



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ - REITORIA DE PÓS - GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

LAÍS MONTENEGRO TEIXEIRA

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE CORANTE EM EFLUENTES TÊXTEIS
UTILIZANDO ALGAS ARRIBADAS (*Sargassum* sp.) COMO ADSORVENTE**

**CAMPINA GRANDE – PB
FEVEREIRO/2021**

LAÍS MONTENEGRO TEIXEIRA

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE CORANTE EM EFLUENTES TÊXTEIS
UTILIZANDO ALGAS ARRIBADAS (*Sargassum* sp.) COMO ADSORVENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA), da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Linha de pesquisa: Tecnologias de Tratamento de Água e de Resíduos

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira

Coorientador: Prof. Dr. Marcello Maia de Almeida

CAMPINA GRANDE – PB

FEVEREIRO/2021

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

T266a Teixeira, Laís Montenegro.
Avaliação da remoção de corante em efluentes têxteis utilizando algas arribadas (*Sargassum* sp.) como adsorvente [manuscrito] / Laís Montenegro Teixeira. - 2021.
78 p. : il. colorido.
Digitado.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.
"Orientação : Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira, Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."
1. Adsorção. 2. Secagem. 3. Cinética. 4. Efluentes têxteis.
I. Título
21. ed. CDD 660.284 235

LAÍS MONTENEGRO TEIXEIRA

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE CORANTE EM EFLUENTES TÊXTEIS
UTILIZANDO ALGAS ARRIBADAS (*Sargassum* sp.) COMO ADSORVENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA), da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento às exigências parciais para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Linha de Pesquisa: Tecnologias de Tratamento de Água e Resíduos

Aprovada em 23 de Fevereiro de 2021.

Banca Examinadora:



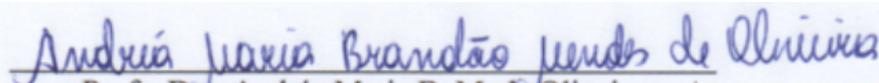
Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira
Orientador - PPGCTA/UEPB



Prof. Dr. Marcello Maia de Almeida
Coorientador - PPGCTA/UEPB



Profa. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante
Examinadora Interna - PPGCTA/UEPB



Profa. Dra. Andréa Maria B. M. de Oliveira
Examinadora Externa - CCTA/UFPG

Aos meus pais por toda dedicação e sacrifício realizados para minha felicidade e educação,
DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse, ao longo da minha vida, não somente acadêmica, mas em todos os momentos que nela vivencio, sendo o meu maior mestre e professor.

Agradeço aos meus pais, que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida, por me ensinarem a percorrer os caminhos corretos, orientando e intercedendo por mim, colocando a minha felicidade acima de qualquer coisa. Eles fazem de tudo por mim e por minha irmã, sou muito grata por tanto amor depositado em nós, na nossa família.

À minha irmã, Júlia, pela paciência e companheirismo, por ter acreditado em mim e me ouvir ensaiar as diversas vezes em casa, és muito especial.

A todos os meus familiares, que torcem sempre pela minha felicidade e meu sucesso.

Ao meu namorado, Lucas dos Santos, por todo amor, paciência, incentivo, companheirismo e principalmente pelo carinho, sempre me apoiando e estando ao meu lado em qualquer situação.

Ao meu querido orientador, Prof. Dr. Fernando Fernandes, pelo empenho dedicado na elaboração deste trabalho, por todo suporte e incentivo oferecidos, além de toda paciência, generosidade e compreensão em todos os momentos. Muito obrigada.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Marcello Maia por todas as contribuições e ensinamentos desde a pesquisa até o presente momento.

À técnica do laboratório da UEPB, Adna, pela grande ajuda e disponibilidade quando precisei, assim como por todo conhecimento fornecido.

Aos meus amigos, que estiveram ao meu lado nas preocupações e nas felicidades durante esse período.

À Universidade Estadual da Paraíba, pela oportunidade de realizar o curso de Pós-graduação e oferecer estrutura física na realização dos experimentos.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

RESUMO

O tratamento utilizando a tecnologia de adsorção para a remoção de corante em efluentes têxteis, além de apresentar alta eficiência de remoção, possui facilidade de operação. No presente estudo avaliou-se a secagem da alga *Sargassum* sp., e seu potencial como adsorvente, *in natura* e ativado quimicamente, na remoção do corante Azul de Metileno em um efluente têxtil sintético. O processo de secagem foi realizado em uma estufa com circulação de ar forçada, nas temperaturas de 60 e 80 °C, até o material apresentar massa constante. O modelo que obteve o melhor ajuste aos dados experimentais foi o de Midili para ambas temperaturas. A caracterização do adsorvente *in natura* a partir do ponto de carga zero obteve o resultado de 7,97 e para o material ativado 8,10. O planejamento fatorial 2^4 foi aplicado para o processo de adsorção com as variáveis independentes massa de adsorvente, concentração de corante, tempo de contato e ativação química, sendo avaliado as respostas redução na concentração de corante (%R) e quantidade adsorvida (qt). O experimento que obteve o melhor resultado em relação a variável resposta qt apresentou valor de 231,90 mg.g⁻¹ para alga *in natura* e 240,30 mg.g⁻¹ para alga ativada. Para a variável resposta %R o melhor resultado apresentou valor de 93,31% para alga *in natura* e 96,85% para alga ativada. Os ensaios cinéticos foram realizados com as condições propostas no experimento que apresentou o melhor resultado em relação à variável qt, sendo as amostras coletadas a cada 5 min até 140 min. Para a alga *in natura* o modelo de pseudo-segunda ordem obteve o melhor ajuste aos dados experimentais de cinética, e para alga ativada o modelo de pseudo-primeira ordem obteve o melhor ajuste aos dados experimentais de cinética. As isotermas foram construídas variando a concentração de 50 a 300 mg.L⁻¹ no período de 120 min. Para os dados obtidos a isoterma de Sips obteve maior valor de R² e Teste F com valores de 0,99 e 253,6453, respectivamente. Para o material ativado a isoterma de Langmuir obteve maior valor de R² e Teste F com valores de 0,98 e 40,32, respectivamente. O adsorvente produzido a partir da alga *Sargassum* sp. obteve resultados satisfatórios no estudo da cinética e equilíbrio de adsorção, apresentando eficiência na redução do corante Azul de Metileno em efluente têxtil.

Palavras-chave: Adsorção. Secagem. Cinética. Equilíbrio.

ABSTRACT

The treatment using the adsorption technology for the removal of dye in textile effluents, in addition to presenting high removal efficiency, is easy to operate. In the present study, the drying of the seaweed *Sargassum* sp., and its potential as an adsorbent, in natura and chemically activated, in the removal of the dye Methylene Blue in a synthetic textile effluent was evaluated. The drying process was carried out in a greenhouse with forced air circulation, at temperatures of 60 and 80 °C, until the material had a constant mass. The model that obtained the best fit to the experimental data was that of Midili for both temperatures. The characterization of the adsorbent in natura from the zero loading point obtained the result of 7.97 and for the activated material 8.10. Factorial design 2^4 was applied to the adsorption process with the independent variables adsorbent mass, dye concentration, contact time and chemical activation, and the responses to reduction in dye concentration (%R) and adsorbed quantity (qt) were evaluated. The experiment that obtained the best result in relation to the response variable qt showed a value of 231.90 mg.g⁻¹ for fresh seaweed and 240.30 mg.g⁻¹ for activated seaweed. For the %R response variable, the best result was 93.31% for fresh seaweed and 96.85% for activated seaweed. The kinetic tests were performed with the conditions proposed in the experiment that presented the best result in relation to the variable qt, with samples collected every 5 min up to 140 min. For fresh seaweed, the pseudo-second order model obtained the best fit to the experimental kinetics data, and for activated algae the pseudo-first order model obtained the best fit to the experimental kinetics data. The isotherms were constructed varying the concentration from 50 to 300 mg.L⁻¹ in the period of 120 min. For the data obtained, the Sips isotherm obtained a higher value of R² and Test F with values of 0.99 and 253.6453, respectively. For the activated material, the Langmuir isotherm obtained a higher value of R² and Test F with values of 0.98 and 40.32, respectively. The adsorbent produced from the seaweed *Sargassum* sp. obtained satisfactory results in the study of kinetics and adsorption balance, showing efficiency in reducing the methylene blue dye in textile effluent.

Keywords: Adsorption. Drying. Kinetics. Balance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas da cinética de adsorção.....	26
Figura 2- Classificação das Isotermas de adsorção.....	29
Figura 3- Diagrama da migração de sólido no interior de um sólido.....	35
Figura 4 – Exemplo de curva de secagem.....	36
Figura 5- Alga <i>Sargassum</i> sp.....	39
Figura 6- Curvas de secagem nas temperaturas de 60°C e 80°C.....	47
Figura 7- Ajuste dos modelos dos dados experimentais da secagem a 60°C a) Midili b) Logarítmico.....	48
Figura 8- Ajuste dos modelos dos dados experimentais da secagem a 80°C a) Midili b) Logarítmico.....	48
Figura 9- Ponto de Carga Zero do material adsorvente <i>in</i> natura e ativado.....	51
Figura 10- Varredura do corante Azul de Metileno.....	52
Figura 11- Curva de calibração do corante Azul de Metileno.....	53
Figura 12- Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta a) redução b) qt.....	55
Figura 13- Gráfico de contorno das variáveis independentes na variável resposta a) redução b) qt analisando as interações entre as variáveis Concentração e Massa.....	58
Figura 14- Gráfico da quantidade adsorvida no tempo para o material seco <i>in</i> natura e ativado.....	60
Figura 15- Ajuste dos modelos para o material seco <i>in</i> natura a) pseudo-primeira ordem b) pseudo-segunda ordem c) equação de Elovich.....	61
Figura 16- Ajuste dos modelos para o material seco ativado a) pseudo-primeira ordem b) pseudo-segunda ordem c) equação de Elovich.....	61
Figura 17- Ajuste das isotermas aos dados experimentais para a alga <i>in</i> natura a) Langmuir b) Freundlich c) Sips.....	66
Figura 18- Ajuste das isotermas aos dados experimentais para a alga ativada a) Langmuir b) Freundlich c) Sips.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Intervalos de pesagem da amostra da alga <i>Sargassum</i> sp.....	41
Tabela 2 – Variáveis do planejamento experimental 2 ⁴	43
Tabela 3 – Matriz com os valores codificados do planejamento fatorial 2 ⁴ para amostra <i>in natura</i> e ativada quimicamente.....	44
Tabela 4- Comparação dos parâmetros estatísticos dos modelos de secagem a 60°C.....	49
Tabela 5- Comparação dos parâmetros estatísticos dos modelos de secagem a 80°C.....	49
Tabela 6- Planejamento Fatorial 2 ⁴ e as variáveis resposta.....	54
Tabela 7- Efeitos das variáveis independentes na variável resposta redução.....	57
Tabela 8- Efeitos das variáveis independentes na variável resposta qt.....	57
Tabela 9- Análise de variância do planejamento fatorial da variável resposta %R.....	59
Tabela 10- Análise de variância do planejamento fatorial da variável resposta qt.....	59
Tabela 11- Parâmetros estimados para os modelos de pseudo- primeira ordem e pseudo- segunda ordem para o material <i>in natura</i>	62
Tabela 12- Parâmetros estimados pela Equação de Elovich para o material <i>in natura</i>	62
Tabela 13- Análise de variância para os modelos cinéticos aplicados aos ensaios de adsorção para o material <i>in natura</i>	63
Tabela 14- Parâmetros estimados para os modelos de pseudo- primeira ordem e pseudo- segunda ordem para o material ativado.....	64
Tabela 15- Parâmetros estimados pela Equação de Elovich para o material ativado.....	64
Tabela 16- Análise de variância para os modelos cinéticos aplicados aos ensaios de adsorção para o material ativado.....	64
Tabela 17- Parâmetros estimados pelos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para alga <i>in natura</i>	66
Tabela 18- Análise de variância para os modelos das isotermas de adsorção para alga <i>in natura</i>	67
Tabela 19- Parâmetros estimados pelos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para alga ativada.....	68
Tabela 20- Análise de variância para os modelos das isotermas de adsorção para alga ativada.....	69

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Comparação entre o processo de fisiosorção e quimiosorção.....	23
Quadro 2 – Modelos Matemáticos de Secagem.....	38

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	OBJETIVOS.....	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	15
3.1	INDÚSTRIAS TÊXTEIS.....	15
3.1.1	<i>Legislação referente a lançamento de efluentes.....</i>	15
3.2	CORANTES.....	16
3.2.1	<i>Classificação dos principais grupos de corantes.....</i>	17
3.2.2	<i>Azul de Metileno.....</i>	19
3.3	ADSORÇÃO.....	20
3.3.1	<i>Fissiosorção.....</i>	22
3.3.2	<i>Quimissorção.....</i>	22
3.3.3	<i>Fatores de influência no processo de adsorção.....</i>	23
3.3.4	<i>Cinética de adsorção.....</i>	25
3.3.5	<i>Equilíbrio de adsorção.....</i>	27
3.3.5.1	<i>Isotermas de adsorção.....</i>	28
3.3.5.2	<i>Modelos de Isotermas de adsorção.....</i>	30
3.3.6	<i>Algas.....</i>	32
3.4	SECAGEM.....	34
3.4.1	<i>Cinética de secagem.....</i>	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1	MATERIAIS.....	39
4.1.1	<i>Biomassa (Alga marinha Sargassum sp.).....</i>	39
4.1.2	<i>Efluente Sintético.....</i>	39
4.1.3	<i>Soluções utilizadas.....</i>	40
4.2	MÉTODOS.....	40
4.2.1	<i>Preparação do Adsorvente.....</i>	40
4.2.1.1	<i>Determinação da umidade inicial.....</i>	40
4.2.1.2	<i>Estudo da cinética de secagem do adsorvente.....</i>	40
4.2.1.3	<i>Ativação química do adsorvente.....</i>	41
4.2.2	<i>Caracterização do Adsorvente.....</i>	41

4.2.2.1	<i>Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})</i>	42
4.2.3	<i>Caracterização do Adsorvato</i>	42
4.2.4	<i>Ensaio de adsorção</i>	42
4.2.4.1	<i>Planejamento Experimental</i>	43
4.2.4.2	<i>Eficiência de Adsorção</i>	44
4.2.4.4	<i>Cinética de Adsorção</i>	45
4.2.4.5	<i>Equilíbrio de Adsorção</i>	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	CINÉTICA DE SECAGEM DO ADSORVENTE.....	47
5.1.1	<i>Análise dos modelos de secagem</i>	43
5.2	DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO - pH _{pcz}	48
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVATO.....	51
5.4	ANÁLISE DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	53
5.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	59
5.5.1	<i>Modelagem da cinética de adsorção</i>	60
5.6	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	65
5.6.1	<i>Isotermas de Equilíbrio</i>	65
6	CONCLUSÕES	70
	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

A poluição conceitua-se como sendo qualquer alteração no ambiente que pode gerar impactos negativos à saúde humana e ao meio ambiente, a qual, há alteração na dinâmica dos ecossistemas. Ela tem se mostrado como um sério problema enfrentado pela sociedade, trazendo consigo altos riscos à homeostase ambiental. Um exemplo desse cenário de risco é a contaminação de efluentes a partir do descarte de águas residuais de processos industriais *in natura* ou tratados de forma ineficiente, principalmente oriundos das indústrias têxteis.

A indústria têxtil no Brasil tem grande valor sócio econômico, sendo esse setor o segundo maior empregador da indústria de transformação, além do país ser o 4º maior produtor mundial de têxteis, com produção de aproximadamente 1,7 milhões de toneladas de tecidos no ano de 2017 (ABIT, 2018). No entanto, além de apresentar os benefícios econômicos, esse segmento industrial é, de acordo com Santos *et al.* (2017), um dos maiores consumidores de água, quando se compara os diferentes setores industriais, gerando elevado volume de efluentes e conseqüentemente, contribuindo assim, para o aumento dos níveis de poluentes e contaminantes em águas naturais.

O maior consumo ocorre principalmente nas etapas de tinturaria e acabamento, gerando em torno de 200 L de efluente por quilo de tecido produzido (SINGARE, 2019). Do ponto de vista ambiental a etapa de tingimento é a mais preocupante devido à variedade e complexidade dos produtos químicos empregados no processo.

Efluentes contendo corantes podem inibir a atividade fotossintética na biota aquática, uma vez que, esses compostos podem ser bioacumulativos e apresentar efeitos mutagênicos, além de provocar alterações no aspecto visual dos mananciais (SANTOS *et al.*, 2018). 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.

