



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



RENATA SILVA DE LIMA

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM BIOCARVÃO DO ENDOCARPO DO  
FRUTO DO OURICURI (*Syagrus coronata* (Mart) Becc.) REATIVADO POR REAÇÃO  
DE FENTON**

MACEIÓ

2017

RENATA SILVA DE LIMA

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM BIOCÁRVÃO DO ENDOCARPO DO FRUTO DO OURICURI (*Syagrus coronata* (Mart) Becc.) REATIVADO POR REAÇÃO DE FENTON**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta

Coorientador: Prof. Dr. Lucas Meili

MACEIÓ

2017

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade**

L732a Lima, Renata Silva de.  
Adsorção de azul de metileno em biocarvão do endocarpo do fruto do Ouricuri  
(*Syagrus coronata* (Mart) Becc.) reativado por reação de Fenton / Renata Silva de  
Lima. – 2017.  
76 f. : il.

Orientadora: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Coorientador: Lucas Meili.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de  
Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química. Maceió, 2017.

Bibliografia: f. 65-76.

1. Adsorção - Azul de metileno. 2. Biocarvão. 3. Ouricuri ((*Syagrus coronata*  
(Mart) Becc.). 4. Fenton - Reação. I. Título.

CDU: 66.06

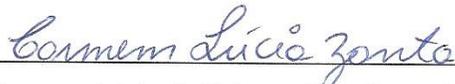
Renata Silva de Lima

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM BIOCARVÃO DO  
ENDOCARPO DO FRUTO DO OURICURI (*Syagrus coronata*  
(Mart) Becc.) REATIVADO POR REAÇÃO DE FENTON**

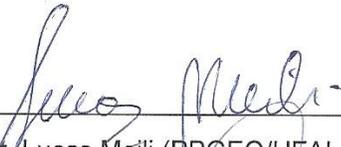
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 24 de março de 2017.

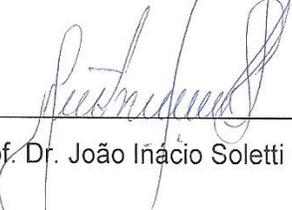
**BANCA EXAMINADORA**



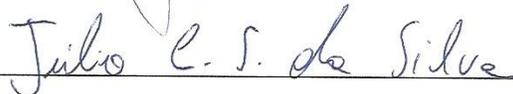
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta (PPGEQ/UFAL – Orientadora)



Prof. Dr. Lucas Meili (PPGEQ/UFAL - Coorientador)



Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Julio Cosme Santos Silva (Avaliador Externo/IQB/UFAL)

## AGRADECIMENTOS

*Ao nosso Deus, pelo dom da vida e paz de espírito que me conduziram até aqui.*

*A minha família, que não mediram esforços para que eu pudesse alcançar meu objetivo.*

*A minha mãe em especial, que não se encontra mais aqui, mas sei que estará pra sempre no meu coração.*

*Ao Instituto de Química e Biotecnologia (IQB), e ao Laboratório de Eletroquímica, pela concessão do espaço físico e estrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.*

*Aos Professores do Laboratório de Eletroquímica, em especial à profa. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta, pelo auxílio prestado e atenção dispensada.*

*Ao prof. Dr. Lucas Meili, pela colaboração prestada para o desenvolvimento deste trabalho.*

*Aos membros da banca examinadora, pelas críticas e colaboração com este trabalho.*

*A turma do Curso de Mestrado, pelo coleguismo e por todas as dificuldades e conquistas que enfrentamos juntos nesses anos de luta, pois a convivência nos tornou amigos e na partida levaremos saudades.*

## RESUMO

O presente trabalho visou avaliar a eficiência do processo de adsorção utilizando como adsorvente o biocarvão do endocarpo do Ouricuri, uma das principais palmeiras nativas do semi-árido brasileiro. O biocarvão foi produzido pela decomposição térmica da biomassa à vácuo e em temperaturas relativamente baixas, sendo utilizados neste estudo os carvões pirolisados a temperaturas de: 400°C, 600°C e 800°C. Para avaliação do biocarvão foram realizados testes de adsorção do corante azul de metileno em função de variáveis como tempo, granulometria e temperatura de pirólise do adsorvente. Os biocarvões foram utilizados sem tratamento químico. A avaliação do processo de adsorção de cada material foi determinada por espectroscopia na região do visível (Absorbância máxima de 665 nm), alcançando em torno de 96% de remoção do corante azul de metileno. Através da realização do planejamento experimental  $2^3$  foi possível analisar que a variável de maior influência no processo de adsorção foi a massa do adsorvente, seguida pela granulometria. A superfície de resposta gerada mostrou que a maior capacidade de remoção do corante azul de metileno adsorvido foi de 99,4% obtida para o nível 4,8 g do adsorvente, 800°C e granulometria de <0,149mm. A partir da melhor condição no planejamento experimental, foi realizado o estudo cinético, onde os resultados apresentaram melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem. As isotermas de adsorção seguiram o modelo de Redlich-Peterson. Na regeneração do carvão pela oxidação de Fenton, levou a uma recuperação de apenas 19,31% da capacidade de adsorção. O biocarvão foi caracterizado através das técnicas de FTIR, DRX, TGA, e EDX. Desta forma foi possível concluir que o biocarvão do endocarpo do Ouricuri é bastante eficiente para a adsorção de corantes como o azul de metileno, mas que a regeneração do carvão através da reação de Fenton apresenta baixa eficiência nas condições estudadas.

**PALAVRAS-CHAVES:** adsorção. Biocarvão. azul de metileno. Ouricuri. Reação de Fenton.

## ABSTRACT

The present work aims to evaluate the efficiency of the adsorption process using as adsorbent the biochar of the endocarp of Ouricuri, one of the main native palm trees of the Brazilian semi-arid region. The biomass was produced by the thermal decomposition of the biomass under vacuum and at relatively low temperatures, being used in this study the pyrolysed carbons at temperatures of: 400°C, 600°C and 800°C. In order to evaluate the biochar, tests of adsorption of the methylene blue dye were carried out in function of variables such as time, grain size and pyrolysis temperature of the adsorbent. Biocharcoal were used without chemical treatment. The evaluation of the adsorption process of each material was determined by spectroscopy in the visible region (maximum Absorption of 665 nm), achieving around 96% removal of the methylene blue dye. Through the experimental design  $2^3$ , it was possible to analyze that the variable with the greatest influence on the adsorption process was the mass of the adsorbent, followed by grain size. The response surface generated showed that the highest adsorption capacity of the methylene blue dye was 99.4% obtained for the 4.8 g level of the adsorbent, 800 °C and granulometry of <0.149 mm. From the best condition in the experimental planning, the kinetic study was performed, where the results presented better fit for the pseudo model Second order. The adsorption isotherms followed the Redlich-Peterson model. In the regeneration of the coal by the Fenton oxidation, it led to a recovery of 19.31% of the adsorption capacity. The biocarbon was characterized by FTIR, DRX, TGA, and EDX techniques. In this way it was possible to conclude that the biocarbon of the endocarp of the Ouricuri is very efficient for the adsorption of dyes such as methylene blue, but that the regeneration of the coal through the reaction of Fenton presents low efficiency in studied conditions.

**KEYWORDS:** adsorption. Biochar. methylene blue. Uricury. Fenton reaction.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 -</b>	Lançamento de efluentes sem tratamento .....	17
<b>Figura 2 -</b>	Estrutura molecular do azul de metileno.....	18
<b>Figura 3 -</b>	Isotermas de adsorção.....	25
<b>Figura 4 -</b>	Palmeira Ouricuri.....	30
<b>Figura 5 -</b>	Cacho e sub-divisões do fruto.....	31
<b>Figura 6 -</b>	Biocarvão do endocarpo do Ouricuri.....	38
<b>Figura 7 -</b>	Curva analítica da concentração de corante em função da absorvância. $Y = 0,05447 + 103,3879X$ ; $R = 0,99706$ .....	39
<b>Figura 8 -</b>	Relação entre a quantidade de corante azul de metileno adsorvida e o tempo de contato entre o biocarvão do endocarpo do Ouricuri, em três granulometrias e na temperatura de 400°C.....	45
<b>Figura 9 -</b>	Relação entre a quantidade de corante azul de metileno adsorvida e o tempo de contato entre o biocarvão do endocarpo do Ouricuri, em três granulometrias e na temperatura de 600°C.....	46
<b>Figura 10 -</b>	Relação entre a quantidade de corante azul de metileno adsorvida e o tempo de contato entre o biocarvão do endocarpo do Ouricuri, em três granulometrias e na temperatura de 800°C.....	46
<b>Figura 11 -</b>	Diagrama de pareto dos efeitos calculados.....	49
<b>Figura 12 -</b>	Superfície de resposta para a capacidade de remoção, usando o endocarpo do Ouricuri como adsorvente. A) Massa do adsorvente vs Granulometria e B) Granulometria vs Temperatura de pirólise.....	50
<b>Figura 13 -</b>	Gráfico dos valores observados vs valores preditos.....	52
<b>Figura 14 -</b>	Cinética da adsorção em fase sólida em sistema de banho finito. Concentração inicial do corante de 100 mg L <sup>-1</sup> , T = 800 °C, G = <0,149 mm e M = 4,8 g para 60mL de solução.....	53
<b>Figura 15 -</b>	Aplicação dos modelos cinéticos. A) Modelo de pseudo – primeira ordem e B) Modelo de pseudo – segunda ordem do azul de metileno.....	54
<b>Figura 16 -</b>	Isoterma de adsorção do corante azul de metileno sobre o biocarvão do endocarpo do Ouricuri. Para T = 800 °C, G = <0,149 mm e M = 4,8 g para 60 mL de solução.....	55
<b>Figura 17 -</b>	Aplicação dos modelos de isotermas de adsorção do corante azul de metileno do biocarvão do endocarpo do Ouricuri. A) Isoterma de	56

	Langmuir; B) Isoterma de Freundlich; C) Isoterma de Sips e D) Isoterma de Redlich-Peterson.....	
<b>Figura 18 -</b>	Regeneração do biocarvão do endocarpo do Ouricuri com corante azul de metileno $C = 300 \text{ mg L}^{-1}$ , $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ , $G = <0,149 \text{ mm}$ e $M = 4,8 \text{ g}$ para 60mL de solução.....	59
<b>Figura 19 -</b>	Espectro na região do infravermelho do biocarvão do endocarpo do Ouricuri.....	61
<b>Figura 20 -</b>	Difratograma de raio-X do biocarvão do endocarpo do Ouricuri.....	62
<b>Figura 21 -</b>	Termogravimétrica do biocarvão do endocarpo do Ouricuri.....	63

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Classificação dos corantes.....	16
<b>Tabela 2 -</b>	Diferenças entre a fisissorção e a quissorção.....	20
<b>Tabela 3 -</b>	Fator de separação e tipo de isoterma.....	27
<b>Tabela 4 -</b>	Processos oxidativos avançados.....	35
<b>Tabela 5 -</b>	Níveis e variáveis estudadas no planejamento fatorial $2^3$ .....	41
<b>Tabela 6 -</b>	Matriz de planejamento fatorial $2^3$ .....	48
<b>Tabela 7 -</b>	Parâmetros cinéticos da adsorção do azul de metileno no biocarvão do endocarpo do Ouricuri.....	54
<b>Tabela 8 -</b>	Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção.....	58
<b>Tabela 9 -</b>	Elementos presentes no biocarvão do endocarpo do Ouricuri e suas respectivas quantidades.....	64

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	14
<b>2.1</b>	<b>Corantes</b>	14
2.1.1	Azul de metileno	16
<b>2.2</b>	<b>Adsorção</b>	17
<b>2.3</b>	<b>Cinéticas de adsorção</b>	19
2.3.1	Modelo de Pseudo Primeira Ordem	20
2.3.2	Modelo de Pseudo Segunda Ordem	21
2.3.3	Modelo de Difusão Intrapartícula	22
<b>2.4</b>	<b>Isotermas de adsorção</b>	22
2.4.1	Modelo de Isoterma de Langmuir	23
2.4.2	Modelo de Isoterma de Freundlich	25
2.4.3	Modelo de Isoterma de Sips	26
2.4.4	<b>Modelo de Isoterma de Redlich-Peterson</b>	26
<b>2.5</b>	<b>Adsorventes</b>	27
2.5.1	Licuri ou Ouricuri ( <i>Syagrus coronata</i> )	28
2.5.2	Biocarvão	30
2.6	Processos oxidativos avançados (POAs)	32
2.6.1	Processo Fenton	33
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	35
<b>3.1</b>	<b>Objetivo geral</b>	35
<b>3.2</b>	<b>Objetivos específicos</b>	35
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	36
<b>4.1</b>	<b>Materiais</b>	36
4.1.1	Adsorvente	36
4.1.2	Adsorvato	36
<b>4.2.</b>	<b>Métodos</b>	38
4.2.1.	Estudo Preliminar	38
4.2.2	Planejamento Experimental Fatorial	38
4.2.3	Cinéticas de Adsorção	39
4.2.4	Isotermas de Adsorção	40

4.2.5	Regeneração do adsorvente por Reação de Fenton .....	40
4.2.6	Caracterização do adsorvente .....	41
4.2.6.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	41
4.2.6.2	Difração de raio-X (DRX).....	41
4.2.6.3	Termogravimetria (TG/DTG).....	42
4.2.6.4	Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX).....	42
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>43</b>
<b>5.1</b>	<b>Estudo preliminar .....</b>	<b>43</b>
<b>5.2</b>	<b>Planejamento experimental fatorial.....</b>	<b>46</b>
<b>5.3</b>	<b>Cinéticas de adsorção.....</b>	<b>50</b>
<b>5.4</b>	<b>Isotermas de adsorção.....</b>	<b>53</b>
<b>5.5</b>	<b>Regeneração do adsorvente por reação de fenton.....</b>	<b>57</b>
<b>5.6</b>	<b>Caracterização do adsorvente.....</b>	<b>59</b>
5.6.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	59
5.6.2	Difração de raio-X (DRX).....	60
5.6.3	Termogravimetria (TG/DTG).....	61
5.6.4	Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX).....	62
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>63</b>
<b>7</b>	<b>FUTUROS ESTUDOS.....</b>	<b>65</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>66</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo de novas tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes tem sido intensificado em função do crescimento da preocupação pública com relação à saúde e aos efeitos ambientais. O setor têxtil é um dos segmentos industriais mais poluidores das águas superficiais devido aos seus processos consumirem elevadas quantidades de água, que posteriormente são convertidas em efluentes. Estes despejos são caracterizados por altas concentrações de matéria orgânica associada à elevada toxicidade, causada pela presença de corantes, surfactantes, sólidos suspensos e compostos organoclorados (CISNEROS, et al., 2002).

Entre os corantes de maior aplicabilidade destaca-se a classe dos reativos, que se caracterizam por apresentar, em sua estrutura, um ou mais grupamentos  $-N = N-$  ligados a sistemas aromáticos conferindo-lhe maior estabilidade química (KUNZ et al., 2002). Nesta classe se encontra o azul de metileno, um corante catiônico muito empregado na indústria têxtil no tingimento de tecidos de algodões e lãs, porém quando não tratado de forma adequada, o lançamento não controlado em rios e lagos afeta não só a transparência das águas, mas também limita a passagem de radiação solar diminuindo a atividade fotossintética natural provocando alterações na biota aquática e originando toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas (KUNZ et al., 2002; SILVA & OLIVEIRA, 2012).

Em virtude de sua aplicação extensiva e seu efeito tóxico causado sobre a biota aquática, torna-se necessário um tratamento prévio de seus despejos antes do lançamento em corpos receptores; desta forma, novas tecnologias vêm sendo estudadas a fim de se minimizar tais riscos (KUNZ et al., 2002; DALLAGO & SMANIOTTO, 2005). Dentre as muitas técnicas promissoras para a remediação de efluentes industriais com corantes, os processos adsorptivos vêm se apresentando como uma alternativa, devido a sua elevada eficiência.

A adsorção depende principalmente das propriedades do corante e da estrutura química da superfície do adsorvente. Para qualquer processo, os principais parâmetros a serem considerados são concentração do corante, pH, tamanho da partícula, tempo de contato e velocidade de agitação. Devido a isso, faz-se necessário investigar as relações entre a eficiência de adsorção e os parâmetros que o afetam.

Vários materiais adsorventes estão sendo utilizados para a remoção de contaminantes de efluentes têxteis. O carvão ativado tem sido um dos mais empregados, principalmente por

apresentar grande capacidade adsorptiva, contudo, possui um elevado custo industrial. A fim de reduzir o alto custo dos processos de adsorção, os adsorventes alternativos vêm se destacando, uma vez que utiliza algumas biomassas de baixo custo na remoção de contaminantes orgânicos, como sabugo de milho, serragem de madeira, bagaço de cana-de-açúcar e mesocarpo de coco (ROCHA et al., 2012).

