOTTANI; TASCÓN, 2011; MOHAN; PITTMAN JR., 2006).

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

O índice n_F pode ser usado para avaliar como os dados experimentais são representados pelo modelo de Freundlich, com a relação demonstrada na Tabela 3.

Tabela 3. Relação entre o índice n_F e a natureza do processo adsorptivo

Expoente de Freundlich	Natureza do processo
$n = 0$	Irreversível
$n < 1$	Favorável
$n = 1$	Linear
$n > 1$	Não favorável

Fonte: Adaptado de WORCH (2012).

3.2.1.3. Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson é capaz de simular o comportamento da isoterma de Langmuir e de Freundlich, em sistemas adsorptivos heterogêneos, de forma a amenizar inexatidões presentes em ambas as modelagens, especialmente quando o soluto está em solução, através de uma isoterma de três parâmetros (REDLICH; PETERSON, 1959; WU et al., 2010). A isoterma está descrita na Equação 4, onde K_{RP} e α_{RP} são constantes de afinidade adsorptiva de Redlich-Peterson (L mg^{-1}), C_e a concentração de adsorvato em solução no equilíbrio (mg L^{-1}) e g_{RP} o índice de heterogeneidade (DEHGHANI; DEHGHAN; NAJAFPOOR, 2017; FOO; HAMEED, 2010).

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^{g_{RP}}} \quad (4)$$

Quando g_{RP} se aproxima de 1, o modelo tende a se comportar como a equação de Langmuir, enquanto que em sistemas onde K_{RP} e α_{RP} são muito maiores

que a unidade, em conjunto com $g_{RP} = 1$, tem-se o modelo de Freundlich; se g_{RP} apresentar-se fora do intervalo de 0 a 1, então os dados não são bem representados pela equação de Redlich-Peterson (TRAN et al., 2017).

3.2.1.4. Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin é um modelo que assume o decréscimo linear do calor de adsorção das moléculas com o decorrer do processo adsorptivo, caracterizando uma distribuição uniforme de energias de ligação através da cobertura do adsorvente (FOO; HAMEED, 2010). Com isso, passa a levar em consideração parâmetros termodinâmicos, e, apesar de ser conceituada como uma equação que apresenta falhas ao descrever sistemas complexos como a adsorção em fase líquida, exibe informações importantes sobre o processo adsorptivo (ISMADJII; SOETAREDJO; AYUCITRA, 2015). A isoterma de Temkin é descrita na Equação 5, onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), R , a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T , temperatura (K), b , calor de sorção de Temkin (J mol^{-1}), a_T , constante de Temkin (L g^{-1}) e C_e , concentração de adsorvato em solução no equilíbrio (g L^{-1})

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(a_T C_e) \quad (5)$$

O parâmetro de calor de sorção, b , pode ser utilizado como um indicativo do tipo de processo adsorptivo, podendo ocorrer principalmente devido a mecanismos de troca iônica, quando entre 8 e 16 kJ mol^{-1} ou a predominância da adsorção física em valores menores que -40 kJ mol^{-1} (MUNAGAPATI; KIM, 2017).

3.2.1.5. Isoterma de Dubinin-Radushkevich

Dubinin e Radushkevich descobriram, de modo empírico, que era possível relacionar a adsorção ocorrida em adsorventes microporosos com certos

mecanismos regentes do processo adsorptivo e a considerações termodinâmicas a partir da teoria potencial de Polanyi, na qual se postula a existência de um potencial de adsorção, \mathcal{E} , descrito na Equação 6, onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T , temperatura (K) e c , concentração de soluto no equilíbrio (mol L^{-1}) (BANDOSZ, 2006; GREENBANK; MANES, 1981). Assim sendo, além da adsorção ocorrer por interações, os poros seriam preenchidos com moléculas adsorvidas de acordo com seus típicos campos de força de adsorção (DUBININ, 1989).

$$\mathcal{E} = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c} \right) \quad (6)$$

Posto isto, a isoterma de Dubinin-Radushkevich, adaptada para soluções aquosas, é descrita abaixo, Equação 7, onde, q é a capacidade adsorptiva molar (mol g^{-1}), V_0' , o volume específico de microporos ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$), V_m , o volume molar do adsorvato ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), E_C (kJ mol^{-1}), energia característica de adsorção e \mathcal{E} o potencial de Polanyi (kJ mol^{-1}) (WORCH, 2012).

$$q = \frac{V_0'}{V_m} \exp \left[\left(-\frac{\mathcal{E}}{E_C} \right)^2 \right] \quad (7)$$

O parâmetro E_C , refere-se à sorção, como a energia média necessária para a transferência de 1 mol do componente da fase fluida para a superfície do sólido e pode ser obtido através do modelo linear da isoterma de Dubinin-Radushkevich (Equação 8) e alguns ajustes algébricos (Equação 9), onde q_{DR} e k_{DR} são constantes rearranjadas de forma a ser possível esta avaliação (FOO; HAMEED, 2010)

$$\ln q = \ln q_{DR} - k_{DR} \mathcal{E}^2 \quad (8)$$

$$E_C = \frac{1}{\sqrt{2k_{DR}}} \quad (9)$$

Valores entre 1 e 8 kJ mol^{-1} para E_C indicariam a predominância da adsorção física, enquanto valores acima de 8 kJ mol^{-1} demonstrariam a prevalência da contraparte química do processo (HASANY; CHAUDHARY, 1996).

3.2.2. Termodinâmica da adsorção

Termodinâmica é o estudo das mudanças decorrentes de calor, trabalho e energia em sistemas físicos e químicos, relacionando a temperatura a propriedades da matéria (LEVINE, 2009; MCBRIDE, 1994). Com esta avaliação obtém-se parâmetros como variação de energia livre, entalpia e entropia, fundamentais para a compreensão do processo adsorptivo, capazes de avaliar a espontaneidade do processo, bem como a predominância de determinado tipo de adsorção (LIU, 2009; HO; OFOMAJA, 2006).

Termodinamicamente, pode-se avaliar o fenômeno de adsorção de um componente, anteriormente na fase fluida, na superfície de um sólido através das informações contidas na energia livre de Gibbs (SCHMAL, 2010). Por se tratar de um fenômeno espontâneo, a adsorção ocorre com um decréscimo em ΔG^0 ; nota-se encontrar valores de $\Delta G^0 < 0$ (CRITTENDEN; THOMAS, 1998; SCHMAL, 2010).

Da mesma forma, a entropia final do sistema também diminui, uma vez que a imobilização de um adsorvato acarreta em uma diminuição do grau de desordem de um sistema, que anteriormente apresentava moléculas em solução, de modo aleatório, e passou a contê-las na superfície do adsorvente; ou seja, tem-se $\Delta S^0 < 0$ (CRINI; BADOT, 2008; WORCH, 2012). Sendo assim, considera-se Equação 10:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (10)$$

Nota-se que, como $\Delta G^0 < 0$ e $\Delta S^0 < 0$, a adsorção será um processo exotérmico, uma vez que ΔH^0 também tenderá a apresentar valores negativos (SCHMAL, 2010). Este parâmetro termodinâmico, aliado ao estudo adsorptivo, é capaz de aferir informações à respeito da forma como ocorre a interação adsorvente-adsorvato, uma vez que é possível considerar sua relação com a adsorção química (ΔH entre -40 e -800 kJ mol⁻¹) e física (ΔH entre -4 e -40 kJ mol⁻¹) (CRINI; BADOT, 2008). Obtém-se esta informação a partir da lei de van't Hoff (Equação 11) e da relação entre ΔG^0 e o processo adsorptivo, que pode ser observada pela Equação 12, onde K_C é a constante reacional (adimensional), R a constante universal dos gases (J mol⁻¹ K⁻¹) e T a temperatura (K) (LIMOUSIN et al., 2007; TRAN; YOU; CHAO, 2016).

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (11)$$

$$K_C = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} \quad (12)$$

A constante K_C , ao contrário das constantes de Langmuir e Freundlich, é adimensional. Muito embora, seja comum que se assuma que seja possível a utilização de K_L e K_F na equação de van't Hoff (Equação 11), se faz necessário ajustes, de forma que passem a ser referidas como uma constante termodinâmica, especialmente quando o adsorvato estudado apresenta espécies carregadas, situação onde se acentua as discrepâncias entre K_C e K_L sem as devidas correções (MILONJIC, 2007; TONUCCI, 2014; ZHOU; ZHOU, 2014). A equação de transformação da constante K_L ($L \text{ mg}^{-1}$) está descrita abaixo, Equação 13, onde, MM é a massa molar do azul de metileno (g mol^{-1}).

$$K_C = MM \cdot 55,5 \cdot 1000 \cdot K_L \quad (13)$$

3.2.3. Cinética da adsorção

A adsorção é um fenômeno fortemente controlado por parâmetros cinéticos, uma vez que é, em geral, fortemente dependente do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, e são construídos a partir de dados obtidos no equilíbrio (LIMOUSIN et al., 2007). Acompanha-se uma variável intensiva (como por exemplo, concentração) de um componente em função do tempo de reação, avaliando-se o momento no qual o remanescente na solução atingirá o equilíbrio dinâmico em relação ao que foi adsorvido (DE GISI et al., 2016; SCHMAL, 2010). Obtém-se assim a curva cinética de uma reação.

Estes modelos são, então, utilizados para se entender o mecanismo de adsorção e avaliar a performance do adsorvente (KUL; KOYUNCU, 2010). É um estudo capaz de descrever a velocidade de remoção do soluto, em função das características físico-químicas do sistema. Aplicam-se vários modelos cinéticos aos dados obtidos experimentalmente para ser possível avaliar a interação de soluto aos variados tipos de superfícies encontradas em adsorventes, capazes de interagir de modos diversos com o adsorvato (PONNUSAMI; VIKRAM; SRIVASTAVA, 2008).

Uma série de equações foi desenvolvida, com destaque para os estudos de cinética de Lagergren, pseudo-primeira ordem e de Blanchard, pseudo-segunda ordem (TRAN et al., 2017). Outras importantes modelagens cinéticas apresentam grande destaque na elucidação do processo adsorptivo como a teoria da difusão intrapartícula de Weber e Morris, a cinética de Avrami e o modelo de Elovich, além de outros estudos (CRINI; BADOT, 2008; TAN; HAMEED, 2017).

3.2.3.1. Modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

As equações de Lagergren e Blanchard são modelos que buscam representar todas as etapas de um processo adsorptivo, e por isso são consideradas pseudomodelos, respectivamente de primeira (Equação 14) e segunda ordem (Equação 15), onde q_e e q_t são a quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), k_1 (min^{-1}) é a constante de adsorção no estudo cinético de pseudo-primeira ordem, e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de adsorção para o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem (CHANG; JUANG; 2005; TSENG et al., 2014).

$$q_t = q_e (1 - \exp -k_1 t) \quad (14)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (15)$$

3.2.3.2. Modelo de Weber e Morris (difusão intrapartícula)

Taxas de adsorção e dessorção em adsorventes porosos são controladas pelo transporte através desta porosidade, e não simplesmente pela cinética intrínseca à sorção superficial (RUTHVEN, 1984). Assim, considera-se o transporte intrapartícula como o principal processo difusional, e a etapa limitante de velocidade, e a sua presença como mecanismo adsorptivo devem ser levados em consideração na avaliação cinética (RUTHVEN, 1984; TRAN et al., 2017). A cinética de Weber e Morris é representada na Equação 16, na qual q_t é a quantidade de

adsorvato (mg g^{-1}) em um sólido no tempo t (min), k_{id} a constante de difusão intrapartícula, e C_{id} é uma constante de resistência à difusão.

$$q_t = k_{id} \cdot t^{0,5} + C_{id} \quad (16)$$

3.2.3.3. *Modelo de Avrami*

O modelo de Avrami é tido como uma boa alternativa na avaliação de fenômenos de adsorção multi-etapas, apesar de não oferecer muitas informações a respeito dos mecanismos específicos de interação entre sólido e soluto (CESTARI et al., 2005; CRINI; BADOT, 2008). Apresenta-se conforme Equação 17, onde: α é a fração de adsorção (q_t/q_e , adimensional) no tempo t (min), k_A é a constante de Avrami (min^{-1}) e n_A o índice de Avrami, associado a alterações no processo adsorptivo em função do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato (LOPES et al., 2003)

$$\alpha = 1 - \exp(-k_A t^{n_A}) \quad (17)$$

3.2.3.4. *Modelo de Elovich*

A cinética de Elovich demonstra ser capaz de descrever uma série de processos difusionais, além de ser útil para avaliar a possibilidade de existência de quimiossorção (TRAN et al., 2017), de acordo com Equação 18, sendo q_t a quantidade de material adsorvido (mg g^{-1}), α_E a constante de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), β_E a constante de dessorção (g mg^{-1}) e t o tempo (min) (INYANG; ONWAWOMA; BAE, 2016; TRAN et al., 2017).

$$q_t = \frac{1}{\beta_E} \ln(1 + \alpha_E \beta_E t) \quad (18)$$

3.3. Materiais adsorventes

Adsorventes são materiais com uma intensa quantidade de poros e sítios específicos internos, grande área superficial, e/ou grupos superficiais acessíveis aos componentes que serão removidos da fase fluida e compatíveis ao processo adsorptivo, podendo ser carbonáceos ou de natureza inorgânica, sintéticos ou obtidos naturalmente (BANDOSZ, 2006; BINDER et al., 1995; CRITTENDEN; THOMAS, 1998; GREGG; SING, 1982; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Carvões ativados são os materiais mais utilizados na adsorção, por serem quimicamente inertes e versáteis, podendo ser utilizados em diversas granulometrias de acordo com a necessidade, além de apresentarem elevadas áreas superficiais; como desvantagem do processo, destaca-se a alta necessidade energética para a sua obtenção (BANDOSZ, 2006). É possível ressaltar, também, os argilominerais, zeólitas naturais, óxidos e biopolímeros como exemplos dos mais comuns adsorventes naturais, que impactam positivamente o processo na medida em que promovem a diminuição dos custos, mesmo que, em contrapartida, apresentem capacidades adsorptivas menores em comparação aos materiais sintéticos (WORCH, 2012). Destaca-se, também, a valorização de resíduos de vários setores econômicos, como agrícola e industrial, bem como lodos e descartes domésticos como alternativas de materiais adsorventes viáveis ao processo de adsorção (DE GISI et al., 2016).