Os tratamentos de efluentes têxteis são variados, podendo contemplar de processos físicos, químicos, biológicos, assim como, a combinação destes. No entanto, a maioria destes procedimentos mostra baixa eficácia, alto custo e/ou impacto ambiental indesejável (BELHOCHAT; ZAGHOUANE-BOUDIAF; VISERAS, 2017). Portanto, nos últimos anos foram estudados diversos tratamentos utilizando a tecnologia de adsorção como possíveis alternativas (MO *et al.*, 2018).

A adsorção é um dos métodos mais intensamente investigados e amplamente utilizados para a remoção de poluentes de águas residuais devido à sua facilidade de operação, viabilidade

econômica e alta eficiência (BHATNAGAR; ANASTOPOULOS, 2017). É uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. A espécie que se acumula na interface do material é denominada de adsorvato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, é chamada de adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O material adsorvente mais utilizado atualmente é o carvão ativado, porém devido ao seu alto custo, materiais adsorventes alternativos ou não convencionais de baixo custo tem sido pesquisados e utilizados no tratamento de efluentes para a remoção de corantes, como resíduos e materiais à base de biomassa (FARIAS *et al.*, 2018).

Ao longo dos anos a utilização de algas para diversas finalidades vem aumentando, isso se deve à realização de diversas pesquisas sobre as aplicações desse tipo de biomassa. Ripoll *et al.* (2017) apontam que a biomassa de algas é muito utilizada na produção de biocombustíveis e produtos químicos. A utilização da tecnologia com biomassa de algas marinhas para processos de biossorção é uma opção viável, devido ao baixo custo (FLORES-CHAPARRO *et al.*, 2017) e a alta capacidade de adsorção. Além disso, o processo de biossorção através de algas é considerado simples, com pouca geração de resíduos, fácil de operar e com possibilidade de regeneração do adsorvente (YI *et al.*, 2016).

Nesse contexto, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar o potencial de produção de um adsorvente obtido por meio do processo de secagem de algas marinhas arribadas (mistura de diversos gêneros de algas, predominando o gênero *Sargassum* sp.), *in natura* e ativada quimicamente, as quais são desprendidas do substrato pela força das correntes ficando dispostas na linha de praia durante a maré baixa, como alternativa de tratamento de corantes oriundos de efluentes têxteis. O corante utilizado nesse trabalho para a aplicação do adsorvente foi o Azul de Metileno. Esse tratamento utilizando a técnica de adsorção torna-se uma estratégia atraente e viável por apresentar um baixo custo e promover a minimização dos problemas ambientais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir um bioissorvente obtido a partir da secagem em estufa com circulação de ar da biomassa marinha *Sargassum* sp. e aplicá-lo como adsorvente no tratamento de efluentes têxteis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a secagem da alga marinha *Sargassum* sp. em estufa com circulação de ar e aplicar modelos matemáticos aos dados obtidos para avaliar qual melhor descreve a cinética da secagem.
- Realizar a ativação química do adsorvente em meio alcalino.
- Caracterizar o adsorvente antes e após o processo de ativação química a partir da determinação do ponto de carga zero.
- Aplicar o planejamento experimental para avaliar a capacidade de adsorção do bioadsorvente com ensaios de banho finito do material *in natura* e ativado quimicamente.
- Avaliar o comportamento cinético e de equilíbrio no processo de adsorção antes e após a ativação química da alga e ajustar modelos matemáticos para descrever o processo de adsorção.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 INDÚSTRIAS TÊXTEIS

O setor têxtil é um dos mais industrializados do mundo. É transformador e vários subsetores dele, como a produção de matérias-primas, produtos semiprocessados e produtos finais estão envolvidos na indústria têxtil. A indústria têxtil é diversificada, utilizando o setor agrícola para fibras naturais, a indústria química para fibras sintéticas, juntamente com outros setores industriais. Ela é considerada uma das indústrias que possui um grande potencial poluidor, devido ao uso consuntivo da água e geração de grande quantidade de efluentes e produtos químicos, em diferentes processos, para o processamento de tecidos. (KUMAR; PAVITHRA, 2019).

A água é um recurso importante nas indústrias têxteis. Uma grande quantidade desse bem é utilizada em todos os setores da indústria. Quase todos os corantes e produtos químicos aplicam-se a tecidos na forma de água de banho. As várias etapas, como desengomagem, limpeza, branqueamento e mercerização, utilizam grandes volumes de água. A água assim usada retorna ao nosso ecossistema sem tratamento (PATEL; VASHI, 2015).

Efluentes têxteis contém uma mistura de compostos inorgânicos e orgânicos, que são difíceis de degradarem na natureza. Dentre os poluentes presentes nos efluentes têxteis, os poluentes orgânicos recalcitrantes, resíduos de corantes, aerossóis, agentes de nivelamento, ácidos, álcalis, aminas, metais pesados, clorofenol, cloro, portadores de halogênio, formaldeído, biocidas e amaciadores são considerados os principais (MULLAI *et al.*, 2017). A baixa biodegradabilidade dos efluentes têxteis é geralmente atribuída à existência dos produtos orgânicos recalcitrantes, incluindo os corantes, que são largamente utilizados em diversos setores industriais (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

Esses poluentes podem ser tóxicos para seres humanos e biota no nível de concentração na faixa de nanograma para miligrama por litro. Em alguns casos, eles são considerados prioritários no contexto do controle da poluição da água devido à sua persistência no meio ambiente, bioacumulação e perfil toxicológico (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

3.1.1 Legislação referente a lançamento de efluentes

No Brasil, os parâmetros para lançamento de efluentes em meios aquáticos, são regulamentados pela resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (BRASIL, 2011) 357/2005, a qual foi complementada e alterada por outra resolução - CONAMA 430/2011. A Resolução CONAMA nº 357/2005 determina apenas, que, os corantes não devem estar perceptíveis pelos parâmetros organolépticos (visão, olfato ou paladar). No parâmetro relacionado à Cor, a Resolução CONAMA nº 430/2011, não fixa valores máximos para Cor verdadeira. Mas de acordo com art. 5º, § 2º, se o parâmetro não estiver incluso nas metas obrigatórias, os padrões de qualidade a serem obedecidos no corpo receptor são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado.

3.2 CORANTES

Pigmentos e corantes são poluentes gerados pela produção de alimentos, borracha, papel, cosméticos, indústrias farmacêutica, automotiva e têxtil. Estima-se que aproximadamente 7×10^5 toneladas de corantes por ano são gerados em todo o mundo. Os efluentes industriais geralmente contêm uma grande diversidade de corantes. Aproximadamente entre 10 a 15% dos corantes utilizados no processo de tingimento não se fixam nas fibras têxteis e são transportados aos rios pelos efluentes em suas formas e concentrações originais (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

O corante é uma mistura de dois componentes principais, a saber, um cromóforo e um auxocromo. O composto colorido que contém um certo grupo insaturado é chamado de cromóforo. Um composto com um cromóforo é descrito como um cromógeno. Quando um cromógeno contém grupos diferentes dos mencionados anteriormente, é chamado de auxocromo. O auxocromo então, é um grupo funcional de átomos com um ou mais pares de elétrons solitários que, quando ligados a um cromóforo, alteram o comprimento de onda e a intensidade de absorção (MULLAI *et al.*, 2017).

Efluentes contendo corantes são conhecidos por causar várias doenças crônicas à seres, e podem apresentar efeitos mutagênicos, uma vez que, os compostos poluentes da composição dos corantes podem ser bioacumulados ao longo da cadeia alimentar e provocam alterações no aspecto visual dos mananciais (SANTOS *et al.*, 2018). Além disso, uma das principais preocupações é a redução da penetração da radiação da luz na água, o que pode causar uma alteração da atividade fotossintética e assim afetar o equilíbrio natural da flora e fauna, levando à eutrofização dos corpos hídricos (MASHKOOR *et al.*, 2018).

Outra consequência causada pela presença de compostos poluentes oriundos dos corantes, é a liberação de compostos odoríferos, como sulfeto de hidrogênio, os quais, podem ser produzidos sob condições anaeróbicas. A atividade biológica do corpo receptor de água será afetada pela presença de espécies de sulfeto dissolvido. Na indústria têxtil, os hidrocarbonetos aromáticos voláteis também são emitidos devido ao uso de combustíveis fósseis e outros produtos químicos (MULLAI *et al.*, 2017). Assim, o tratamento desses efluentes para a remoção de corantes é um tema de grande importância e tem motivado diversos estudos nos últimos anos.

3.2.1 Classificação dos principais grupos de corantes

Em geral, corantes podem ser classificados em corantes naturais e corantes sintéticos com base em sua origem.

- **Corantes naturais**

Corantes naturais são um grupo de substâncias que são extraídos de material biológico, como resíduos de plantas e animais. Apesar de serem extraídos de material biológico, tais corantes são considerados corantes mordentes, uma vez que, precisam de adição de um ou mais sais de cobre, alumínio, cromo, ferro e outros sais metálicos. Esses componentes mordentes são necessários para garantir a solidez dos corantes quando expostos à luz e durante o processo de lavagem (MULLAI *et al.*, 2017).

- **Corantes sintéticos**

Os corantes sintéticos foram comercializados em meados de 1860. A produção de corantes sintéticos substituiu rapidamente o uso de corantes naturais convencionais, pois eles dão uma variedade de cores para tecidos (MULLAI *et al.*, 2017).

Baseado na composição química e o modo de aplicação na etapa de tingimento processo, os corantes sintéticos podem ser classificados como segue.

- **Corantes Básicos**

Estes também são chamados de corantes catiônicos e geralmente são solúveis em água. Corantes básicos junto com um mordente são empregados principalmente para tingir fibras acrílicas, como poliésteres e nylon. Estes corantes básicos não são apropriados para outras fibras além do acrílico. Por isso, eles são normalmente usados para o tratamento subsequente

de tecido que foi previamente tingido com corantes ácidos (HARDIN ,2007; MULLAI *et al.*, 2017).

- **Corantes Diretos**

Corantes diretos ou substantivos são usados para colorir fibras à base de celulose sem a ajuda de um mordente. Esses corantes são usados para colorir lã, seda e raiom, entre outros. Os corantes diretos são maçantes e têm pouca estabilidade à lavagem (HARDIN ,2007; MULLAI *et al.*, 2017).

- **Corantes Dispersos**

Os corantes dispersos são insolúveis em água e comercializados na forma de pó ou pasta. Tradicionalmente, corantes dispersos foram preparados para tingir materiais de celulose. Atualmente, eles são empregados para tingir fibras de acrílico e nylon (HARDIN ,2007; MULLAI *et al.*, 2017).

- **Corantes Ácidos**

Os corantes ácidos são os corantes apropriados para tingimentos em fibras de lã, seda e as fibras do grupo poliamida. Corantes ácidos são capazes de se fixar às fibras por ligações de hidrogênio. Possuem grupos sulfônicos em sua composição, os quais conferem carga negativa a este corante, tornando-o solúvel em água. Sob condições ácidas, os grupos poliamida e amido tornam-se carregados positivamente, atraindo os corantes de carga negativa (HARDIN ,2007; MULLAI *et al.*, 2017).

- **Corantes de Enxofre**

Como os corantes sulfurosos possuem natureza insolúvel, eles são tratados com soda e sais de sódio a fim de tornarem-se solúvel. Normalmente, o tratamento com uma alta temperatura e com adição de sais são necessários para conferir cor aos tecidos. Uma vez que, o processo de tingimento esteja completo, os sais e corantes não fixados são removidos. Estes corantes são usados principalmente para dar cor algodão e linho (HARDIN ,2007; MULLAI *et al.*, 2017).

- **Corantes à Cuba**

Os corantes à cuba são naturalmente insolúveis em água. Para torná-los solúveis e fixar com tecidos, eles são reduzidos com sais alcalinos. Oxidação adicional tende a restaurar sua natureza insolúvel. Sem a adição de mordente, esses corantes são usados para colorir algodão e linho, enquanto, com a adição de mordente, eles são usados para colorir lã, nylon, poliésteres e acrílicos (HARDIN ,2007; MULLAI *et al.*, 2017).

- **Corantes Azóicos**

São corantes insolúveis em água e coloridos sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento, no qual, a fibra é utilizada com um composto solúvel em água, que apresenta alta afinidade por celulose (HARDIN ,2007; MULLAI *et al.*, 2017).

A síntese de corantes azo ocorre por processos simples de diazotação e acoplamento por meio de uma variedade de métodos e diferentes catalisadores que vêm sendo reportados na literatura. Um exemplo do processo de diazotação é a reação que ocorre usando uma amina aromática, ácido clorídrico e nitrito de sódio. O processo de acoplamento é o segundo passo para a criação de corantes azo e ocorre por reação entre diversos tipos de cadeia aromáticas (SHANKARLING; DESHMUCH; JOGLEKAR, 2017).

- **Corantes reativos**

Corantes reativos foram inicialmente utilizados para fibras à base de celulose. Ocasionalmente, o tratamento térmico é necessário para esses corantes reativos gerarem várias tonalidades. Uma vez o processo de tingimento finalizar, os tecidos são lavados com sabão para remover todos os corantes não fixados (HARDIN ,2007; MULLAI *et al.*, 2017).

Os corantes reativos apresentam uma grande aplicabilidade e vêm sendo amplamente utilizados pelas indústrias têxteis, devido à sua reatividade com as fibras, estabilidade na coloração e o brilho que imprimem, apresentarem procedimentos simples de tingimento e facilidade de aplicação. (KUNZ *et al.*, 2002).

A estrutura química das moléculas dos corantes reativos contém grupos azo (-N=N-), que possuem uma alta dispersão, podendo alterar a toxicidade da água. Sendo assim, o tratamento adequado em efluentes têxteis é essencial para que se evite a contaminação/poluição dos recursos naturais. Nesta classe encontra-se o azul de metileno, um corante catiônico empregado no tingimento de tecidos de algodões e lãs. (LEAL *et al.*, 2018).

O problema da hidrólise do corante reativo tem merecido destaque nos últimos anos devido à contaminação do meio ambiente, de forma que inúmeros autores têm publicado trabalhos no sentido de oferecer alternativas para a eliminação do corante reativo hidrolisado dos efluentes das indústrias que utilizam este corante, e ainda melhorar sua fixação, diminuindo sua carga no efluente (HARDIN ,2007; MULLAI *et al.*, 2017).

3.2.2 Azul de Metileno

O Azul de Metileno é um composto aromático heterocíclico, sólido, solúvel em água, produzindo solução azul, inodoro, com fórmula molecular: $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e massa molar 319,85 g. mol⁻¹. É um corante catiônico, e possui uma variedade de aplicações, sendo utilizado no

tingimento de algodão, lã e papel, tinturas temporárias para cabelos. Uma das aplicações desse corante se dá no processo de produção dos materiais presentes nas indústrias têxteis promovendo a coloração deles. (OLIVEIRA, SILVA, VIANA, 2013).

Ainda que o Azul de Metileno não seja tóxico, a exposição aguda acarreta impactos negativos no ecossistema aquático, assim como, é prejudicial à saúde humana como aumento do batimento cardíaco, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose do tecido humano. A remoção do Azul de Metileno dos resíduos industriais tem sido amplamente investigada usando vários métodos, como processo enzimático, reação de fotodegradação, remoção eletroquímica, coagulação química, filtração por membrana e métodos de adsorção física, o qual promete alta eficiência na sua porcentagem de remoção (SANTOSO *et al.*, 2020).

3.3 ADSORÇÃO

Atualmente, diversas tecnologias de tratamento de efluentes têxteis são utilizadas visando a degradação de corantes e outros compostos tóxicos, a exemplo de tratamentos físico-químicos e biológico e o critério de escolha do tipo de tratamento depende das características de cada efluente (PATEL, VASHI, 2015).

Mullai *et al.* (2017) apresenta como uma alternativa para o tratamento de efluentes têxteis a utilização de processos biológicos aeróbios, sendo esta uma alternativa amplamente utilizada. Contudo, a presença de compostos tóxicos no efluente têxtil pode minimizar a eficiência do processo biológico, quando este é aplicado isoladamente (COLLIVIGNARELLI *et al.*, 2019). Desta forma, outros estudos sugerem que a combinação de processos biológicos com processos oxidativos, convencionais ou avançados, podem melhorar a efetividade do tratamento (BERTANZA *et al.*, 2010).

De acordo com Collivignarelli *et al.*, 2019, outra alternativa que possui ampla utilização no tratamento de efluentes industriais é a coagulação e floculação, processos físico-químicos que requerem a utilização de coagulantes para melhor remoção de sólidos suspensos e dissolvidos. Contudo, essa tecnologia tem como principal desvantagem a geração de grande quantidade de lodo químico, o qual deve ser submetido a tratamento posterior (GHALEBIZADE, AYATI, 2016).