No processo de adsorção o carvão obtido através de biomassa tem recebido considerável atenção, devido à possibilidade de utilização de fontes renováveis e resíduos de processos industriais. O biocarvão que é produzido pela decomposição térmica da biomassa à vácuo e em temperaturas relativamente baixas, menores que 700°C, é um produto rico em carbono e com alto poder de adsorção (LEHMANN e JOSEPH, 2009).

O licuri ou ouricuri (*Syagrus coronata* (Mart) Becc.) é uma das principais palmeiras nativas do semi-árido brasileiro. Na região de origem, tem a capacidade de suportar secas prolongadas, florescendo e frutificando por um longo período do ano. Ela é empregada na alimentação animal (caprinovinocultura e bovinocultura), alimentação humana, produção de artesanato, produção de cera, construção civil, indústria de cosméticos, fabricação de saponáceos e para manufatura de tintas, além de ter um alto potencial para fins ornamentais e para a produção de biodiesel. O endocarpo, umas das camadas que constituem o fruto, é usado na fabricação de artesanato (LUGARINI; BARBOSA e OLIVEIRA, 2012). No entanto a quantidade de matéria prima gerada é muito maior que a utilizada, sendo muitas vezes descartado gerando um problema ambiental. Torna-se importante, portanto, avaliar a eficiência do biocarvão produzido a partir do endocarpo do fruto do Ouricuri, um material que tem menor impacto ambiental para ser utilizado no tratamento de efluentes têxteis. Contudo, após a adsorção de compostos tóxicos, o carvão torna-se um resíduo perigoso que necessita ser tratado ou disposto apropriadamente.

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm ganhado bastante destaque nos últimos anos, principalmente em razão da sua efetiva capacidade de degradação e mineralização de substratos sabidamente resistentes, incluindo corantes têxteis. Dentro deste contexto, deve ser dado destaque aos processos do tipo Fenton, os quais têm se mostrado bastante promissores na degradação de corantes têxteis, basicamente em função da sua elevada eficiência de degradação e relativa simplicidade operacional (SALVADOR, 2012).

A eficiência da reação de Fenton na degradação de corantes têxteis em meio aquoso é notoriamente comprovada na literatura. O objetivo desse trabalho é comprovar a eficiência da

reação de Fenton na degradação do corante adsorvido no carvão. Portanto, esse trabalho visa avaliar a eficiência do biocarvão como adsorvente, produzido a partir do endocarpo do fruto do Ouricuri, na remoção do corante têxtil azul de metileno, e em seguida investigar detalhadamente o processo de oxidação avançada (POA), denominado Fenton na degradação do corante adsorvido, bem como na regeneração e/ou reativação do biocarvão.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Corantes

Os corantes são moléculas que possuem, em geral, dois componentes principais: o cromóforo, que é o grupo funcional que promove a cor, e o grupo que proporciona a ligação do corante à fibra do tecido (BELTRAME, 2000).

Os corantes são compostos químicos orgânicos, que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, razão pela qual aparecem coloridos, devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro, nitroso, carbonila e azo. Assim, os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou pelo tipo de interação que ele faz com a fibra têxtil. Segundo Guaratini e Zanoni (2000) os principais grupos de corantes têxteis classificados segundo o tipo de interação com a fibra têxtil, (**Tabela 1**) são:

**Tabela 1** - Classificação dos corantes.

Classes	Características	Aplicação
<b>Reativos</b>	Alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra (confere maior estabilidade na cor do tecido tingido).	Algodão
<b>Diretos</b>	Compostos solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose através de interações de Van der Waals.	Algodão e viscose.
<b>Azóicos</b>	Compostos insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento.	Fibras celulósicas.
<b>Ácidos</b>	Corantes aniônicos, solúveis em água	Lã e seda.
<b>Básicos</b>	Corantes catiônicos, baixa solubilidade em água, produzem cores brilhantes e boa resistência.	Fibras acrílicas.
<b>À Cuba</b>	Praticamente insolúveis em água.	Algodão.
<b>De Enxofre</b>	Compostos macromoleculares com pontes de polissulfeto ( $-S_n-$ ), altamente insolúveis em água.	Fibras celulósicas.
<b>Dispersivos</b>	Insolúveis em água.	Fibras sintéticas.
<b>Pré-Metalizados</b>	Presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos.	Fibras protéicas e poliamida.
<b>Branqueadores</b>	Apresentam grupos carboxílicos, azometino ou etilênicos aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência.	Algodão, poliamida, lã e papel.

**Fonte:** Adaptada de Guaratini e Zanoni, 2000.

Os corantes hoje em dia são amplamente utilizados em várias áreas industriais. Na indústria têxtil, papel, borracha, areia, cosméticos, plásticos, etc. Com isso, a quantidade de corantes lançado no meio ambiente é grande (ESPARZA, 2010). Dentro do contexto das atividades da indústria têxtil, a principal fonte de poluição são os efluentes oriundos dos processos de tingimento e acabamento. Cerca de 30% dos corantes podem ser perdidos nos processos de tingimento na indústria têxtil, com isso, entre 10 e 15% dos corantes são lançados no meio ambiente (TANG; YANG; YI, 2012). Na **Figura 1** é possível observar um flagrante de lançamento sem tratamento.

**Figura 1** - Lançamento de efluentes sem tratamento.



**Fonte:**

[http://www.unperiodico.unal.edu.co/uploads/tx\\_flstaticfilecache/www.agenciadenoticias.unal.edu.co/var/www/web/agencia/nc/ndetalle/pag/7/article/cascarilla-de-arroz-para-remover-colorantes.htmlcache.html](http://www.unperiodico.unal.edu.co/uploads/tx_flstaticfilecache/www.agenciadenoticias.unal.edu.co/var/www/web/agencia/nc/ndetalle/pag/7/article/cascarilla-de-arroz-para-remover-colorantes.htmlcache.html).

Esses corantes lançados na água são visualmente desagradáveis podendo afetar a vida aquática e destruir ecossistemas inteiros (ESPARZA, 2010). Os corantes em rios e lagos podem absorver ou refletir a luz do sol, reduzir a transparência natural da água e ainda contribuir para consumo de grande quantidade de oxigênio dissolvido (TANG; YANG; YI, 2012). O ideal é fazer um tratamento nas águas residuais de corantes antes do descarte (ESPARZA, 2010).

Cerca de um milhão de toneladas de corantes orgânicos sintéticos são produzidos anualmente no mundo, e boa parte dele é utilizado na indústria têxtil. Os corantes sintéticos

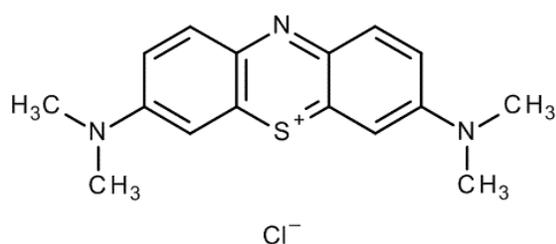
são os que mais preocupam, pois são estáveis e difíceis de degradarem-se em estações de tratamento de esgotos mesmo com base no tratamento biológico, físico e químico (TICHONOVAS, 2013).

Os tratamentos em que prevalecem os processos biológicos convencionais não são totalmente eficientes para a degradação total dos corantes, podendo gerar composto residuais. Portanto há necessidade de desenvolvimento de uma tecnologia para o tratamento dos corantes poluentes residuais (PENG, 2007) que podem ser tóxicos e cancerígenos dependendo do tipo e da concentração do corante (CARDOSO, 2010).

### 2.1.1 Azul de Metileno

O azul de metileno é um corante orgânico catiônico, encontra-se na classe dos reativos. É amplamente utilizado na indústria têxtil, em impressões e em procedimentos fotográficos (BAEISSA, 2014). Azul de metileno (AM) ou em inglês Methyl Blue (MB) é considerado um composto orgânico modelo, é conhecido por ter facilidade em adsorver-se em superfícies sólidas, ótimo para avaliação de remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas (HAMED; AHMED; METWALLY, 2013). **Figura 2** mostra a estrutura do azul de metileno.

**Figura 2** - Estrutura molecular do azul de metileno.



**Fonte:** <http://www.merckmillipore.com/>

O azul de metileno é o corante mais comumente utilizado entre os outros corantes de sua categoria para coloração. Usa-se para tingimento de algodão, lã, e seda. Como muitos outros corantes, este material também se apresenta como uma substância tóxica, tanto para o meio ambiente quanto para os seres humanos, podendo causar queimaduras nos olhos, prejudicar o sistema respiratório e se ingerido pode causar náuseas, vômitos, sudorese e confusão mental (TAN et al., 2008).

## 2.2 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção dos componentes a partir da superfície do adsorvente é chamada dessorção.

O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, ou pH, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (CLARK, 2010). Nos processos de adsorção reversíveis o adsorvente pode ser regenerado, resultando em economia de custos (GIL, 2011).

O fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante na direção normal à superfície, para dentro, a qual deve ser balanceada. A tendência a neutralizar essa força gera uma energia superficial, atraindo e mantendo na superfície do adsorvente as moléculas de gases ou de substâncias de uma solução com que estejam em contato. Durante o processo, as moléculas encontradas na fase fluída são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas, tais quais ligações de hidrogênio, ligações covalentes, interações dipolo-dipolo, forças de van der Waals, ligações eletrostáticas, entre outras (CAMARGO et al., 2005).

Essas forças são diferenciadas pela energia de adsorção envolvida, na qual uma molécula específica será adsorvida em relação a outras do sistema. Por isso, a adsorção é um fenômeno que depende da área superficial e do volume dos poros. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas e a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvido (ALVES, 2005).

O tempo que a molécula do adsorvato fica ligada a superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula o segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas acima da superfície sólida (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular) em que existe interação de atração entre a molécula adsorvida e a

que está no meio fluido. Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção.

A adsorção física é não-específica, rápida e reversível. O adsorvato encontra-se ligado a superfície por forças de van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos) além de outras forças, tais quais forças eletrostáticas e ligações de hidrogênio. No caso da adsorção química é específica, ocorrem ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente, envolvendo o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido. O adsorvato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente. Em muitos casos a adsorção química é irreversível e é difícil separar o adsorvato do adsorvente (SCHNEIDER, 2008). As principais diferenças entre a adsorção física e química são mostradas na **Tabela 2**.

**Tabela 2** - Diferenças entre a fisissorção e a quimissorção.

<b>Fisissorção</b>	<b>Quimissorção</b>
Não-Específica	Específica
Baixa Entalpia de Adsorção $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$	Alta Entalpia de Adsorção $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} > 40 \text{ kJ mol}^{-1}$
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Sem dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas
Ocorre em baixas temperaturas	Ocorre em altas temperaturas
As espécies são adsorvidas rapidamente	As espécies são adsorvidas lentamente
Processo reversível	Processo irreversível
Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorvato	Há transferência de elétrons, formando ligação química

**Fonte:** Adaptada de Ruthven, 2008.

A quantidade adsorvida de uma substância pelo adsorvente,  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), e o percentual de remoção dessa substância podem ser calculadas utilizando a Equação 1 e a Equação 2, respectivamente (EL HADDAD et al., 2014):

$$q_t = \frac{C_0 - C_f}{m} \cdot V \quad (1)$$

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde:

$q_t$  = quantidade adsorvida no tempo t ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_0$  = concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_f$  = concentração final do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$m$  = massa de adsorvente (g);

$V$  = volume da solução (L).

Além de determinar a quantidade de substância adsorvida por unidade de massa de adsorvente ( $q_t$ ), avaliar o mecanismo de adsorção, sendo ele um processo físico ou químico, determina-se também o estudo cinético, a velocidade com a qual as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente, um outro aspecto que deve ser levado em consideração, pois nos fornece informações primordiais sobre o processo de adsorção entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. Assim, os modelos cinéticos mais utilizados no estudo de adsorção serão apresentados a seguir.

### 2.3.1 Cinética de adsorção

A velocidade com a qual as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente é chamada de cinética de adsorção. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza do adsorvato, peso molecular, solubilidade, etc.), do adsorvente (natureza, estrutura de poros) e da solução (pH, temperatura, concentração) (SCHNEIDER, 2008).

Para tratamento de efluentes em batelada é de grande importância o estudo cinético, já que controla a eficiência do processo, desta forma, pode-se definir o tempo de equilíbrio e a velocidade com que ocorre o processo de adsorção. Portanto, é necessário o desenvolvimento de modelos que possam descrever e prever o comportamento do processo estudado.

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como, reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira

ordem e de pseudo-segunda ordem. O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado.

### 2.3.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem define que apenas uma etapa é determinante para a velocidade de adsorção (ATKINS, 2003). A equação de pseudo-primeira ordem de Lagrange é geralmente expressa como (MATOUQ et. al., 2015; RUSSO et al., 2015):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (3)$$

Após integração e aplicando as condições de contorno,  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$  em  $t = 0$  a  $t = t$ , a Equação (3) torna-se:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (4)$$

O gráfico de  $\log(q_e - q_t)$  em função de  $t$  dá uma linha reta, nos quais  $k_1$  e  $q_e$  podem ser avaliados a partir da inclinação e interceptção. A equação analítica pode ser expressa como:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (5)$$

Onde:

$q_t$  = quantidade adsorvida no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$k_1$  = constante de velocidade de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$t$  = tempo (min).

### 2.3.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem descreve o envolvimento de duas etapas consecutivas no processo de adsorção: a difusão externa e a difusão por entre os poros do sólido (HO et al., 1998).

A expressão da taxa do modelo pseudo-segunda ordem é baseada na capacidade de adsorção em fases sólidas, na qual tem sido aplicada para a análise da taxa cinética de quimissorção e é dada pela Equação 6 (HO et al., 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

As condições de contorno são  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$  em  $t = 0$  a  $t = t$ . A forma integrada é apresentada na Equação (7).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (7)$$

O gráfico de  $t/q_t$  versus  $t$  dá uma linha reta, na qual  $k_2$  e  $q_e$  podem ser avaliados. A equação analítica pode ser expressa como:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

Onde:

$q_t$  = quantidade adsorvida no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$k_2$  = constante de velocidade do modelo pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ );

$t$  = tempo (min).

### 2.3.3 Modelo de Difusão Intrapartícula

Alguns adsorventes possuem uma superfície altamente porosa, fazendo com que o adsorvato possa penetrar no interior dos poros. Adsorventes com este tipo de estrutura podem levar a um processo denominado difusão intrapartícula (MIRANDA, 2010). O modelo de difusão intrapartícula pode ser representado pela Equação (9) (YAGUB et al., 2014):

$$q_t = k_i t^{0,5} \quad (9)$$

Onde:

$q_t$  = quantidade adsorvida no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$k_i$  = constante da velocidade de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ );

$t$  = tempo (min).

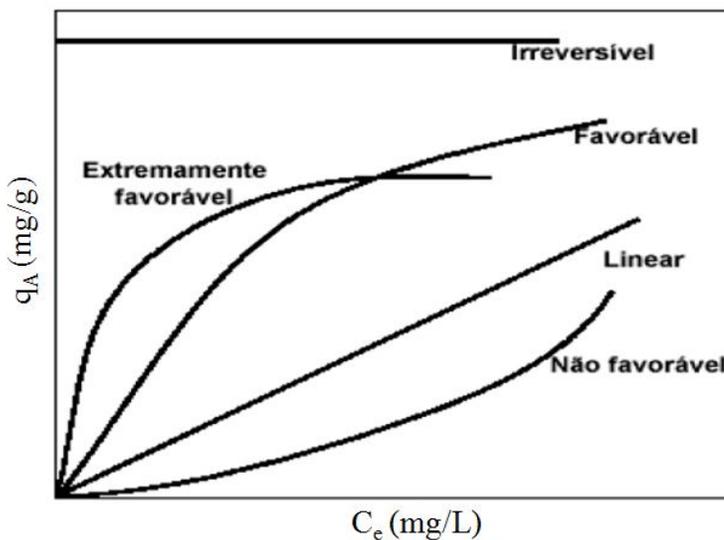
Se o gráfico de  $q_t$  em função de  $t^{0,5}$  for uma linha reta passando pela origem, então o processo é controlado apenas pela difusão intrapartícula (MIRANDA, 2010).

### 2.3.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são uma relação entre a quantidade de adsorvato por quantidade de adsorvente pela sua concentração de solução em equilíbrio, à temperatura constante.

As isotermas são desenvolvidas para avaliar a capacidade adsorvente de um material sólido. Elas constituem a primeira informação experimental, que é geralmente usada como uma janela para discriminar entre diferentes materiais e assim escolher o mais apropriado para uma determinada aplicação. Algumas formas mais comuns estão apresentadas na **Figura 3**, em que a concentração de equilíbrio em solução ( $C_e$ ), dada em  $\text{mg L}^{-1}$ , e a quantidade de soluto retido no adsorvente ( $q_A$ ), apresentada em  $\text{mg/g}$ .