3.3.1. Carvão ativado

Carvões ativados são produzidos a partir da decomposição térmica de vários materiais carbonáceos, seguida de um processo de ativação (CRITTENDEN; THOMAS, 1998). Sua estrutura consiste de microcristalitos (pilhas de folhas aromáticas pouco desenvolvidas) elementares, randomicamente organizados e extensivamente interconectados, com conformação que evita a formação do grafite (ROY, 1994; RUTHVEN, 1984); e o espaço existente entre os cristais se tornam microporos, com distribuição e volume total dependente das condições iniciais do

tratamento térmico e os procedimentos de ativação (BANDOSZ, 2006; RUTHVEN, 1984).

Compostos orgânicos sofrem decomposição pirolítica quando aquecidos em atmosfera inerte. Madeiras e outros precursores naturais são compostos por redes poliméricas tridimensionais de celulose, hemicelulose, lignina e uma série de compostos orgânicos e inorgânicos. Durante a pirólise (tratamento térmico em temperaturas abaixo de 700 °C), uma série de mudanças estruturais ocorre, decorrentes da perda de água, dióxido de carbono e uma mistura complexa de moléculas orgânicas, como alcoóis, cetonas, ácidos e compostos químicos voláteis, proporcionando um progressivo aumento na razão C:H e C:O; os heteroátomos (O, H, Cl, N, S, etc.) que não forem removidos, transformar-se-ão em complexos da superfície, que determinarão a carga superficial e sua hidrofobicidade (BANSAL; GOYAL, 2005; ROUQUEROL et al., 2013). O material recém-criado, no entanto, não apresenta equilíbrio termodinâmico, o que só será alcançado com o aumento de temperatura (MARINSKY; MARCUS, 1985).

Estruturas de anéis polim aromáticos são desenvolvidas nos estágios iniciais da carbonização (temperaturas superiores a 700 °C) (MARINSKY; MARCUS, 1985; ROUQUEROL et al., 2013). Com o aumento da temperatura, o carvão começa a atingir uma ligeira ordenação com a formação de lamelas distorcidas, concomitantemente com a ocorrência de densificação anisotrópica, que provoca o surgimento de espaço livre entre as lamelas carbônicas (ROUQUEROL et al., 2013). A perda de massa sólida é compensada pela formação dos poros, garantindo uma extensa área superficial. A grande área interna de um adsorbente propicia sua capacidade da adsorção como processo de separação ou purificação (CRITTENDEN; THOMAS, 1998). Pode-se, então, descrever os carvões ativados como um material carbonoso produzido termicamente, com uma grande área superficial devido à sua alta porosidade (NUNES, 2009).

A superfície de um carvão ativado é apolar ou ligeiramente polar como resultado de grupos oxiácidos superficiais e impurezas inorgânicas (ELVERS; HAWKINS; SCHULZ, 1990). Geralmente, carvões ativados são hidrofóbicos e organofílicos e, então, podem ser usados para adsorver compostos de baixa polaridade em processos de tratamento de água, descoloração, recuperação de solvente e aplicações em qualidade do ar. O processo de ativação, no entanto, é

capaz de criar um caráter hidrofílico ao carvão que pode vir a ser útil na adsorção de moléculas polares (CRITTENDEN; THOMAS, 1998).

A porosidade é a principal característica que irá influenciar na eficiência da adsorção, já que é esta propriedade que assegura a notável área superficial dos carvões ativados, e podem ser classificados em: microporos (< 2 nm), mesoporos (2 a 50 nm) e macroporos (> 450 nm) (BOTTANI; TASCÓN, 2011). O desenvolvimento dos poros pode ser favorecido com tratamentos químicos ou físicos, aumentando a capacidade adsorptiva do material (MORENO-CASTILLA, 2004).

Existem muitas formas de se ativar carvão, as quais são subdivididas em ativação térmica (ativação física) e ativação química. A ativação térmica geralmente consiste de duas etapas consecutivas, sendo uma a carbonização térmica propriamente dita, e a outra a ativação, onde o material remanescente é parcialmente gaseificado com um agente oxidante. Já o outro tipo de procedimento ocorre com uma etapa única, de carbonização (BANDOSZ, 2006). Ambos os processos modificam a estrutura interna do carvão, garantindo porosidade e resistência mecânica (SANTOS et al., 2015). Durante a ativação, os espaços entre os cristalitos se tornam livres de matéria carbonácea pouco organizada, surgindo canais e fissuras que formam a estrutura porosa de grande área superficial (BANDOSZ, 2006).

Na ativação química, o material é primeiramente impregnado com uma quantidade considerável de um agente químico (ácido fosfórico, cloreto de zinco e hidróxidos alcalinos são os reagentes mais utilizados para este fim) e depois carbonizado a temperaturas superiores a 673 K; o produto final precisa ser lavado para eliminar todo o excesso de reagente utilizado (BANDOSZ, 2006; CLAUDINO, 2003). Este tratamento tem o intuito de potencializar a porosidade do carvão ativado, a partir de processos de desidratação e degradação (DIAS et al., 2007).

3.3.2. *Moringa oleifera* Lam

Moringa oleifera Lam (Figura 4), uma planta nativa do norte da Índia, é um vegetal de múltiplos usos, conhecida por seu alto valor nutricional e potencial medicinal, que pode ser encontrada em regiões semiáridas ou úmidas, estando presente também em áreas tropicais ao redor do mundo (ABDULKARIM et al., 2005;

ANWAR et al., 2007; PALAFOX et al., 2012; SILVA, 2012). Tem seu cultivo bastante intensificado para fins sócio-econômicos, por apresentar facilidade de propagação e demandar pouca quantidade de nutrientes e água, favorecendo o gerenciamento de seu crescimento até em ambientes caracterizados pela seca (FOIDL et al., 2001; RASHID; MOSER; KNOTHE, 2008).

Figura 4. Partes da *Moringa oleifera* Lam (a) árvore; (b) sementes com casca; (c) flores; (d) sementes sem casca



Fonte: Adaptado de AZEVÊDO (2013).

A semente de *Moringa oleifera* Lam é objeto de promissores estudos que propõem sua utilização em métodos de tratamento de água para consumo humano. Com comprovada eficácia como coagulante, a *Moringa oleifera* Lam demonstra ser uma alternativa viável com potencial de uso, em detrimento aos agentes químicos comumente utilizados, na sua maioria sais metálicos, que podem trazer efeitos prejudiciais a saúde e ao meio ambiente (CAMACHO et al., 2017; CARVALHO et al., 2016; GHEBREMICHAEL et al., 2005; OKUDA et al., 2001). Na semente de *Moringa oleifera*, cerca de 40% de sua composição consiste em proteínas, principais responsáveis pela sua relevância nos processos de clarificação de água; estas proteínas, de baixo peso molecular podem adquirir carga e atrair partículas por interações eletrostáticas (NDABIGENGESERE et al., 1995).

A sorção pode ser considerada uma das principais etapas envolvidas no tratamento da água por intermédio de coagulação e floculação, fundamental no crescimento de flocos após a interação coagulante-poluentes (BELTRÁN-HEREDIA;

SÁNCHEZ-MARTIN; DELGADO-REINADO, 2009). Então, pode se conceituar o mecanismo de adsorção como suma importância pelo qual a *Moringa oleifera* Lam é utilizada, eficientemente, nesses tipos de tratamento, destacando-se pela sua elevada capacidade adsorptiva que pode ser explorada nesses processos, além de exibir potencial como material precursor de carvão ativado (ALVES; COELHO, 2013; JUNIOR et al., 2013; POLLARD et al., 1995; WARHURST et al., 1997). Estudos referentes ao uso de carvão ativado a base de *Moringa oleifera* Lam vêm atestando a boa eficiência deste material, com Nadeem et al. (2006) obtendo resultados satisfatórios de remoção de chumbo em solução aquosa entre 79,4% e 96,6%, de acordo com a variação do método de ativação, e Helen Halavathy e Miranda (2010) com remoções acima de 60% no tratamento adsorptivo de solução aquosa contendo níquel.

Trabalhos realizados por Meneghel et al. (2013) e Boucher et al. (2007) demonstram a eficiência de adsorção da semente de *Moringa oleifera* Lam, mesmo antes de sofrer o processo de carbonização, obtendo-se bons resultados na remoção de cádmio e atrazina, respectivamente. Materiais residuais agrícolas, em geral, contêm hemicelulose, lignina, lipídeos, proteínas, açúcares, água, hidrocarbonetos e amido, com uma variedade de grupos funcionais com potencial adsorptivo para ser utilizado na remoção de vários poluentes orgânicos (DE GISI et al., 2016).

Já as cascas, ricas em materiais lignocelulósicos e os demais já citados constituintes de resíduos de agricultura, apresentam um potencial ainda não muito aproveitado, uma vez que boa parte destas é descartada e são tratadas apenas como subproduto (ALVES; COELHO, 2013). Do Carmo et al. (2013) e Oliveira et al. (2017) demonstraram a potencialidade da casca como biossorvente em sistemas de sorção e pré-concentração de metais pesados como cromo e cobre, para estudos subsequentes de espectrometria de absorção atômica.

Referente à remoção de corantes pela *Moringa oleifera* Lam, observam-se avaliações quanto a adsorção pela semente, mostrando-se eficiente a partir de soluções iniciais contendo baixas concentrações de Acid Orange 7, de acordo Marandi e Sepehr (2011), e azul de metileno, conforme Garcia et al. (2014), que indicaram este adsorvente como uma alternativa viável para o tratamento dos mais diversos efluentes têxteis.

4 METODOLOGIA

4.1. Produção dos adsorventes

A semente e a casca da semente de *Moringa oleifera* Lam foram utilizadas como adsorventes na forma *in natura*, após ativação e como carvões ativados.

Na preparação da casca e semente *in natura*, previamente moídas, procedeu-se a lavagem de ambas previamente ao processo adsorvente, a fim de se remover impurezas e interferências causadas por possíveis materiais particulados presentes no material, com posterior secagem em estufa a 110 °C. Para o pré-tratamento químico dos materiais, após a secagem, a massa do adsorvente natural obtida foi impregnada com ácido fosfórico (H₃PO₄), a uma taxa 1:2 (massa do adsorvente:massa do ativante), de acordo com Kalavathy e Miranda (2010). Após 24 horas de ativação, a mistura foi seca, novamente, em estufa a 110 °C.

Para a produção do carvão ativado a partir da semente e a partir da casca de *Moringa oleifera* Lam, secou-se previamente os materiais precursores a 110 °C. Após a secagem, a ativação foi realizada e o material foi novamente seco. A síntese do carvão foi feita em mufla, em temperatura de 550 °C por 1h e 30 minutos, conforme adaptações na metodologia propostas por Gratiuto et al. (2008), Kalavathy e Miranda (2010), além de estudos realizados por Badosz (2006).

Após a preparação, tanto dos carvões ativados quanto dos adsorventes naturais modificados quimicamente, os materiais obtidos pelos tratamentos em questão foram lavados com 100 mL de água destilada e agitados por 20 minutos. Depois desta etapa, lavou-se com solução 1% de NaHCO₃ para a remoção do ácido residual, água destilada para a retirada da solução, e secou-se em estufa à 110 °C, conforme Kalavathy e Miranda (2010); para os adsorventes *in natura*, realizou-se apenas a secagem à 110 °C, sem as etapas de limpeza empregadas nos materiais pré-tratados com ácido e carvões ativados.

4.2. Caracterização dos materiais adsorventes

Foram efetuados os procedimentos de caracterização referentes à separação granulométrica, área superficial, distribuição e volume de poros, ponto de carga zero, método de Boehm, espectrometria de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Os procedimentos realizados encontram-se descritos nas próximas subseções.

4.2.1. Separação granulométrica

Com base na norma ASTM D2862-10 (2010), define-se que o carvão ativado seria considerado granular quando, no mínimo, 90% (m/m) de uma amostra carbonizada ficasse retida em peneira com abertura de 0,177 mm (80 Mesh). De um modo mais preciso, um intervalo entre 0,1 a 2 mm foi definido como aceitável para adotar-se a denominação “*granular*” e nele deveria estar contida a totalidade dos adsorventes separados quanto à sua granulometria (AZNAR, 2011). Então, realizou-se a separação granulométrica, a partir da utilização das peneiras com abertura de 10, 60, 80, 100 e 150 Mesh, de forma que os materiais adsorventes peneirados estivessem retidos neste intervalo de malhas.

4.2.2. Área superficial e distribuição e volume de poros

Os parâmetros relacionados com a capacidade adsorptiva de um material são geralmente determinados com medidas de adsorção de gases. A área superficial específica é calculada aplicando-se a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) nas isotermas geradas no processo de adsorção. A adsorção de N₂ à 77 K ou CO₂ à 273 K são comumente utilizadas para a produção destes gráficos (BANDOSZ, 2006). O conceito da isoterma de adsorção/dessorção (de N₂) BET se baseia na quantidade de material adsorvido por uma camada monomolecular (SUZUKI, 1990). O estudo

pressupõe uma linearidade entre $\frac{p/p^0}{n(p^0-p)}$, representada pela Equação 19, para que a capacidade da monocamada, n_m , possa ser calculada, de acordo com Thommes et al. (2015).

$$\frac{p/p^0}{n(p^0-p)} = \frac{1}{nC} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p^0} \quad (19)$$

A isoterma de BET foi construída a partir da técnica de adsorção de nitrogênio em vapor a 77 K com o uso do equipamento Autosorb-1 da Quantachrome em Laboratório pertencente ao Laboratório de Mineralogia do Solo pertencente ao Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da Universidade Federal do Paraná (UFPR). A área superficial foi determinada pelo modelo de BET e a distribuição e volume de poros foram obtidos pelo método-t, BJH e DFT.