Buscando atenuar as limitações dos processos abordados de tratamento convencional, a adsorção tem sido objeto de interesse dos cientistas desde o início do século XXI, apresentando importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental, tornando-se uma ferramenta útil em vários setores. (MO *et al.*, 2018).

A adsorção como sendo a operação de transferência de massa, a qual estuda a aptidão de certos sólidos em aderir na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilita a separação dos componentes desses fluidos. Os componentes adsorvidos então, concentram-se sobre a superfície externa, a qual, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Esta tecnologia de tratamento pode oferecer várias vantagens para purificação de água e efluentes, pois pode ser operada em diferentes cenários, além de facilidade de uso, flexibilidade, requisitos de baixa energia e compromisso de custo-benefício. No geral, a viabilidade econômica e técnica dos processos de adsorção depende de vários fatores, incluindo o tipo de adsorvente, propriedades do fluido e poluentes a serem removidos, condições operacionais, configuração do processo, regeneração e descarte de resíduos (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

A adsorção é considerada um processo eficiente e econômico para a remoção de poluentes como corantes em efluentes industriais. Vários trabalhos estudaram a remoção de corantes em efluentes usando vários adsorventes como materiais naturais de baixo custo, materiais naturais ativados, e carvão vegetal preparado a partir de diferentes materiais. Estes materiais naturais de baixo custo são feitos especialmente de fontes como raiz da planta, folha, semente e casca (PATEL, VASHI, 2015).

Quando a adsorção ocorre sobre a superfície de um material biológico é chamada de bioadsorção. Esta, por sua vez, tem sido estudada visando a remoção ou recuperação de substâncias orgânicas e inorgânicas da solução por material biológico que pode incluir microrganismos vivos ou mortos e seus componentes, algas, materiais vegetais, resíduos industriais e agrícolas e resíduos naturais. A bioadsorção adsorve os corantes ou metais da solução por (1) complexação, (2) quelação, (3) precipitação e (4) interações iônicas (CHU e PHANG, 2019).

As principais vantagens da técnica de bioadsorção são a reutilização da biomassa, o baixo custo devido a sua ampla disponibilidade, grande potencial para a remoção de metais tóxicos e coloração de efluentes industriais, o curto tempo de operação e a não formação de compostos mais perigosos, subprodutos nocivos ao meio ambiente e saúde humana (TORRES; KRAAN; DOMINGUEZ, 2019).

Os dois mecanismos distintos que pode ocorrer no processo de adsorção serão discutidos a seguir.

3.3.1. Fisissorção

Na adsorção física ou fisissorção, ocorre um fenômeno reversível de deposição de mais de uma camada sobre a superfície do adsorvente, devido a forças intermoleculares entre as espécies, como forças de *van der Waals* ou forças de valência secundária. Sendo assim, a fisissorção facilita a recuperação de componentes adsorvidos (RUTHVEN, 1984). Deve-se acrescentar que, como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada.

Outra peculiaridade da fisissorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas e que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada. Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção está situado, em geral, abaixo de 20 kcal.mol^{-1} , ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização. (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A adsorção física envolve níveis relativamente baixos de energia de adsorção. Quanto menos a energia de adsorção, mais fraco é o vínculo entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente (BERK, 2018).

3.3.2 Quimissorção

A quimissorção ou adsorção química é caracterizada pela transferência de elétrons entre a fase sólida e o soluto a ser adsorvido (adsorvato). Assim, ocorre a formação de uma ligação química, que é responsável por uma distribuição do adsorvato em forma de uma monocamada sobre a superfície do adsorvente. A quimissorção é um processo irreversível, uma vez que altera a natureza do adsorvato (RUTHVEN, 1984).

A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo, ou seja, são ditas localizadas. A adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica. (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O Quadro 1 apresenta a comparação entre a fisissorção e quimissorção.

Quadro 1 – Comparação entre o processo de fisissorção e quimissorção

FISIOSORÇÃO	QUIMIOSORÇÃO
Forças de Van der Waals	Forças comparáveis a ligações químicas
Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol	Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol
A espécie adsorvida conserva sua natureza	A espécie adsorvida sofre uma transformação e origina-se uma espécie diferente
A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato quanto do adsorvente
Especificidade baixa	Especificidade elevada
Adsorção apreciável apenas abaixo do ponto de ebulição do adsorvato	Adsorção pode acontecer a temperaturas elevadas
Energia de ativação baixa	Energia de ativação elevada
Adsorção pode acontecer em multicamadas	Adsorção somente em monocamadas

Fonte: DO (1998) (Adaptado pelo autor)

3.3.3 Fatores de influência no processo de adsorção

- **Área Superficial**

A determinação de parâmetros relacionados à superfície de materiais porosos é importante para a otimização de processos de adsorção. Dentre os principais parâmetros destaca-se a área superficial específica, o tamanho e o volume dos poros (TEIXEIRA, 2001).

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004).

- **Efeito de Agitação**

Um aumento no grau de agitação ou velocidade de agitação de um sistema de adsorção sólido-líquido reduz a resistência da camada periférica que cerca a partícula do adsorvente e aumenta a mobilidade do sistema, ocasionando aumento na taxa de adsorção (EL-GEUNDI, 1991).

- **Propriedades do Adsorvente**

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros,

distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Desde que a concentração inicial da solução e as outras variáveis do sistema permaneçam constantes, aumentando a massa de adsorvente, aumenta a área de superfície para adsorção e, conseqüentemente, a taxa de adsorção também sofre elevação (EL-GEUNDI, 1991).

- **Propriedades do Adsorvato**

O tamanho da espécie é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, uma vez que, uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

- **Efeito da Temperatura**

Em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004). Uma temperatura muito elevada pode favorecer o processo de dessorção (NETPRADIT, 2004). Sendo assim, a alteração na temperatura de um processo de adsorção conduz a uma mudança na capacidade de adsorção.

Um aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato. A velocidade de vários processos físico-químicos aumenta consideravelmente com a temperatura, cuja dependência é verificada na constante de velocidade de adsorção (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006).

- **Efeito do pH**

O pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato. As cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (TOLEDO *et al.*, 2005).

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor do mesmo requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pH_{PZC}). Para valores de pH

inferiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (APEEL; MA; RHUEL, 2003).

O adsorvente em solução aquosa pode adsorver íons OH^- ou H^+ . A carga superficial de cada partícula dependerá do pH da solução. Assim, os grupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorvente podem dissociar ou associar prótons da solução, dependendo das propriedades do adsorvente e do pH da solução. Conseqüentemente, a superfície dos sítios ativos torna-se positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução, sob condições ácidas, ou negativamente carregadas quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas (CEROVIC *et al.*, 2007).

3.3.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção de adsorvato da fase fluida para o adsorvente ou o tempo envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em um líquido para o adsorvente. No estudo da adsorção, os aspectos cinéticos devem ser avaliados para fornecer mais detalhes sobre seus mecanismos, características e possibilidades de aplicação. Estes dados podem determinar o tempo de permanência para atingir a concentração necessária do adsorvato, possibilitando a concepção e operação de um equipamento de adsorção (DOTTO *et al.*, 2017).

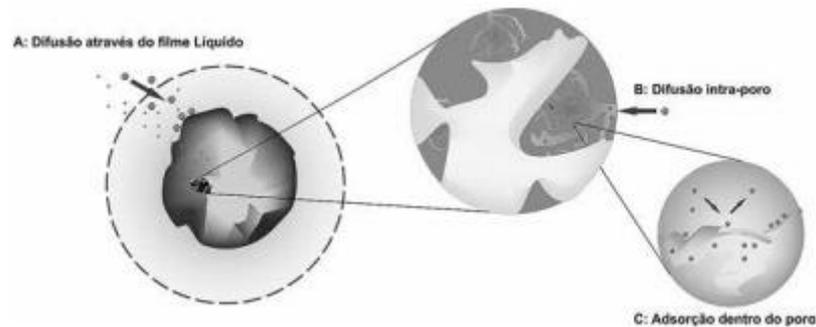
Diversos modelos matemáticos são sugeridos para descrever as operações de adsorção, que são classificadas como modelos difusionais e modelos de reação de adsorção. Ambos são usados para descrever as peculiaridades das cinéticas da operação de adsorção (DOTTO *et al.*, 2017).

De acordo com Nascimento *et al.* (2014) a cinética de adsorção pode ser conduzida pelos seguintes processos:

- A) Transferência de massa externa, a qual é o processo de transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula do adsorvente por meio de uma camada de fluido que envolve a partícula. Essa etapa pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação.
- B) Difusão no poro, a qual, é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.
- C) Difusão na superfície, a qual, é o processo de difusão das moléculas adsorvidas ao longo da superfície do poro.

As etapas descritas são observadas na Figura 1.

Figura 1- Etapas da cinética de adsorção



Fonte: NASCIMENTO *et al.* (2014).

De acordo com Vidal *et al.* (2011), vários modelos cinéticos lineares são utilizados para analisar o mecanismo controlador do processo de adsorção. Esses mecanismos são: reação química, controle da difusão e transferência de massa. Os modelos que são utilizados e empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. As equações referentes a esses modelos são mostrados nas Equações (1) e (2), respectivamente:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

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

onde,

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1})

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Quando a difusão superficial é a etapa limitante da taxa de adsorção, a cinética segue a equação cinética de pseudo-primeira ordem (Eq. 1). Entretanto, o modelo não fornece uma efetiva representação dos dados em períodos extensos de adsorção e é geralmente aplicável no estado inicial desse processo. O modelo de pseudo-segunda ordem considera que a etapa limitante do processo é a adsorção química na superfície e costuma ser representativa durante todo o processo de adsorção (HO; MCKAY, 1999).

A equação de Elovich foi desenvolvida com objetivo inicial de estudar a cinética de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido. Mas, esta equação tem sido

aplicada com sucesso na adsorção de diferentes espécies químicas em meio líquido (VIDAL *et al.*, 2011). A expressão pode ser observada na Equação 3:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (3)$$

onde,

α : taxa de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

β : constante de dessorção (mg.g^{-1})

q_t : quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa (mg.g^{-1}) utilizada no tempo t

t : tempo

3.3.5 Equilíbrio de adsorção

A extensão da adsorção de uma determinada situação é alcançada quando o equilíbrio é estabelecido entre o adsorvente e sua solução de contato. Quando o equilíbrio for atingido, a concentração do soluto na fase líquida e na fase sólida permanece constante. Na prática, o desempenho da adsorção também é fortemente influenciado pela transferência de massa das espécies entre a solução e as superfícies adsorventes e a taxa de reação de adsorção. Tecnicamente, a adsorção é, portanto, um processo de reação de equilíbrio-difusão (TIEN, 2019).

Dados precisos de equilíbrio de adsorção são essenciais para a análise de adsorção e seus processos de separação. De um modo geral, dois aspectos do equilíbrio de adsorção merecem atenção principal: determinação experimental de dados de equilíbrio e desenvolvimento de expressões isotérmicas para representação de dados de equilíbrio (TIEN, 2019).

A modelagem de processos de adsorção é relevante para o projeto, operação, otimização e controle de tecnologias de purificação de água para aplicações da vida real. Modelos de adsorção podem ser classificados como teóricos, semi-empíricos e empíricos. Eles podem envolver expressões analíticas simples ou sistemas complexos de equações algébricas e diferenciais quando os fenômenos de transferência de massa são considerados (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

A condição de equilíbrio de adsorção é descrita através de gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvida com a concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio. Estes gráficos são denominados de isotermas de adsorção e refletem a capacidade

de adsorção do adsorvente pelo soluto sob determinadas condições experimentais em que o processo é submetido. Em geral, as isotermas são descritas e baseadas em modelos matemáticos e são uma simplificação do quadro de adsorção e dessorção. Relatam os dados experimentais com equações simples e parâmetros empíricos (CHAKRABORTY *et al.*, 2005).

3.3.5.1 Isotermas de adsorção

A construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois o seu formato é função do tipo de porosidade do sólido. A isoterma revela ainda a relação existente entre a quantidade molar de gás adsorvida e/ou dessorvida por um sólido, em dada temperatura, em função da pressão do gás (TEIXEIRA, 2001).

As isotermas de adsorção são uma relação entre a quantidade adsorvato adsorvido no adsorvente e a quantidade de adsorvato remanescente na fase líquida, quando as duas fases estão em equilíbrio dinâmico e temperatura determinada. Em sistemas de adsorção em fase líquida, as curvas isotérmicas são importantes, de acordo com Piccin *et al.*, (2017) devido aos seguintes aspectos:

- A partir dos parâmetros isotérmicos, é possível obter a máxima capacidade de adsorção de um determinado adsorvente sob diferentes condições experimentais, sendo essa um indicativo da qualidade do adsorvente.
- É possível obter informações sobre os pontos de vista energéticos, estéricos e de afinidade.
- A forma da isoterma pode fornecer informações sobre o mecanismo de interação que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato.
- Em termos de modelagem da taxa de adsorção, o equilíbrio local é geralmente considerado, a fim de resolver as equações diferenciais parciais. Este equilíbrio local é matematicamente descrito pelas isotermas de adsorção.
- Parâmetros termodinâmicos de adsorção, como a variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0), variação de entalpia padrão (ΔH^0) e variação de entropia padrão (ΔS^0), podem ser encontrados nas isotermas. Estes parâmetros são fundamentais para verificar a espontaneidade e natureza da operação de adsorção.

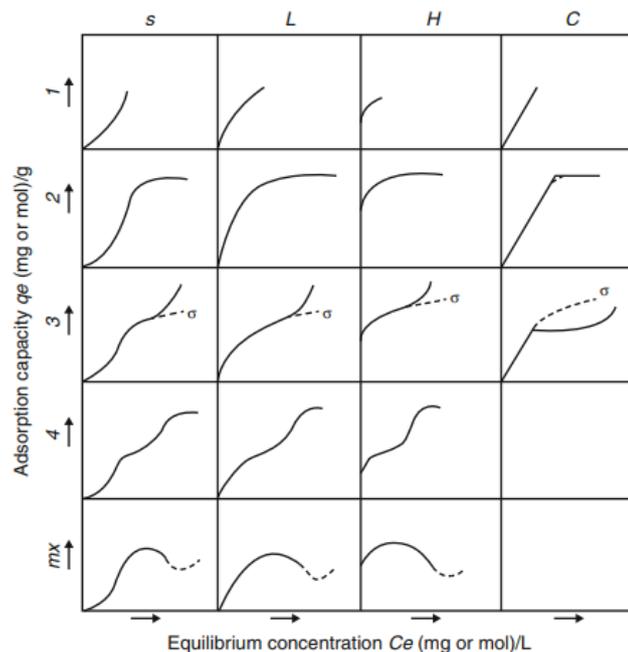
Modelos adequados devem ser montados nas curvas, a fim de encontrar uma representação e parâmetros consistentes. Para isso, um tratamento estatístico correto é

necessário. Finalmente, as isotermas podem ser usadas para encontrar informações sobre a operação de adsorção (PICCIN *et al.*, 2017).

A classificação das isotermas de adsorção líquido-sólido descreve um sistema (GILES *et al.*, 1960) e sugere como sua forma pode ser usada para diagnosticar o mecanismo de adsorção, a fim de obter informações sobre a natureza física do adsorvato e da superfície adsorvente, assim como, para medir a área superficial específica do adsorvente.

Nesta classificação, as curvas de equilíbrio são identificadas de acordo com a inclinação inicial em quatro classes principais, e subgrupos são descritos para cada classe, com base nas formas das partes superiores e mudanças de inclinação. A Figura 2 mostra a classificação proposta por Giles *et al.*, (1960) com relação a concentração de equilíbrio o adsorvato em fase fluida (C_e) em função a quantidade de adsorvato que pode ser adsorvido pelo adsorvente (q_e).

Figura 2- Classificação das Isotermas de adsorção



Fonte: GILES *et al.*, 1960.

As classes principais são (i) curvas S ou isoterma de orientação vertical, (ii) curvas L ou isotermas normais ou “Langmuir”, (iii) curvas H ou isotermas de alta afinidade, e (iv) curvas C ou isoterma de partição constante.

Segundo Giles *et al.*, (1960):

- A isoterma do tipo “S” mostra que a adsorção no início é baixa e aumenta com a quantidade de moléculas adsorvidas. Inicialmente, quando a concentração de adsorvato

aumenta, há uma chance do mesmo encontrar um local disponível para que ele possa ocupar, devido à competição entre moléculas de soluto. Assim, a capacidade de adsorção é “limitada”, atingindo um patamar.