**Figura 3 - Isotermas de adsorção.**



Fonte: CLARK, 2010.

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. Os tipos de isotermas de adsorção são vários e suas expressões teóricas são derivadas de acordo com as diversas suposições sobre o comportamento dos componentes do sistema (CLARK, 2009).

As isotermas podem, frequentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato. Essas equações provêm de modelos teóricos, sendo mais utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson e estão apresentadas a seguir.

#### 2.4.1 Modelo de Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada, todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva, a adsorção é reversível, não há interação entre as moléculas adsorvidas e os sítios vizinhos (a adsorção é independente).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 10, (LANGMUIR, 1918):

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (10)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_{m\acute{a}x}$  = quantidade máxíma de cobertura em monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_L$  = constante da isoterma de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Segundo Hall et al. (1966), a característica essencial da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional " $R_L$ ", chamada parâmetro de equilíbrio ou fator de separação, a qual permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável. Esse parâmetro corresponde à avaliação do desempenho de um sistema de adsorção entre um adsorvato / adsorvente em termos qualitativos. O fator de separação pode ser calculado pela Equação (11):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (11)$$

Onde:

$R_L$  = a forma da isoterma, se o sistema de adsorção é favorável ou desfavorável;

$K_L$  = constante da isoterma de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$C_0$  = concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

A relação entre o valor do fator de separação,  $R_L$ , e a possibilidade da adsorção ocorrer de forma favorável ou desfavorável, está indicada na **Tabela 3**.

**Tabela 3** - Fator de separação e tipo de isoterma.

Fator de Separação ( $R_L$ )	Tipo de Isotherma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Adaptada de El Haddad et al., 2014.

#### 2.4.2 Modelo de Isotherma de Freundlich

O modelo de Freundlich considera o sólido constituído por dois ou mais tipos distintos de sítios ativos (sólido heterogêneo), ao passo que a aplicação é baseada em uma distribuição exponencial para caracterizar sítios com diferentes energias adsorptivas (FERNANDES, 2008).

A expressão da isoterma de Freundlich é representada pela Equação (12, (FREUNDLICH, 1907):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (12)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_F$  = constante da isoterma de Freundlich ( $\text{mg L}^{-1})(\text{L g}^{-1})^{1/n}$ ;

$C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$1/n$  = fator de heterogeneidade.

As constantes  $K_F$  e  $1/n$  são constantes de Freundlich características do sistema, indicando a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente. Valores de  $n$  na faixa  $1 < n < 10$  indicam adsorção favorável (RIMAR, 2013).

#### 2.4.3 Modelo de Isotherma de Sips

O modelo de isoterma de Sips (ou isoterma Langmuir-Freundlich) prevê que, em baixas concentrações de adsorvato, ele se reduz a isoterma de Freundlich, enquanto que, em

altas concentrações, se reduz a isoterma de Langmuir, caracterizando adsorção em monocamada (HAMDAOUI et al., 2007). A Equação 13, mostra a isoterma de Sips (YANG, 1987):

$$q_e = \frac{q_{máx} \cdot K_S \cdot C_e^{m_S}}{1 + K_S \cdot C_e^{m_S}} \quad (13)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>);

$q_{máx}$  = quantidade máxima de adsorção do modelo de Sips (mg g<sup>-1</sup>);

$K_S$  = constante de equilíbrio do modelo da isoterma de Sips (L mg<sup>-1</sup>);

$m_S$  = expoente do modelo da isoterma de Sips;

$C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>).

#### 2.4.4 Modelo de Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson combina elementos das equações de Langmuir e Freundlich, e o mecanismo de adsorção é um híbrido, seguindo uma adsorção em monocamada não ideal e ela pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos (HAMDAOUI et al., 2007). A Equação 14 mostra a isoterma de Redlich-Peterson (REDLICH E PETERSON, 1959):

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^\beta} \quad (14)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>);

$K_R$  = constante do modelo da isoterma de Redlich-Peterson (L mg<sup>-1</sup>);

$a_R$  = constante da isoterma de Redlich-Peterson (L mg<sup>-1</sup>)<sup>β</sup>;

$\beta$  = expoente do modelo da isoterma de Redlich-Peterson;

$C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>).

### 2.3.3 Adsorventes

O carvão ativado ainda continua sendo o material mais utilizado para a adsorção em efluentes, por ser um material carbonáceo, com uma alta porosidade e elevada área superficial específica o que lhe confere a capacidade de adsorver moléculas presentes tanto em fase líquida quanto gasosa (MACEDO, 2005). A viabilidade econômica do processo de adsorção está diretamente relacionada com a possibilidade de reuso do carvão. O reuso é importante porque a regeneração do carvão viabiliza o processo de purificação.

ALTENOR et al. (2009) descrevem o carvão ativado como um importante material para adsorção de moléculas. Porém, de custo elevado, em contraponto ao seu uso frequente. Nos últimos anos, tem se buscado materiais adsorventes que sejam baratos, de fácil aquisição e eficazes, assim como sabugo de milho, serragem de madeira, bagaço de cana-de-açúcar e mesocarpo de coco.

Atualmente o biocarvão está recebendo cada vez mais atenção como uma abordagem a favor do meio ambiente, especialmente como uma estratégia de mitigação das mudanças climáticas (TANG et al., 2013). O biocarvão é produzido pela decomposição térmica da biomassa em condições limitadas de oxigênio e em temperaturas relativamente baixas, menores que 700°C. O biocarvão é um produto rico em carbono e com alto poder de adsorção.

Dessa forma, um grande número de pesquisas vem sendo desenvolvida à procura de novos adsorventes, produzidos a partir de resíduos, que podem trazer, além de benefícios ambientais, soluções para a busca por matérias-primas mais baratas e abundantes, aplicados na remoção dos corantes têxteis.

Dentre os adsorventes alternativos podemos citar: coco babaçu (VIEIRA et al., 2009), casca de cupuaçu (CARDOSO et al., 2011b), bagaço de cana (ZHANG et al., 2013), farelo de arroz (SUZUKI et al., 2007), semente de mamão (WEBER et al., 2013; PAZ et al., 2013), casca de óleo de palma (TAN et al., 2008), caroços de azeitonas e casca de noz (MARTÍNEZ et al., 2006), casca de ostra (FOLETTTO et al., 2012) e casca de mexilhão calcinada (EL HADDAD et al., 2014).

Outro adsorvente alternativo, que será apresentado neste trabalho, como uma alternativa para a remoção de cor de efluentes têxteis é o endocarpo do fruto do Ouricuri (*Syagrus coronata*).

#### 2.3.4 Licuri ou Ouricuri (*Syagrus coronata*)

A caatinga é uma formação vegetacional exclusivamente brasileira, localizada na região semiárida do Nordeste brasileiro, que apresenta clima predominantemente seco. Com uma vegetação xerófila decorrente de longos períodos de seca e altas temperaturas, é composta por árvores arbustivas, vegetação espinhosa, florestas secas (sazonal), cerrados (savana) e com algumas áreas de florestas tropicais. Apesar da ampla diversidade vegetal há poucos estudos de plantas originárias dessa região (BASSO et al., 2005; MORAIS et al., 2006; TRENTIN et al., 2011; FRASSON et al., 2012).

*Syagrus coronata* (Martius) Beccari (**Figura 4**) é uma palmeira pertencente à família *Arecaceae*, subfamília *Arecoideae*, tribo *Cocoeae*, subtribo *Butineae* (Noblick, 1991). Com 115 gêneros e 1500 espécies, a subfamília *Arecoideae* é a maior entre a família *Arecaceae* (CREPALDI et al., 2001). Comumente encontrada em regiões secas e áridas da Caatinga ocupando a parte oriental e central da Bahia até o Sul de Pernambuco, o norte de Minas Gerais e áreas de Alagoas e Sergipe (CREPALDI et al., 2001; BELVISO et al., 2013), sendo popularmente conhecido por: licuri, ouricuri, aricuri, coqueiro cabeçudo, licurizeiro, nicuri, urucuri e coqueiro dicori (DRUMOND, 2007; SALLES et al., 2010; BELVISO et al., 2013).

**Figura 4** - Palmeira Ouricuri.



**Fonte:** <http://www.umpedeque.com.br/arvore.php?id=708>.

O Ouricuri é uma planta reconhecida na composição da caatinga. Mede cerca de 6 a 10 metros, com folhas grandes que chegam a medir de 2 a 3 metros de comprimento, distribuídas em espiral ao longo do fuste, que é a região mais visível do tronco de uma planta, sendo a parte principal do tronco (DRUMOND, 2007, CREPALDI et al., 2001). As flores são pequenas, amarelas e reunidas em cachos que surgem predominantemente entre os meses de maio a agosto (DRUMOND, 2007).

O fruto (**Figura 5**) possui uma amêndoa com endoderme abundante, ovoide e carnosos. Enquanto não amadurece apresenta o endosperma líquido, que após a maturação se torna sólido. O fruto na maturação apresenta-se com coloração variada, do amarelo-claro ao alaranjado. Os frutos maduros têm polpa amarela, pegajosa e adocicada (CREPALDI, 2001). São produzidos anualmente, no entanto, há um maior rendimento nos meses de março, junho e julho (CREPALDI et al., 2001; SALLES et al., 2010).

**Figura 5** - Cacho e sub-divisões do fruto.



**Fonte:** <http://www.umpedeque.com.br/arvore.php?id=708>. **Fonte:** Adaptada de SANTOS-MOURA, 2013.

A epiderme é a superfície externa lisa e cêrea, sua cor varia dependendo da variedade e maturidade do fruto; o mesocarpo fibroso: também chamado de cairo ou polpa fibrosa, é a parte intermediária, tem aparência “palha” e geralmente cor castanha; endocarpo também chamado de cáscara ou casca, tem cor negra é muito duro e apresenta três costuras longitudinais mais ou menos salientes, separando os três poros germinativos; o albúmen: também chamado de amêndoa, geralmente tem cor branca brilhante (SANTOS, 2011).

De acordo com Sousa et al. (2012), o Licuri tem a capacidade de se desenvolver e produzir mesmo durante períodos de estiagem prolongados. Apresenta grande importância

nos municípios onde se encontra, pois representa fonte de renda para a população. Das suas folhas, são confeccionadas sacolas, chapéus, vassouras, espanadores etc. Estas também são usadas para a retirada da cera do Ouricuri utilizada na fabricação de papel carbono, graxa para sapatos, móveis e pintura de automóveis sendo considerada equivalente à da carnaubeira (RAMALHO, 2011). A amêndoa é consumida *in natura*, sendo também empregada para fabricação de cocadas, licores, e o leite de Ouricuri, muito utilizado na culinária baiana. Também é extraído um óleo utilizado em culinária da população do semi-árido. Os endocarpos que sobram da quebra do coco são usados na confecção de peças de artesanato. De consistência muito dura, esse resíduo é apontado como um combustível renovável, que pode ser incluído na matriz energética da região. No entanto a quantidade de matéria prima gerada é muito maior que a utilizada, sendo muitas vezes descartada gerando um problema ambiental.

Outra forma de aproveitamento do endocarpo é através da sua utilização na fabricação de biocarvão, um produto obtido por meio da carbonização da matéria orgânica, com pouco ou nenhum oxigênio disponível, processo chamado de pirólise, cujo uso neste trabalho está relacionado no tratamento de efluentes através da adsorção de poluentes.

### 2.5.2 Biocarvão

Biocarvão é um produto rico em carbono que é obtido quando a biomassa, como madeira, mesocarpo de coco, é aquecida em condições controladas de oxigênio, ou seja, é produzido pela chamada decomposição térmica do material orgânico, com suprimento limitado de oxigênio, e a temperaturas relativamente baixas.

O processo de pirólise, consiste na decomposição térmica que converte combustíveis sólidos, como a biomassa em carvão (sólido), vapores de hidrocarbonetos condensáveis (chamados de "óleo" para uso após a condensação) e gases não-condensáveis (por exemplo, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) (BRIDGWATER, 2012).

Segundo Burhenne (2013), o mecanismo de decomposição da maioria dos tipos de biomassas ainda é desconhecido, devido à complexidade da pirólise e a diferença nas suas composições. Porém se os parâmetros do aquecimento e a quantidade da amostra são controlados, pode-se esperar que os produtos resultantes da pirólise sejam semelhantes ao se compararem amostras de uma mesma substância (FERREIRA, 2014).

Na produção de biocarvão podem ser utilizados resíduos orgânicos urbanos sólidos (restos de podas de árvores, lodo de esgoto), resíduos agrícolas (restos de culturas, bagaço e

palha de cana-de-açúcar), resíduos industriais (da indústria de papel e celulose, por exemplo), ou materiais de origem animal (ossos, esterco) (ANGELO, 2014).

A porosidade do biocarvão, que determina a sua área superficial, mostra que a distribuição de poros é muito variável e de acordo com o seu diâmetro interno podem ser classificados em nano- (<0.9 nm), micro- (<12 nm) e macroporos (>50 nm) (Lei et al., 2009 *apud* Nóbrega, 2011). O aumento da temperatura de pirólise leva ao aumento da área superficial do biocarvão, conduzindo a adsorção mais elevada de produtos químicos, como pesticidas, por exemplo (TANG et al., 2013). Os poros pequenos estão envolvidos na adsorção e transporte de moléculas (NÓBREGA, 2011).

Wang et al. (2013) investigaram dois biocarvões à base de madeira (bambu e olmo) e cinco biocarvões baseados em resíduos de colheitas (palha de trigo, palha de arroz, palha de milho, casca de arroz e casca de coco) e constataram que ao aumentar a temperatura de pirólise de 500 para 700 °C ocorreu um aumento no teor de cinzas, na área superficial BET, pH, teor de P e Ca dos biocarvões e a diminuição no rendimento, no teor total de ácido e N, e na capacidade de troca catiônica, apresentando mais estruturas recalcitrantes e aromáticas. Estes efeitos foram particularmente visíveis para os biocarvões de resíduos de palha. Já em relação à matéria-prima, verificaram que biocarvões a base de palha de arroz, milho e trigo mostraram geralmente maior rendimento, teor de cinzas, pH, capacidade de troca catiônica, teor total de ácido e concentrações totais de nutrientes (C, N, P, Na, K, Ca e Mg), porém área superficial BET menor do que biocarvões à base de madeira de bambu e olmo.

Sundaram e Natarajan (2009) realizaram experimentos de pirólise lenta em reator de leito fixo para determinar o efeito da temperatura de pirólise, taxa de aquecimento e tamanho de partícula nos rendimentos dos produtos de pirólise de casca de coco. Foram realizados quatro grupos de experimentos: no primeiro foi avaliado o efeito da temperatura nos rendimentos dos produtos de pirólise, variando a temperatura no intervalo de 400 - 600°C; no segundo, avaliou-se o efeito do tamanho de partícula, com elas variando de menor do que 0,15 mm, 0,15-0,30 mm, 0,30-0,60 mm, 0,60 1,18 mm ou 1,18-1,80 mm; no terceiro, foi avaliado o efeito da taxa de aquecimento, com taxas de 20 °C/min, 40 °C/min e 60 °C/min e, os resultados indicaram que os efeitos da temperatura de pirólise e tamanho de partícula nos rendimentos de pirólise são mais significativos do que a taxa de aquecimento. Observou-se também que ao aumentar a temperatura de pirólise de 400 para 600°C houve um aumento no rendimento de gás (de 30 para 33% em peso) e diminuição no rendimento de sólido (de 32 para 22% em peso). Enquanto que o rendimento de líquido aumentou até a temperatura de pirólise de 550°C e, em seguida, apresentou uma leve diminuição. Em relação ao efeito do

tamanho de partícula nos rendimentos dos produtos de pirólise houve um aumento no rendimento de sólido e líquido de 23 para 26% em peso e 37 para 43% em peso respectivamente, quando o tamanho de partícula aumentou de menor do que 0,15 mm para 1,18-1,80 mm. Já o rendimento de gás diminuiu de 39 para 30% em peso.

### 2.5.3 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados são definidos, de uma forma geral, como os processos de oxidação em fase aquosa que se baseiam principalmente no uso de radicais hidroxila, que são as principais espécies reativas geradas por esses processos, na oxidação do composto orgânico.

Esses processos são considerados excelentes alternativas para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos recalcitrantes, ou seja, que são resistentes à tratamento biológico. Envolvem a destruição total ou parcial dos contaminantes, levando a formação de dióxido de carbono e água, ou outros produtos menos tóxicos que podem ser facilmente degradados através de tecnologias convencionais (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG 2009).