4.2.3. Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é um parâmetro capaz de prever a carga na superfície do adsorvente e como a mesma varia em função do pH; sendo assim, é uma característica do material que influencia o tipo de interação de adsorção possível de ocorrer (MORENO-CASTILLA, 2004). O pH_{PCZ} foi obtido a partir do método proposto por Regalbuto e Robles (2004).

Esta metodologia consiste na adição de 20 mg do adsorvente em 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹ sob 11 condições diferentes de pH inicial (de 2 a 12), ajustado com o auxílio de soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹ ou NaOH 0,1 mol L⁻¹. Após 24h em banho termostático, sob agitação de 100 rpm, a 25 °C, o pH final foi anotado. Um gráfico, relacionando o pH inicial e final foi plotado e se avaliou a faixa na qual o pH final se manteve constante, indicando a neutralização das cargas superficiais.

4.2.4. Método de Boehm

Os grupos funcionais óxidos da superfície foram avaliados pelo Método de Boehm, de acordo com metodologia proposta por Boehm e adaptada após estudos de Guimarães (2006), uma vez que influenciam consideravelmente no comportamento da adsorção (BOEHM, 2002). Adicionou-se 0,5 g de amostra de adsorvente em quatro erlenmeyers contendo, cada um, 50 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na₂CO₃), bicarbonato de sódio (NaHCO₃) e ácido clorídrico (HCl), respectivamente, na concentração de 0,1 mol L⁻¹, sendo selados e mantidos em agitação por 24 h. Após este período, as amostras foram filtradas e 10 mL de cada filtrado foi titulado para se obter o excesso de base (por HCl) e excesso de ácido (por NaOH), conforme Equação 20, onde *m* é a massa de adsorvente utilizado (g), *V_{0B}* o volume inicial contido no erlenmeyer (L), *M_T* a concentração do titulante (mol L⁻¹), *V_B* o volume de titulante gasto na amostra branco (L), *V_{am}* o volume de titulante gasto na amostra contendo adsorvente (L), e *V_{al}* o volume da alíquota do filtrado usado na titulação (L). O resultado, *B*, que determina a quantidade de grupos ácidos ou básicos, foi obtido em mol g⁻¹.

$$B = \left(\frac{V_{0B} \cdot M_T (V_B - V_{am})}{V_{al}} \right) / m \quad (20)$$

A superfície ácida sofre influência de NaOH, Na₂CO₃ e NaHCO₃, pois os mesmos são reagentes que afetam diferentes grupos desta natureza e a neutralização ocorre como resultado da concentração de grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos presentes. Da mesma forma, a superfície básica é afetada pela presença de HCl, reagindo, provavelmente, com compostos do tipo pirona; a origem e a composição da basicidade presente superficialmente ainda é objeto de estudo para muitos pesquisadores devido a escassez de informação à respeito (BOEHM, 2002; MENÉNDEZ et al., 1999).

4.2.5. Espectrometria de infravermelho

A composição química da superfície dos materiais foi estudada a partir de espectros de infravermelho, a partir da técnica de MIR-ATR (mid-infrared - attenuated total reflectance), obtidos no espectrofotômetro modelo 1725X da Perkin Elmer acoplado a acessório de análise de refletância total atenuada. Amostras de adsorventes foram avaliadas na região de 4000 a 650 cm^{-1} , para a detecção da presença de grupos funcionais superficiais.

4.2.6. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

Foram realizadas, também, análises de microscopia eletrônica de varredura, com o uso de microscópio eletrônico de varredura (MEV), com baixo vácuo acoplado a espectrômetro dispersivo de raio-X, disponível no Departamento de Mecânica da UTFPR (Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais - CMCM), Curitiba, como forma de também avaliar as características superficiais dos materiais adsorventes com a obtenção de imagens, nas seguintes condições: tensão de aceleração de 20,00 kV, com detector NTS BSD, distância de trabalho de 8,5 mm para casca e 8,0 mm para semente, e aumentos de 500x, 1000x e 3000x. Esta microscopia baseia-se na incidência de um feixe de elétrons e a interação desta fonte com a amostra, formando imagens com informações referentes a morfologia e topografia com alta resolução (NOMURA, 2013).

A análise por EDS (espectroscopia de energia dispersiva) realizada, em conjunto com as imagens de MEV, permitiu, por sua vez, a identificação da composição elementar das amostras avaliadas. Obtém-se como resultado uma tabela semiquantativa com os valores percentuais dos elementos presentes (NOMURA, 2013). Utilizou-se esta técnica, prioritariamente, para a detecção de variações percentuais dos elementos após a carbonização dos materiais precursores.

4.3. Ensaios de adsorção

4.3.1. Estudo cinético

Em relação à avaliação cinética da adsorção, padronizou-se a concentração inicial de azul de metileno para 25 mg L⁻¹, em 50 mL, conforme estudos realizados por Raj et al. (2013), e definiu-se trabalhar com 0,05 g de adsorvente, de acordo com Raposo, De La Rubia e Borja (2009), e em temperatura de 25 ± 2 °C.

O estudo cinético, em água deionizada, e realizado em triplicata, foi desenvolvido sob agitação constante a 250 rpm (incubadora com agitação orbital temporizada, marca Tecnal, modelo TE-4200) e 25 °C (RAPOSO; DE LA RUBIA; BORJA, 2009). Erlenmeyers foram utilizados, um para cada ponto da análise, e deles foram retiradas alíquotas de 6,5 mL, as quais foram centrifugadas por 10 min, a fim de se reduzir efeitos de turbidez causados pelos materiais utilizados, para posterior análise espectrofotométrica, em concordância com avaliações de Lonappan et al. (2016) e Raposo, De La Rubia e Borja (2009). Amostras controle contendo apenas material adsorvente e apenas azul de metileno também foram utilizados.

A adsorção de azul de metileno foi calculada a partir da Equação 21, onde q_t é a quantidade do corante adsorvido em mg g⁻¹, C_0 a concentração inicial na fase fluida em mg L⁻¹, enquanto C_t é a concentração remanescente após o período de análise, num tempo t (min), em mg L⁻¹; V é o volume da solução, em L, e m a massa do adsorvente utilizado no estudo, em g.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (21)$$

Ajustes foram realizados para a representação da cinética de adsorção pelos modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 14, p. 32), pseudo-segunda ordem (Equação 15, p. 32), Weber e Morris (Equação 16, p. 33), Avrami (Equação 17, p. 33) e Elovich (Equação 18, p. 33).

4.3.2. Isotermas de adsorção

Para a construção das isotermas de adsorção, variou-se a massa de adsorvente entre 0,01 g e 0,15 g (0,01 g, 0,03 g, 0,05 g, 0,10 g e 0,15 g), em concordância com Fan et al. (2017), fixando-se o volume de solução em 50 mL e concentração de azul de metileno em 25 mg L⁻¹, em temperatura de 25 ± 2 °C, até o tempo de equilíbrio, estipulado anteriormente nos estudos cinéticos.

Com os resultados obtidos, procedeu-se a avaliação do modelo que melhor explicasse a adsorção realizada, baseando-se na equação proposta por Langmuir (Equação 1, p. 26) e no estudo realizado por Freundlich (Equação 3, p. 27), além dos modelos de Redlich-Peterson (Equação 4, p. 27), Temkin (Equação 5, p. 28) e Dubinin-Radushkevich (Equação 8, p. 29).

4.3.3. Estudo termodinâmico

Neste estudo utilizou-se a lei de van't Hoff (Equação 11, p. 30), e relacionou-se os parâmetros reacionais termodinâmicos com os obtidos nas isotermas avaliadas que melhor descreviam o processo adsorptivo. Para tal, fixou-se a massa de adsorvente (0,05 g) e volume e concentração de adsorvato (50 mL e 25 mg L⁻¹) e trabalhou-se variando a temperatura, de 20 ± 2 °C, 25 ± 2 °C, 35 ± 2 °C e 45 ± 2 °C, conforme adaptado de Kalavathy et al. (2005), e plotou-se $\ln K_c$ vs T^{-1} , onde K_c é a constante reacional termodinâmica (adimensional), que pode ser associada aos estudos isotérmicos, principalmente de Langmuir e Freundlich, e T a temperatura (convertida de °C para Kelvin).

4.4. Quantificação

Considerou-se o processo adsorptivo em relação ao determinado material adsorvente, e o corante, por ter propriedades de absorção de luz na faixa do

ultravioleta-visível ($\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$), teve sua concentração avaliada durante o estudo, por espectrofotometria (KUEHNI, 2005; MARRAKCHI et al., 2017).

A quantificação das amostras de azul de metileno foi, então, realizada por espectrofotometria, com seus resultados interpretados via lei de Beer-Lambert, a qual define a existência de relação linear entre concentração de determinado soluto e a absorvância de luz por ele realizada, quando a mesma está na faixa entre 0 e 1 (SKOOG, 2006). Construiu-se curvas analíticas (Apêndice A), partindo-se de uma solução-mãe de 25 mg L^{-1} , em solução aquosa, com os pontos 0,50, 1,00, 1,25, 2,50, 3,00 e $5,00 \text{ mg L}^{-1}$, preparadas a partir de diluições com água destilada, que apresentou equação de reta $y = 0,1875x + 0,0118$ com R^2 igual a 0,9994.

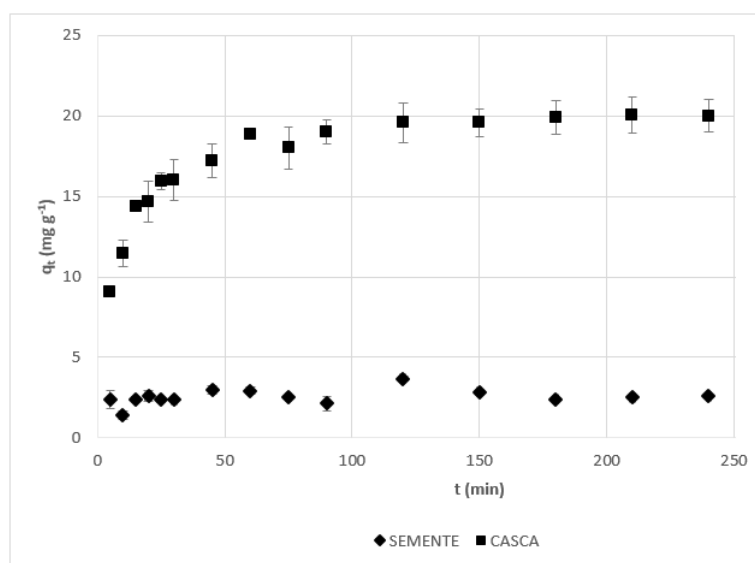
As amostras, tanto iniciais, quanto pós-adsorção, então, eram diluídas (1:10), de forma a serem representadas pelas curvas produzidas, uma vez que a linearidade da resposta foi detectada apenas nesta faixa de $0,50$ a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Seleção e caracterização dos adsorventes

Avaliou-se inicialmente os materiais *in natura*, no intuito de se estudar a suas ações adsorptivas, sem nenhum tratamento prévio, frente ao azul de metileno. A caracterização dos adsorventes (semente e casca de *Moringa oleífera* Lam) foi realizada, então, considerando-se inicialmente uma correlação com o comportamento adsorptivo dos materiais *in natura*, conforme indicado na Figura 5. A partir dos dados obtidos, verificou-se uma maior adsorção do corante azul de metileno quando se empregou a casca como material adsorvente, considerando-se tanto o parâmetro q_t quanto a porcentagem de remoção de corante. Pode-se observar que comparativamente a casca, a semente *in natura* apresentou valores bastante inferiores no desempenho do processo adsorptivo. Ao fim da avaliação, identificou-se uma eficiência de remoção de corante de 83,0% com o uso da casca contra 10,2% após a utilização da semente.

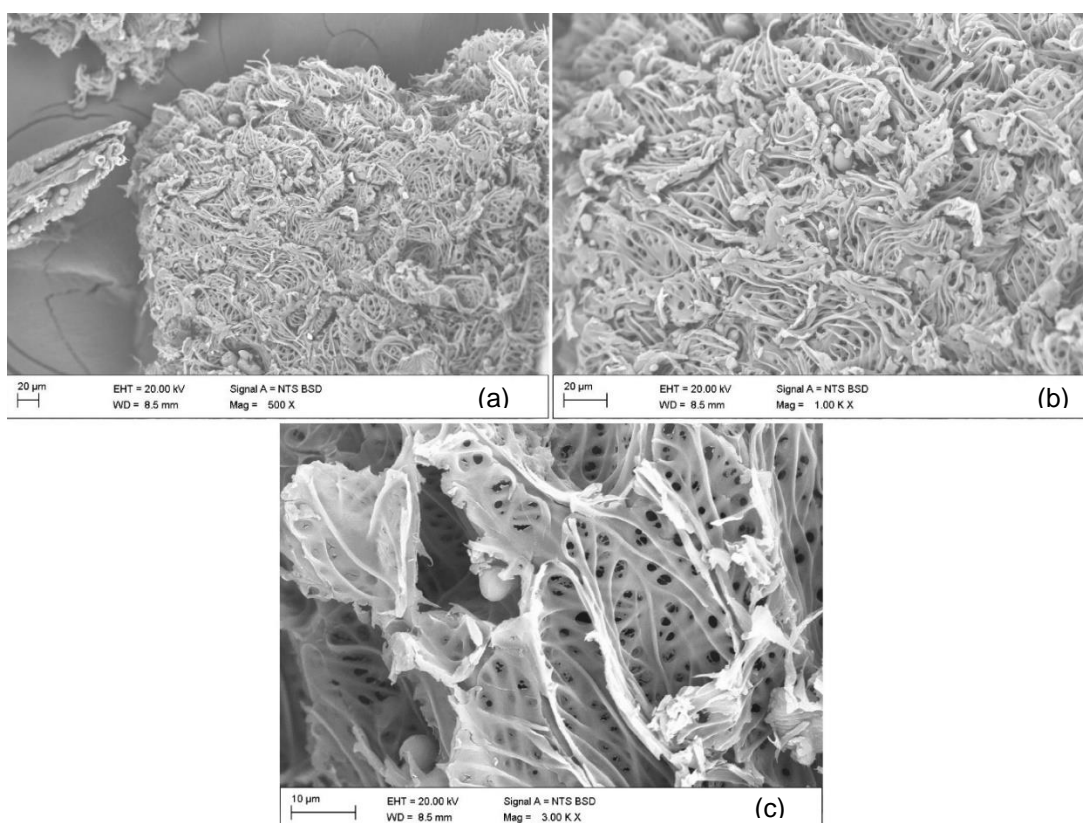
Figura 5. Capacidade adsorptiva de azul de metileno (25 mg L^{-1}) em função do tempo pela casca e semente de *Moringa oleífera* Lam (0,05 g)



Fonte: Autoria própria.