- A isoterma do tipo “L” é comumente encontrada na adsorção de solutos em solução aquosa. Essa isoterma tem uma inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Ocorre uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção com o aumento da concentração da solução. Neste caso, existe uma alta afinidade entre as fases líquidas e sólidas, em soluções com baixas concentrações. Este tipo de isoterma indicou que a adsorção ocorre devido a forças relativamente fracas.
- A isoterma do tipo “H” é um caso especial da isoterma do tipo “L” e ocorre quando existe uma alta afinidade entre as fases. Enquanto a isoterma do tipo “L” tem seu início na origem, a isoterma do tipo “H” mostra uma porção inicial com uma orientação vertical, e os valores que são maiores que zero, mesmo quando a concentração de soluto tende a valores próximos de zero. As espécies adsorvidas são frequentemente micelas iônicas ou moléculas poliméricas. No entanto, às vezes, podem ser íons simples, que trocam com outros, de menor afinidade, com a superfície do adsorvente, como por exemplo, corante sulfonado. Este tipo de isoterma indica quimissorção e adsorção por forças eletrostáticas.
- A isoterma do tipo “C” apresenta-se como uma curva com aspecto linear e são obtidas quando o adsorvente é poroso. São caracterizadas por um comportamento dos dados de equilíbrio em baixas concentrações de soluto.

3.3.5.2 Modelos de Isotermas de adsorção

1) Isoterma de Langmuir

O trabalho pioneiro de Langmuir permitiu-lhe desenvolver a conhecida isoterma de adsorção de Langmuir. Esta equação pode ser usada para descrever a adsorção de um gás em uma superfície limpa, geralmente tratado como sendo um metal (embora os argumentos possam ser modificados para igualmente a óxidos ou outros materiais) (ROSS, 2019).

A equação de Langmuir é talvez a expressão isoterma mais amplamente utilizada para representar os dados de equilíbrio de adsorção física. Embora possa ser derivado em diferentes maneiras, a abordagem cinética para sua derivação é mencionada na maioria dos livros didáticos. As suposições básicas de acordo com Tien (2019) são:

1. Adsorção de adsorventes ocorre em sítios bem definidos e a superfície sólida é uniforme.
2. Todos os sítios de adsorção possuem equivalência quanto a energia.
3. Cada sítio acomoda apenas uma molécula de adsorvente, ou seja, nenhuma molécula é adsorvida após a camada monomolecular for preenchida.
4. Não há interação entre moléculas adsorvidas.

A taxa de adsorção a qualquer momento é proporcional à concentração das moléculas de adsorvato na solução ou no gás e a fração de locais livres de sítios na superfície sólida. Simultaneamente, as moléculas são dessorvidas do sólido e a taxa de dessorção é proporcional à fração de sítios. Em equilíbrio, a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção (BERK, 2018).

Uma das deficiências da teoria de Langmuir é a suposição de que nenhuma outra adsorção líquida ocorre uma vez que a camada monomolecular esteja cheia. Na realidade, moléculas adicionais adsorvem na monocamada, embora com uma ligação consideravelmente mais fraca (BERK, 2018). O modelo é representado pela Equação 4:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}.K.Ce}{1+K.Ce} \quad (4)$$

Em que: q_e é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (mg.g^{-1}); $q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade máxima de corante por unidade de massa de adsorvente necessária para a formação completa de monocamada da superfície (mg.g^{-1}); k é a constante de equilíbrio de Langmuir (L.mg^{-1}), e C_e é a concentração de equilíbrio (mg.L^{-1}) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2) Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich é, de fato, a mais antiga e mais comumente usada expressão isotérmica. É simples na expressão e é capaz de cobrir uma ampla gama de valores de concentração. Foi obtido empiricamente, embora tenha certo significado teórico (TIEN, 2019).

O modelo é representado pela Equação 5:

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (5)$$

Em que: q_e é a quantidade de soluto adsorvido (mg.g^{-1}); k é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg.g}^{-1}.\text{L}^{1/n}$), e C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg.L^{-1}) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3) Isoterma de Sips

A isoterma de Sips é uma combinação de isotermas das isotermas de Langmuir e Freundlich. O modelo deriva do comportamento limitante da equação, o qual, em baixas concentrações de adsorvato o modelo se reduz efetivamente a uma isoterma de Freundlich, e em altas concentrações prevê uma capacidade de sorção monocamada característica da isoterma de Langmuir. O modelo é representado pela Equação 6:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot (K_s \cdot C_e)^n}{(1 + (K_s \cdot C_e)^n)} \quad (6)$$

Em que: q_e é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); $q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade máxima de corante por unidade de massa de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_s é a constante de equilíbrio de Sips relacionada a energia de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); C_e é a concentração de equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), e n é a constante de Sips.

3.3.6 Algas

A biomassa é a massa de organismos biológicos vivos em uma determinada área ou ecossistema em um determinado tempo. A biomassa marinha representa um recurso relativamente pouco explorado, que está atraindo muita atenção nos últimos anos, em parte da exploração excessiva de recursos baseados em terra. Como os oceanos cobrem mais de 70% da superfície do nosso planeta, a atenção tem sido direcionada para a utilização de recursos baseados nele (QIN, 2018).

As algas são organismos de linhagens que têm suas origens há mais de 3 bilhões de anos, as quais, devido ao processo da fotossíntese, são responsáveis pela estruturação da atmosfera terrestre como a conhecemos, possibilitando a vida sobre a superfície do planeta de todos os seres vivos aeróbicos, pela produção de oxigênio molecular e consequente formação da camada de ozônio que filtra os raios UV, deletérios para moléculas de DNA (DUVE, 1996).

As algas marinhas são quantitativamente a maior biomassa do oceano. Elas são encontradas em água doce, ambientes marinhos e terrestres. O termo alga refere-se a uma junção grande e diversa de organismos que contêm clorofila e realizam fotossíntese. Biologicamente, algas representam um segmento da cadeia alimentar do oceano, que vai do fitoplâncton a zooplâncton, zooplâncton predador, alimentadores de filtro, peixes predadores e além (NEDUMARAN E ARULBALACHANDRAN, 2015).

As algas marinhas têm sido tradicionalmente utilizadas para aplicações alimentares, como vegetais do mar, ou para extração de ficocolóides no processamento industrial de

alimentos (ágar, carragenina e alginatos). Além disso, elas têm sido usadas por muitos séculos como ingrediente de ração animal e fertilizantes na agricultura e horticultura. Durante os últimos 10 anos, há um aumento acentuado de proliferações de algas verde, marrom e vermelho, causadas provavelmente pela eutrofização em combinação com as alterações climáticas (TORRES; KRAAN; DOMINGUEZ, 2019).

As algas são bastante diversificadas e podem ser classificadas em dois tipos: unicelulares (microalgas) e multicelulares (macroalgas). Foram estimadas cerca de 55.000 espécies e mais de 100.000 espécies de algas salgadas, marinhas terrestres e de água doce (RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2018).

As macroalgas marinhas são encontradas em ambientes costeiros e são abundantes onde há substrato disponível. Eventualmente, algumas destas macroalgas podem ser arrancadas de seus substratos, indo parar nas praias, constituindo o que se denomina de algas marinhas arribadas (KIRKMAN & KENDRICK, 1997). Dentre estas, costuma-se destacar *Sargassum* spp (*Ochrophyta*) e *Ulva* spp (*Chlorophyta*) pela grande biomassa apresentada.

Por ocasião das marés baixas, uma considerável quantidade de algas arribadas é depositada com frequência em muitas praias. A turbulência do mar, provocada pela ação das correntes, dos ventos e das marés, é apontada como principal responsável por este fenômeno. Uma vez essas algas se encontrarem nas praias, pode-se apresentar um incômodo para os moradores, prejudicando assim, as atividades turísticas. Portanto, a necessidade de utilização sustentável de algas marinhas e gestão eficaz desses recursos pelas comunidades costeiras tem sido destacada (TORRES; KRAAN; DOMINGUEZ, 2019).

Como matéria-prima, as algas cultivadas oferecem vantagens importantes em termos de sustentabilidade, de acordo com Torres, Kraan e Dominguez (2019), como:

- O cultivo no mar não requer terra arável e insumos de água doce e requer uma mínima intervenção humana.
- Não são necessários fertilizantes, uma vez que, os nutrientes são absorvidos em torno da água.
- Algas apresentam uma rápida taxa de reprodução, oferecerem alto rendimento de biomassa e podem ser facilmente recicladas.
- Rápida taxa de crescimento ajuda a reduzir o Carbono atmosférico através da fotossíntese e fornece Oxigênio ao mar, contribuindo assim, para aliviar o oceano de possível acidificação.

Outras vantagens aplicadas ao uso de algas como bio-sorventes, de acordo com Chu e Phang (2019) são:

- Diversos grupos multifuncionais em sua superfície.
- Distribuição relativamente pequena e uniforme de sítios de ligação na superfície.
- Menos etapas preparatórias necessárias.
- Menor uso de produtos químicos agressivos.
- Boa capacidade de retenção.

O processamento dessas algas consiste na sua colheita, por meios manuais ou mecanizados, para se obter maior estabilização da biomassa através de secagem utilizando tradicionalmente secagem à luz do sol, ou ao vento, como também secadores de tambor ou de convecção usando ar quente. Métodos de baixo custo de preservação como a secagem ou ensilagem solar podem resolver a descontinuidade de problemas de biomassa (TORRES; KRAAN; DOMINGUEZ, 2019).

As algas têm três mecanismos diferentes para a descoloração ou assimilação dos compostos coloridos. Os cromóforos são utilizados (1) para a produção de biomassa de algas, dióxido de carbono e água; (2) para transformação dos compostos coloridos em incolores; e (3) para adsorção do corante na biomassa de algas. Vários pesquisadores relataram o potencial de várias cepas de algas para tratar efluentes têxteis (MULLAI *et al.*, 2017).

3.4 SECAGEM

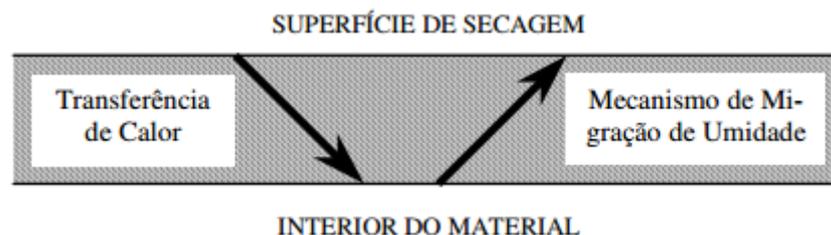
A secagem é talvez a operação unitária mais antiga e mais comum (método térmico) encontrada em vários setores industriais que ocorrem nas indústrias química, farmacêutica, de papel, mineral, polimérica, cerâmica, têxtil, alimentícia e agrícola. É também um dos processos mais complexos que envolve o transporte simultâneo e acoplado de calor, massa e momento em um meio de matéria (BARBOSA DE LIMA *et al.*, 2016).

A secagem tem a finalidade de eliminar um líquido volátil contido num corpo não volátil, através de evaporação, a qual, no caso em estudo, será pela evaporação da água do material biológico. Durante a secagem é necessário um fornecimento de calor para evaporar a umidade do material e deve haver um sorvedor de umidade para remover o vapor água, formado a partir da superfície do material a ser seco. Este processo, de fornecimento de calor da fonte quente para o material úmido que promoverá a evaporação da água do material e em seguida a transferência de massa arrastará o vapor formado (PARK *et al.*, 2007).

Com a redução da água disponível no material biológico, será, conseqüentemente, reduzida a velocidade das reações químicas do produto, bem como o desenvolvimento de microrganismos. A conservação pela secagem se baseia no fato de que tanto os microrganismos como as enzimas e todo o mecanismo metabólico, necessitam de certa quantidade de água para realização de suas atividades (GONELI *et al.*, 2007).

O movimento de água do interior do material até à superfície é analisado pelos mecanismos de transferência de massa, que indicará a dificuldade de secagem nos materiais. Durante a secagem, para que haja a evaporação de água da superfície do material ao ambiente, a água deve ser transportada do interior do sólido até a superfície. Representando em diagrama no interior do sólido, temos (Figura 3):

Figura 3- Diagrama da migração de sólido no interior de um sólido



Fonte: PARK *et al.* (2007)

De acordo com Park *et al.* (2007), os mecanismos mais importantes são:

- Difusão líquida: ocorre devido à existência do gradiente de concentração.
- Difusão de vapor: ocorre devido ao gradiente de pressão de vapor, causado pelo gradiente de temperatura.
- Escoamento de líquido e de vapor: ocorrem devido à diferença de pressão externa, de concentração, capilaridade e alta temperatura. Todas estas considerações, tais como, conteúdo inicial de umidade do material; conteúdo final de umidade que o material pode chegar (umidade de equilíbrio); modo pelo qual a água está relacionada com a estrutura do sólido e modo pelo qual o transporte da água é feito do interior à superfície do sólido durante a secagem servem para fundamentar o fenômeno de secagem.

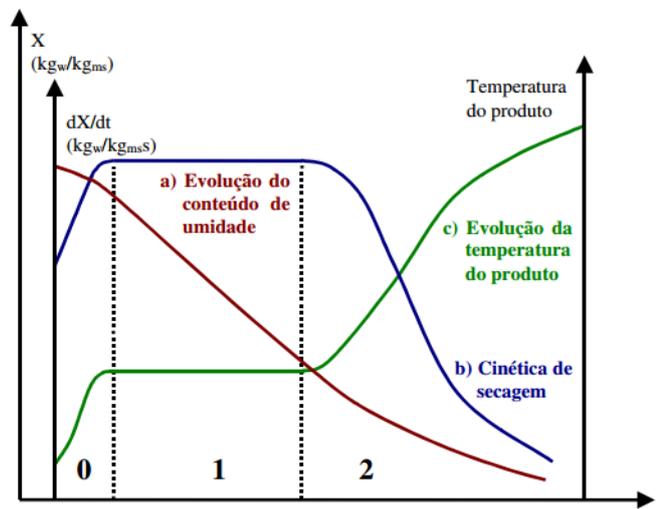
3.4.1 Cinética de Secagem

A simulação da secagem ou mesmo a obtenção de variáveis físicas que visam explicar este processo, usualmente é feita por meio do ajustamento de modelos matemáticos que descrevam a variação do teor de água em relação ao tempo. Os dados contidos nas curvas de

secagem são essenciais para o andamento de processos e para a avaliação de equipamentos, sendo possível determinar pelas curvas, dados tais como o tempo que pode durar a produção, o tempo gasto para secar uma quantidade qualquer de produto, estimar também o gasto energético que recairá sobre o preço final do processamento, podendo assim influenciar no preço final dos produtos (RESENDE *et al.*, 2019).

O processo de secagem apresenta três etapas clássicas, conforme ilustrado na Figura 4. São mostradas as curvas de evolução do teor de água do produto (X), de sua temperatura (T) e da velocidade de secagem (dX/dt), também chamada de taxa de secagem, ao longo do tempo, para um experimento utilizando ar de propriedades constantes.

Figura 4- Exemplo de curva de secagem



Fonte: PARK *et al.* (2007).

De acordo com Park *et al.*, (2007), tem se que:

A curva (a) representa a diminuição do teor de água do produto durante a secagem, isto é, é a curva obtida pesando o produto durante a secagem numa determinada condição de secagem.

A curva (b) representa a velocidade (taxa) de secagem do produto (variação do conteúdo de umidade do produto por tempo, dX/dt em relação à evolução do tempo t), isto é, é a curva obtida diferenciando a curva (a).

A curva (c) representa a variação da temperatura do produto durante a secagem (variação da temperatura do produto, T em relação à evolução do tempo t), isto é, é a curva obtida medindo a temperatura do produto durante a secagem.

No início da secagem ocorre elevação da temperatura do produto e pressão do vapor de água (período de aquecimento). Neste momento, a taxa de secagem está aumentando, devido à

umidade relativa na camada limite ser inferior a 100%, ocorrendo o que é usualmente chamado de período de acomodação. Os aumentos na taxa de secagem continuam a acontecer até o ponto em que a equivalência entre transferência de calor e massa (água) ocorre, isto é, o período de taxa constante. A secagem ocorre dentro do produto até que o teor de umidade de equilíbrio seja atingido, ou seja, quando a quantidade de água evaporada for igual à quantidade de água condensada na superfície do sólido (BARBOSA DE LIMA *et al.*, 2016).