Os POAs têm em comum a formação de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), espécies altamente oxidantes que são capazes de reagir com uma ampla classe de compostos orgânicos e inorgânicos. Os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) possuem um potencial de redução de +2,8V, superior ao de muitas outras espécies oxidantes, sendo capaz de mineralizar uma grande faixa de compostos orgânicos (ALNAIZY; AKGERMAN 2000). A posição na série de potencial de oxidação do radical hidroxila é inferior apenas ao flúor (TEIXEIRA et al., 2004).

Esses radicais podem ser gerados através de vários agentes, como ozônio ( $\text{O}_3$ ), radiação ultravioleta (UV), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), reação de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e fotocatalise que utiliza dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) combinado com a luz UV e oxigênio. Estes sistemas de reações são divididos em homogêneos e heterogêneos, como demonstra a **Tabela 4**:

**Tabela 4** - Processos oxidativos avançados (DE SOUZA, 2006).

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com radiação	Sem radiação	Com radiação	Sem radiação
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /HO <sup>•</sup>	Catalisador/UV	Eletro-Fenton
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Catalisador/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eletroquímico
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV Vis	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fotoeletroquímico	

A aplicação de POAs na degradação de contaminantes é bastante estudada devido a várias vantagens como degradação de compostos resistentes ao tratamento primário (físico e químico) e biológico; e real possibilidade de destruição do poluente tratado transformando-os em produtos inertes (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O). Outras vantagens dos POAs são: podem transformar compostos refratários em biodegradáveis, podendo ser usados associados a outros tratamentos (pré e pós-tratamento); geralmente melhoram as propriedades sensoriais da água tratada e possibilitam tratamento *in situ* (JARDIM, 2004).

### 2.6.1 Processo Fenton

Dentre os processos oxidativos avançados, o sistema Fenton destaca-se como uma alternativa bastante promissora por ser um processo simples e de baixo custo. O mecanismo clássico da reação de Fenton é uma simples reação redox, na qual íons Fe<sup>2+</sup> são oxidados até Fe<sup>3+</sup> e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é reduzido a um íon hidroxilo e um radical hidroxila (PIGNATELLO et al. 2006), que pode ser representada pela equação 15:

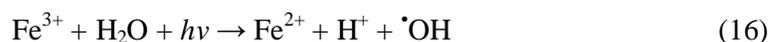


Os íons férricos estão presentes como complexos em solução aquosa, em condições de baixo pH e na ausência de ligantes. O pH afeta a velocidade de degradação de compostos orgânicos exercendo uma grande influência na eficiência da reação Fenton (SEDLAK, 1991; LIN, 1995) sendo que o valor ótimo do pH está entre 2,5 e 3,0 (NOGUEIRA, 2007).

Apesar do reagente de Fenton ser muito visado para o uso da degradação de contaminantes, deve-se ressaltar que após seu uso, os sais de ferro formados devem ser

removidos, visto que a legislação permite que haja até 15 mg L<sup>-1</sup> de ferro no efluente (SOUZA, 2008).

Sob efeito de radiação, o peróxido de hidrogênio sofre fotólise, ocorrendo o aumento da produção de  $\cdot\text{OH}$ . Este processo, quando agregado à reação Fenton, é chamado de foto-Fenton e proporciona uma maior eficiência na degradação de contaminantes. Desta forma, a eficiência do processo Fenton pode ser melhorada com a adição de fonte de luz (Equação 16).



Na reação 16, observa-se que a fotorradiação dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  acarreta na regeneração dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ , fechando então um ciclo com o produto constituído de dois radicais hidroxila por mol de peróxido decomposto nos reagentes (Eq. 15 e 16) (TEIXEIRA et. al., 2004).

Uma das principais vantagens do processo foto-Fenton é a possibilidade de utilizar fontes de radiação menos energéticas sem que haja perda de eficiência. Dentre as desvantagens, há a necessidade de condições ácidas ( $\text{pH} < 3$ ), pois assim evita-se a precipitação do ferro na forma de óxido férrico hidratado (TIBURTIUS et. al., 2004).

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência da adsorção em biocarvão do endocarpo do fruto do Ouricuri na remoção do corante têxtil azul de metileno e investigar o processo Fenton na regeneração e na reativação do biocarvão.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Avaliar a eficiência do biocarvão na adsorção do corante azul de metileno;
- Determinar a melhor temperatura de pirólise, granulometria e quantidade de material adsorvente do endocarpo do Ouricuri no processo de adsorção, através de um planejamento experimental fatorial  $2^3$  completo;
- Determinar os parâmetros cinéticos dos modelos de adsorção;
- Analisar os dados da isoterma de adsorção segundo os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson;
- Avaliar a eficiência da reação de Fenton na regeneração e reativação do biocarvão;
- Caracterizar o material adsorvente através das seguintes análises: espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR), difração de raio-X (DRX), termogravimetria (TGA) e espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Adsorvente

O material adsorvente utilizado foi o biocarvão do endocarpo do Ouricuri (*Syagrus coronata*) (**Figura 6**), produzido no Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP) localizado na Universidade Federal de Alagoas (UFAL) em diferentes temperaturas de pirólise, sendo estas: 400 °C, 600 °C e 800 °C.

O adsorvente em cada temperatura foi moído e separado em três diferentes faixas de granulometrias: 0,590 - 0,297 mm, 0,297 - 0149 mm e <0,149 mm. Os testes de adsorção foram realizados com cada uma das granulometrias.

**Figura 6** - Biocarvão do endocarpo do Ouricuri.



**Fonte:** AUTOR, 2017.

#### 4.1.2 Adsorvato

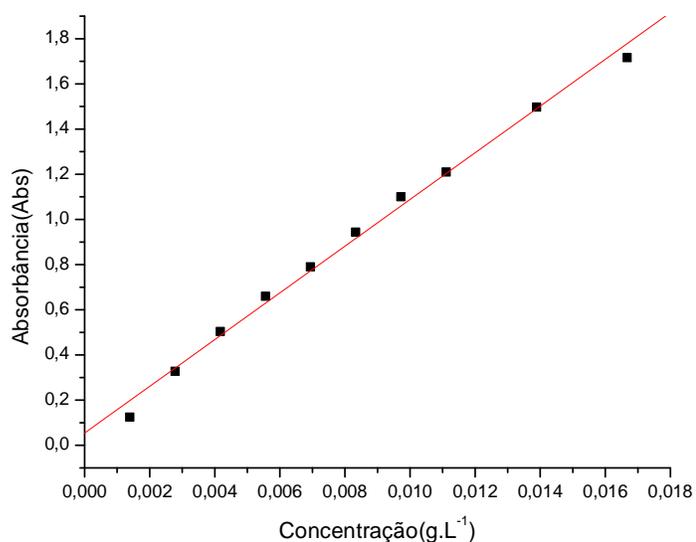
Para realização dos testes de adsorção foram utilizadas soluções aquosas com 100 mg L<sup>-1</sup> do corante Azul de Metileno, fórmula molecular, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCl, λ<sub>max</sub> = 665 nm.

Inicialmente foi traçada uma curva analítica de calibração da concentração em função da absorbância máxima do corante ( $\lambda_{\text{máx}} = 665\text{nm}$ ). As leituras de absorbância foram determinadas por espectrofotometria na região UV-Vis através do espectrofotômetro modelo multipesc-1501 da marca SHIMADZU.

A partir de soluções de corante azul de metileno em diferentes concentrações foram registrados espectros de UV-Vis e foi traçada a curva analítica apresentada na **Figura 7**. Através dessa curva foram determinadas as concentrações de corante para cada amostra nos testes de adsorção. As soluções padrão foram diluídas 6 vezes, a fim de atingirem os limites de detecção por espectrofotometria na região do UV-vis (665nm) durante as determinações.

**Figura 7** - Curva analítica da concentração de corante em função da absorbância máxima (665nm).

$$Y = 0,05447 + 103,3879X; R = 0,99706.$$



**Fonte:** AUTOR, 2017.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Estudo Preliminar

Este teste foi realizado em banho finito para determinar o comportamento do processo de adsorção em decorrência do tempo de contato.

Neste experimento, 4,8 g de biocarvão em cada temperatura de pirólise de 400 °C, 600 °C e 800 °C foram moídos e separados em três faixas de granulometria, sendo estas 0,590 - 0,297 mm, 0,297 - 0,149 mm e <0,149 mm. Os biocarvões com diferentes granulometrias foram colocados em béqueres de 250 mL, em contato com 60 mL de solução de azul de metileno, na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>, por diferentes tempos de contato (5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 60min, 120 min, 180 min e 240 min). O procedimento foi realizado em um agitador magnético múltiplo modelo SP-10003/S da marca SPLABOR, com velocidade constante, aproximadamente 500 rpm, e temperatura ambiente do laboratório (27 ± 2 °C). Ao término da adsorção, foram retiradas alíquotas de 5 mL, logo após foram centrifugadas a 4000 rpm durante 5 min, utilizando uma centrífuga modelo Z 230 da marca HERMLE, e em seguida foram coletadas alíquotas de 0,5 mL do sobrenadante, onde foram diluídos com água completando-se o volume de 3,0 mL, para a realização da leitura por espectrofotometria no UV-vis. As concentrações finais das soluções do corante azul de metileno foram determinadas através da curva analítica, onde depois multiplicou-se o valor encontrado pelo fator de diluição apropriado.

Adicionalmente, foi feito um estudo separando o adsorvente do adsorvato através do processo de filtração da amostra com papel de filtro. Em alguns trabalhos de adsorção é comum este procedimento. Contudo, após estudo com o corante, foi comprovado que a utilização de filtros pode levar a falsos resultados, pois o papel filtro adsorve o corante. Assim, neste trabalho optou-se por utilizar o procedimento de centrifugação, uma vez que não foi possível a retirada da alíquota sem o adsorvente para a realização da leitura no espectrofotômetro.

### 4.2.2 Planejamento Experimental Fatorial

O planejamento fatorial foi realizado para avaliar a influência das variáveis independentes, massa de adsorvente (M), granulometria do adsorvente (G), e temperatura de pirólise (T), sobre o processo adsorptivo, a fim de determinar as melhores condições de

trabalho. A **Tabela 5** apresenta os níveis para cada uma das variáveis estudadas no planejamento. Os ensaios foram realizados em ordem aleatória. O planejamento fatorial utilizado foi do tipo  $2^3$  em duplicata, de forma a garantir a reprodutibilidade dos dados experimentais, resultando em 16 experimentos. A resposta utilizada para determinar a eficiência do processo foi o percentual de remoção da coloração do efluente.

**Tabela 5** - Níveis e variáveis estudadas no planejamento fatorial  $2^3$ .

Variáveis	Níveis	
	(-1)	(+1)
Massa (g)	2,4	4,8
Granulometria (mm)	< 0,149	0,590 / 0,297
Temperatura (°C)	400	800

Fonte: AUTOR, 2017.

Os resultados foram analisados segundo Barros Neto et al., com auxílio do programa Statística 7.0.

#### 4.2.3 Cinéticas Adsorção

A melhor condição obtida no planejamento fatorial foi utilizada para realização do estudo cinético. Os experimentos foram realizados em banho finito. Béqueres de 250 mL contendo 60 mL da solução de corante na concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e o adsorvente foram mantidos sob agitação constante (500 rpm), em um agitador magnético múltiplo, e temperatura ambiente do laboratório ( $27 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Em intervalos de tempo pré-determinados no estudo preliminar de (0 à 180 min). Ao término da adsorção, alíquotas foram retiradas. As amostras foram centrifugadas e analisadas em relação à concentração do corante na solução utilizando espectrofotometria UV/VIS.

#### 4.2.4 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas através dos ensaios em banho finito, na melhor condição obtida no planejamento fatorial. Em Béqueres de 250mL, contendo 60mL de corante em diferentes concentrações de 25, 50, 100, 150, 200 e 300 mg L<sup>-1</sup> e o adsorvente foram mantidos sob agitação constante, aproximadamente 500 rpm, em um agitador magnético múltiplo, e temperatura ambiente do laboratório ( $27 \pm 2$  °C). O tempo de duração dos ensaios foi de 180 min. Ao final de cada ensaio, alíquotas foram retiradas e separadas do adsorvente por meio de centrifugação. As concentrações, inicial e de equilíbrio, do corante na solução em cada frasco foram determinadas por espectrofotometria UV/VIS.

#### 4.2.5 Regeneração do Adsorvente por reação de Fenton

Este experimento foi realizado em sistema de banho finito, para verificar a influência dos reagentes de Fenton na eficiência de regeneração do biocarvão, a fim de verificar se é vantajosa a utilização do processo combinado adsorção/oxidação.

O procedimento consistiu de 3 etapas:

- 1) Adsorção do corante no biocarvão;
- 2) Oxidação pelo processo Fenton.
- 3) Adsorção do corante no biocarvão tratado

Na primeira etapa, inicialmente foi realizada a saturação do biocarvão na melhor condição obtida no planejamento fatorial, com 60 mL de solução de corante azul de metileno a 300 mg L<sup>-1</sup>, por diferentes tempos de contato (0 min, 5 min, 10 min, 15 min e 30 min). O procedimento experimental é similar ao do estudo preliminar, apresentado no item 4.2.1. Após o término da adsorção, a solução foi descartada e em seguida foi adicionado 200 mL de água destilada no béquer para a lavagem do biocarvão. O béquer foi agitado por 2 minutos, e deixado em repouso até a completa deposição do biocarvão no fundo do béquer, logo após esse período a solução foi descartada.

Na segunda etapa, no béquer contendo o biocarvão adsorvido foram adicionadas 50 mL de água destilada. Foi iniciada a agitação constante, aproximadamente 500 rpm e temperatura ambiente do laboratório ( $27 \pm 2$  °C). O pH da solução foi ajustado a 3.0 e os reagentes de Fenton foram adicionados na solução nas diferentes concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  (0,5 – 1,0 mmol L<sup>-1</sup>) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (100 - 2400 mmol L<sup>-1</sup>). O tempo de reação adotado foi de 30 minutos. Após o término da reação, a solução foi deixada em repouso até a completa deposição do biocarvão no fundo do béquer, em seguida a solução foi descartada e adicionado 200 mL de água destilada no béquer para a lavagem do biocarvão. Foi repetido o processo de lavagem por mais uma vez e deu início novamente ao processo de adsorção do corante a 300 mg L<sup>-1</sup>, onde após 30 minutos de reação alíquotas foram retiradas e analisadas em relação à concentração do corante na solução utilizando espectrofotometria UV/VIS. Esse procedimento foi realizado sobre o mesmo carvão e nas mesmas condições operacionais a fim de verificar a eficiência do processo Fenton na regeneração do biocarvão.

#### 4.2.6 Caracterização do Adsorvente

##### 4.2.6.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em espectrômetro modelo Varian 660-IR FT-IR, localizado no Laboratório de Catalise Heterogênea pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal de Alagoas – UFAL. Os espectros dos ligantes foram obtidos numa faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, usando pastilhas de KBr como agente dispersante. A análise espectrométrica do biocarvão foi realizada como uma ferramenta de caracterização na identificação dos principais grupos funcionais orgânicos presentes na superfície dos biocarvão.

##### 4.2.6.2 Difração de raio-X (DRX)

A análise de difração de raio-X tem como objetivo determinar a estrutura cristalina de um composto. As análises foram realizadas em um equipamento de difratômetro de raio X da SHIMADZII, modelo XRD-6000 com radiação CuK $\alpha$ , que opera a uma voltagem de 40 KV com 30 mA de corrente, pertencente ao Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas

Carreadores de Substâncias Ativas – TecNano – Escola de Enfermagem e Farmácia (EENFAR) – Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

#### 4.2.6.3 Termogravimetria (TG/DTG)

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Síntese de catalisadores – LSCat da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), utilizando o equipamento TGA 50 da marca SHIMADZU. A análise termogravimétrica foi útil para avaliar a decomposição da massa do biocarvão com o aumento da temperatura numa faixa de 25 - 900 °C.

#### 4.2.6.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX)

A espectroscopia de energia dispersiva é uma análise em que determina de forma qualitativa e quantitativa os elementos que estão presentes no material. As análises foram realizadas no equipamento modelo EDX 800HS, da marca Shimadzu, no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas – TecNano – Escola de Enfermagem e Farmácia (EENFAR) – Universidade Federal de Alagoas (UFAL)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

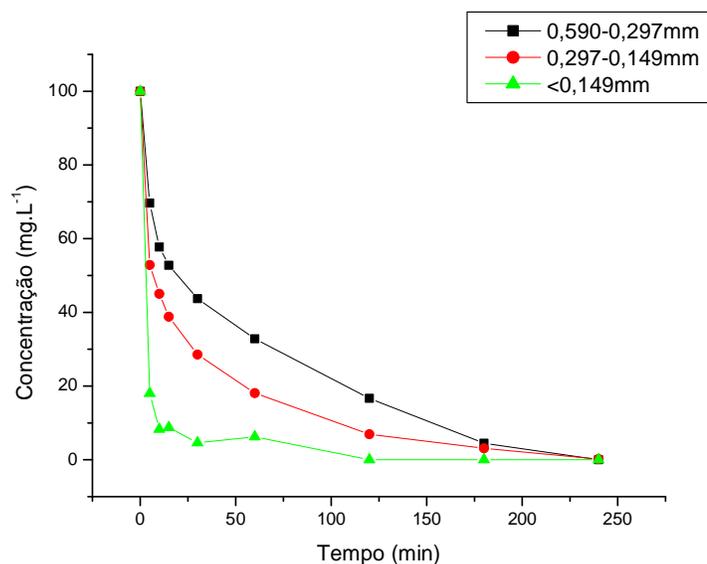
### 5.1 Estudo preliminar

As **Figuras 8, 9 e 10** apresentam a concentração do corante em função do tempo de contato da solução do corante azul de metileno com o biocarvão do endocarpo do Ouricuri com pirólise de 400 °C, 600 °C e 800 °C, respectivamente, em três diferentes granulometrias.