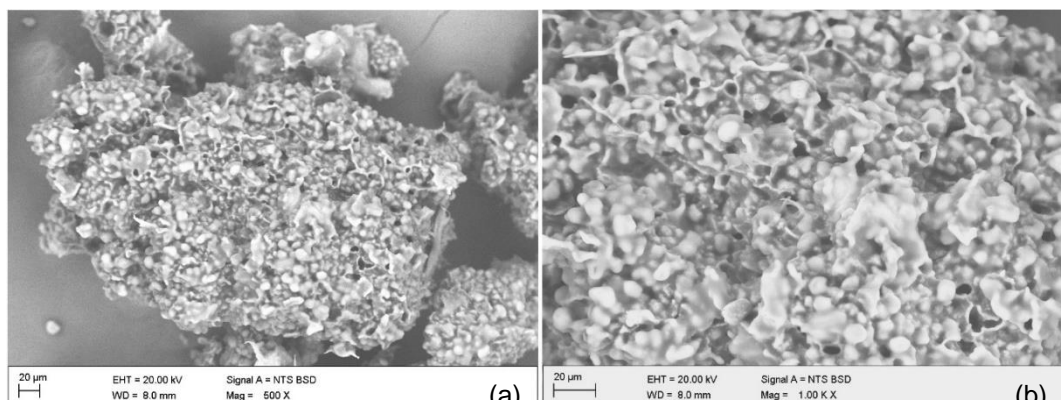
Como a adsorção é um fenômeno fortemente dependente das características superficiais do adsorvente utilizado, pode-se aferir, no melhor material, uma maior existência de poros capazes de abrigar a molécula de azul de metileno, que, conforme já descrito por Aygün, Yenisoy-Karakas e Dumas (2003), é fortemente ligada à adsorção em mesoporos. Este aspecto pode ser avaliado com os resultados obtidos na análise de microscopia eletrônica de varredura para ambos os materiais (Figura 6 e Figura 7), onde foi possível constatar a existência de maior porosidade na casca. Este resultado mostrou-se coerente com o esperado, uma vez que, as cascas tem função reguladora e precisam ter propriedades estruturais, que além de proteger, sejam capazes de prover o necessário ao crescimento das sementes, e esta necessidade será suprida a partir da troca com o meio externo de oxigênio e outros gases e água através da porosidade desta camada externa (SILVA, 2008).

Figura 6. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da casca de *Moringa oleifera* Lam nos aumentos de (a) 500 x, (b) 1000 x e (c) 3000 x



Fonte: Autoria própria

Figura 7. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da semente de *Moringa oleifera* Lam nos aumentos de (a) 500 x e (b) 1000 x



Fonte: Autoria própria

Embora fosse esperada a existência de mesoporos, identificou-se na casca de *Moringa oleifera* Lam (Figura 6) uma extensa rede de microporosidades, corroborado pela determinação da área de microporos após aplicação do método-t, que equivaleu a 89,7% da área superficial BET. A comparação entre os adsorventes, em relação à área superficial total (S_{BET}), de microporosidade (S_{mi}) e área superficial externa (S_{ext}), volume de microporos (V_{mi}), volume BJH (V_{BJH}) e volume total (V_{total}) e diâmetro médio de poros (D_p), encontra-se descrita na Tabela 4.

Tabela 4. Área superficial, volume e tamanho médio de poros da casca e semente de *Moringa oleifera* Lam

	S_{BET}	S_{mi}	S_{ext}	V_{mi}	V_{BJH}	V_{total}	D_p
	$m^2 g^{-1}$	$m^2 g^{-1}$	$m^2 g^{-1}$	$cm^3 g^{-1}$	$cm^3 g^{-1}$	$cm^3 g^{-1}$	Nm
Semente	0,3925	-	0,3925	-	0,0010	0,0013	4,330
Casca	318,4	285,6	32,81	0,1086	0,0405	0,1774	1,084

Fonte: Autoria própria.

Após estas avaliações, a disparidade entre a casca e a semente, referente tanto a área superficial BET quanto a todas as outras observações sobre as características porosas dos materiais, foi notável, verificando-se na tabela valores que reforçam o potencial uso da casca de *Moringa oleifera* Lam como material adsorvente. Identificou-se que a área não-porosa da semente representou praticamente a totalidade da sua superfície, não sendo possível a detecção de microporos. Apesar disto, observou-se, mesmo que em pequeno volume ($0,0010 cm^3 g^{-1}$), a indicação da existência de porosidade no material, nos tamanhos entre 1,7 nm e 300 nm, pelo

método BJH, e o tamanho médio de 4,330 nm. Ao contrário, a casca apresentou excelentes resultados para todas as determinações, indicando uma extensa área superficial, existência de microporosidades e volume de poros em maior quantidade quando comparado com a semente.

A comparação de área superficial BET da casca antes e após a adsorção de azul de metileno, também foi realizada, e notou-se uma queda significativa de S_{BET} , de $318,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $41,01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, após ensaio adsorptivo a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e concentração inicial de corante no valor de 25 mg L^{-1} , um indicativo da realização do processo adsorptivo, uma vez que a área superficial diminuiu devido a interação do adsorvente com o adsorvato. Já os demais parâmetros, referentes à disposição e volume dos poros após a adsorção apresentaram resultados incertos, uma vez que são dados obtidos através de métodos fortemente dependentes de uma série de fatores que podem afetar negativamente a análise quando não controlados corretamente como: intervalo de pressão relativa, quantidade de amostra, nível de condensação intrapartícula e métodos de construção e interpretação dos dados (ABBASLOU; VOSOUGHI; DALAI, 2017). Acredita-se que a falha na determinação desses valores foi decorrente da massa insuficiente de adsorvente utilizada na análise.

Além da porosidade, os sítios ativos superficiais tem papel fundamental na melhor eficiência do processo adsorptivo e os mesmos foram determinados pelo Método de Boehm, e por ele indicou-se a presença de grupos básicos (pironas), porém, em menor concentração que os ligantes ácidos na casca da semente de *Moringa oleifera* Lam; observou-se a predominância de grupos carboxílicos e lactônicos (Tabela 5). Ânions carboxilatos podem interagir com a carga positiva do nitrogênio presente no azul de metileno, quando atendida as condições de pH, enquanto o oxigênio da carbonila de pirona pode atuar como doador de elétrons e o anel aromático do corante, como receptor de elétrons. Esse comportamento evidencia o protagonismo destes ligantes superficiais no processo adsorptivo. (MONTES-MORÁN et al., 2004; MORENO-CASTILLA, 2004; VARGAS et al., 2011). Constatou-se, no entanto, um desvio padrão associado aos dados relativamente alto e por isso, os resultados obtidos por esta metodologia foram aproveitados apenas na indicação da presença dos grupos já descritos. Não realizou-se esta análise para a semente *in natura*, devido à sua reduzida capacidade de adsorção de azul de metileno.

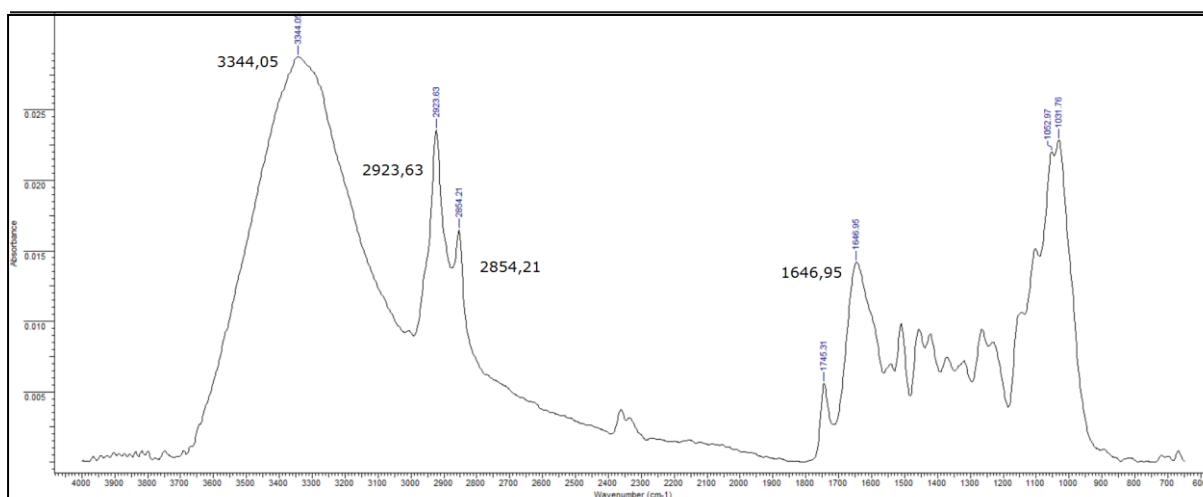
Tabela 5. Grupos superficiais da casca de *Moringa oleifera* Lam detectados pelo Método de Boehm

Grupos ácidos			Grupos básicos
Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	mol g ⁻¹
mol g ⁻¹	mol g ⁻¹	mol g ⁻¹	
0,06±0,03	0,07±0,03	-	0,06±0,01

Fonte: Autoria própria

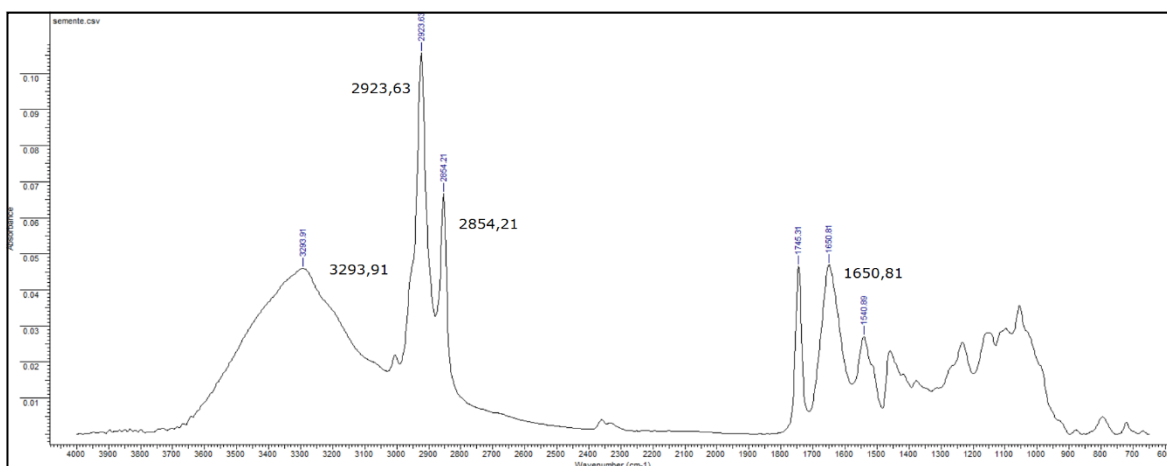
Em conjunto com o Método de Boehm, agregou-se a análise de MIR-ATR para informações mais amplas sobre os grupamentos presentes nos materiais (Figura 8 e Figura 9).

Figura 8. Espectro de infravermelho da casca de *Moringa oleifera* Lam



Fonte: Autoria própria.

Figura 9. Espectro de infravermelho da semente de *Moringa oleifera* Lam

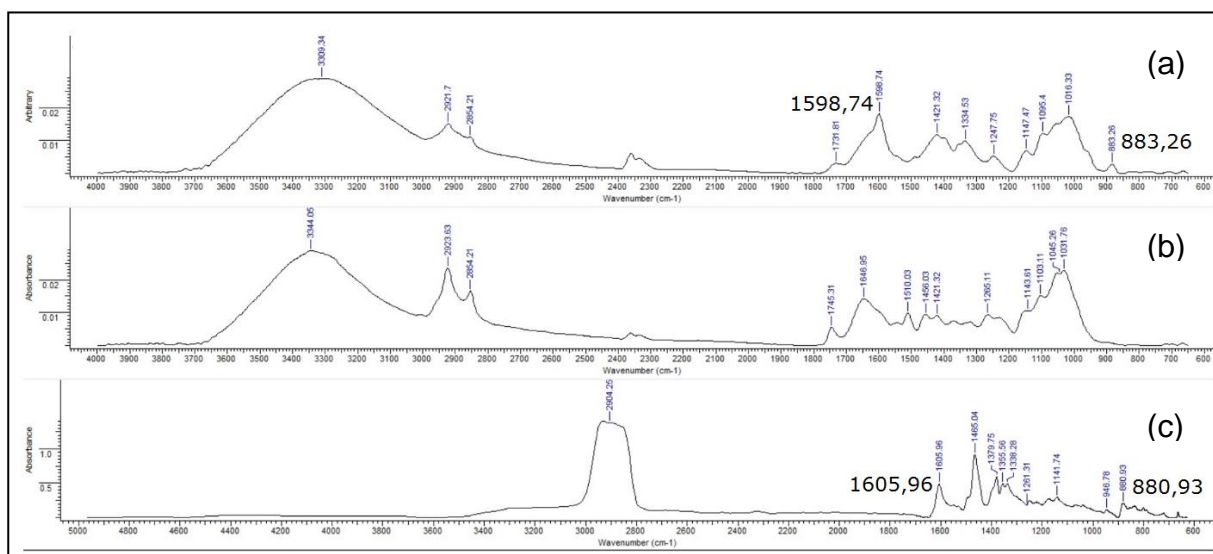


Fonte: Autoria própria

No espectro de infravermelho da casca da *Moringa* nota-se uma banda larga centrada em 3344 cm^{-1} , comum de estiramentos O-H, predominante nas estruturas protéicas e de ácidos graxos contidos no material; a elevada intensidade desta banda pode ser decorrente também da contribuição de grupamentos N-H, outro indício da contribuição de proteínas, ou de grupos silanois (SiOH) (ALVES; BORGES; COELHO, 2011). Ainda, verificou-se a presença da banda em 1646 cm^{-1} , característico da presença de carbonila proveniente de amidas, podendo ter também sofrido interferência de agrupamentos C=O de outras funcionalidades presentes na matriz complexa da casca. Um par de bandas de estiramento em 2923 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} representam ligações C-H de agrupamentos CH_2 presentes na estrutura, podendo ser também devido à presença de ácidos graxos (ALVES; COELHO, 2013; PAVIA et al., 2010). Esta composição de ligantes também se encontra presente na semente de *Moringa*, com ligeiras diferenças como intensidade da banda e a presença da vibração em números de onda levemente diferentes, conforme avaliado também por Araújo et al. (2010), que indicam, por exemplo, a presença de estiramentos C-N e deformações N-H no número de onda de 1658 cm^{-1} , enquanto que na Figura 10 indica-se a presença da banda em 1650 cm^{-1} ; percebe-se, então, uma maior intensidade das vibrações dos grupamentos funcionais ligantes avaliados na casca de *Moringa* em relação à semente.