A evolução destas transferências de calor e de massa no decorrer da operação de secagem faz com que esta seja dividida esquematicamente em três períodos (PARK *et al.*, 2007):

- **Período 0:** É o período de indução. O calor que chega em excesso acarreta uma elevação da temperatura do produto, havendo assim, o aumento da pressão e da velocidade de secagem. Este fenômeno prossegue até que a transferência de calor compense exatamente a transferência de massa. Se a temperatura do ar for inferior a do produto, esta última diminuirá até atingir o mesmo estado de equilíbrio. A duração desse período é insignificante em relação a duração total de secagem.
- **Período 1:** Consiste no período de velocidade (taxa) constante de secagem. Existe uma quantidade significativa de água disponível dentro do produto. A água evapora-se como água livre. A pressão de vapor de água na superfície é constante e é igual à pressão de vapor de água pura à temperatura do produto. A temperatura do produto, por sua vez, é também constante e é igual à temperatura de bulbo úmido. A velocidade de secagem é, por conseguinte, constante. Este período continua enquanto a migração de água do interior até a superfície do produto seja suficiente para acompanhar a perda por evaporação de água na superfície.

No caso dos materiais biológicos é difícil a existência deste período, pois as condições operacionais de secagem são tais que, as resistências de transferências de massa encontram-se essencialmente no interior do produto, fazendo com que a taxa de evaporação da superfície ao ambiente seja bem superior à taxa de reposição de umidade do interior à superfície do material.

- **Período 2:** Consiste no período de velocidade (taxa) decrescente de secagem. Desde o momento em que a água começa a ser deficiente na superfície, a velocidade de secagem diminui.

De acordo com Mujumdar e Menon (1995), a secagem pode ser realizada de maneira natural ou artificial. Na secagem natural, o movimento do ar é feito pelo vento e a energia para a evaporação da umidade vem do potencial de secagem do ar e incidência direta de energia solar. Já a secagem artificial é caracterizada pelo uso de processos manuais ou mecânicos tanto

no manuseio do produto quanto na passagem de ar através do produto. Na secagem com ventilação forçada pode-se empregar baixa ou alta temperatura, secagem combinada, assim como outras técnicas.

Durante a secagem, há uma diferença entre a umidade localizada na superfície e no interior do produto. A superfície que está em contato direto com o ar tende a secar mais que a parte central. Assim, o produto passa por transformações e, portanto, vários estudos foram feitos para determinar a melhor maneira de realizar tal processo. A análise neste caso é feita a partir de experimentos e / ou simulações usando um determinado modelo matemático (BARBOSA DE LIMA *et al.*, 2016).

No Quadro 2 podem ser observados alguns modelos matemáticos utilizados para modelar dados de secagem de produtos biológicos.

Quadro 2 – Modelos Matemáticos de Secagem

Modelos	Equações
Newton	$U^* = \exp (-k.t)$
Page	$U^* = \exp (-k.t^n)$
Herderson e Pabis	$U^* = a.\exp (-k.t)$
Logarítmico	$U^* = a.\exp (-k.t) + c$
Midilli	$U^* = a.\exp (-k.t^n) + b.t$
Exponencial de dois termos	$U^* = a.\exp (-k.t) + (1-a) \exp (-k.t.a)$

t- tempo de secagem; k – constante cinética de secagem; a, b, c, n – coeficientes dos modelos

Fonte: Adaptado de SOUSA *et al.*, 2011.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os procedimentos experimentais desse estudo foram realizados no Laboratório de Pesquisa de Ciências Ambientais (LAPECA) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

4.1.1 Biomassa (*Alga marinha Sargassum sp.*)

A matéria-prima, a alga *Sargassum sp.*, utilizada nos ensaios experimentais foi coletada no litoral da praia de Tambaú- João Pessoa (PB). O critério para sua seleção foi a coleta de algas que mais se assemelhavam entre si em relação à textura, tamanho das folhas e coloração, como apresentada na Figura 5.

A alga foi inicialmente lavada com água de abastecimento por 24 horas para a remoção de impurezas, como areia, e coloração, posteriormente lavada com água destilada e levadas para secar em temperatura ambiente, durante 24 horas com intuito de retirar o excesso de umidade. Em seguida foram cortadas em pedaços menores com tamanhos aproximados, de 1 cm², para facilitar o processo de secagem.

Figura 5- Alga *Sargassum sp.*



Fonte: Próprio Autor (2019)

4.1.2 Efluente Sintético

Para a realização dos experimentos de adsorção foi preparado um efluente têxtil sintético (ETS) para obter-se um melhor controle de suas características físico-químicas ao longo do estudo, assim como, ter o conhecimento específico de todas as características do

efluente. A solução estoque do ETS, foi preparada de acordo com a metodologia proposta por Mo *et al.* (2007), como segue: adição do corante têxtil Azul de Metileno com uma concentração de 1000 mg.L⁻¹; álcool polivinílico (PVA) a uma concentração de 500 mg L⁻¹; cloreto de sódio (NaCl) com concentração de 250 mg.L⁻¹ e; sulfato de sódio (Na₂SO₄) a uma concentração de 750 mg.L⁻¹. Após a devida preparação, o ETS foi solubilizado por agitação em béquer de 1000 mL, utilizando agitadores magnéticos.

4.1.3 Soluções utilizadas

Preparou-se soluções de Ácido Clorídrico (HCl) e Hidróxido de Sódio (NaOH) na concentração de 0,1 mol.L⁻¹ para o ajuste do pH e ativação química do material adsorvente. Assim como, solução de Cloreto de Potássio (KCl) de concentração de 0,1 mol.L⁻¹ para a determinação do Ponto de Carga Zero.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação do Adsorvente

4.2.1.1 Determinação da umidade inicial

Para a determinação da umidade inicial do material, três amostras de 2,0 gramas cada do material foram pesadas em balança analítica e levadas para o medidor de umidade Marte ID-200 com fonte de calor infravermelho produzido por resistência encapsulada em quartzo e display LCD matriz de pontos iluminados.

4.2.1.2 Estudo da cinética de secagem do adsorvente

Após a determinação da umidade inicial, a secagem foi realizada em uma estufa com circulação de ar forçada de modelo SolidSteel Estufa Digital Timer SSD, com velocidade de 1,5 m.s⁻¹, nas temperaturas de 60 e 80 °C, até que o material apresente uma massa constante.

Para a construção das curvas de secagem, foi realizada o monitoramento da variação do peso das amostras em função do tempo, até o tempo analisado em que a alga apresentou o peso constante. O monitoramento foi realizado com massa da alga *in natura* de 200g em cada bandeja conforme os intervalos descritos na Tabela 1. As pesagens foram realizadas em balança

analítica, e o processo foi feito em triplicata. Após o período de monitoramento as amostras ficaram na estufa até completar 24 horas.

Tabela 1: Intervalos de pesagem da amostra da alga *Sargassum* sp.

Tempo de monitoramento (min)	Intervalo de pesagem
$t < 60$	A cada 5 min
$60 < t < 120$	A cada 10 min
$120 < t < 180$	A cada 15 min
$t > 180$	A cada 30 min

Fonte: Próprio Autor (2019)

Por fim, o material seco foi triturado. Após a trituração o material foi lavado novamente com água destilada para a retirada de sua coloração e pulverizado em almofariz de porcelana, para se obter um material com granulometria semelhante.

Os dados experimentais foram ajustados utilizando os modelos matemáticos: exponencial de dois termos, Henderson e Pabis, Logarítmico, Page, Newton e Midili. A análise estatística foi feita pelo *software* STATISTICA, disponibilizado pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA/UEPB).

4.2.1.3 Ativação química do adsorvente

Com a finalidade de avaliar possíveis alterações no processo de adsorção, foi realizada uma ativação química no adsorvente. O material seco e triturado foi colocado em contato com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol. L⁻¹ numa proporção de 1 grama do material para 100 mL da solução básica por 24 horas em repouso. Depois, o material foi filtrado utilizando a peneira de Mesh 100 e a parte retida foi lavada com água destilada. O material resultante dessa etapa foi levado para estufa para realização da secagem nas mesmas condições operacionais da secagem inicial do material *in natura*.

4.2.2 Caracterização do Adsorvente

Os adsorventes secos, *in natura* e com ativação química, foram analisados de acordo com a determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}).

4.2.2.1 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero do adsorvente seco foi determinado pela metodologia de Boas *et al.*, (2012). Foi adicionado 25 mL da solução de Cloreto de Potássio (KCl) de concentração 0,1 mol.L⁻¹ em uma série de *Erlenmeyers* e foi ajustado o pH da solução de 2 a 12. Para o ajuste do pH foram utilizadas as soluções de HCl e NaOH (0,1 mol.L⁻¹). Após esse procedimento foi adicionado em cada *Erlenmeyer* 0,25 g do material adsorvente e agitados por 24 horas a uma rotação de 120 rpm. Em seguida, a solução foi filtrada e aferida o pH final. A diferença entre o pH inicial e final foi calculada e plotada em um gráfico da variação de pH em função do pH inicial.

4.2.3 Caracterização do Adsorvato

Com a solução estoque do efluente sintetizado, a determinação da concentração do corante na amostra foi realizada por espectrofotometria de absorção molecular em Espectrofotômetro Digital - UV-VIS 200/1000 NN - SF200DM. Inicialmente, foi determinado o comprimento de onda no qual o composto a ser quantificado absorve o máximo de radiação, mediante varredura no espectro na faixa de 400 nm a 700 nm. Em seguida, foi construída uma curva de calibração utilizando a solução do efluente têxtil sintético, com diferentes concentrações.

4.2.4 Ensaios de adsorção

Os ensaios foram realizados em triplicata. As características das amostras *in natura* utilizadas nos ensaios de adsorção foram determinadas de acordo com o planejamento experimental, assim como, foram determinadas as amostras ativadas quimicamente. Então, cada amostra *in natura* do planejamento experimental foi levada ao agitador orbital e, após o intervalo de tempo pré-determinado no planejamento, foram retiradas, filtradas e o material sobrenadante foi centrifugado e, através da leitura de absorbância em espectrofotômetro foi determinada a concentração de corante remanescente. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras ativadas quimicamente.

4.2.4.1 Planejamento Experimental

Para a avaliação do potencial de adsorção da alga, foi aplicada a técnica de planejamento experimental, do tipo fatorial, nas possíveis combinações dos níveis dos fatores e cada conjunto de níveis definido, foi submetido a um ensaio experimental. O planejamento experimental é do tipo 2^4 , sendo avaliadas as influências da massa do adsorvente, do tempo de contato, a concentração do ETS e a ativação química do adsorvente para um volume de 100 mL de solução de ETS, de acordo com os valores descritos no Tabela 2.

Tabela 2- Variáveis do planejamento experimental 2^4

Variáveis	-1	1
Massa (g)	0,1	0,3
Concentração (mg.L⁻¹)	100	300
Tempo de contato(min)	10	30
Ativação	NÃO	SIM

Fonte: Próprio Autor (2019)

A matriz do planejamento experimental com os valores codificados das variáveis independentes, é apresentada na Tabela 3. Esses valores foram utilizados para as condições experimentais das amostras *in natura*, assim como para as condições experimentais das amostras ativadas quimicamente, totalizando 16 experimentos. As influências das variáveis independentes, quantidade de corante adsorvido por massa adsorvente (qt) e percentual de redução do corante, foram analisadas utilizando a análise estatística com o *software* STATISTICA, disponibilizado pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA/UEPB).

Tabela 3 – Matriz com os valores codificados do planejamento fatorial 2^4 para amostra *in natura* e ativada quimicamente.

Experimento	Mads (g)	Concentração (mg.L ⁻¹)	Tempo (min)	Ativação
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1

4.2.4.2 Eficiência de Adsorção

A eficiência de adsorção da alga foi medida através do percentual de redução (%R) e quantidade adsorvida (qt) do corante, sendo estas, as variáveis resposta dos experimentos. A porcentagem de redução foi obtida utilizando a Equação 7.

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) * 100 \quad (7)$$

A quantidade de corante adsorvido por massa adsorvente foi calculada por meio da Equação 8.

$$qt = \left(\frac{C_0 - C_f}{m} * V \right) \quad (8)$$

em que:

Co: concentração da solução inicial do corante (mg.L⁻¹)

Cf: concentração final do corante após um determinado tempo (mg.L⁻¹)

m: massa do adsorvente (g)

V: volume do adsorvato (L)

4.2.4.3 Cinética de Adsorção

Com o objetivo da obtenção das curvas cinéticas, os ensaios foram realizados com a condição que obteve melhor resposta no planejamento experimental quanto a variável resposta da quantidade de corante adsorvido por massa adsorvente. Os *Erlenmeyers* contendo 100 mL da melhor condição, obtida pela análise do planejamento experimental, foram colocados sob agitação de 120 rpm durante 1 hora. Amostras líquidas foram retiradas e filtradas por meio de peneiras. O material sobrenadante foi, então, centrifugado a uma velocidade de rotação de 2000 rpm durante 20 minutos para a sedimentação dos sólidos em suspensão. A concentração remanescente de cada amostra foi determinada por meio da leitura de absorbância em espectrofotômetro.

Para representar a cinética de adsorção dos ensaios experimentais, a qual visou à avaliação de q_t em função do tempo, os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e equação de Elovich. Os parâmetros dos modelos foram estimados a partir do *software* STATISTICA.

4.2.4.4 Equilíbrio de Adsorção

Para o estudo de equilíbrio foi utilizada a condição que obteve melhor resposta no planejamento experimental quanto a variável resposta da quantidade de corante adsorvido por massa adsorvente. Os ensaios experimentais foram realizados em *Erlenmeyers*, com variação de 25 mg.L⁻¹ de concentração das amostras, iniciando com a concentração de 50 mg.L⁻¹ até a concentração de 300 mg.L⁻¹ para a alga *in natura* e de 50 a 150 mg.L⁻¹ para a alga ativada quimicamente, e foram colocados em agitação com rotação constante de 120 rpm por um tempo suficiente para que seja alcançado o equilíbrio. Ao fim de cada ensaio, a fase líquida foi separada da fase sólida por meio de peneiras no processo de filtração. O material sobrenadante foi, então, centrifugado sob uma velocidade de rotação de 2000 rpm durante 20 minutos para a sedimentação dos sólidos em suspensão. Em seguida, a concentração de equilíbrio foi determinada a partir da leitura de absorbância. A quantidade do corante no equilíbrio foi expressa pela Equação 9:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (9)$$

em que:

Ce: concentração do corante no equilíbrio (mg.L^{-1})

Ci: concentração inicial do corante (mg.L^{-1})

m: massa do adsorvente (g)

V: volume da solução (L)

Os dados experimentais foram ajustados utilizando os modelos matemáticos de Freundlich, Langmuir e Sips. Os parâmetros dos modelos foram estimados a partir do *software* STATISTICA.

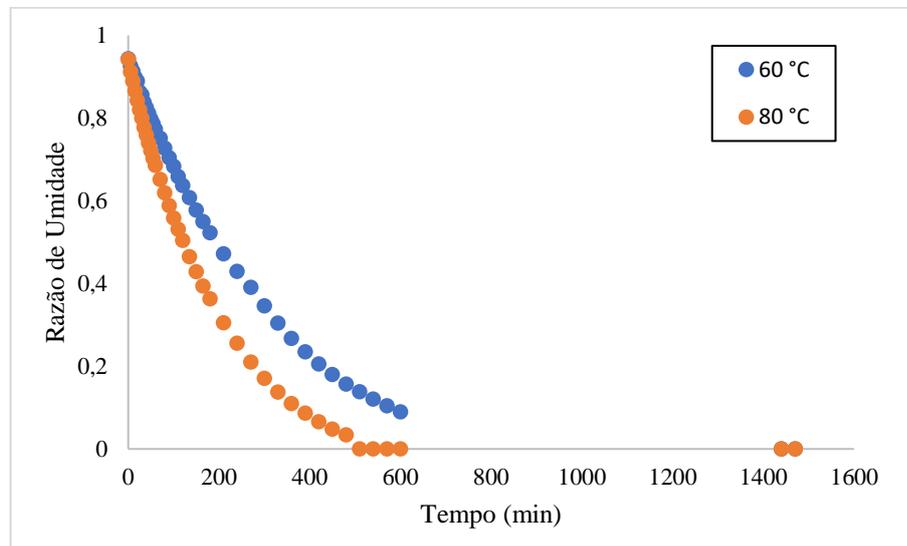
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CINÉTICA DE SECAGEM DO ADSORVENTE

A média de umidade inicial em base seca da alga *Sargassum* sp. foi de 28,49 gH₂O/g sólidos secos. A umidade da alga, em base úmida, representa 85,10 % de sua massa total.