Neste estudo foi possível observar a influência da temperatura de pirólise do biocarvão e da granulometria na adsorção do corante. Para todas as condições verificou-se um aumento na adsorção do corante azul de metileno em função do tempo de contato.

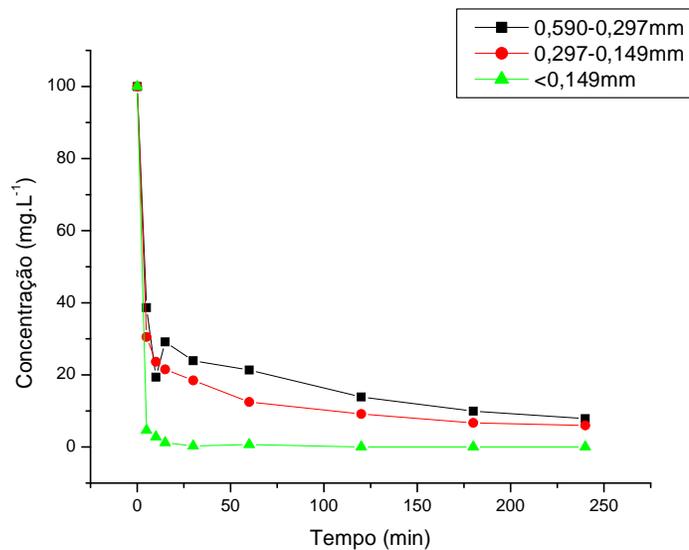
Para o carvão com pirólise em 400 °C observou-se uma redução da concentração do corante mais lenta. Já para os biocarvões em temperaturas maiores de pirólise obteve-se uma diminuição significativa da concentração do corante logo nos primeiros 5 minutos de ensaio, atingindo a remoção de 96% de redução do corante para todas as granulometrias.

**Figura 8** - Concentração de corante azul de metileno em função do tempo de contato com o biocarvão do endocarpo do Ouricuri com pirólise de 400 °C, em três diferentes granulometrias.



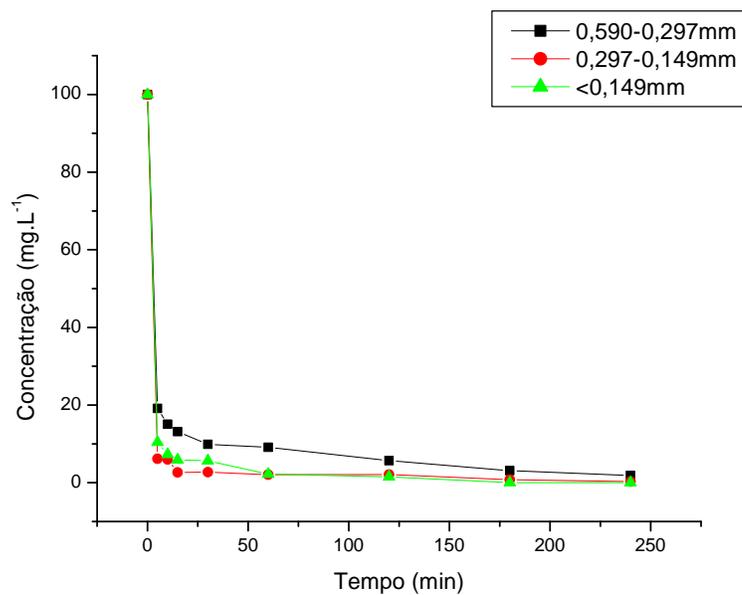
Fonte: AUTOR, 2017.

**Figura 9** - Concentração de corante azul de metileno em função do tempo de contato com o biocarvão do endocarpo do Ouricuri com pirólise de 600°C, em três diferentes granulometrias.



Fonte: AUTOR, 2017.

**Figura 10** - Concentração de corante azul de metileno em função do tempo de contato com o biocarvão do endocarpo do Ouricuri com pirólise de 800°C, em três diferentes granulometrias.



Fonte: AUTOR, 2017.

O processo de adsorção do corante azul de metileno a partir do biocarvão do endocarpo do Ouricuri se mostrou mais eficiente na menor faixa de granulometria utilizada ( $< 0,149$  mm) nas temperaturas de pirólise de 600 e 800 °C. O mesmo já havia sido relatado por GONÇALVES et al (2007), em estudo da caracterização do carvão ativado obtido da erva-mate em três granulometrias distintas. O carvão com menor granulometria apresentou maior capacidade máxima de adsorção do corante azul de metileno e do herbicida atrazina. O estudo atribui o resultado ao fato de que o carvão de menor granulometria apresenta uma maior área superficial específica, o que aumenta a capacidade de adsorção do carvão.

O aumento da eficiência em função da temperatura de pirólise também está associada ao aumento da área superficial do biocarvão (TANG et al., 2013). Embora que nestes testes o biocarvão na maior temperatura de pirólise (800°C), e na menor granulometria ( $< 0,149$  mm) não foi a condição mais eficiente.

No nosso estudo a condição que apresentou maior eficiência foi o processo de adsorção do carvão a 600°C de pirólise e granulometria  $< 0,149$  mm. Esse resultado indica que deve haver uma sinergia entre a temperatura de pirólise e tamanho dos grãos de carvão no processo de adsorção, o que justifica a utilização desse carvão no planejamento experimental para otimização do processo.

O alto índice de adsorção do corante azul de metileno logo nos primeiros instantes do ensaio, já havia sido registrado por AL-GHOUTI et al (2009) e DENG et al (2011), que justificam esse fato à presença de grupos funcionais ácidos que se encontram na superfície do material adsorvente, e que possuem certa afinidade com as moléculas de azul de metileno. Dessa forma, é provável que a adsorção do corante tenha ocorrido primeiramente na superfície e, depois, através da difusão para dentro dos sítios presentes no material adsorvente, tornando-se mais lenta.

A partir da análise dos resultados obtidos neste ensaio, optou-se por utilizar um tempo de 180 minutos nos testes subsequentes, referentes à quantidade e granulometria do material adsorvente, de forma que se considerou que nesse tempo foi atingido o equilíbrio.

Assim, diante do que foi exposto neste estudo preliminar, o biocarvão do endocarpo do Ouricuri apresentou excelentes resultados ao ser utilizado como adsorvente na remoção do corante azul de metileno.

## 5.2 Planejamento experimental fatorial

O planejamento fatorial  $2^3$  foi realizado a fim de otimizar as condições experimentais e determinar a influência de três variáveis na redução da coloração do corante azul de metileno utilizando o biocarvão do endocarpo do Ouricuri como adsorvente.

Ressalta-se que foram consideradas as variáveis, massa, granulometria e temperatura de pirólise do biocarvão, em função da redução da absorvância máxima dos testes preliminares como resposta analítica nos minutos iniciais do processo de adsorção.

Os ensaios foram realizados em duplicata, para se obter uma estimativa do erro experimental, e em ordem aleatória. Segundo Barros Neto et al., 2007, para evitar a ocorrência de distorção estatística nos resultados, isto é, para impedir que desvios atípicos sejam obrigatoriamente associados a determinadas combinações de níveis, deve-se realizar os ensaios em ordem aleatória. A partir daí avaliar a significância estatística dos efeitos. O planejamento fatorial  $2^3$  com os respectivos resultados experimentais estão expostos na matriz de planejamento com a média da variável resposta (Remoção %) em cada combinação de níveis, (**Tabela 6**).

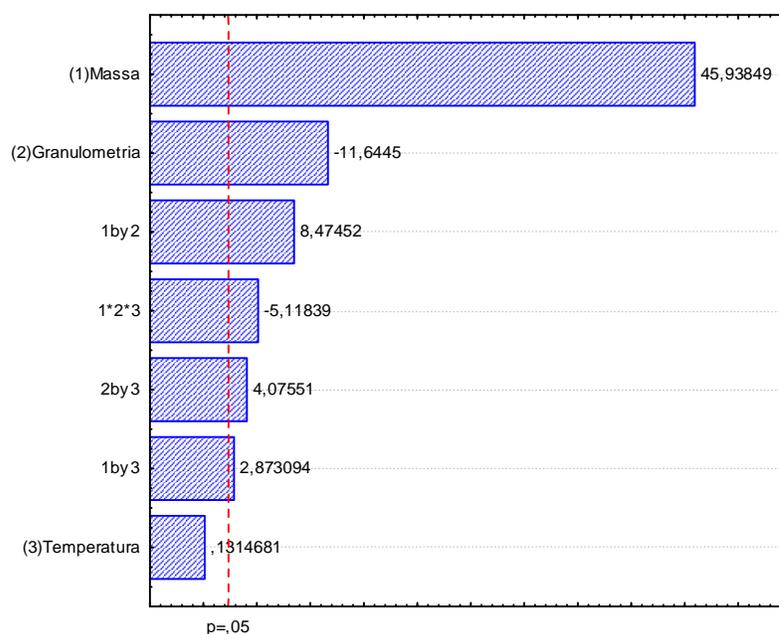
**Tabela 6** - Matriz de planejamento fatorial  $2^3$ .

Ensaio	Massa (g)	Granulometria (mm)	Temperatura (°C)	Remoção (%)
1	-1(2,4)	-1(0,149)	-1(400)	71,04
2	+1(4,8)	-1(0,149)	-1(400)	95,98
3	-1(2,4)	+1(0,590)	-1(400)	46,24
4	+1(4,8)	+1(0,590)	-1(400)	94,18
5	-1(2,4)	-1(0,149)	+1(800)	60,94
6	+1(4,8)	-1(0,149)	+1(800)	99,41
7	-1(2,4)	+1(0,590)	+1(800)	51,70
8	+1(4,8)	+1(0,590)	+1(800)	95,84

Fonte: AUTOR, 2017.

A partir do planejamento experimental foi utilizado o programa Statistica 7.0 para calcular os efeitos das variáveis e suas interações. Os cálculos dos efeitos das variáveis e as interações entre elas demonstraram que a variável de maior influência no processo de adsorção foi a massa do adsorvente, seguida pela granulometria e os efeitos de interação massa do adsorvente e granulometria. Esses resultados podem ser melhor visualizados através do Diagrama de Pareto na **Figura 11**. Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória ( $p = 0,05$ ) são estatisticamente significativos nos níveis estudados e devem ser considerados no modelo matemático (CALADO et. al., 2003).

**Figura 11** - Diagrama de pareto dos efeitos calculados.

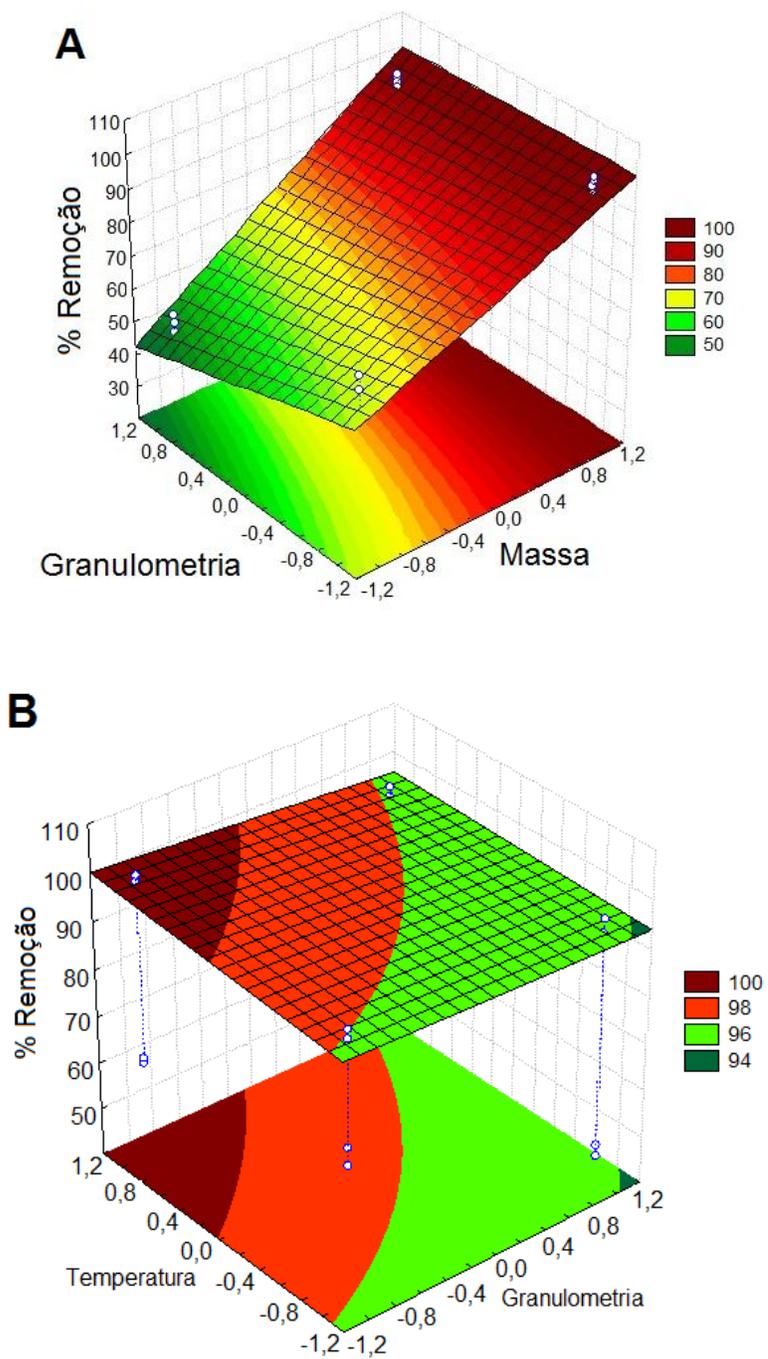


**Fonte:** AUTOR, 2017.

O valor do efeito principal massa foi positivo, ou seja, o maior valor da capacidade adsorptiva é obtido para o maior nível de massa. Diminuindo-se a massa do adsorvente de 4,8 para 2,4 g ocorreu uma diminuição média da capacidade de remoção de 43%.

As superfícies de respostas referentes às interações de dois fatores dos quais foram estatisticamente significativos estão apresentadas na **Figura 12**.

**Figura 12** - Superfície de resposta para a capacidade de remoção, usando o endocarpo do biocarvão do Ouricuri como adsorvente. A) Massa do adsorvente vs Granulometria e B) Granulometria vs Temperatura de pirólise.



Fonte: AUTOR, 2017.

Como pode ser observado na **Figura 12A**, a maior capacidade de remoção foi obtida para o nível de menor granulometria e maior massa do adsorvente. Na **Figura 12B** observa-se que os melhores resultados para capacidade de remoção podem ser obtidos para o nível de maior temperatura e menor granulometria.

O maior percentual de remoção de corante adsorvido foi de 99,4% obtida para o nível 4,8 g do adsorvente, 800°C e granulometria de <0,149mm. Essa condição foi utilizada no estudo cinético e de isothermas de adsorção.