Avaliou-se, por fim, o espectro de infravermelho da casca de *Moringa* após a adsorção de azul de metileno (25 mg L^{-1}), a $25\text{ }^\circ\text{C}$, onde se observou alterações (Figura 10), com notória contribuição do azul de metileno, indicado principalmente na aparição de bandas em 883 cm^{-1} , comuns de ligações C-H de anéis aromáticos heterocíclicos e 1598 cm^{-1} , decorrente da vibração de toda a estrutura heterocíclica do corante (CHAKRABORTY et al., 2017).

Figura 10. Espectro de infravermelho da casca após (a) e antes da adsorção (b), e comparação com espectro de infravermelho do azul de metileno (c)

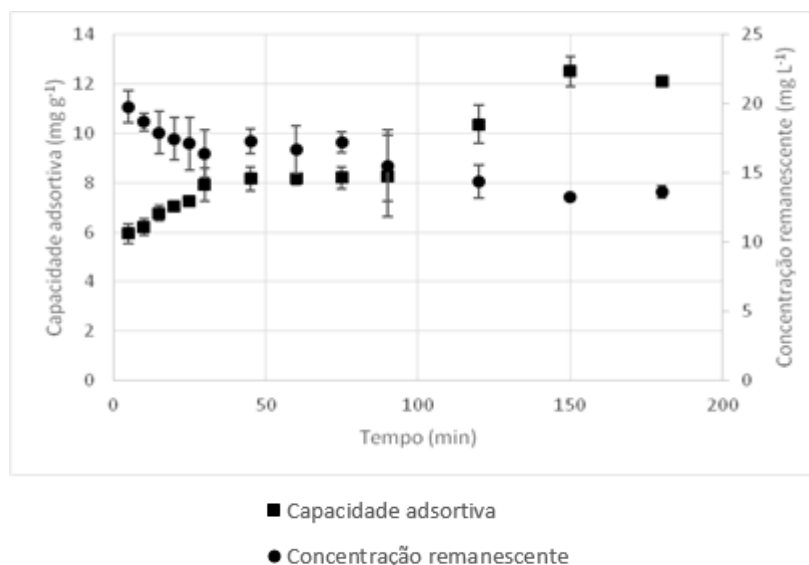


Fonte: Autoria própria (a) e (b), NIST (c).

5.1.1. Ativação e carbonização

A fim de potencializar o caráter adsorptivo dos materiais, modificou-se suas características com ativação e/ou carbonização. Foram constatadas dificuldades na formação de carvão ativado, atrelado a seu baixo rendimento ao fim do processo decorrente de perdas de material no processo térmico e na posterior determinação da granulometria no tamanho granular. Obteve-se carvão a partir da semente com um rendimento de 23,9% e através da casca em valores abaixo de 1%. Além disto, problemas operacionais foram outro inconveniente que impossibilitaram novas tentativas de melhorias ao processo e esforços por valores de rendimento mais razoáveis. Desta forma, decidiu-se por avaliar a carbonização apenas da semente, não realizando o mesmo estudo com a casca; esta adversidade, no entanto, foi atenuada pela já observada eficiência adsorptiva do material *in natura*. Na Figura 11 tem-se representada a capacidade adsorptiva e a concentração de azul de metileno remanescente após o processo adsorptivo com carvão da semente de *Moringa oleifera* Lam.

Figura 11. Capacidade adsortiva do carvão da semente e concentração remanescente de azul de metileno em função do tempo



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 11, e comparando com a avaliação cinética da semente *in natura*, é possível notar uma melhoria no processo adsorptivo, traduzido em uma maior capacidade adsorptiva quando utilizado o carvão e um aumento na eficiência de remoção de corante (de 10,2% para 45,5%). Esta superioridade referente a adsorção pode estar envolvida com o surgimento de novos poros após o processo de ativação e carbonização, como também pela própria reestruturação do material devido ao tratamento térmico. A geração de carvão ativado promove a formação de anéis aromáticos, que poderão interagir com o azul de metileno através de dispersão do tipo π - π com a aromaticidade presente na própria estrutura do corante (MORENO-CASTILLA, 2004). Este mecanismo, foi descrito por Vargas et al. (2011), como um dos principais responsáveis pela adsorção de corantes contendo cadeias aromáticas por carvão ativado.

Pode-se observar, também, que a semente apresentou uma constituição elementar baseada na presença de carbono (C) e oxigênio (O) e, após a carbonização, notou-se um incremento na preponderância já existente de C na estrutura, conforme demonstrado na Tabela 6, já que no processo de decomposição pirolítica ocorre a liberação de uma série de compostos que promovem o aumento da razão C:H e C:O.

Tabela 6. Composição elementar relativa da semente e carvão da semente via EDS

Elemento	Composição (%)	
	Semente	Carvão/Semente
C	54.63	77.27
O	31.64	25.18
Al	1.52	-
Si	1.40	-
P	9.36	0.63
S	0.85	1.10
K	0.18	0.48
Fe	0.42	-
Mg	-	0.19
Ca	-	0.16

Fonte: Autoria própria.

O desenvolvimento de poros, por sua vez, foi confirmado pela análise de BET, método-t, BJH e DFT (Tabela 7), indicando um considerável aumento de área superficial (de 0,3925 para 4,578 m² g⁻¹) e a formação de microporos as custas de uma diminuição de área superficial externa, culminando também no acréscimo do volume das porosidades do material.

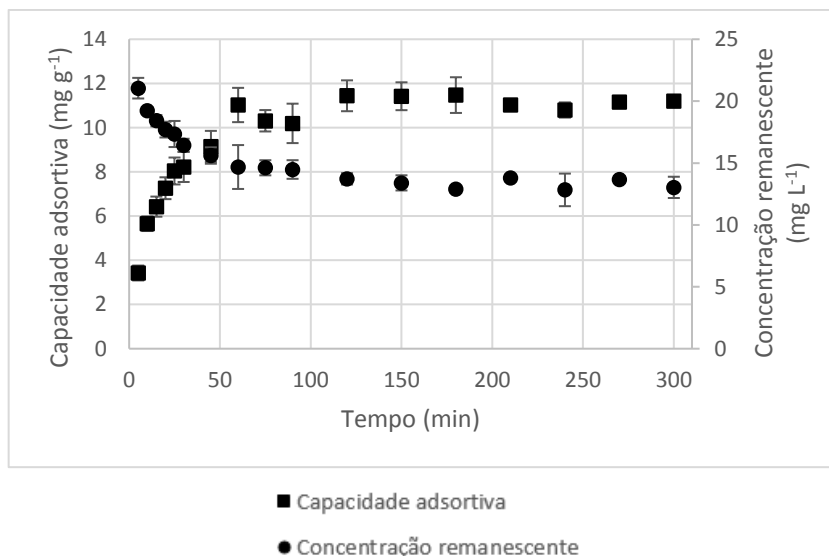
Tabela 7. Área superficial e volume de poros do carvão da semente de *Moringa oleifera* Lam

	S _{BET}	S _{mi}	S _{ext}	V _{mi}	V _{BJH}	V _{total}
	m ² g ⁻¹	m ² g ⁻¹	m ² g ⁻¹	cm ³ g ⁻¹	cm ³ g ⁻¹	cm ³ g ⁻¹
Semente	0,3925	-	0,3925	-	0,0010	0,0013
Carvão	4,578	4,537	0,0404	0,0022	0,0029	0,0038*

Fonte: Autoria própria

Já em relação à ativação do material, notou-se que, indiretamente, este procedimento também forneceu informações a respeito da caracterização superficial dos materiais. O tratamento com ácido fosfórico, sem a posterior carbonização, provocou um decréscimo na capacidade adsortiva de forma que, para a semente ativada, não houve sequer adsorção de azul de metileno. Já para a casca ativada, o processo adsortivo foi observado, apesar de, também, diminuto em comparação com a adsorção do precursor *in natura* (passou de 83,0% de eficiência de remoção, para 47,9%), de acordo com a Figura 12.

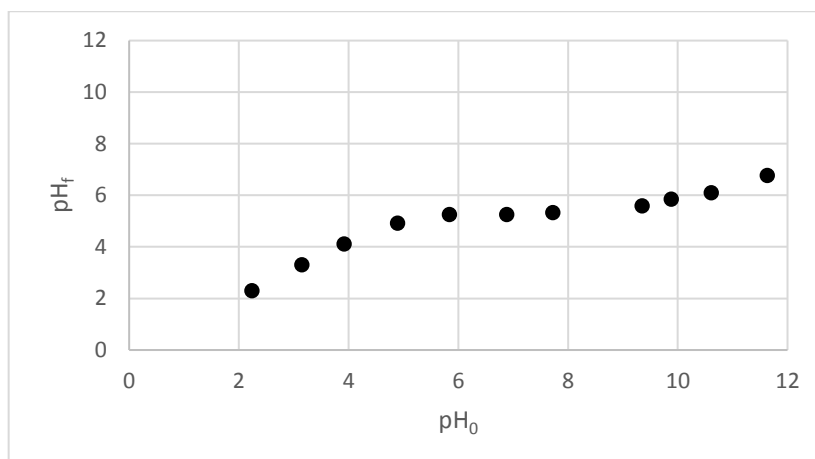
Figura 12. Capacidade adsortiva da casca ativada e concentração remanescente de azul de metileno em função do tempo



Fonte: Autoria própria.

A ativação química, por intermédio de ácidos, promove uma alteração nos ligantes superficiais, de acordo com Rafatullah et al. (2010), convertendo-os para seus respectivos cátions, que propiciaria trocas iônicas entre a superfície do sólido e o azul de metileno, um corante catiônico, conforme observado por Sandoval, Hernández-Ventura e Kimova (2017), que identificaram este fenômeno na adsorção em nanotubos e por Fan et al. (2017), quando avaliaram a remoção de azul de metileno na presença de biochar. O mesmo comportamento pode ser observado na utilização dos adsorventes naturais avaliados no presente estudo, em concordância com Aysan et al. (2016). No entanto, a adição de íons H^+ no adsorvente e o posterior intercâmbio dos ligantes carregados positivamente entre a casca ativada e o corante provocam um decréscimo de pH na solução, tornando desfavorável o processo adsorptivo do adsorvato avaliado. O comportamento do adsorvente em função do pH foi avaliado na determinação de seu ponto de carga zero (Figura 13)

Figura 13. Determinação do pH_{PCZ} da casca de *Moringa oleifera* Lam



Fonte: Autoria própria.

Pela avaliação do pH_{PCZ} pode-se constatar que o pH onde a casca de *Moringa oleifera* Lam apresenta cargas neutras superficiais foi no valor de $5,1 \pm 0,3$, a partir da média dos valores de pH no platô observável na Figura 13, zona na qual não se percebe variações bruscas nos valores de pH, parâmetro físico-químico responsável por provocar protonação e desprotonação nos sítios ativos superficiais. A partir deste resultado, é possível estabelecer que, em condições mais ácidas que no pH_{PCZ} , as cargas da superfície tendem a ser positivas, enquanto que em contato com soluções alcalinas, ter-se-á um caráter mais negativo.

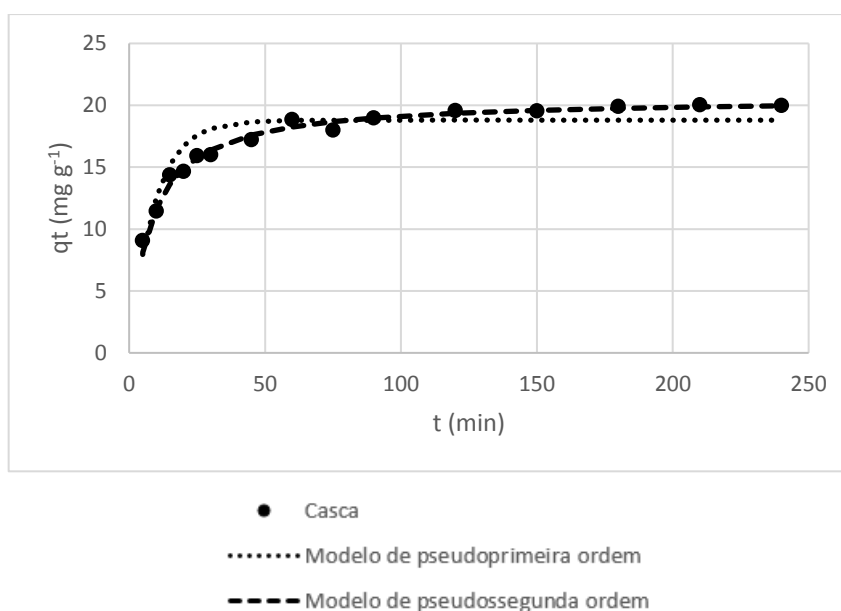
Este comportamento corrobora os dados obtidos experimentalmente, já que com a diminuição do pH da solução decorrente da troca iônica entre o adsorvente ativado e o azul de metileno, o processo adsorptivo apresentou um menor rendimento em comparação ao mesmo procedimento com a casca sem ativação. Então, apesar dos ligantes superficiais adquirirem um caráter positivo após o tratamento ácido, a competição entre o azul de metileno e os íons H^+ inviabilizam as interações entre adsorvente e adsorvato e, por consequência, a remoção do corante da fase fluida.