As curvas da cinética de secagem do material adsorvente estão representadas na Figura 6, obtidas nas temperaturas de 60°C e 80°C.

Figura 6- Curvas de secagem nas temperaturas de 60°C e 80°C.



Fonte: Próprio Autor (2020)

Os resultados apresentados na Figura 6 apresentaram um comportamento semelhante, uma vez que, quanto maior a temperatura do ar de secagem, maior o decaimento da umidade na fase inicial do material adsorvente, e conseqüentemente, menor o tempo necessário para atingir o equilíbrio do processo.

Ahmad *et al.* (2012) avaliaram a secagem de algas marinhas marrons em três temperaturas de ar de secagem, 40, 50 e 60°C. Eles avaliaram que quanto menor for a temperatura de secagem, maior o teor de umidade das algas marinhas e conseqüentemente, maior o tempo de secagem, ou seja, o processo torna-se mais longo.

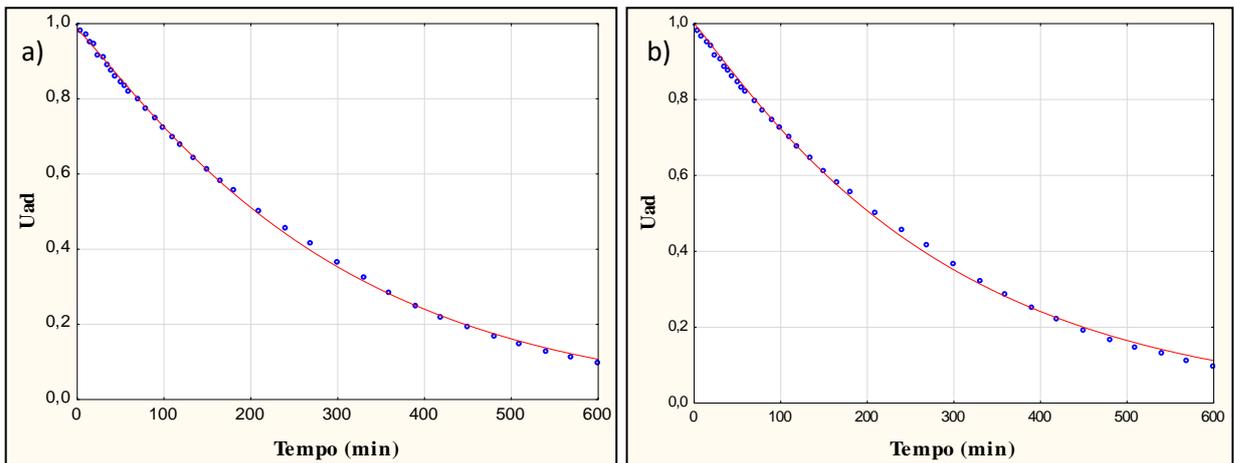
Esse comportamento é relatado também por Martins *et al.* (2018), os quais, estudaram a secagem de folhas de amora preta, sendo, essas, submetidas à secagem em um secador experimental de leito fixo, em quatro condições controladas de temperatura (40, 50, 60 e 70 °C)

e duas velocidades do ar de secagem ($0,4$ e $0,8 \text{ m.s}^{-1}$). O aumento da temperatura e da velocidade do ar reduziu o tempo de secagem das folhas de amora preta.

5.1.1 Análise dos modelos de secagem

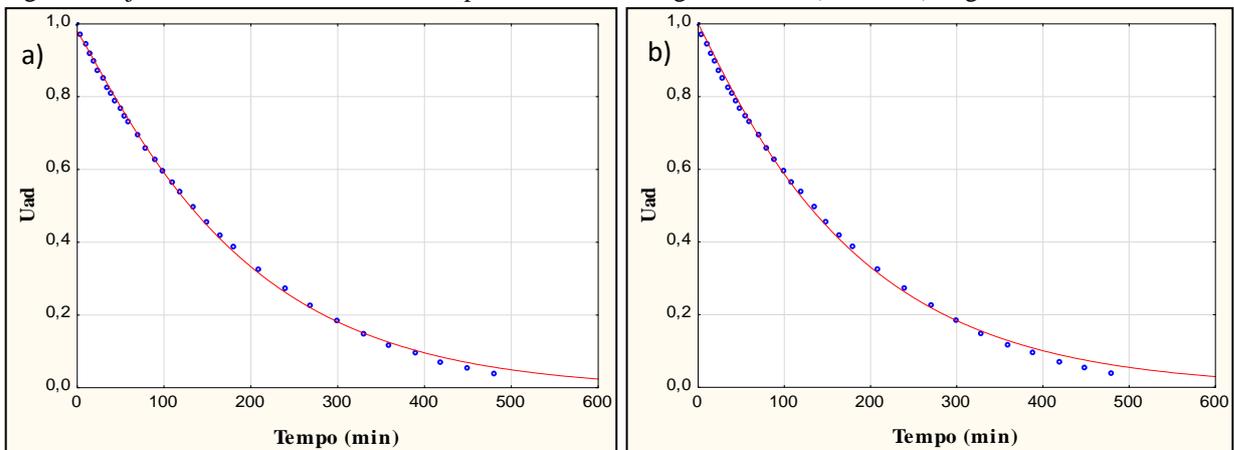
Devido à grande diversidade na secagem de resíduos e folhas, diferentes modelos resultam em ajustes satisfatórios para a modelagem dos dados experimentais. Os dados obtidos de acordo com os experimentos de secagem foram ajustados aos modelos empíricos Exponencial de dois termos, Page, Midili, Logarítmico, Henderson e Pabis e Newton. Nas Figuras 7 e 8 verifica se um bom ajuste dos dados experimentais aos modelos Midili e Page em ambas temperaturas utilizadas no presente trabalho, de 60°C e 80°C respectivamente.

Figura 7- Ajuste dos modelos dos dados experimentais da secagem a 60°C a) Midili b) Page



Fonte: Próprio Autor (2020)

Figura 8- Ajuste dos modelos dos dados experimentais da secagem a 80°C a) Midili b) Page



Fonte: Próprio Autor (2020)

As Tabelas 4 e 5 mostram a comparação dos parâmetros estatísticos analisados e calculados dos modelos de secagem aplicados nesse trabalho a 60°C e 80°C, respectivamente.

Tabela 4- Comparação dos parâmetros estatísticos dos modelos de secagem a 60°C

Modelo	a(adm)	b (min ⁻¹)	c(adm)	k (min ⁻¹)	n(adm)	Fcalc	Ftab	Teste F	R ²
Exp. de dois termos	1,0000	-	-	0,0100	-	7046,99	3,25	2167,02	0,8955
Page	-	-	-	0,0024	1,0649	88014,41	3,25	27065,33	0,9995
Midili	0,9853	-0,00001	-	0,0019	1,0977	62201,51	2,64	23548,11	0,9997
Logarítmico	1,0376	-	-	0,0033	-	42965,33	2,87	14990,00	0,9994
Henderson e Pabis	1,0109	-	0,0314	0,0035	-	43514,83	3,25	13381,26	0,9990
Newton	-	-	-	0,0034	-	76753,05	4,10	18728,61	0,9989

Fonte: Próprio Autor (2020)

Tabela 5- Comparação dos parâmetros estatísticos dos modelos de secagem a 80°C

Modelo	a(adm)	b (min ⁻¹)	c(adm)	k (min ⁻¹)	n(adm)	Fcalc	Ftab	Teste F	R ²
Exp. de dois termos	1,0000	-	-	0,0100	-	7046,99	3,28	2145,26	0,8956
Page	-	-	-	0,0042	1,0516	47301,69	3,28	14399,66	0,9993
Midili	0,9787	-	-	0,0032	1,0960	34330,09	2,68	12816,11	0,9996
Logarítmico	1,0286	0,000005	-	0,0052	-	31023,75	2,90	10693,72	0,9994
Henderson e Pabis	1,0063	-	-0,0277	0,0055	-	30426,64	3,28	9262,53	0,9990
Newton	-	-	-	0,0054	-	60258,94	4,13	14590,48	0,9990

Fonte: Próprio Autor (2020)

A análise estatística realizada para os modelos de secagem, corroboraram o comportamento apresentado pelos ajustes feitos aos modelos experimentais apresentados nas Figuras 7 e 8. Os que apresentaram maiores valores do coeficiente de determinação (R²), assim como, maiores valores do Teste F, teste esse feito a partir da divisão do Fcalculado e Ftabelado (Fcalc/Ftab), foram utilizados como critério de escolha para representar o melhor modelo a ser aplicado aos dados experimentais.

Os valores de R², apesar de apresentarem na maioria dos modelos acima de 0,99, e Fcalc maior que Ftab, o modelo de Midili se destacou em ambos os casos, apresentando maiores valores em comparação com os demais. Para a temperatura de secagem de 60°C o modelo que obteve o melhor ajuste aos dados experimentais foi o modelo de Midili com R² de 0,9997 e o modelo que obteve o melhor ajuste para os dados da temperatura de secagem de 80°C foi o de Midili, com R² de 0,9996.

De acordo com Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001) o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo se o F_{cal} for maior que o F_{tab} e preditivo se essa relação for superior a 10. Então, todos os modelos apresentaram um bom ajuste, para ambas as temperaturas, sendo considerados modelos estatisticamente significativos e preditivos, ao intervalo de confiança de 95%.

Observa-se que o parâmetro k dos modelos apresentados aumentou com a elevação da temperatura, visto que, quanto maior a temperatura do ar de secagem, maior será a facilidade do produto em perder água livre. O mesmo fato ocorreu com o parâmetro n . Os parâmetros a e b não possuem significado físico no processo de secagem, uma vez que são constantes do modelo.

Ahmad *et al.* (2012) avaliaram a secagem de algas marinhas marrons em três temperaturas de ar de secagem, 40, 50 e 60°C, e a velocidade do ar foi mantida constante em 1 m.s⁻¹. O modelo de Page apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais, com o R^2 de 0,99 para as temperaturas de secagem estudadas. Observou-se que o valor dos parâmetros k e n dos modelos de secagem aumentou à medida que a temperatura de secagem aumentou. Para o modelo de Page, o valor do parâmetro k para as temperaturas de secagem a 40,50 e 60°C foram de 0,9884, 1,0003 e 1,0329, respectivamente. Já o valor do parâmetro n foi de 0,8336, 0,9013 e 0,9355 para as respectivas temperaturas de secagem de 40,50 e 60°C.

Alexandre *et al.* (2019) avaliaram a cinética de secagem das folhas de *Talinum triangulare* sob diferentes temperaturas até atingirem massa constante. Dos modelos testados, o de Page foi o mais adequado para prever o fenômeno de secagem das folhas. O tempo necessário de secagem foi de 32, 10, 7 e 6 horas para as temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C, respectivamente. Os valores da constante k e coeficiente n do modelo de Page foram estatisticamente significativos nas diferentes temperaturas da secagem das folhas, com R^2 de 0,9894; 0,9954; 0,9958 e 0,9828 nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C, respectivamente.

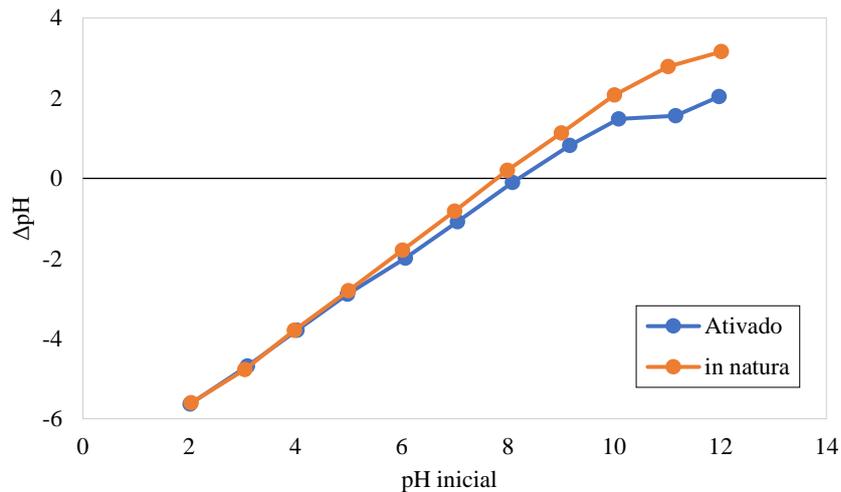
Pereira *et al.* (2017) avaliaram a cinética de secagem dos brotos da palma minimamente processados. Foram utilizados brotos provenientes de duas espécies de palma ‘Gigante’ e ‘Miúda’. A secagem foi processada em diferentes temperaturas (50, 60, 70 e 80 °C). O modelo de Page obteve o melhor ajuste para a cinética de secagem dos brotos da palma ‘Gigante’ e ‘Miúda’, com os melhores coeficientes de determinação que variou de 0,9957 a 0,9976.

Leite *et al.* (2016), investigando a descrição da cinética de secagem de carambola por modelos matemáticos em temperaturas de 60, 70 e 80 ° C, obteve bons ajustes com os modelos Henderson, Lewis e Page. Os coeficientes de determinação foram superiores a 0,98, o que representa uma boa eficiência do modelo em relação aos dados experimentais.

5.2 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO - pH_{pcz}

O ponto de carga zero é apresentado na Figura 9, o qual, é representado o gráfico do ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) em função do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ para o material adsorvente *in natura* e ativado quimicamente, apresentando um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9947.

Figura 9- Ponto de Carga Zero do material adsorvente *in natura* e ativado



Fonte: Próprio Autor (2020)

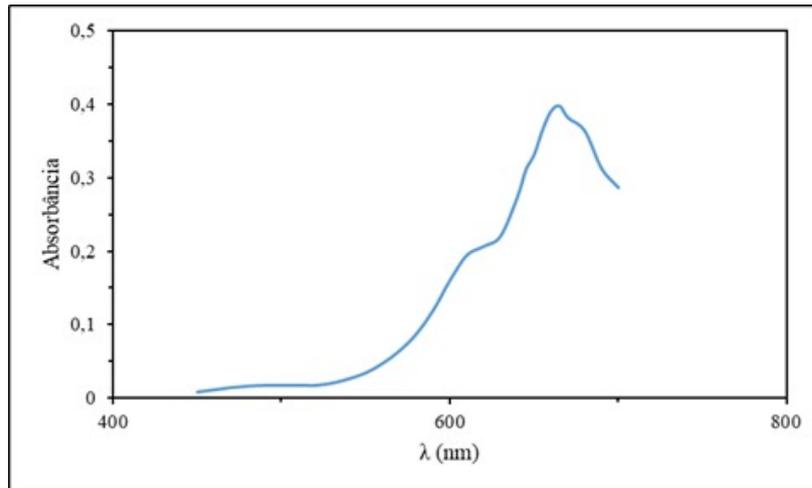
O ponto de carga zero é um parâmetro importante para entender a superfície química dos biossorventes em solução aquosa. Observa-se que na Figura 9 o pH_{pcz} do material adsorvente *in natura* é 7,97 e 8,1 para o material ativado quimicamente. Esse dado nos fornece, de acordo com Liu *et al.* (2018), que em soluções que apresentam pH abaixo do pH_{pcz} a superfície do material carregada de íons H^+ favorece a adsorção de corantes com característica aniônica, e, em solução com pH acima do pH_{pcz} a superfície do material carregada de íons OH^- favorece a taxa de adsorção de corantes com característica catiônica devido ao forte efeito de atração eletrostática.

Barquilha *et al.* (2019) avaliou o ponto de carga zero da alga *Sargassum sp.* e obteve o resultado de 6,49 do pH_{pcz} . No estudo da biomassa seca micro-triturada de duas espécies de macroalgas, *Ulva fasciata* e *Sargassum dentifolium*, como materiais biossorventes para a remoção de Azul de Metileno das águas residuais, Moghazy, Labena e Husien (2019) registraram o Ponto de Carga Zero em pH 6,7 e 9 para os biossorventes *Ulva* e *Sargassum*, respectivamente.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVATO

O comprimento de onda o qual o composto a ser quantificado absorve o máximo de radiação, mediante varredura no espectro foi 665 nm, como representado na Figura 10.