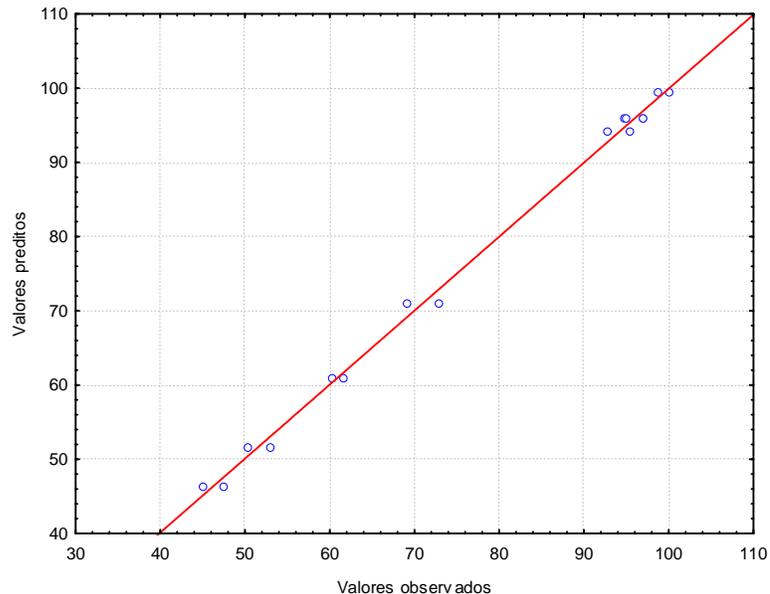
A partir dos dados obtidos pela regressão linear com os experimentos e utilizando o programa Statistica 7.0 foi obtido um modelo empírico capaz de prever a capacidade de remoção do endocarpo do biocarvão do Ouricuri para o corante Azul de Metileno, dentro do intervalo de estudo (Equação 17).

$$\text{Remoção \%} = 76,92 + 19,44x_M - 4,93x_G + 3,59x_{MG} + 1,22x_{MT} + 1,72x_{GT} - 2,17x_{MGT} \quad (17)$$

sendo,  $x_M$  = Massa;  $x_G$  = Granulometria;  $x_{MG}$  = Massa vs Granulometria;  $x_{MT}$  = Massa vs Temperatura;  $x_{GT}$  = Granulometria vs Temperatura;  $x_{MGT}$  = Massa vs Granulometria vs Temperatura, codificadas conforme o planejamento.

O modelo empírico, representado pela Equação 17, pode ser observada a partir do gráfico que correlaciona os valores preditos com os valores observados, como ilustrado na **Figura 13**. Um vez que os dados observados estão bem próximos da linha reta (valores preditos), portanto, há uma boa concordância dos valores, caracterizando um ajuste satisfatório.

**Figura 13** - Gráfico dos valores observados *versus* valores preditos.



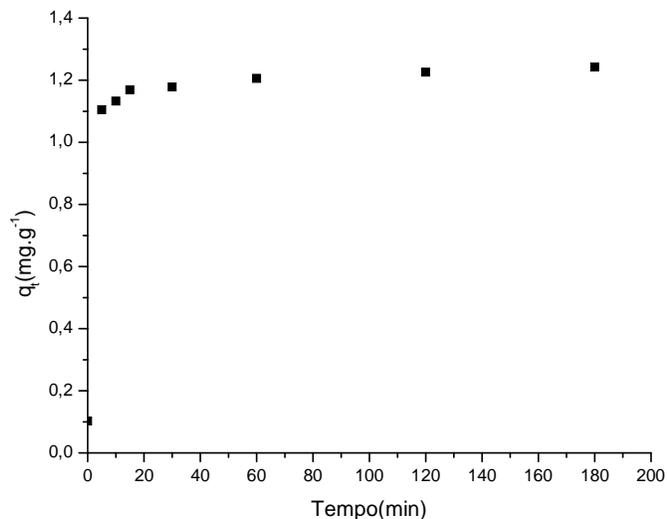
**Fonte:** AUTOR, 2017.

### 5.3 Cinéticas de adsorção

Para tratamento de efluentes em batelada é de grande importância o estudo cinético, já que controla a eficiência do processo, desta forma, pode-se definir o tempo de equilíbrio e a velocidade com que ocorre o processo de adsorção. Portanto, é necessário o desenvolvimento de modelos que possam descrever e prever o comportamento do processo estudado.

A evolução cinética de adsorção do corante azul de metileno para a fase sólida, utilizando como adsorvente o biocarvão do endocarpo do Ouricuri, pode ser visualizada na **Figura 14**, onde verificou-se que a cinética foi rápida nos primeiros 5 min e após 60 min ocorreu o equilíbrio no sistema. Segundo WANG & ZHU, 2007, a adsorção de corantes é rápido no tempo inicial de contato e então fica lento e estagna com o aumento do tempo de contato.

**Figura 14** - Cinética da adsorção em fase sólida em sistema de banho finito. Concentração inicial do corante de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $G = <0,149 \text{ mm}$  e  $M = 4,8 \text{ g}$  para  $60\text{mL}$  de solução.

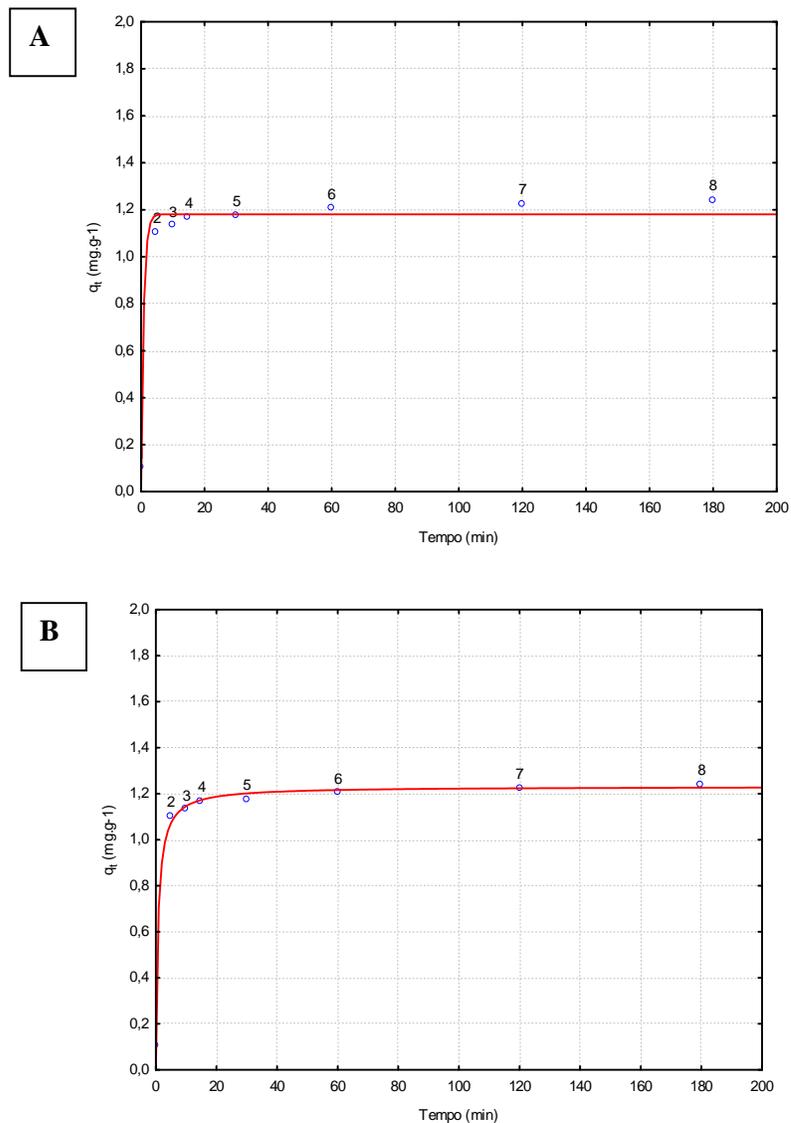


**Fonte:** AUTOR, 2017.

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como, reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. Sendo assim, os dados experimentais foram correlacionados com as formas não-lineares dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (RUSSO et. al., 2015). A **Figura 15** apresenta a aplicação dos modelos cinéticos, a fim de se determinar qual etapa limita a adsorção.

O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste com coeficiente de correlação  $R^2$  igual a 0,99, e o valor de  $q_e$  calculado pelo modelo foi próximo ao experimental, como esperado para um modelo bem ajustado. Os dados das constantes cinéticas e os valores estatísticos referentes aos ajustes dos modelos estão apresentados na **Tabela 7**.

**Figura 15** - Aplicação dos modelos cinéticos. A) Modelo de pseudo – primeira ordem e B) Modelo de pseudo – segunda ordem do azul de metileno.



Fonte: AUTOR, 2017.

**Tabela 7** - Parâmetros cinéticos da adsorção do azul de metileno no biocarvão do endocarpo do Ouricuri.

Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem		
		q <sub>e calc</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e calc</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>100</b>	1,20	1,18	1,17	0,98	1,23	1,09	0,99

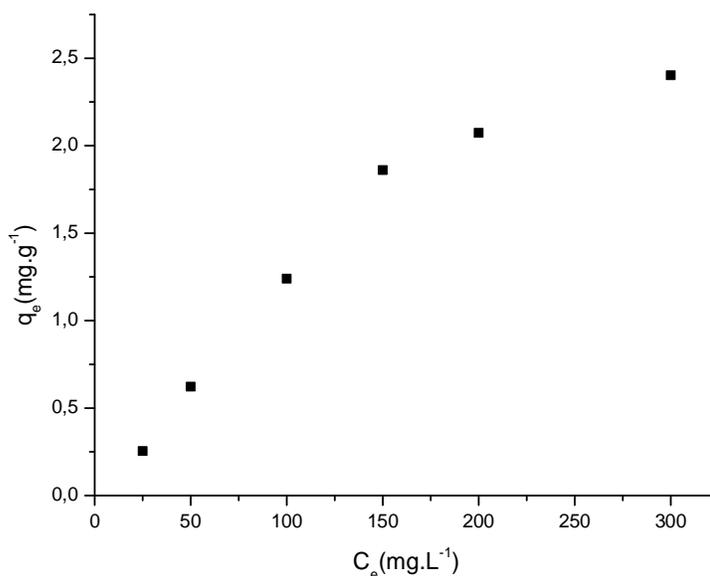
Fonte: AUTOR, 2017.

Como se pode observar na **Tabela 7**, o maior valor obtido para o coeficiente de correlação  $R^2$  foi para o modelo de pseudo-segunda ordem. Portanto, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste.

#### 5.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são desenvolvidas para avaliar a capacidade adsorvente de um material sólido. A partir da relação entre a quantidade adsorvida ( $q_e$ ) e a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) tem-se a isoterma de adsorção, **Figura 16**.

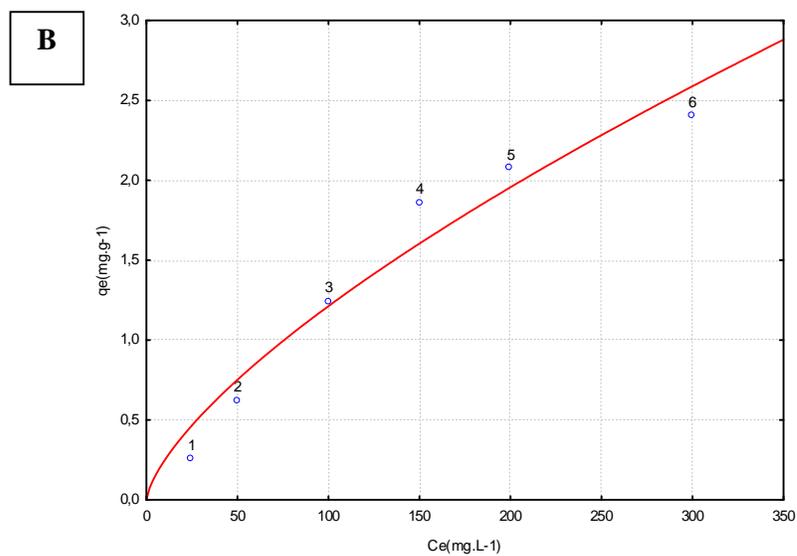
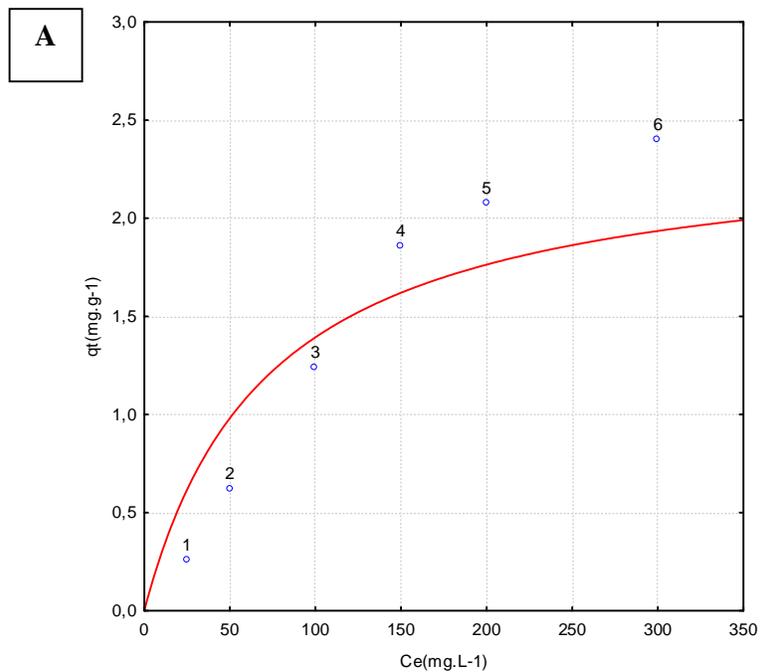
**Figura 16** - Isoterma de adsorção do corante azul de metileno sobre o biocarvão do endocarpo do Ouricuri. Para  $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $G = <0,149\text{ mm}$  e  $M = 4,8\text{ g}$  para 60 mL de solução.

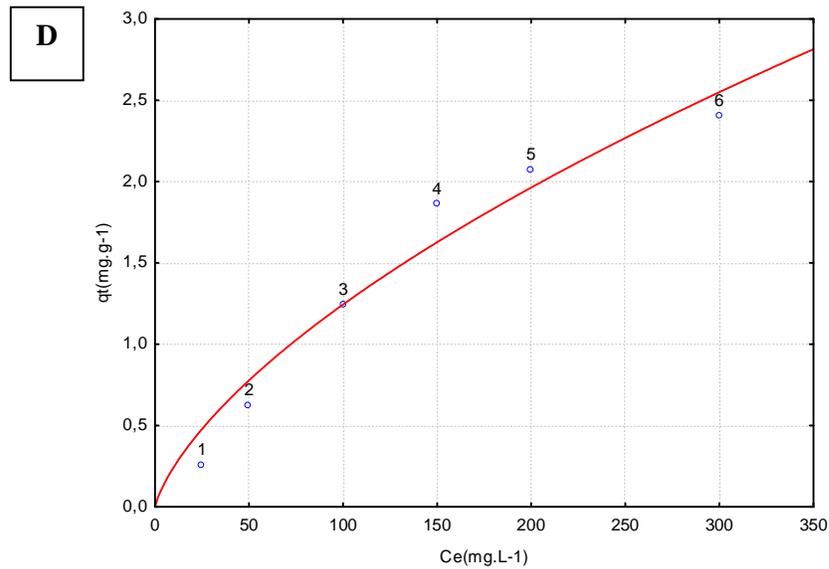
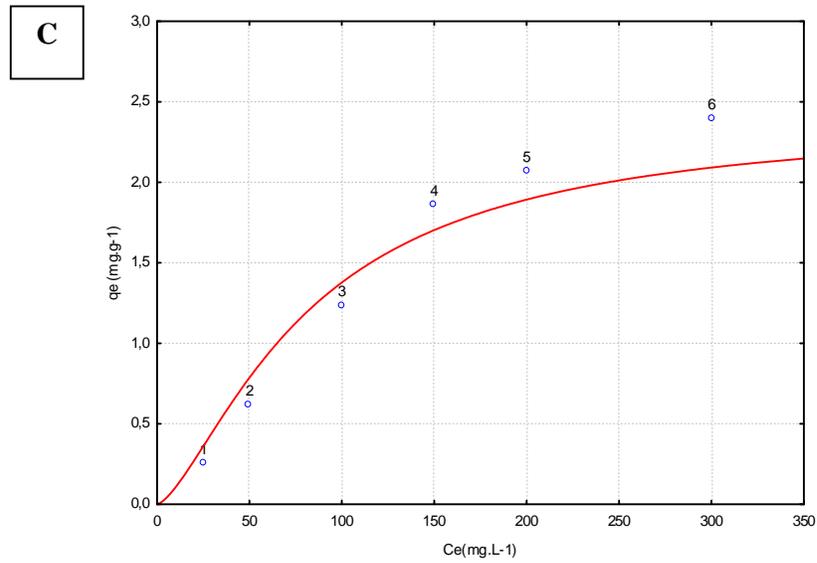


**Fonte:** AUTOR, 2017.

As isotermas podem, frequentemente, ser representadas por modelos teóricos, sendo mais utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. O modelo de isoterma de adsorção descreve como o adsorvato interage com o adsorvente. O conhecimento da natureza dessa interação é essencial para o uso mais eficiente do adsorvente. Os resultados estão apresentados na **Tabela 8** e a aplicação dos modelos na **Figura 17**.

**Figura 17** - Aplicação dos modelos de isotermas de adsorção do corante azul de metileno do biocarvão do endocarpo do Ouricuri. A) Isoterma de Langmuir; B) Isoterma de Freundlich; C) Isoterma de Sips e D) Isoterma de Redlich-Peterson.