Desta maneira, definiu-se a casca, *in natura*, de *Moringa oleifera* Lam como o melhor dos materiais adsorventes avaliados e partiu-se para sua determinação cinética e termodinâmica, estudos de isoterma e a modelagem da adsorção frente ao azul de metileno.

5.2. Modelagem cinética de azul de metileno em casca de semente de *Moringa oleífera* Lam

Todos os ensaios cinéticos foram conduzidos com uma solução de azul de metileno a 25 ± 2 °C e sem variação de pH, conforme descrito no item 4.3.1. Para se avaliar cineticamente a adsorção simulou-se, inicialmente, os dados experimentais utilizando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, com os dados obtidos demonstrados na Figura 14, Tabela 8 e Tabela 9.

Figura 14. Modelagem cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem na adsorção de azul de metileno (25 mg L^{-1}) por casca de *Moringa* à 25 °C



Fonte: Autoria própria.

Tabela 8. Parâmetros obtidos a partir da cinética de pseudo-primeira ordem para casca de *Moringa oleífera* Lam

Dados experimentais	Pseudo-primeira ordem		
	$q_{e, \text{cal}}$	k_1	R^2
MB* conc. mg L^{-1}	(mg g^{-1})	(min^{-1})	
25	$18,8 \pm 0,2$	$0,110 \pm 0,06$	0,9631

* azul de metileno

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9. Parâmetros obtidos a partir da cinética de pseudo-segunda ordem para casca de *Moringa oleifera* Lam

Dados experimentais	Pseudo-segunda ordem		
MB* conc. mg L ⁻¹	q _{e, cal} (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²
25	20,6±0,2	0,0063±0,0004	0,9789

* azul de metileno

Fonte: Autoria própria.

Observou-se, comparando as Tabelas 8 e 9, que a adsorção poderia ser melhor representada pelo modelo de pseudo-segunda. No entanto, Tran et al. (2017) afirmam que o modelo de pseudo-primeira ordem indica, na maioria dos casos, resultados precisos apenas nos primeiros 30 minutos, o que, de certo modo, não representa todo o comportamento cinético de uma série de processos adsorptivos em tempos maiores. Sua falha em representar períodos mais longos de adsorção permite que se alegue, erroneamente, uma preponderância de adsorção química, decorrente do constante melhor ajuste com a equação de pseudo-segunda ordem. Mesmo com esta restrição, as curvas não-lineares dos pseudomodelos (com seus parâmetros demonstrados nas Tabelas 8 e 9) apresentarem-se com um coeficiente de determinação bastante similares, no valor de 0,9631 e 0,9789.

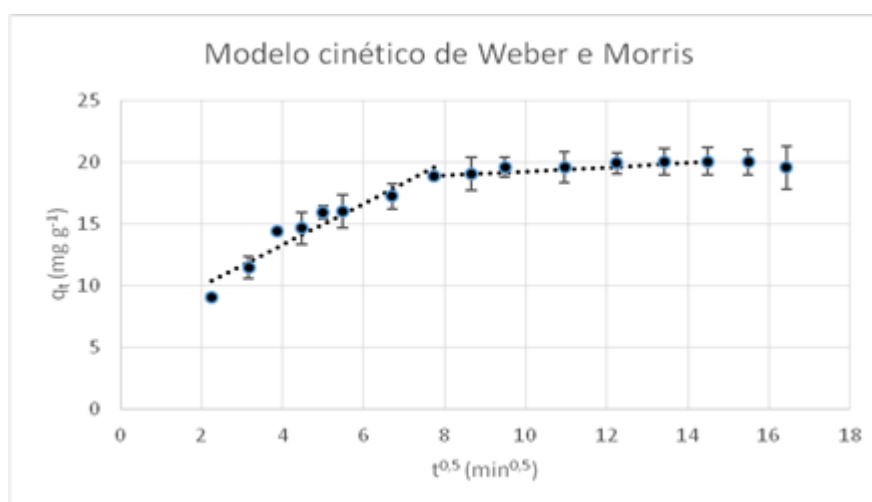
Muito embora os pseudomodelos sejam, de forma geral, comumente utilizados para se avaliar a predominância do tipo de adsorção ocorrida, física ou química, não apresentam, isoladamente, informações consistentes para tal declaração (TRAN et al., 2017). Faz-se necessário estudos mais aprofundados referentes a outros mecanismos adsorptivos, como também a propriedades termodinâmicas do processo, que retornarão resultados mais confiáveis para se mensurar com mais clareza o perfil predominante da adsorção

Com isso, utilizou-se os parâmetros destes modelos, como forma de definição sobre o tempo no qual a adsorção atinge seu equilíbrio, valendo-se desta informação para os estudos de isoterma e termodinâmicos subsequentes. Definiu-se, assim, o tempo de equilíbrio como 90 minutos, a partir da avaliação dos pseudo-modelos e da capacidade de adsorção de azul de metileno pela casca da semente de *Moringa oleifera* Lam (Figura 5, p. 48). Com isso, além dos pseudomodelos, estudou-

se a cinética a partir da modelagem de Weber e Morris, Avrami e Elovich, de forma a se buscar a melhor compreensão da adsorção em função do tempo.

A difusão intrapartícula de Weber e Morris está ilustrada na Figura 15 e seus parâmetros na Tabela 10. A curva apresentou 2 partes lineares indicando as etapas ocorridas no processo adsorptivo as quais são descritas por este modelo específico. A primeira parte descreve a ação da superfície externa na adsorção, podendo-se atribuir a linearidade tanto à difusão do filme líquido que cerca o adsorvente quanto à atração eletrostática entre as cargas superficiais e o corante (R^2 igual a 0,9180) e a segunda parte indica a etapa de adsorção gradual controlada pela difusão intra partícula (R^2 igual a 0,9276), conforme já observado na avaliação da adsorção de azul de metileno por Ezzeddine et al. (2016) e Li, D. et al. (2017) e na adsorção de múltiplos corantes, em estudo de Eskandarian, Arami e Pajootan (2014). Notou-se que o gráfico mostrou tendência a formação de mais um segmento de reta após 210 minutos, porém, os dados obtidos após este tempo não foram suficientes para a construção de uma curva e a posterior constatação da existência ou não de uma terceira etapa indicada pelo modelo. Modelos de Weber e Morris com 3 segmentos de reta, podem indicar que esta última etapa está relacionada com o momento no qual a concentração de adsorvato remanescente se torna insuficiente para os processos difusionais (ESKANDARIAN; ARAMI; PAJOOTAN, 2014; ROYER et al., 2009).

Figura 15. Modelagem cinética de Weber e Morris na adsorção de azul de metileno por casca de *Moringa*



Fonte: Autoria própria.

Tabela 10. Parâmetros obtidos a partir da cinética de Weber e Morris para casca de *Moringa oleifera* Lam

MB conc. mg L ⁻¹	k _{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	C ₁ (mg g ⁻¹)	R ²	k _{id2} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	C ₂ (mg g ⁻¹)	R ²
25	1,6602	6,6819	0,918	0,1661	17,58	0,9276

Fonte: Autoria própria.

Como não foi possível observar um caráter linear passando através da origem, indicado pelos valores de C₁ diferente de zero, pode-se afirmar que o processo não indica ser limitado por este mecanismo difusional, implicando que o processo adsorptivo é afetado por mais de um processo, assinalando diferenças de transferência de massa durante as etapas de adsorção. Este resultado vai de encontro com estudos de Karaer e Kaya (2016) que indicaram que este modelo pode demonstrar a ação de micro e macroporos, e o azul de metileno, com tamanho típico para adsorção em poros de tamanho meso, não teria sua adsorção favorecida pela avaliação de cinética de Weber e Morris. Isto, em conjunto com as características do sistema de porosidade presente na casca de *Moringa oleifera* Lam, sinalizam a não conformidade da avaliação cinética de difusão intrapartícula para o processo adsorptivo avaliado.

Frente a possível variação de mecanismos adsorptivos presentes num mesmo sistema sólido-líquido, avaliou-se os dados experimentais na interpretação de Avrami, determinando os parâmetros presentes na Tabela 11. O perfil multietapas da adsorção foi comprovada com a avaliação deste modelo cinético, uma vez que apresentou um R² que permite a confirmação estatística da análise realizada, no valor de 0,9849. Esta afirmação fundamenta-se no conceito descrito por Cardoso et al. (2011), de que um processo adsorptivo de acordo com a equação de Avrami seguiria uma cinética de múltiplas e variáveis etapas durante o contato entre adsorvente e adsorvato.

Tabela 11. Parâmetros obtidos a partir da cinética de Avrami para casca de *Moringa oleifera* Lam

MB conc. mg L ⁻¹	k _{av} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	n _{av} (mg g ⁻¹)	R ²
25	0,24±0,02	0,59±0,03	0,9849

Fonte: Autoria própria

A cinética de Elovich, por sua vez, leva em consideração a heterogeneidade energética da adsorção e foi descrita na Tabela 12. A boa representação deste modelo indica que tanto a dessorção quanto a interação entre espécies já adsorvidas não exercem influência significativa para o processo de adsorção, conforme observado também em estudos de Pezoti Jr. et al. (2014) na adsorção de azul de metileno em carvão ativado.

Tabela 12. Parâmetros obtidos a partir da cinética de Elovich para casca de *Moringa oleifera* Lam

MB conc mg L ⁻¹	α_E (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β_E (g mg ⁻¹)	R ²
25	22,4692	0,3517	0,9404

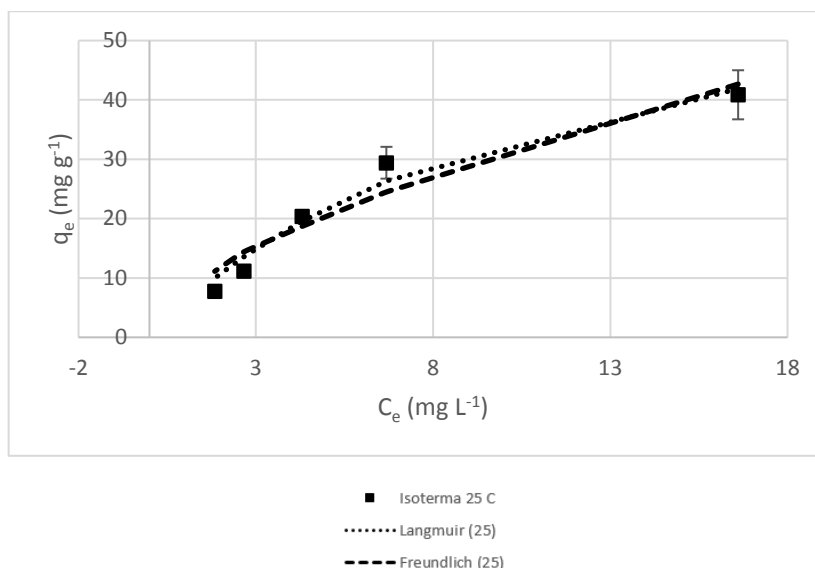
Fonte: Autoria própria

Com os parâmetros obtidos foi possível constatar a interação eficiente entre o corante e o material adsorvente, devido, principalmente, ao parâmetro β_E no valor de 0,3517 g mg⁻¹, indicativo de baixa dessorção quando comparado com α_E , 22,4692 mg g⁻¹ min⁻¹. Ou seja, o azul de metileno mostrou tendências a interagir mais com a casca de *Moringa oleifera* Lam do que retornar a solução aquosa de origem.

5.3. Isotermas de adsorção em casca da semente de *Moringa oleifera* Lam

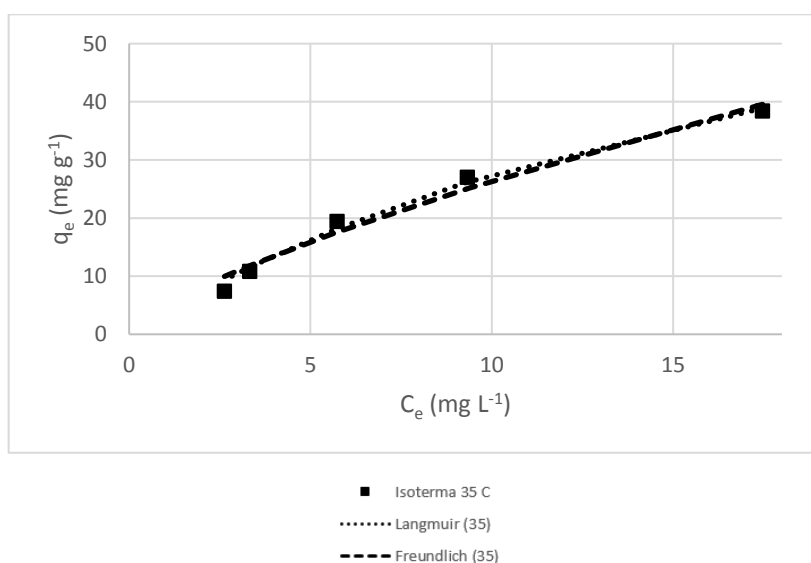
A Figura 16 e Figura 17 apresentam o perfil adsorativo do azul de metileno, quanto a sua representação via interpretações de Langmuir e Freundlich, nas temperaturas de 25 °C e 35 °C, respectivamente, com seus respectivos parâmetros descritos na Tabela 13.

Figura 16. Isoterma adsorção de azul de metileno por casca de *Moringa* a 25 °C



Fonte: Autoria própria.

Figura 17. Isoterma adsorção de azul de metileno por casca de *Moringa* a 35 °C



Fonte: Autoria própria.

Tabela 13. Parâmetros obtidos a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich

T (°C)	Langmuir				Freundlich		
	q_{\max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_F (mg g ⁻¹)	n_F	R^2
25	69,7295	0,0906	0,30	0,9601	7,6582	0,6113	0,9099
35	88,2042	0,0452	0,47	0,9855	4,9218	0,7287	0,9662

Fonte: Autoria própria.