Figura 10- Varredura do corante Azul de Metileno



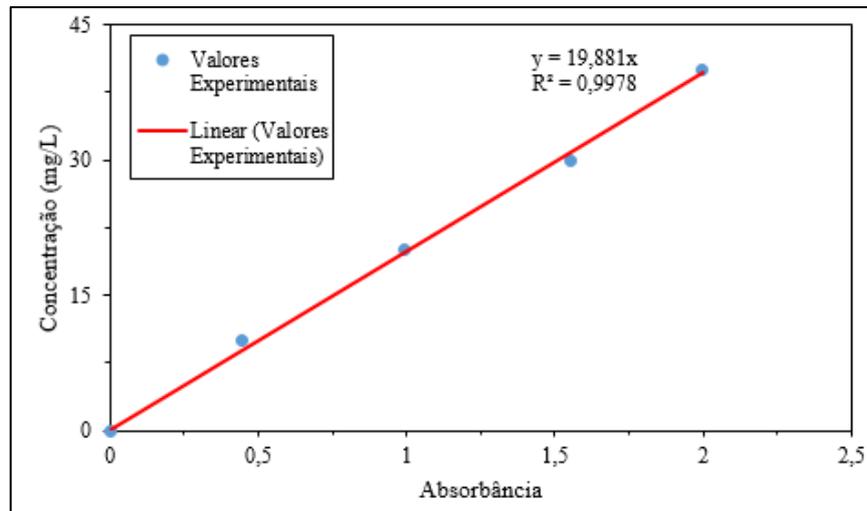
Fonte: Próprio Autor (2020)

Joseph *et al.* (2017) avaliaram a decomposição do azul de metileno medindo se a absorvância em intervalos regulares de tempo usando o espectrofotômetro, e obtiveram o comprimento de onda máximo de 665 nm.

Barroso, Lopes e da Cunha (2019) construiu a curva de calibração do Azul de Metileno de acordo com o comprimento de onda obtido na varredura no espectro, sendo esse valor igual a 660nm, obtendo um R^2 para a curva de calibração de 0,9982.

A curva de calibração foi feita com o comprimento de onda de 665 nm utilizando concentrações do corante de 10, 20, 30 e 40 mg.L^{-1} , como representado na Figura 11. O R^2 foi de 0,9978 indicando elevado ajuste aos dados experimentais.

Figura 11- Curva de calibração do corante Azul de Metileno



Fonte: Próprio Autor (2020)

5.4 ANÁLISE DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para chegar no planejamento experimental realizado nesse trabalho, foram efetuados testes para verificar a influência da temperatura de secagem no processo de adsorção. Verificou-se que a temperatura de secagem da alga não tinha influência no processo nem na variável resposta %R, nem na variável resposta qt, por isso optou-se por utilizar a alga seca de 60°C para a realização dos ensaios de adsorção, bem como para a caracterização do adsorvente, uma vez que, requer uma quantidade menor de energia. Verificou-se também que as interações Concentração- Temperatura, Massa- Temperatura, e Tempo- Temperatura, para as duas variáveis resposta, não apresentou influência, ou seja, não foram estatisticamente significativas.

Também foi feito um teste com um planejamento experimental 2^4 com as variáveis independentes massa de adsorvente, concentração da solução, tempo de contato e pH para avaliar a influência do pH no processo de adsorção e verificou-se que não existe influência para essa variável, nem com suas interações, ou seja, não é estatisticamente significativo. Portanto, foi utilizado nesse trabalho o pH da solução sem ajustes, que foi de 6,0.

Para analisar a influência das variáveis independentes, sobre as respostas qt e redução da concentração em percentual (%), foi feito o planejamento experimental encontrado na Tabela 6 para a alga *in natura* e ativada quimicamente, seca a 60°C, e as respostas obtidas:

Tabela 6- Planejamento Fatorial 2⁴ e as variáveis resposta

Experimento	Mads (g)	Concentração (mg.L ⁻¹)	Tempo (min)	Ativação	%R	qt (mg.g ⁻¹)
1	0,1	100	10	NÃO	63,6461	63,6461
2	0,3	100	10	NÃO	84,8433	28,2811
3	0,1	300	10	NÃO	51,5003	154,5010
4	0,3	300	10	NÃO	75,9586	75,9586
5	0,1	100	30	NÃO	81,8045	81,8045
6	0,3	100	30	NÃO	91,9214	30,6405
7	0,1	300	30	NÃO	77,3020	231,9059
8	0,3	300	30	NÃO	93,3172	93,3172
9	0,1	100	10	SIM	79,1344	79,1344
10	0,3	100	10	SIM	88,8524	29,6175
11	0,1	300	10	SIM	55,8538	167,5614
12	0,3	300	10	SIM	89,9536	89,9536
13	0,1	100	30	SIM	85,4520	85,4520
14	0,3	100	30	SIM	96,8508	32,2836
15	0,1	300	30	SIM	80,1004	240,3012
16	0,3	300	30	SIM	95,9235	95,9235

Fonte: Próprio Autor (2020)

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção da alga *in natura* para o percentual de redução do planejamento obtiveram valores altos, acima de 75%, indicando uma boa eficiência de adsorção, ou seja, obteve percentuais altos de redução de corante nas concentrações analisadas do ETS. Com exceção dos experimentos 1 e 3 que apresentaram valores menores com 63,64% e 51,50%, respectivamente. O melhor resultado para a resposta %R, no planejamento da alga *in natura*, foi apresentado pelo experimento 8, o qual continha 0,3 g do adsorvente, 300 mg.L⁻¹ de concentração do corante e 30 min de tempo de contato, obtendo um valor de 93,31% de redução de corante.

Os resultados da alga com ativação química para o percentual de redução do planejamento também obtiveram valores altos, acima de 79% (com exceção do experimento 11, que apresentou 55% de redução), indicando uma excelente redução de corante nas concentrações analisadas do ETS. O melhor resultado para a resposta %R, no planejamento da alga ativada, foi apresentado pelo experimento 14, o qual continha 0,3 g do adsorvente, 100 mg.L⁻¹ de concentração do corante e 30 min de tempo de contato, obtendo um valor de 96,85% de redução de corante.

Os resultados para a resposta qt do planejamento também foram satisfatórios, apresentando uma boa quantidade adsorvida de corante nos tempos analisados, principalmente no tempo de 30 minutos, apresentando resultados melhores em comparação ao tempo de 10

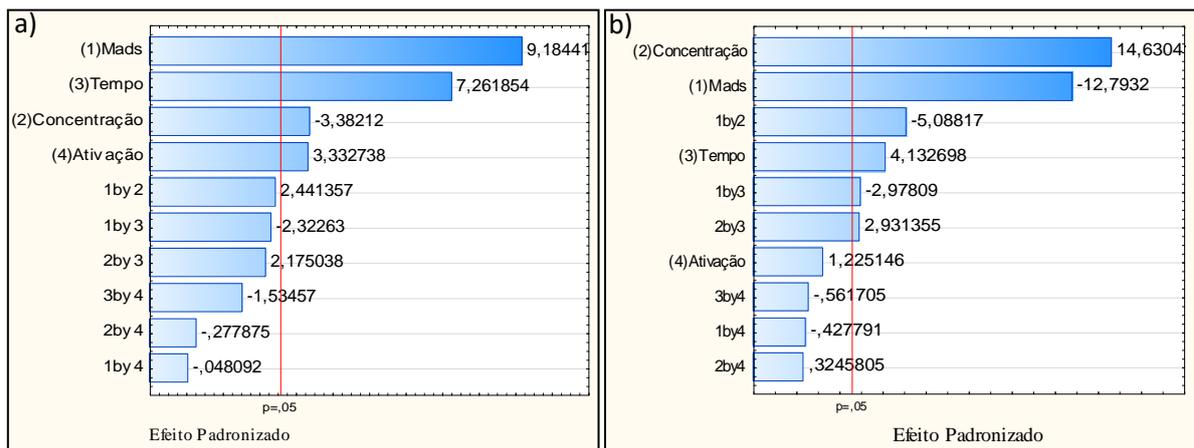
minutos, para ambos os casos. Observa-se que o experimento 7 obteve a maior resposta em relação a variável analisada qt, apresentando um valor de $231,90 \text{ mg.g}^{-1}$ para a alga *in natura* e um valor de $240,30 \text{ mg.g}^{-1}$ para a alga ativada no experimento 15. Esses experimentos continham $0,1 \text{ g}$ do adsorvente, 300 mg.L^{-1} de concentração do corante e 30 min de tempo de contato na mesa agitadora.

Mokhtar *et al.* (2017) avaliaram o potencial de remoção do corante azul de metileno através de cinco espécies de macroalgas marinhas (*S. polycystum*, *E. spinasum*, *K. striatum*, *K. alvarezii* e *C. lentillifera*), obtendo uma remoção de máxima de 84%, ao utilizar a *Euchema spinasum* nas condições operação otimizadas.

Em outro estudo, da Silva *et al.* (2018), utilizando biomassas (casca de uva e casca de maracujá) como biossorvente para a remoção do corante azul de metileno em efluentes têxteis, realizaram experimentos em batelada com o tempo de contato de 30 min da biomassa com o efluente e concentração inicial do corante de $5, 10$ e 15 mg.L^{-1} sob a temperatura de 30°C . Eles obtiveram o melhor percentual de $72,26$ de redução para a variável resposta %R utilizando a casca da uva, e um percentual de $63,43$ utilizando a casca do maracujá.

Os gráficos de Paretos, indicados na Figura 12, apresentam as influências das variáveis independentes (massa, concentração, tempo de contato e ativação) nas variáveis respostas redução e qt para a alga *in natura* e ativada quimicamente, respectivamente.

Figura 12- Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta a) redução b) qt



Fonte: Próprio Autor (2020)

O valor p revelado pela linha vertical (linha de referência) do gráfico indica o valor estatístico mínimo significativo a níveis de confiança de 95%. Valores que excedem a referência linha foram valores significativos, enquanto os que não excederam a linha valores não são

estatisticamente significativos. Observa-se que todas as variáveis independentes são estatisticamente significativas ao intervalo de confiança de 95% para a variável resposta redução, diferentemente das interações realizadas com essas variáveis, as quais não apresentaram valores de modelos estatisticamente significativos.

Já para a variável qt todas as variáveis independentes, com exceção da variável Ativação, e as interações Massa de adsorvente- Concentração, Massa de adsorvente- Tempo e Concentração- Tempo são estatisticamente significativas ao intervalo de confiança de 95%.

Os efeitos obtidos na Figura 12 com valores negativos indicam que as variáveis independentes apresentam efeitos negativos, o que implica dizer que o aumento dos valores dessas variáveis acarreta a diminuição da variável dependente (%R e qt). Por sua vez, os efeitos com valores positivos representam efeitos positivos, ou seja, quanto maior forem os valores das variáveis independentes, maior serão os valores das variáveis dependentes.

Na Figura 12, a variável Massa de adsorvente apresentou efeito positivo para a variável resposta redução e negativo para a variável resposta qt, indicando que uma maior quantidade de adsorvente resulta numa melhor taxa de adsorção, pois há o aumento de sítios ativos no meio. Rehman, Kim e Han (2012) estudaram a remoção do corante Azul de Metileno utilizando arroz como adsorvente e observaram um comportamento semelhante, a qual, a massa de adsorvente apresentou efeito positivo na redução do corante.

A variável Concentração obteve um efeito negativo para a variável resposta redução e positivo para a variável resposta qt, ou seja, com o aumento da concentração da solução, há o aumento da quantidade de corante adsorvido no processo, uma vez que, passa a existir uma saturação da solução de corante facilitando o processo de adsorção. Da mesma forma que pode se observar no feito da resposta redução, pois quanto menor for a concentração da solução, maior será a redução dessa concentração no processo de adsorção.

Para a variável tempo de contato obteve efeito positivo tanto para a variável resposta redução quanto para a variável resposta qt. À medida que aumenta o tempo de contato entre a fase líquida e sólida, maior é a quantidade adsorvida no processo.

Em relação à variável Ativação foi obtido efeito positivo tanto para a variável resposta redução quanto para a variável resposta qt, indicando que a ativação química do adsorvente favorece os resultados da redução do corante presente no efluente têxtil, assim como os resultados de qt. O tratamento químico da superfície do adsorvente favorece, então, a quantidade adsorvida e o percentual de redução.

De acordo com o planejamento experimental feito por Moghazy, Labena e Husien (2019), utilizando as biomassas, *Ulva fasciata* e *Sargassum dentifolium* como biossorventes

para remoção de azul de metileno das águas residuais, os principais efeitos da *Ulva* exibiu que o tempo e a massa de bioissorvente tiveram um efeito positivo na bioissorção e as concentrações de pH e azul de metileno têm um efeito negativo. Por outro lado, nenhum efeito de temperatura nos dois bioissorventes, em intervalo de confiança de 95%. Além disso, todos os fatores interagidos (tempo de contato, concentração de corante, pH) de *Ulva fasciata* foram estatisticamente significativos.

Nas Tabelas 7 e 8 são apresentados os coeficientes do modelo das variáveis independentes para as variáveis de resposta estudadas nesse trabalho.

Tabela 7- Efeitos das variáveis independentes na variável resposta redução

Fator	Coefficiente	Erro Padrão	Valor- T	Valor-P
Interseção	80,7759	0,9719	83,1079	0,0000
Massa	17,8534	1,9438	9,1844	0,0002
Concentração	-6,5744	1,9438	-3,3821	0,0196
Tempo	14,1162	1,9438	7,2618	0,0007
Ativação	6,4784	1,9438	3,3327	0,0207

Fonte: Próprio Autor (2020)

Tabela 8- Efeitos das variáveis independentes na variável resposta qt

Fator	Coefficiente	Erro Padrão	Valor- T	Valor-P
Interseção	98,7676	0,3155	32,1756	0,0000
Massa	-78,5414	0,6699	-12,7932	0,0000
Concentração	89,8203	0,6699	14,6304	0,0000
Tempo	25,3718	0,6699	4,1327	0,0090
Ativação	7,5215	0,6699	1,2251	0,2751

Fonte: Próprio Autor (2020)

As Equações 10 e 11 apresentam os modelos matemáticos, com parâmetros descodificados, que simulam a influência das variáveis independentes na variável resposta %R e qt, respectivamente.

$$\%R = 80,7759 + 17,8534X_1 - 6,5744X_2 + 14,1162X_3 + 6,4784X_4 \quad (10)$$

$$qt = 98,7676 - 78,5414X_1 + 89,8203X_2 + 25,3718X_3 - 31,2378X_1X_2 - 18,2833X_1X_3 + 17,9964X_2X_3 \quad (11)$$

Onde,

X1: Massa (g)

X3: Tempo (min)

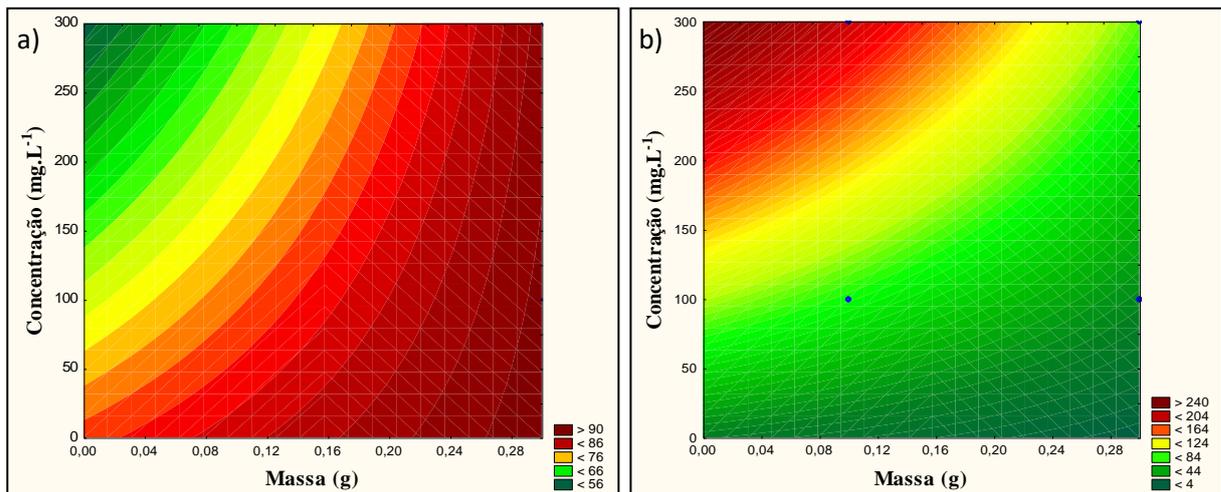
X2: Concentração ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

X4: Ativação

Os gráficos de contorno apresentados na Figura 13 relacionam a influência das variáveis concentração e massa para as respostas redução e qt na alga *in* natura e ativada.

Observa-se que na Figura 13 que independente da concentração do corante utilizada na solução, a maior redução ocorre em uma quantidade maior de massa. Para a resposta qt, quanto maior for a massa de adsorvente utilizada no processo de adsorção, menor é a quantidade adsorvida, ou seja, no menor nível dessa variável a quantidade adsorvida foi maior.