**Fonte:** AUTOR, 2017.

O modelo utilizado que melhor se ajustou para representar o comportamento de adsorção deste corante na superfície do biocarvão do endocarpo do Ouricuri foi o de Redlich-Peterson. A adequação dos modelos foi avaliada com base no maior valor do coeficiente de correlação  $R^2$  e nos parâmetros obtidos. Assim, a partir da **Tabela 8**, o modelo de Redlich-Peterson foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais deste trabalho.

**Tabela 8** - Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção.

MODELOS	PARÂMETROS	25°C
Langmuir	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,014
	$R^2$	<b>0,900</b>
Freundlich	N	1,448
	$K_F [(mg L^{-1})(L g^{-1})^{1/n}]$	0,050
	$R^2$	<b>0,975</b>
Sips	$K_s$ (L mg <sup>-1</sup> )	$1.10^{-3}$
	$m_s$	1,466
	$R^2$	<b>0,970</b>
Redlich-Peterson	$K_R$	0,061
	$a_R$ (L mg <sup>-1</sup> ) <sup>β</sup>	0,563
	B	0,418
	$R^2$	<b>0,977</b>

Fonte: AUTOR, 2017.

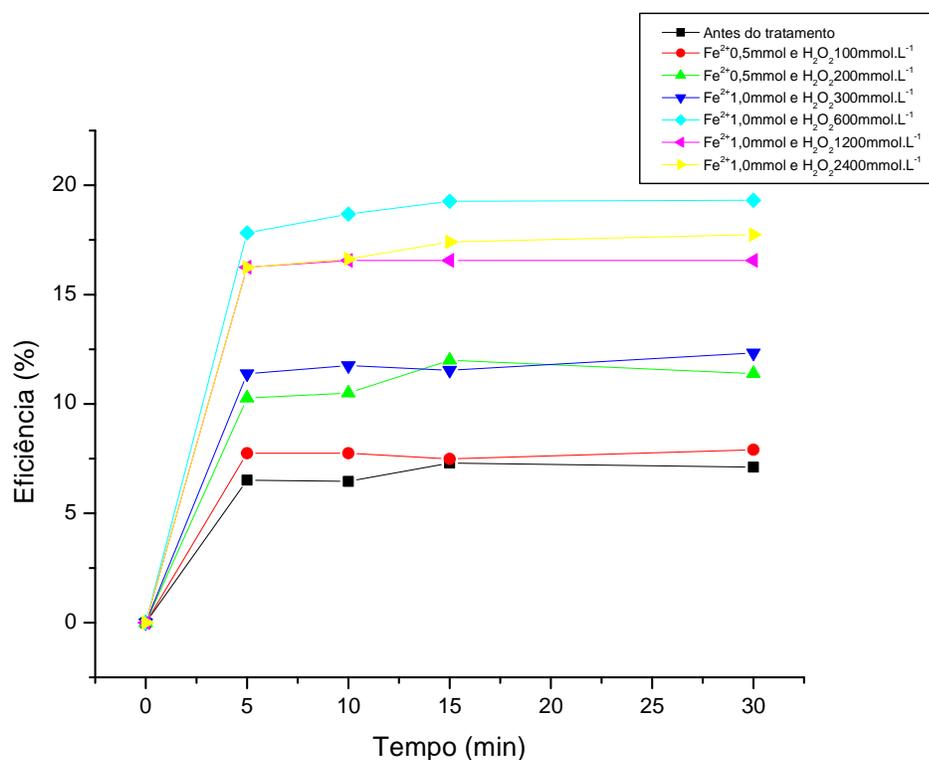
Observou-se ainda que as isotermas de Freundlich e Sips também apresentaram melhores ajustes. Entretanto, o modelo de Redlich-Peterson, apresentou um maior valor do coeficiente de correlação  $R^2$ . Por isso, ressalta-se a importância da análise desse parâmetro para a interpretação dos dados das isotermas. Também se observou que de acordo com os coeficientes de correlação os melhores ajustes foram na seguinte ordem de modelos: Redlich-Peterson > Freundlich > Sips > Langmuir.

Considerando que o mecanismo de adsorção segue preferencialmente o modelo descrito por Redlich-Peterson. Este modelo combina elementos das equações de Langmuir e Freundlich, e o mecanismo de adsorção é um híbrido, seguindo uma adsorção em monocamada não ideal e ela pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos (HAMDAOUI et al., 2007).

## 5.5 Regeneração do adsorvente por reação de fenton

O processo combinado adsorção-regeneração em sistema de banho finito foi realizado, utilizando o mesmo biocarvão e nas mesmas condições operacionais, a fim de verificar a eficiência do processo Fenton na regeneração do biocarvão. Os experimentos foram realizados para o biocarvão à 800°C e granulometria de < 0,149mm. Foram realizados experimentos em diferentes concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  (0,5 - 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (100 - 2400  $\text{mmol L}^{-1}$ ) para o estudo da regeneração do biocarvão (**Figura 18**).

**Figura 18** - Regeneração do biocarvão do endocarpo do Ouricuri com corante azul de metileno  $C = 300 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $G = <0,149 \text{ mm}$  e  $M = 4,8 \text{ g}$  para 60mL de solução



Fonte: AUTOR, 2017.

Na Figura 18 inicialmente observa-se que o carvão sem tratamento está saturado e na reutilização obteve-se a redução de apenas 7% do corante. Nos experimentos após a reação de Fenton observa-se que a concentração de ferro pouco influencia na eficiência da reação de Fenton na regeneração do biocarvão. Já nas condições de Fenton em que foi mantida a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  constante em  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e aumentada a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  observou-se em  $600 \text{ mmol L}^{-1}$  a maior eficiência de 19,31% na regeneração do biocarvão. No entanto, quando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi aumentada para  $1200 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $2400 \text{ mmol L}^{-1}$  houve uma diminuição da capacidade de adsorção do biocarvão, indicando que o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminui a eficiência do processo de regeneração.

Era esperado um efeito positivo na remoção de corante com o aumento das concentrações dos reagentes de Fenton. Porém foi observado que um excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode prejudicar o desempenho do processo, pois estas espécies podem subsequentemente reagir com o radical hidroxila (Equações 18 a 20), resultando em uma competição com os compostos orgânicos a serem degradados (MACIEL, SANT'ANNA, DEZOTTI, 2004; TORRADES et al., 2003). Com o excesso de radical hidroxila, os radicais podem reagir entre si (Equação 21) diminuindo a eficiência do processo.



A eficiência de remoção após o tratamento de Fenton, aumentaram nos 5 minutos iniciais, provavelmente devido à dessorção tanto do corante quanto dos intermediários da oxidação durante a reação, e após esse tempo de reação fica lento e estagna com o aumento do tempo de contato.

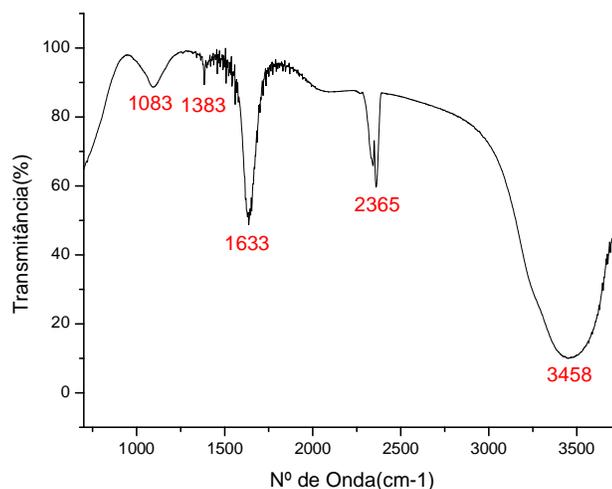
A diminuição da eficiência do processo combinado adsorção-regeneração do carvão sugere que ocorre uma interação entre o corante azul de metileno e os grupos oxigenados presentes na superfície do carvão através de um mecanismo de adsorção química, dificultando a dessorção do corante.

## 5.6 Caracterização do adsorvente

### 5.6.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Os espectros de biocarvão são geralmente caracterizados por bandas largas e pouco expressivas, como o exemplo ilustrado na **Figura 19**.

**Figura 19** - Espectro na região do infravermelho do biocarvão do endocarpo do Ouricuri.



**Fonte:** AUTOR, 2017.

Na **Figura 19**, foi verificada a presença do grupo OH, confirmada por uma faixa larga no espectro, entre as frequências 3750 e 3020  $\text{cm}^{-1}$ . A banda que surge entre 3000 e 2840  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença do CH. O grupo carbonato é demonstrado pelos modos de vibração em 705, 854, 1078 e 1466  $\text{cm}^{-1}$ . Essas bandas características, também foram encontradas nos trabalhos de Barreira (2009) e Cardoso (2008).

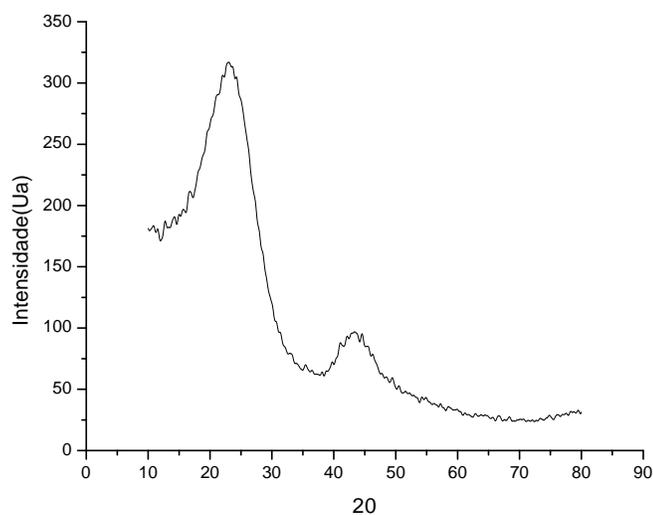
O processamento térmico de pirólise dos materiais vegetais conferiu, no geral, a perda de certos grupos OH (3200-3700  $\text{cm}^{-1}$ ). Esta perda de OH pode estar associada à remoção de água e compostos voláteis que apresentam grupos OH em sua estrutura, assim como o rearranjo na estrutura formando ligações com outros grupos químicos, como, por exemplo, OH de fenólicos e ácidos carboxílicos (1250  $\text{cm}^{-1}$  e 1375  $\text{cm}^{-1}$ ) e de C=O cetônicas (~1625  $\text{cm}^{-1}$ ). Observa-se ainda a presença significativa de ligações C=O, C=N, C=C (aril, ligações duplas, anéis aromáticos, em ~1625  $\text{cm}^{-1}$ ).

Com as análises de infravermelho podemos confirmar a existência de grupos reativos importantes (oxigenados) para atuação do biocarvão como complexante, assim como também a presença de átomos de carbono em sistemas aromáticos que contribuem para a estabilidade química do material carbonizado.

### 5.6.2 Difração de raios-X (DRX)

Esta técnica de análise pode ser aplicada para avaliação da cristalinidade e estrutura do biocarvão, consistindo em uma poderosa ferramenta de identificação para as amostras. As análises por difração de raios X foram realizadas para o biocarvão do endocarpo do Ouricuri (**Figura 20**).

**Figura 20** - Difratoograma de raio-X do biocarvão do endocarpo do Ouricuri.



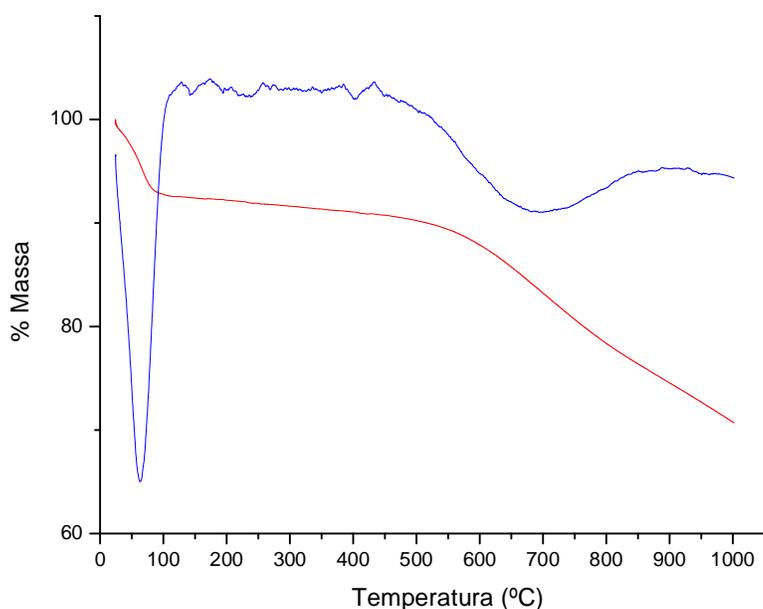
**Fonte:** AUTOR, 2017.

Conforme a **Figura 20** foi observada principalmente uma banda centrada em 22°, indicando a existência de regiões cristalinas, a qual pode ser atribuída à presença de celulose (LEMOS, 2008). Observa-se que a estrutura é cristalina e tem várias reflexões no difratograma, características do biocarvão. As reflexões de menor intensidade podem estar relacionadas a impurezas.

### 5.6.3 Termogravimetria (TGA)

As curvas de análise térmica, resultantes da análise gravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG), conforme pode ser observado no exemplo da **Figura 21**, permitem-nos calcular as perdas de massas do material em análise durante o aquecimento, além de que, as derivadas destas curvas nos indicam a temperatura em que ocorre a velocidade máxima de perda de massa. Os resultados provenientes desta análise são de grande importância, uma vez que podemos prever a estabilidade da referida biomassa conforme se aumenta a temperatura.

**Figura 21-** Termogravimétrica do biocarvão do endocarpo do Ouricuri. (---) TGA e (---) DTG.



**Fonte:** AUTOR, 2017.

A perda de massa a partir da temperatura ambiente (25°C) até aproximadamente 100 °C foi devido à perda de água do material. Entre 150°C até aproximadamente 500°C a perda de massa fica linear. O material apresentou uma relativa estabilidade térmica. A partir de 550°C a segunda perda de massa é registrada, correspondendo à degradação e volatilização dos componentes dos materiais carbonáceos.

Ainda pode-se verificar com as análises termogravimétricas que, na temperatura de aproximadamente 500 °C, a taxa de perda de massa se apresentou a maior, uma vez que nessa região a taxa de perda de material sólido é maior, contribuindo negativamente para obter maiores rendimentos de biocarvão. Pensando em maiores rendimentos de biocarvão concomitante à obtenção de material com propriedades próximas do grafite, a temperatura de pirólise para alcançar tal objetivo, é de 350 °C.

#### 5.6.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)

A espectroscopia de energia dispersiva de Raio-X (EDX) tem sido demonstrada em vários estudos (MORIYAMA et al., 2004; MARTINELLI et al. 2006), como um instrumento de análise que permite a aferição dos elementos químicos presentes em vários tipos de amostra assim como determinação de suas quantidades com grande precisão. O EDX detectou a presença de térbio, fósforo, cobre, enxofre e zinco, com destaque para os elementos potássio e ferro, conforme **Tabela 9**.

**Tabela 9** - Elementos presentes no biocarvão do endocarpo do Ouricuri e suas respectivas quantidades.

Elementos	Quantidade (%)
K	65,5
Fe	13,6
Tb	7,0
P	4,9
Cu	4,1
S	3,1
Zn	1,6

Fonte: AUTOR, 2017.

## 6 CONCLUSÕES

No presente trabalho foi avaliado o potencial do biocarvão do endocarpo do Ouricuri, previamente produzido em diferentes temperaturas de pirólise de 400°C, 600°C e 800°C, como material adsorvente sem tratamento químico na remoção de corante azul de metileno em soluções aquosas.

O estudo preliminar mostrou que a melhor condição do biocarvão do Ouricuri como material adsorvente encontra-se na temperatura de pirólise de 600°C e sem tratamento químico, e na menor faixa de granulometria (< 0,149 mm), em 5 minutos já houve a remoção de 96% do corante azul de metileno, nesta condição.

No planejamento experimental foi possível analisar que a variável de maior influência no processo de adsorção foi a massa do adsorvente, seguida pela granulometria. As melhores condições para a obtenção da máxima capacidade de remoção do corante azul de metileno foram, a massa de adsorvente de 4,8g, a temperatura de pirólise de 800°C e a granulometria de <0,149 mm.

No estudo da cinética de adsorção, mostrou que o equilíbrio de adsorção é alcançado, em torno de 60 minutos. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que se ajustou melhor aos resultados, indicando que o processo de adsorção do corante azul de metileno no biocarvão do Ouricuri envolve mais de uma etapa.

A partir dos modelos de isotermas de adsorção, foi mostrado que a adsorção se ajustou preferencialmente o modelo descrito por Redlich-Peterson, seguindo uma adsorção em monocamada não ideal, podendo ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos relatados na literatura.