Após esta avaliação, para a equação de Langmuir, percebe-se um acréscimo na constante q_{max} com o aumento de temperatura, indicando um aumento na disponibilidade dos sítios ativos. No entanto, este comportamento é devido a diminuição de K_L , que representa a redução da interação adsorvente-adsorvato, podendo-se afirmar que ocorreu um decréscimo na razão adsorção/dessorção; ou seja, o aumento de sítios ativos livres foi decorrente de processo dessortivo provocado pelo aumento de temperatura (SUZAKI et al., 2017). Esta variação é capaz de aumentar a solubilidade do azul de metileno, enfraquecendo as forças interativas entre sólido e soluto e favorecendo o retorno do corante à solução de origem (AHMED, 2016). Em relação ao fator de separação, a natureza do processo se mostrou favorável em ambas as temperaturas avaliadas. Por fim, foram obtidos os coeficientes de determinação no valor de 0,9601 e 0,9855 que demonstram o bom ajuste ao modelo.

Já em relação à equação de Freundlich, percebeu-se, também, uma queda no seu coeficiente característico de adsorção, K_F , mais uma vez indicando o efeito negativo do aumento de temperatura no processo adsorvivo. Mesmo assim, mostrou-se favorável, com n no valor de 0,6113 e 0,7287, dentro da faixa que indica a favorabilidade da interação entre adsorvente e adsorvato, e com R^2 no valor de 0,9099 e 0,9662.

Buscou-se a confirmação via isoterma de Redlich-Peterson, porém, os dados desta isoterma foram inconclusivos, uma vez que apresentou parâmetros não condizentes com uma boa representação do experimento com este modelo, como valores de g_{RP} incoerentes com o intervalo esperado de $0 < g_{RP} < 1$ (3,6 e 2,2 para 25 °C e 35 °C respectivamente). Todavia, é possível afirmar que ambos os modelos de Langmuir e Freundlich ajustaram-se bem aos dados experimentais referentes a adsorção de azul de metileno pela casca de *Moringa oleifera* Lam, devido aos seus coeficientes de determinação, com destaque para o modelo da adsorção em monocamadas.

Apesar de serem as representações mais comuns em estudos de adsorção, as isotermas de Langmuir e Freundlich ignoram parâmetros referentes a termodinâmica da adsorção, informação fundamental para o melhor entendimento do processo, no que tange a espontaneidade do processo; nota-se também a escassez de informação relacionada a variações de energia. As isotermas de Temkin e Dubinin-Radushkevich buscam suprir esta deficiência, aplicando em seus modelos parâmetros

termodinâmicos, os quais foram utilizados para a interpretação da adsorção de azul de metileno por casca de *Moringa oleifera* Lam e estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Parâmetros obtidos a partir das isotermas de Temkin e Dubinin-Radushkevich

Temkin				Dubinin-Radushkevich			
T	a _T	b	R ²	q _{DR}	k _{DR}	E _c	R ²
(°C)	(L g ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)		(mol g ⁻¹)	(mol ² J ⁻²)	kJ mol ⁻¹	
25	0,1063	0,157	0,9888	0,001	6,0·10 ⁻⁹	9,13	0,9483

Fonte: Autoria própria

O valor de 9,13 kJ mol⁻¹ para a energia média de sorção a partir da isoterma de Dubinin-Radushkevich demonstra que a adsorção química foi o principal regente do processo adsorptivo, por se apresentar dentro da faixa que determina esta característica, muito embora ligeiramente perto do limite superior de E_c para adsorção física (entre 1 e 8 kJ mol⁻¹), o que demonstra mais uma vez que a adsorção na casca de *Moringa oleifera* Lam não ocorreu apenas por um, mas sim através de um conjunto de mecanismos. E de modo similar, o baixo valor obtido para b, pode indicar a existência de interações iônicas entre adsorvente e adsorvato, conforme observado por Munagapati e Kim (2017), que obtiveram b na adsorção de vermelho congo, por adsorvente alternativo de alginato de cálcio similar ao determinado neste estudo e também indicaram a ação de mecanismos iônicos no processo adsorptivo.

5.4. Estudo termodinâmico do processo adsorptivo em casca de semente de *Moringa oleifera* Lam

A avaliação dos valores de ΔH^0 e ΔS^0 foi realizada a partir da Equação 11 (p. 30), com posterior determinação de ΔG^0 via Equação 12 (p. 31) e foram descritos na Tabela 15. O sinal negativo da variação de entalpia (-98,84 kJ mol⁻¹) acompanha o decréscimo da capacidade adsorptiva frente ao aumento de temperatura, comportamento também observado por Li, Q. et al. (2017a) na adsorção de azul de metileno por membrana de alginato de cálcio. Valores negativos para ΔG^0 e ΔS^0 ,

demonstram que o processo adsorptivo é tanto espontâneo quanto decresce a aleatoriedade do sistema na formação da interface sólido-solução durante a interação entre os sítios ativos e o azul de metileno (AHMED, 2016).

Tabela 15. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de azul de metileno pela casca de *Moringa oleifera* Lam

T (K)	K _c 10 ⁶	ΔG^0 kJ mol ⁻¹	ΔH^0 kJ mol ⁻¹	ΔS^0 kJ mol ⁻¹	R ²
293,15	1,6086	-0,170			
298,15	1,6088	-0,173			
308,15	0,8024	-0,188	-98,84	-0,21	0,8314
318,15	0,0617	-0,240			

Fonte: Autoria própria

A entalpia do processo adsorptivo também serve como principal parâmetro para a constatação dos mecanismos de adsorção envolvidos e o valor obtido a partir do sistema casca de *Moringa*-azul de metileno destacou a preponderância da adsorção química. Com o aumento de temperatura, percebeu-se uma queda na constante adsorptiva, que indica, conforme já detectado na análise de isoterma de Langmuir, uma diminuição na interação entre o adsorvente e o adsorvato. Com isso, notou-se que a adsorção ocorre de modo mais efetiva a 25 °C.

6 CONCLUSÃO

A partir das avaliações experimentais e o estudo realizado neste trabalho pode-se concluir que a *Moringa oleifera* Lam apresentou propriedades capazes de defini-la como um adsorvente alternativo bastante promissor, especialmente em relação à casca, que apresentou características que favoreceram sua utilização em detrimento ao uso da semente, e excelentes resultados de remoção do corante azul de metileno.

A produção de carvão ativado da semente provocou melhorias circunstanciais nas capacidades adsorptivas do material (a eficiência de remoção da semente *in natura* apresentou-se no valor de 10,2%, enquanto que após a carbonização, este valor aumentou para 45,5%), muito embora ainda não tão eficiente na remoção de azul de metileno quanto a casca *in natura* (83,0%). Objetivou-se também a obtenção de carvão a partir da casca, porém problemas operacionais e dificuldades de definições de parâmetros prejudicaram a realização desta etapa.

Os resultados da análise cinética obtidos com a casca da semente *in natura*, expressos em termos do coeficiente de correlação e seus parâmetros específicos mostraram melhor ajuste no modelo de Avrami (R^2 0,9849), indicando a tendência à adsorção multietapas, muito embora, os dados experimentais tenham sido bem representados por todos os modelos avaliados. Por consequência, isto mostra que os modelos foram capazes de descrever a adsorção de azul de metileno de modo acurado apesar de suas limitações, e, uma vez que cada equação representa uma característica específica do processo adsorptivo, tendo o sistema sido bem representado pelos vários modelos, se reforça o caráter multietapas da adsorção de azul de metileno pela casca de *Moringa oleifera* Lam.

Em relação à determinação das isotermas, via modelos de Langmuir e Freundlich, buscou-se a confirmação do melhor ajuste via isoterma de Redlich-Peterson, sem muito sucesso, devido a obtenção de valores de g_{RP} incoerentes para a avaliação. Todavia, foi possível afirmar que ambos os modelos de Langmuir e Freundlich ajustaram-se bem aos dados experimentais referentes à adsorção de azul de metileno pela casca de *Moringa oleifera* Lam, com destaque para a representação de monocamada (seus melhores coeficientes de determinação foram 0,9855 e 0,9662, respectivamente, à 35 °C). Notou-se, também, o efeito negativo do aumento de

temperatura no processo, que refletiu na redução do coeficiente de adsorção em ambos os modelos, indicativo da diminuição da adsorção (que refletiu também no coeficiente de determinação, R^2) e o incremento do fenômeno de dessorção.

Os modelos de Temkin e Dubinin-Radushkevich indicaram com seus parâmetros termodinâmicos a importância da adsorção química no processo adsorptivo multietapas de azul de metileno pela casca de *Moringa* (b no valor de $0,06 \text{ kJ mol}^{-1}$ e E_C de $9,13 \text{ kJ mol}^{-1}$). Este comportamento foi corroborado pela análise termodinâmica do processo, que demonstrou ser exotérmico, espontâneo e com valores de ΔH^0 ($-98,84 \text{ kJ mol}^{-1}$) que atestam o mecanismo indicado pelos modelos de isoterma propostos.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se a continuidade do trabalho proposto, analisando-se novas condições e variações para se ter um conhecimento completo a respeito da ação adsorptiva das partes de *Moringa oleífera* Lam (em especial, sua casca) sobre o corante azul de metileno. Se torna possível também, a avaliação do adsorvente frente a outros compostos, a fim de potencializar seu uso para a remoção de outros poluentes em meio aquoso.

Além disto, sugere-se a construção e avaliação de filtros, contendo casca de Moringa, com o intuito de utilização deste adsorvente natural alternativo para o tratamento de poluentes orgânicos. Busca-se, assim, uma aplicação tecnológica e a constatação final da valorização de um, outrora, resíduo não aproveitado.

REFERÊNCIAS

- ABBASLOU, R. Z.; VOSOUGHI, V.; DALAI, A. K. Comparison of nitrogen adsorption and transmission electron microscopy analyses for structural characterization of carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 419, p. 817-825, 2017.
- ABDULKARIM, S. M. et al. Some physico-chemical properties of *Moringa oleifera* seed oil extracted using solvent and aqueous enzymatic methods. **Food Chemistry**, v. 93, n. 2, p. 253-263, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Corantes e pigmentos: classificação**. 2012. Disponível em: < http://abiquim.org.br/corantes/cor_classificacao.asp>. Acesso em: 15 abr. 2017.
- ABOUA, K. N. et al. Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macoré fruit. **Journal of environmental management**, v. 156, p. 10-14, 205.
- AHMED, M. J. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 89-99, 2016.
- ALBAYATI, T. M.; SABRI, A. A.; ALAZAWI, R. A. Separation of methylene blue as pollutant of water by SBA-15 in a fixed-bed column. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 41, n. 7, p. 2409-2415, 2016
- ALVES, V. N.; BORGES, S. O.; COELHO, N. M. M. Direct zinc determination in brazilian sugar cane spirit by solid-phase extraction using *Moringa oleifera* husks in a flow system with determination by FAAS. **International Journal of Analytical Chemistry**, 2011.
- ALVES, V. N.; COELHO, N. M. M. Selective extraction and preconcentration of chromium using *Moringa oleifera* husks as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 16-22, 2013.
- ANWAR, F. et al. *Moringa oleifera*: a food plant with multiple medicinal uses. **Phytotherapy research**, v. 21, n. 1, p. 17-25, 2007.
- ARAUJO, C. S. T. et al. *Moringa oleifera* Lam. seeds as a natural solid adsorbent for removal of Ag^I in aqueous solutions. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 21, n. 9, p. 1727-1732, 2010.
- ARDIZZONE, S.; GABRIELLI, G.; LAZZARI, P. Adsorption of methylene blue at solid/liquid and water/air interfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 76, p. 149-157, 1993.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D2862-10**: Standard test method for particle size distribution of granular activated carbon. West Conshohocken, 2010.

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAŞ, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, n. 2, p. 189-195, 2003

AYSAN, H. et al. Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 235, p. 78-86, 2016

AZEVÊDO, S. H. G. **Extração enzimática de óleo e produção in situ de biodiesel a partir de moringa oleífera Lam.** 2013. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

AZNAR, J. S. **Characterization of activated carbon produced from coffee residues by chemical and physical activation.** Stockholm: KTH Chemical Science and Engineering, 2011.

BANDOSZ, T. J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation.** New York: Academic Press, 2006.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption.** Boca Raton: CRC Press, 2005.

BASTIAN, E. Y. O; ROCCO, J. L. S. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil: série P+L.** São Paulo: CETESB, SINDITÊXTIL, 2009.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTIN, J.; DELGADO-REGALADO, A. Removal of carmine indigo dye with *Moringa oleifera* seed extract. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 48, p. 6512-6520, 2009

BINDER, K. et al. **Cohesion and Structure of Surfaces.** Amsterdam: Elsevier, v. 4, 1995

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145-149, 2002.

BOTTANI, E. J.; TASCÓN, J. M. D. **Adsorption by carbons.** Elsevier, 1 ed., 2011.

BOUCHER, J.; STEINER, L.; MARISON, I. W. Bio-sorption of atrazine in the press-cake from oilseeds. **Water Research**, v. 41, n. 15, p. 3209-3216, 2007.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Diário Oficial da União, nº 53, pp. 58-63.

BROOKSTEIN, D. S. Factors associated with textile pattern dermatitis caused by contact allergy to dyes, finishes, foams, and preservatives. **Dermatologic clinics**, v. 27, n. 3, p. 309-322, 2009.

CAMACHO, F. P. et al. The use of Moringa oleifera as a natural coagulant in surface water treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 226-237, 2017.

CARDOSO, N. F. et al. Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dyes reactive black 5 and reactive orange 16 from aqueous solution. **Chemical Engineering Data**, v. 56, p. 1857-1868, 2011.

CARVALHO, M. S. et al. CaCl₂ applied to the extraction of Moringa oleifera seeds and the use for Microcystis aeruginosa removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 469-475, 2016.

CESTARI, A. R. et al. Multistep adsorption of anionic dyes on silica/chitosan hybrid: 1. Comparative kinetic data from liquid- and solid-phase models. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, n. 2, p. 363-372, 2005

CHAKRABORTY, U. et al. Organic-inorganic hybrid layer-by-layer electrostatic self-assembled film of cationic dye Methylene Blue and a clay mineral: spectroscopic and atomic force microscopic investigations. **Journal of Luminescence**, v. 187, p. 322-332, 2017,

CHANG, M.; JUANG, R. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, n. 1-3, p. 35-46, 2005.

CHEN, L. et al. Carbon monolith with embedded mesopores and nanoparticles as a novel adsorbent for water treatment. **RSC Advances**, v. 5, n. 53, p. 42540-42547, 2015.

CHEUNG, W. H.; SZETO, Y. S.; MCKAY, G. Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1143-1148, 2009.

CHRISTIE, R. M. **Environmental Aspects of Textile Dyeing**. Boca Raton: CRC Press, 2007

CLARK, M. **Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Applications of Dyes**. Oxford: Woodhead Publishing, 2011a.

_____. **Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes**. Oxford: Woodhead Publishing, 2011b.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CRINI, G.; BADOT, P. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Prog. Polym. Sci.**, v. 33, p. 399-347, 2008.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, W. J. **Adsorption technology & design**. Butterworth-Heinemann, 1998.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. D. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DE GISI, S. et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 2016.

DEGHANI, M. H; DEGHAN, A.; NAJAFPOOR, A. Removing Reactive Red 120 and 196 using chitosan/zeolite composite from aqueous solutions: Kinetics, isotherms, and process optimization. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 51, p. 185-195, 2017.

DIAS, J. M. et al. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 4, p. 833-846, 2007.

DO CARMO, S. N. et al. Direct determination of copper in gasoline by flame atomic absorption spectrometry after sorption and preconcentration on Moringa oleifera husk. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 320-325, 2013.

DUBININ, M. M. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures. **Carbon**, v. 27, n. 3, p. 457-467, 1989.

ELVERS, B.; HAWKINS, S.; SCHULZ, G. **Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Volume B1: Fundamentals of Chemical Engineering: Verlagsgesellschaft, Weinheim, 5 ed., 1990.

ESKANDARIAN, L.; ARAMI, M.; PAJOOTAN, E. Evaluation of adsorption characteristics of multiwalled carbon nanotubes modified by a poly(propylene imine) dendrimer in single and multiple dye solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamics. **J. Chem. Eng. Data**. v. 59, n. 2, p. 444-454, 2014.

EZZEDDINE, Z. et al. Removal of methylene blue by mesoporous CMK-3: kinetics, isotherms and thermodynamics. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 763-770, 2016.

FAN, S. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 601-611, 2017

FOIDL, N.; MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K. The potential of Moringa oleifera for agricultural and industrial uses. **The Miracle Tree: The Multiple Attributes of Moringa**, p. 45-76, 2001.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.

GARCIA, C. A. B et al. **Remoção de corante catiônico utilizando pó de sementes de Moringa oleifera**. XIV Safety, Health and Environment World Congress. Cubatão, 2014.

GHEBREMICHAEL, K. A. et al. A simple purification and activity assay of the coagulant protein from Moringa oleifera seed. **Water research**, v. 39, n. 11, p. 2338-2344, 2005.

GONZÁLEZ, J. A. et al. Development of a chitin/graphene oxide hybrid composite for the removal of pollutant dyes: adsorption and desorption study. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 41-48, 2015.

GRATUITO, M. K. B. et al. Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 4887-4895, 7// 2008.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. London: Academic Press, 2nd ed, 1982.

GREENBANK, M.; MANES, M. Application of the Polanyi adsorption potential theory to adsorption from solution on activated carbon: adsorption of organic liquid mixtures from water solution. **J. Phys. Chem.**, v. 85, p. 3050-3059, 1981.

GUIMARÃES, I. S. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da Baía como soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm**. p. 63. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

KALAVATHY, M. H. et al., Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, n. 2, p. 354-362, 2005

KALAVATHY, M. H.; MIRANDA, Lima Rose. Moringa oleifera—A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 188-199, 2010.

HASANY, S. M.; CHAUDHARY, M. H. Sorption potencial of Haro river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 47, n. 4, p. 467-471, 1996.

HO, Y.S.; OFOMAJA, A. E. Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, n. 2, p. 117-132, 2006

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. Weinheim Wiley, 2003.

INYANG, H. I.; ONWAWOMA, A.; BAE, S. The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. **Soil and Tillage Research**, v. 155, p. 124-132, 2016.

ISMADJI, S.; SOETAREDJO, F. E.; AYUCITRA, A. **Clay Materials for Environmental Remediation**. Heidelberg: Springer, 2015.

JUNIOR, G. et al. Applicability of Moringa oleifera Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 1, p. 94-99, 2013.

KARAER, H.; KAYA, I. Synthesis, characterization of magnetic chitosan/active charcoal composite and using at the adsorption of methylene blue and reactive blue 4. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 26-38, 2016.

KUEHNI, R. G. **Color: An Introduction to Practice and Principles**. Hoboken: Wiley, 2nd ed, 2005.

KUL, A. R.; KOYUNCU, H. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 332-339, 2010.

LEVINE, I. N. **Physical Chemistry**. New York: McGraw-Hill, 6th ed., 2009.

LI, D. et al. Pectin gels cross-linked by Ca²⁺: an efficient material for methylene blue removal. **Journal of Molecular Liquids**, v. 238, p. 36-42, 2017.

LI, Q. et al. Filtration and adsorption properties of porous calcium alginate membrane for methylene blue removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 623-630, 2017.

LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249-275, 2007

LIU, L. Is the Free Energy of Adsorption Correctly Calculated?. **J. Chem. Eng. Data**, v 54, p. 1981-1985, 2009.

LIU, L. et al. Adsorption removal of dyes from single and binary solutions using a cellulose-based bioadsorbent. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 3, p. 432-442, 2015.

LONAPPAN, L., et al. Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials. **Waste Management**, v. 9, p. 537-544, 2016

LOPES, E. C. N. et al. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 2, p. 542-547, 2003.

LUSSIER, M. G.; SHULL, J. C.; MILLER, D. J. Activated carbon from cherry stones. **Carbon**, v. 32, n. 8, p. 1493-1498, 1994.

MAHMOUD, D. K. et al. Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 181, p. 449-457, 2012.

MANNA, S. et al. Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 346-356, 2017.

MARANDI, R.; SEPEHR, S. M. B. Removal of orange 7 dye from wastewater used by natural adsorbent of *Moringa oleifera* seeds. **American Journal of Environmental Engineering**, v. 1, n. 1, p. 1-9, 2011.

MARINSKY, J. A.; MARCUS, Y. **Ion exchange and solvent extraction: a series of advances**. CRC Press, 1985.

MARRAKCHI, F. et al. Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 233-239, 2017.

MCBRIDE, M. B. **Environmental Chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press, 1994.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. New York: McGraw-Hill, 5th ed., 1993

MELGOZA, D.; HERNANDEZ-RAMIREZ, A.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M. Comparative efficiencies of the decolourisation of Methylene Blue using Fenton's and photo-Fenton's reactions. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 8, n. 5, p. 596-599, 2009.

MENEGHEL, A. P. et al. Biosorption of Cadmium from Water Using Moringa (*Moringa oleifera* Lam.) Seeds. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 224, n. 3, p. 1383, 2013.

MENÉNDEZ, J. A. et al. Contribution of pyrone-type structures to carbon-basicity: Theoretical evaluation of the pKa of model compounds. **Carbon**, v. 37, n. 6, p. 1002-1006, 1999.

MILONJIC, S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 72, n. 12, p. 1363-1367, 2007

MOHAN, D.; PITTMAN JR, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 762-811, 2006.

MOLINARI, R. et al. Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 43, n. 9, p. 1103-1114, 2004.

MONTES-MORÁN, M. A. et al. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. **Carbon**, v. 42, n. 7, p. 1219-1225, 2004.

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

MU, B.; WANG, A. Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1274-1294, 2016.

MUNAGAPTI, V. S.; KIM, D.S. Equilibrium isotherm, kinetics, and thermodynamics studies for congo red adsorption using calcium alginate beads impregnated with nano-goethite. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 141, p. 226-234, 2017.

NADEEM, M. et al. Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 3, p. 604-613, 2006.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 703-710, 1995

NEKOU EI, F. et al. Kinetic, thermodynamic and isotherm studies for acid blue 129 removal from liquids using copper oxide nanoparticle-modified activated carbon as a novel adsorbent. **Journal of Molecular Liquids**, v. 201, p. 124-133, 2015.

NETO, V. O. S. et al. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: Isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. **BioResources**, v. 6, n. 3, p. 3376-3395, 2011.

NGULUBE, T. et al. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 35-57, 2017.

NIST. **Methylene blue**. Disponível em:
<<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=61-73-4>>. Acesso em: 19 abr 2017

NOMURA, S. F. **Hidrotermalismo evidenciado por minerais autigênicos e inclusões fluidas da formação Teresina, Bacia do Paraná**. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Geotectônica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

NUNES, D. L. **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de Raphanus sativus L. e utilização para clarificação de soluções**. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

OKUDA, T. et al. Coagulation mechanism of salt solution-extracted active component in Moringa oleifera seeds. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 830-834, 2001.

OLIVEIRA, J. A. N. et al. Preconcentration system for determination of lead in chicken feed using Moringa oleifera husks as a biosorbent. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 327-332, 2017.

PALAFIX, J. O. et al. Extraction and characterization of oil from Moringa oleifera using supercritical CO₂ and traditional solvents. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 3, p. 946-949, 2012.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. McGraw-Hill Professional, 1999.

PEZOTI JUNIOR, O. et al. Synthesis of ZnCl₂-activated carbon from macadamia nut endocarp (*Macadamia integrifolia*) by microwave-assisted pyrolysis: optimization using RSM and methylene blue adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 166-176, 2014.

POLLARD, S. J. T.; THOMPSON, F. E.; MCCONNACHIE, G. L. Microporous carbons from Moringa oleifera husks for water purification in less developed countries. **Water Research**, v. 29, n. 1, p. 337-347, 1995.

PONNUSAMI, V.; VIKRAM, S.; SRIVASTAVA, S. N. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 276-286, 2008

RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 70-80, 2010.

RAJ, K. R. et al. Adsorption behavior of dyes from aqueous solution using agricultural waste modelling approach. **Clean Tech. Environ. Policy**, v. 15, p. 73-80, 2013.

RAPOSO, F.; DE LA RUBIA, M. A.; BORJA, R. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 291-299, 2009.

RASHID, U.; MOSER, B. R.; KNOTHE, G. Moringa oleifera oil: a possible source of biodiesel. **Bioresource technology**, v. 99, n. 17, p. 8175-8179, 2008.

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

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/carbon catalyst preparation. **University of Illinois, Chicago**, 2004.

ROUQUEROL, J. et al. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. San Diego: Academic Press, 2 ed., 2013.

ROY, G. M. **Activated carbon applications in the food and pharmaceutical industries**. CRC Press, 1994.

ROYER, B. et al. Applications of brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions – kinetic and equilibrium study. **Journal of Hazardous Material**, v. 164, p. 1213-1222, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANDOVAL, A.; HERNÁNDEZ-VENTURA, C.; KLIMOVA, T. E. Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. **Fuel**, v. 198, p. 22-30, 2017.

SANTOS, M. M. M. et al. **Avaliação do uso de carvão ativado preparado a partir de palha do coqueiro para adsorção de fenol de soluções aquosas**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, SC. 1: p. 9425-9432, 2015.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores**: aplicação na engenharia química. Rio de Janeiro: Editora Synergia, 2010.

SHORE, J. **Colorants and Auxiliaries: Colorants**. Bradford: Society of Dyers and Colourists, 2nd ed., 2002.

SHU, H.-Y.; CHANG, M.-C. Pre-ozonation coupled with UV/H₂O₂ process for the decolorization and mineralization of cotton dyeing effluent and synthesized CI Direct Black 22 wastewater. **Journal of hazardous materials**, v. 121, n. 1, p. 127-133, 2005.

SILVA, J. S. **Secagem e armazenagem de produtos agrícolas**. Viçosa: Editora Aprenda Fácil, 2008.

SILVA, B. C. **Usos potenciais de moringa oleifera lam., uma matriz para produção de biodiesel e tratamento de água no semiárido nordestino**. p. 117. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo, SP: Thomson Learning, 2006. 999 p.

SUZAKI, P. Y. R. et al. Biosorption of binary heavy metal systems: phenomenological mathematical modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 364-373, 2017.

SUZUKI, M. **Adsorption engineering**. Tokyo: Kodansha, v. 25, 1990.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem**, v. 87, n. 9-10, p. 1051, 1069, 2015.

TONUCCI, M. C. **Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos**. p.109. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

TRAN, H. N.; YOU, S; CHAO, H. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2671-2682, 2016

TRAN, H.N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017

TSENG, R. et al. A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 153-161, 2014.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of colloid and interface science**, v. 286, n. 1, p. 90-100, 2005.

VARGAS, A. M. M. et al. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 722-720, 2011.

VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: biosorbents characterization and process behaviour. **Journal of hazardous materials**, v. 147, n. 1, p. 120-132, 2007.

WANG, Y. et al. Removal of reactive dyes by a solid waste product from food processing: crayfish carapace. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 28-30, p. 5541-5552, 2014.

WARHURST, A. M.; MCCONNACHIE, G. L.; POLLARD, S. J. T. Characterisation and applications of activated carbon produced from *Moringa oleifera* seed husks by single-step steam pyrolysis. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 759-766, 1997.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Simulation and design models for adsorption processes. **Environmental science & technology**, v. 21, n. 11, p. 1040-1050, 1987.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment**. Berlin: De Gruyter, 2012

WU, F. C. et al. A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorption of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 1, p. 21-27, 2010.

ZAGHBANI, N.; HAFIANE, A.; DHAHBI, M. Separation of methylene blue from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 55, n. 1, p. 117-124, 2007.

ZHOU, X.; ZHOU, X. The unit problem in the thermodynamic calculation of adsorption using the Langmuir equation. **Chem. Eng. Comm.** v. 201, p. 1459-1467, 2014.

APÊNDICE A - CURVA ANALÍTICA