Com relação ao tratamento de Fenton, uma maior recuperação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno para o biocarvão do Ouricuri, foi obtida com os reagentes de Fenton em ( $\text{Fe}^{2+}$  1,0 mmol L<sup>-1</sup> e  $\text{H}_2\text{O}_2$  600 mmol L<sup>-1</sup>), que conduz à uma maior eficiência de mineralização do poluente.

A caracterização do biocarvão do Ouricuri foi bastante significativa, através da análise de FTIR foi possível mostrar os diferentes grupos funcionais presentes na estrutura, e a análise de TGA mostrou seu comportamento durante o processo de degradação térmica.

Através dos estudos de adsorção realizados, é possível concluir que o biocarvão do endocarpo do Ouricuri, tem potencial para ser utilizado como material adsorvente. Porém, há necessidade de maiores estudos de tecnologias para sua aplicação como matéria-prima para indústrias.

## 7 FUTUROS ESTUDOS

- Caracterizar o material adsorvente através de mais análises, como área superficial específica (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Caracterizar o adsorvente após a etapa de dessorção com Fenton, para melhor compreender o mecanismo envolvido.
- Avaliar os parâmetros termodinâmicos de energia de ativação, entalpia, energia de Gibbs e entropia;
- Realização de testes para remoção de outros corantes;
- Realização de estudo em escala piloto e com efluente de indústria têxtil.

## REFERÊNCIAS

AL-GHOUTI, M. A. et al. “Adsorption behavior of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study”. **Journal of Hazardous Materials**, 2009. v. 165, p. 589-598.

ALNAIZY, R.; AKGERMAN, A. advanced oxidation of phenolic compounds. **Adv. In Environ. Res.**, 4, p. 233-234, 2000.

ALTENOR, S. et al. “Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation”, **Journal of Hazardous Material**, 2009. v. 165, p. 1029-1039.

ALVES, R. W. **Extração de corantes de urucum por processos adsorptivos utilizando argilas comerciais e Colloidal Gas Aphrons**. 2005. 173 p. Dissertação em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

ANGELO, L. C. **Estudo de rotas de funcionalização de finos de carvão vegetal para desenvolvimento de condicionador orgânico de solos**. 2014. 121 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós - Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

ATKINS, P. **Físico-Química – Fundamentos**. 3. ed. Editora LTC, 2003.

BAEISSA, E. S. Novel Pd/CaSn(OH)<sub>6</sub>nanocomposite prepared by modified sonochemical method for photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of Alloys and Compounds**, 2014. v. 590, p. 303-308.

BARREIRA, R. M. **Caracterização Físico-Química do Endocarpo do Açaí (Euterpe oleracea Mart.) para aplicação em síntese de Poliuretano**. 2009. Dissertação (Engenharia mecânica na Área de Matérias e Processos de Fabricação) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2009.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Coleção Livros-Textos, Campinas: UNICAMP, 2001.

BASSO, L.A. et al. The use of biodiversity as source of new chemical entities against defined molecular targets for treatment of malaria, tuberculosis, and T-cell mediated diseases. *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz*, v. 100, p. 475–506, 2005.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluentes Têxtil e Proposta de Tratamento**. 2000. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFRN, Rio Grande do Norte, 2000.

BELVISO, S. et al. Phenolic composition, antioxidant capacity and volatile compounds of licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari) fruits as affected by the traditional roasting process. **Food Research International**, v. 51, p. 39-45, 2013.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68 - 94, 2012.

BURHENNE, L. et al. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2013. v. 101, p. 177-184.

Cacho do fruto. Disponível em: <<http://www.umpedeque.com.br/arvore.php?id=708>>. Acesso em: 22 de jul. de 2016.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando Statistica**. E-Papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro, 2003. 260p.

CAMARGO, J. R. et al. “An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates” **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, 2005. v. 27, p. 243-247.

CARDOSO, V. M. **Aplicação da radiação de feixe de elétrons como pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar para hidrólise enzimática da celulose**. 2008. Dissertação (Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, 2008.

CARDOSO, N. F. **Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in natura e Carbonizada como adsorvente**. 2010. Dissertação de Mestrado - UFRGS, 2010.

CARDOSO, N. F. et al. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. **Desalination**, v. 269, p. 92-103, 2011.

CISNEROS, R.L.; ESPINOZA, A.G.; LITTER, M.I., 2002. Photodegradation of an azo dye on the textile industry. **Chemosphere**, 48, p.393-399.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115 p. Dissertação em Ciência dos Alimentos - Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte. 2010.

CREPALDI, I. C. et al. Composição nutricional do fruto de licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari). **Revta brasil. Bot.**, São Paulo, v.24, n.2, p.155-159, jun., 2001.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v.28, p.433-437, 2005. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000300013>

DE SOUZA, C. R. L. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

DONADIA, Jaqueline Frigerio. **Degradação de efluentes têxteis pelos processos Foto Fenton e redutivo, utilizando-se ferro proveniente de descarte de atividade mineradora.** 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

DRUMOND, M. A. Licuri Syagrus coronate (Mart.) Becc. **Embrapa Semi-Árido**, 2007, 16 p.

EL HADDAD, M. et al. Calcined mussel shells as a new and eco-friendly to remove textile dyes from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2014. v. 45, p. 533-540.

ESPARZA, P. et al. Photodegradation of dye pollutants using new nanostructured titânia supported on volcanic ashes. **Revista Applied Catalysis A: General**, v. 388, p. 7-14, 2010.

Estrutura molecular do corante azul de metileno. Disponível em:  
<<http://www.merckmillipore.com/>>. Acesso em: 11 jan. 2016.

FERNANDEZ, C.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n.10, 2010.

FERREIRA, N. L. **Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para produção de bio-óleo.** 2014.120 f. Dissertação (Mestrado em Química – Físico-Química) - Programa de Pós-Graduação de Mestrado em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

FOLETTTO, E. L. et al. Adsorption of leather dye onto activated carbon prepared from bottle gourd: equilibrium, kinetic and mechanism studies. **Water Science and Technology**, v. 67, p. 201-209, 2012.

FRASSON, A. P. et al. First report of anti-Trichomonas vaginalis activity of the medicinal plant Polygala decumbens from the Brazilian semi-arid region. **Caatinga. Parasitol Res**, v. 110, p. 2581–2587, 2012.

FREUNDLICH, H. Uber die adsorption in Losungen. **Z. Phys. Chem.**, v. 57, p. 385, 1907.

GONÇALVES, M. et al. “Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso”. **Revista Ciência Agrotécnica**, v. 31, p. 1386-1391, set-out., 2007.

GIL, A. et al. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 1032 -1040, 2011.

GUARATINI, C. C. I, ZANONI, M. V., Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-75, 2000.

HALL, K. R. et al. Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial and Engineering Chemistry, Fundamentals**, v. 5, p. 212-219, 1966.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters. **Journal of Hazardous Materials**, 2007. v. 147, p. 401-411.

HAMED, M. M.; AHMED, I. M.; METWALLY, S. S. Adsorptive removal of methylene blue as organic pollutant by marble dust as eco-friendly sorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2013. v. 1610, n. 01, p. 8.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. D. The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton photo and photo-Fenton processes. **Chem. Eng. J.**, 155, p. 637-646, 2009.

HOMEM, E. M. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado**. 2001. 112 p. Dissertação em Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, 2001.

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

JARDIM, W. F.; TEIXEIRA, C. P. A. B. Processos oxidativos avançados – conceitos teóricos. 2004. (Caderno temático de Química Ambiental), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

Kunz, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v.25, p.78-82, 2002. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>.

Lançamento de efluentes sem tratamento. Disponível em: <  
[http://www.unperiodico.unal.edu.co/uploads/tx\\_flstaticfilecache/www.agenciadenoticias.unal.edu.co/var/www/web/agencia/nc/ndetalle/pag/7/article/cascarilla-de-arroz-para-remover-colorantes.htmlcache.html](http://www.unperiodico.unal.edu.co/uploads/tx_flstaticfilecache/www.agenciadenoticias.unal.edu.co/var/www/web/agencia/nc/ndetalle/pag/7/article/cascarilla-de-arroz-para-remover-colorantes.htmlcache.html)>. Acesso em: 15 jul. 2016.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: Na Introduction. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: **science and technology**. 1st ed. London: Earthscan, 2009. p. 1- 9. Disponível em: < <http://www.biochar-international.org/projects/book>>. Acesso em: 13 jan. 2015.

LIN, S. H.; PENG, C. F. Treatment of textile wastewater by Fentons reagent. **Journal of Environmental Science Health**, 1995. v. 30, p. 89-101.

LUGARINI, C.; BARBOSA, A. E. A.; OLIVEIRA, K. G. (Org.). Plano de ação nacional para a conservação da arara-azul-de-lear. 2 ed. Brasília: Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade, ICMBio, 2012.

MACEDO, J. S. **Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso**. 2005. 73 p. Dissertação em Química - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2005.

MACIEL, R.; SANT'ANNA JR., G.L.; DEZOTTI, M. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, 57, p. 711-719, 2004.

MAIA, F. A. D. **Caracterização e aplicação de vermiculita natural e quimicamente modificada na adsorção de azul de metileno**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

MARTÍNEZ, M. L. et al. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. **Industrial Crops and Product**, v. 23, p. 23-28, 2006.

MATOUQ, M. et al. The adsorption kinetics and modeling for heavy metal removal from wastewater by Moringa pods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, (article in press), 2015.

MIRANDA, P. R. B. **Interação de naftoquinonas biologicamente ativas em superfícies de quitosana: Mecanismo, cinética de adsorção e liberação controlada**. 2010. 86f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia - Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2010.

MORIYAMA, E.H. et al. Dentin Evaluation after Nd:YAG Laser Irradiation Using Short and Long Pulses. **Journal of Clinical Laser Medicine & Surgery**, 2015. v.22, n.1, p.43-50.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluente contendo fenol**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (aleurites fordii), resíduo do processo de produção de óleo**. 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2012.

NOBLICK, L. R. **The indigenous palms of the State of Bahia, Brazil**. 1991. PhD - Thesis University of Illinois, Chicago, 1991.

NÓBREGA, I. P. C. **Efeitos do Biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: Sequestro de carbono no solo**. 2011. 38 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188, 2009.

PENG, Y. et al.  $\text{NaNO}_2/\text{FeCl}_3$  dioxygen recyclable activator: An efficient approach to active oxygen species for degradation of a broad range of organic dye pollutants in water. **Revista Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, p. 163-170, 2007.

Palmeira Ouricuri. Disponível em: < <http://www.umpedeque.com.br/arvore.php?id=708>>. Acesso em: 18 de jul. de 2016.

PAZ, D. S. et. al. Use of papaya seeds as a biosorbent of methylene blue from aqueous solution. **Water Science and Technology**, v. 68, p. 441-447, 2013.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A., Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 36, p. 1–84, 2006.

RAMALHO, C. I. Licuri (*Syagrus coronata*). 2011. Disponível em: <<http://www.cca.ufpb.br/lavouraxerofila/pdf>>. Acesso em: abril 2012.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal Phys. Chem**, 1959. v. 63, p. 1024.

RIMAR, K. K. P. P. **Avaliação da capacidade da concha do marisco *Anomalocardia brasiliana* em adsorver ferro em amostras de águas subterrâneas**. 2013. 96f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Quim. Nova**, Recife – PE, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

RUSSO, V. et al. A dynamic intraparticle model for fluid-solid adsorption kinetics. **Computers and Chemical Engineering**, v. 74, p. 66-74, 2015.

RUTHVEN, D. M. Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. **Molecular sieves, science and technology - Adsorption and Diffusion**, Berlin, Springer, v. 7, 2008.

SALLES, K. T. S. et al. Characterization of *Syagrus coronata* (Mart.) Becc. oil and properties of methyl esters for use as biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v. 32, p. 518–521, 2010.

SALVADOR, T.; MARCOLINO, L. H. J.; ZAMORA, P. P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, Foto-Fenton e Eletro-Fenton. **Quim. Nova**, Curitiba – PR, v. 35, n. 5, p.932-938, 2012.

SANTOS, L. É. R. **Produção de biocarvão do endocarpo do fruto do Ouricuri (*Syagrus coronata* (Mart) Becc.): Avaliação dos parâmetros Operacionais da pirólise**. 2015. Qualificação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2015.

SANTOS, L. T. S. **Estudo das potencialidades do fruto do Ouricuri**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2015.

SANTOS, J. A. R. **Avaliação das propriedades físico-químicas, fluidodinâmicas e oxidativas do biodiesel de licuri (*Syagrus coronata*) e das blendas (licuri/soja)**. 2011. 26

p. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. Paraíba, 2011.

SANTOS-MOURA, S. S. **Morfologia de frutos, diásporos, plântulas, mudas e cultivo in vitro de embriões zigóticos de *Syagrus coronata* (Mart.) Becc.** 2013. 73 f. Dissertação (Mestrado em Produção Agrícola) - Programa de Pós- Graduação em Produção Agrícola, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Garanhuns, 2013.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado.** 2008. 93 p. Dissertação em Engenharia Química - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SEDLAK, D. L.; ANDREN, A. W. Oxidation of chlorobenzenes with Fenton's reagent. **Environmental Science**, v. 25, p. 777-783, 1991.

SILVA, M.A.C. **Avaliação experimental e modelagem do processo contínuo de adsorção do preto remazol B em coluna de leito fixo de carvão ativado.** 2006. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

SILVA, T. S. **Estudo do potencial da casca da *mytella falcata* na remoção de corante têxtil.** 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.

Silva, W. L. L. D.; Oliveira, S. P. D. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v.8, p.1-9, 2012.

SOUSA, A. E. B. A. et al. Licuri na área de ocorrência da arara-azul-de-lear. In: LUGARINI, C.; BARBOSA, A. E. A.; OLIVEIRA, K. G. (Org.). Plano de ação nacional para a conservação da arara-azul-de-lear. 2 ed. Brasília: Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade, ICMBio, 2012. cap. 3, p. 57-76.

SOUZA, K. V. D.; PERALTA-ZAMORA, P.; FARIA ZAWADZKI, S. Imobilização de Ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processo Fenton. **Química Nova**, Curitiba - PR., 31, p. 1145-1149, 2008.

SUNDARAM, E. G.; NATARAJAN, E. Pyrolysis of coconut shell: Na experimental investigation. **The Journal of Engineering Research**, 2009. v.6, n. 2, p. 33-39.

SUZUKI, R. M. et al. Preparation and characterization of activated carbon from rice bran. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1985-1991, 2007.

TAN, I.A.W.; AHAMAD, A.L.; HAMEED, B.H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. **Desalination**, v. 225, p. 13-28, 2008.

TANG, J.; ZHU, W.; KOOKANA, R.; KATAYAMA, A. *Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil.* **Journal of Bioscience and Bioengineering**, 2013. v. 116, n. 6, p. 653 - 659.

TANG, J.; YANG, Z. F.; YI, Y. J. Enhanced Adsorption of Methyl Orange by Vermiculite Modified by Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB). **Revista Procedia Environmental Sciences**, v. 13, p. 2179 - 2187, 2012.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados. Conceitos Teóricos**. CAMPINAS, U. E. D. Campinas, São Paulo: 83 p. 2004.

TICHONOVAS, M. et al. Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment. **Chemical Engineering Journal**, 2013. v. 229, p. 9-19.

TORRES, Mariana de Almeida; CHEMINSKI, Thais. **Avaliação da degradação de corante têxtil por processos Fenton e Foto-Fenton**. 2013. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Tecnologia em Processos Ambientais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

TRENTIN, D. S. et al. Potential of medicinal plants from the Brazilian semi-arid region (Caatinga) against *Staphylococcus epidermidis* planktonic and biofilm lifestyles. **Journal of Ethnopharmacology**, 2011. v. 137, p. 327-335.

UNUABONAH, E. I.; ADEBOWALE, K. O.; DAWODU, F. A. Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline blue dye by sodium tetraborate-modified Kaolinite clay adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, 2008. v. 157, p. 397-409.

VIEIRA, A. P. et al. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, 2009. v. 166, p. 1272-1278.

WANG, L.; LI, J. Adsorption of C.I. reactive red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flax shive: kinetics, equilibrium, and thermodynamics. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 153-158, 2013.

WANG, Y. et al. Comparisons of Biochar Properties from Wood Material and Crop Residues at Different Temperatures and Residence Times. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 5890-5899, 2013.

WEBER, C. T.; FOLETTTO, E. L.; MEILI, L. Removal of tannery dye from aqueous solution using papaya seed as an efficient natural biosorbent. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 224, 2013.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

YANG, R. T. Gas separation by adsorption processes. **Butterworths**, Boston, MA, U.S.A., p.26, 1987.

ZHANG, Z. et al. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 41-49, 2013.