Figura 13- Gráfico de contorno das variáveis independentes na variável resposta a) redução b) qt analisando as interações entre as variáveis Concentração e Massa.



Fonte: Próprio Autor (2020)

As análises de variância e coeficientes de determinação do planejamento experimental estão apresentadas nas Tabelas 9 e 10 para ambas as variáveis respostas analisadas. Observa-se que os modelos tiveram bons ajustes aos dados experimentais, apresentando coeficientes de determinação acima de 90%, ou seja, mais de 90% das variações nas respostas podem ser explicadas pelos modelos.

Tabela 9 – Análise de variância do planejamento fatorial da variável resposta %R

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	Fcal	Ftab	Teste F	R ²
Regressão	2692,7402	10	269,2740	17,8154	4,7351	3,7624	0,9181
Residual	75,5731	5	15,1146				
Total	2768,3132	15					

Fonte: Próprio Autor (2020)

Tabela 10 – Análise de variância do planejamento fatorial da variável resposta qt

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	Fcal	Ftab	Teste F	R ²
Regressão	66373,8216	10	6637,3821	44,0251	4,7351	9,2977	0,9663
Residual	753,8182	5	150,7636				
Total	67127,6398	15					

Fonte: Próprio Autor (2020)

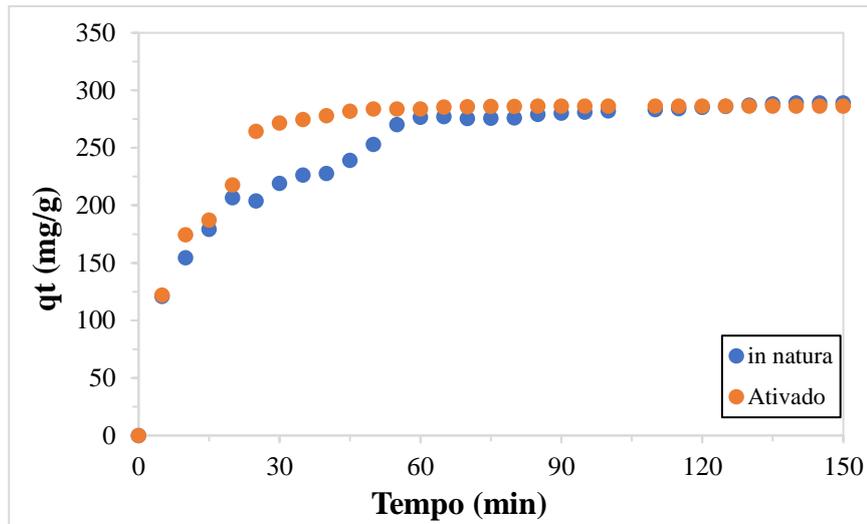
A razão entre o Fcal e o Ftab para ambas as respostas foi superior a 1, corroborando com o bom ajuste dos modelos, sendo modelos estatisticamente significativos ao intervalo de confiança de 95%.

5.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção foi desenvolvido a partir do melhor resultado obtido no planejamento experimental quanto a variável resposta qt, ou seja, a condição que apresentou um maior resultado de qt. A melhor condição apresentada tanto para alga *in natura* quanto para alga ativada foi a que obteve massa de 0,1 g do adsorvente, 300 mg.L⁻¹ de concentração do corante e 30 min de tempo de contato.

A Figura 14 apresenta a quantidade adsorvida de corante do material *in natura* em função do tempo e do material ativado.

Figura 14- Gráfico da quantidade adsorvida no tempo para o material seco *in natura* e ativado



Fonte: Próprio Autor (2020)

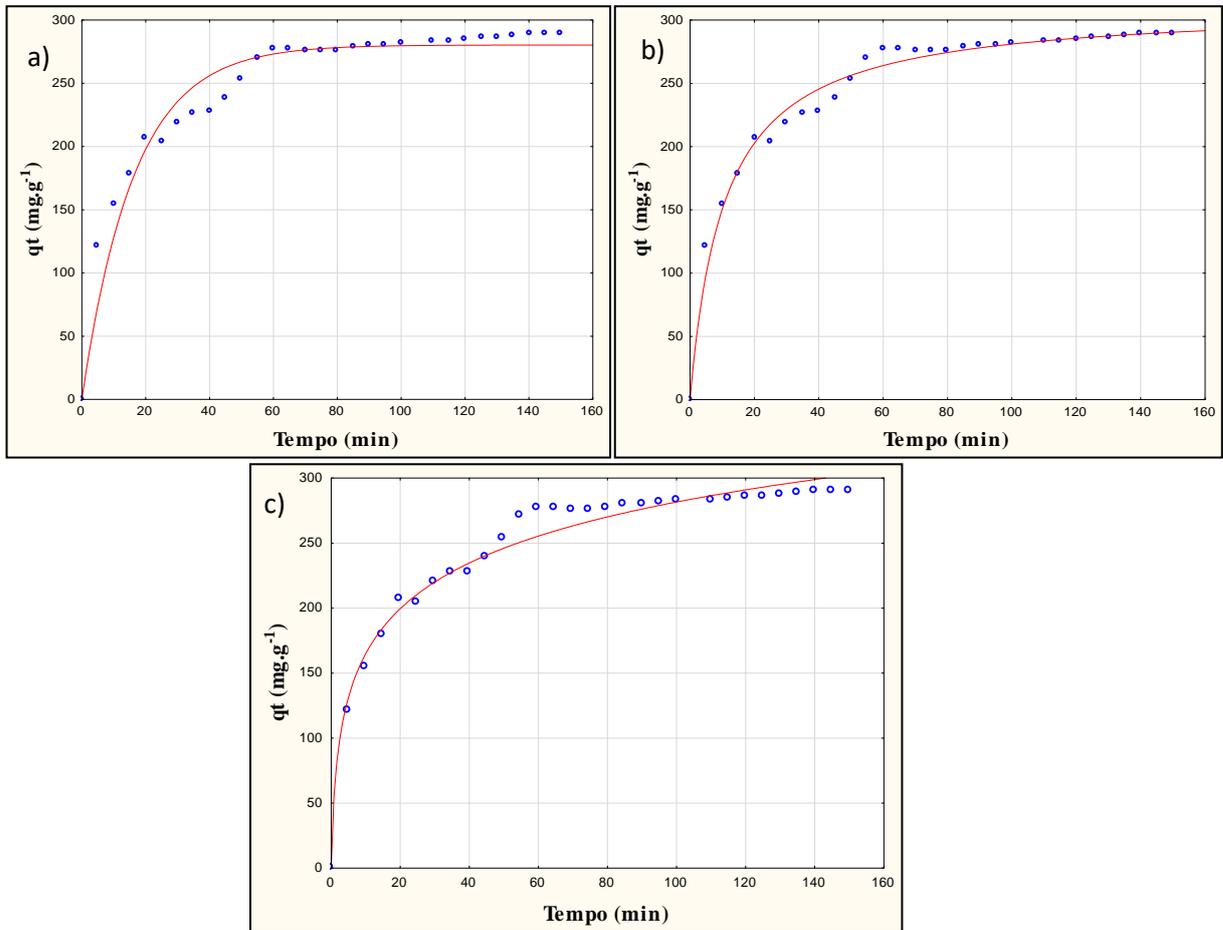
A quantidade adsorvida de corante aumentou com o tempo, porém a adsorção foi mais rápida no início do processo e mais lenta quando o sistema se aproximou ao equilíbrio. O equilíbrio pode ser observado em 120 min do processo para a alga *in natura* e para a alga ativada também. Esse comportamento é comum, uma vez que, há uma diminuição dos sítios ativos disponíveis presentes na superfície do material adsorvente com o passar do tempo. Por isso, no início do processo a adsorção é mais rápida, pois existem mais sítios ativos disponíveis no adsorvente.

Em um estudo, a biomassa de algas de *Microspora sp.* após a extração lipídica foi considerada um eficiente biossorvente para o corante Azul de Metileno, removendo o corante até 100% em 24 h quando agitado a 150 rpm (MAURYA *et al.*, 2014).

5.5.1 Modelagem da cinética de adsorção

Para compreender os mecanismos que controlam a cinética de adsorção, como a transferência de massa da solução e reação química, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e a equação de Elovich para a modelagem dos dados experimentais. Na Figura 15 se encontra os ajustes dos modelos aos dados experimentais do material seco *in natura*.

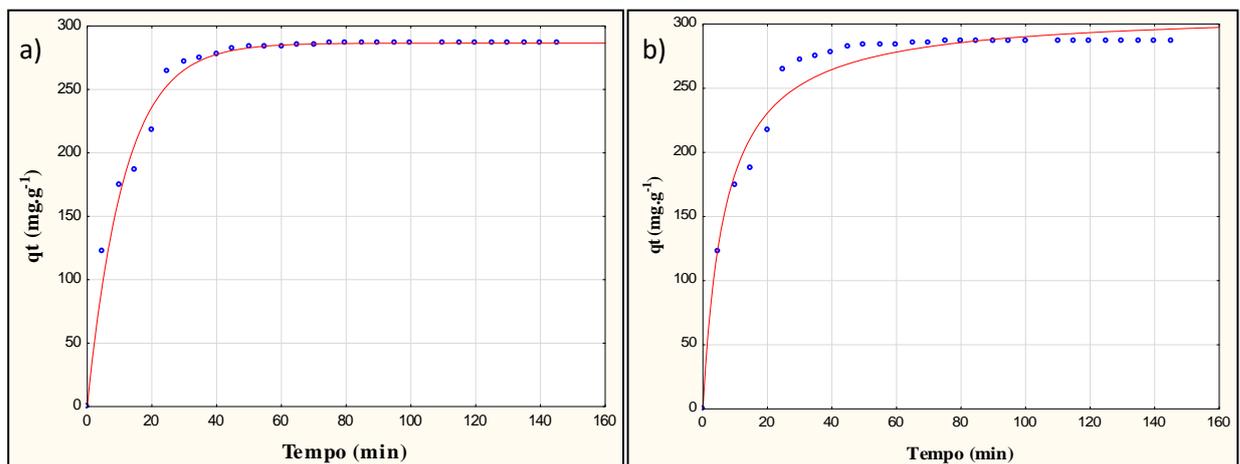
Figura 15- Ajuste dos modelos para o material seco *in natura* a) pseudo-primeira ordem b) pseudo-segunda ordem c) equação de Elovich

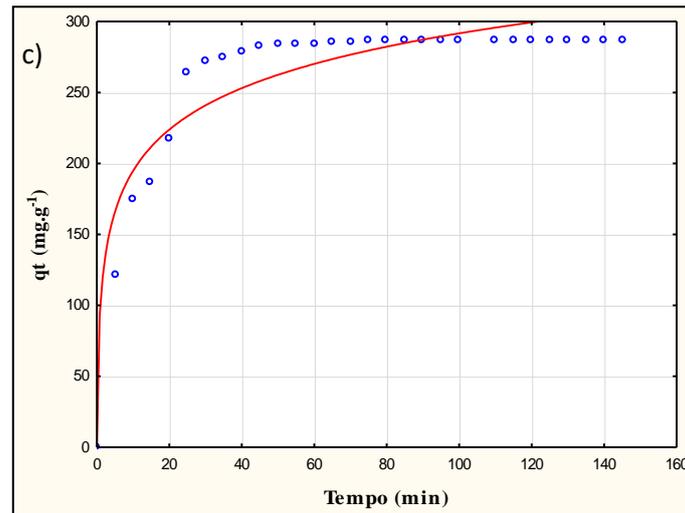


Fonte: Próprio Autor (2020)

Na Figura 16 se encontra os ajustes dos modelos aos dados experimentais do material seco ativado.

Figura 16- Ajuste dos modelos para o material seco ativado a) pseudo-primeira ordem b) pseudo-segunda ordem c) equação de Elovich





Fonte: Próprio Autor (2020)

Nas Tabelas 11 e 12 são apresentados os valores experimentais e estimados pelos modelos avaliados para o material seco *in natura*.

Tabela 11- Parâmetros estimados para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o material *in natura*.

Modelos	$q_{e_{exp}}$ (mg.g⁻¹)	$q_{e_{cal}}$ (mg.g⁻¹)	k
Pseudo-primeira ordem	289,24752	280,3122	0,0611 min ⁻¹
Pseudo-segunda ordem	289,24752	311,0972	0,0003 g.mg ⁻¹ .min ⁻¹

Fonte: Próprio Autor (2020)

Tabela 12- Parâmetros estimados pela Equação de Elovich para o material *in natura*.

Modelo	$q_{e_{exp}}$ (mg.g⁻¹)	α (mg.g⁻¹.min⁻¹)	β (mg.g⁻¹)
Equação de Elovich	289,24752	52,66000	0,04463

Fonte: Próprio Autor (2020)

Na Tabela 13 é apresentado as análises de variância, os coeficientes de determinação, F calculado, F tabelado e Teste F para todos os modelos avaliados na cinética de adsorção.

Tabela 13- Análise de variância para os modelos cinéticos aplicados aos ensaios de adsorção para o material *in* natura.

Modelos	Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	Fcal	Ftab	Teste F	R ²
Pseudo-primeira ordem	Regressão	1932874	2,0	966437,2	4469,181	3,3404	1337,9238	0,9742
	Residual	6055	28,0	216,2				
	Total	1938929	30,0					
Pseudo-segunda ordem	Regressão	1937087	2,0	968543,3	14718,85	3,3404	4406,3325	0,9922
	Residual	1842	28,0	65,8				
	Total	1938929	30,0					
Equação de Elovich	Regressão	1936366	2,0	968183,2	10578,40	3,3404	3166,8188	0,9891
	Residual	2563	28,0	91,5				
	Total	1938929	30,0					

Fonte: Próprio Autor (2020)

Todos os modelos para o material *in* natura apresentaram um R² acima de 0,97 e Fcal maior do que o Ftab, comprovando que são considerados modelos estatisticamente significativos dentro do intervalo de confiança de 95%. No entanto, o modelo Pseudo-segunda ordem se destaca, apresentando o maior valor do coeficiente de determinação. Isso implica dizer que a adsorção do corante Azul de Metileno no adsorvente em estudo ocorre através da quimissorção.

Moghazy, Labena e Husien (2019) utilizaram a biomassa seca micro-triturada de duas espécies de macroalgas, *Ulva fasciata* e *Sargassum dentifolium* como biossorventes para remoção de azul de metileno das águas residuais. O material biossorvente *Ulva fasciata* obteve a maior capacidade de adsorção com um percentual de 97 em comparação com o *Sargassum dentifólio*, que alcançou 85,6% de adsorção. Além disso, os dados cinéticos sugeriram que o processo de adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem, apresentando um R² de 0,99 e valores calculados (qe) muito próximos dos valores experimentais.

Honorato *et al.* (2015) avaliaram a capacidade de adsorção do corante azul de metileno nos resíduos da palha de milho e da bainha do palmito pupunha *in* natura. O modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve a cinética de adsorção visto que apresentou valores de coeficiente de correlação linear (R²) 0,999 para ambos os resíduos, estando próximo de 1. Pode-se constatar também que os valores de Qeq calculados para este modelo estão bem próximos aos obtidos experimentalmente. Este modelo indica que a velocidade da reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

Nas Tabelas 14 e 15 são apresentados os valores experimentais e estimados pelos modelos avaliados para o material seco ativado.

Tabela 14- Parâmetros estimados para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o material ativado.

Modelos	q_eexp (mg.g-1)	q_ecal (mg.g-1)	k
Pseudo-primeira ordem	286,5069	286,5079	0,08694 min-1
Pseudo-segunda ordem	286,5069	310,2083	0,0005 g.mg-1.min-1

Fonte: Próprio Autor (2020)

Tabela 15- Parâmetros estimados pela Equação de Elovich para o material ativado.

Modelo	q_eexp (mg.g-1)	α (mg.g-1.min-1)	β (mg.g-1)
Equação de Elovich	286,5069	182,09280	0,05440

Fonte: Próprio Autor (2020)

Na Tabela 16 é apresentado as análises de variância, os coeficientes de determinação, F calculado, F tabelado e Teste F para todos os modelos avaliados na cinética de adsorção com a alga ativada.

Tabela 16- Análise de variância para os modelos cinéticos aplicados aos ensaios de adsorção para o material ativado.

Modelos	Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F_{cal}	F_{tab}	Teste F	R²
Pseudo-primeira ordem	Regressão	2056204	2	1028102	18923,89	3,354131	5641,965	0,9987
	Residual	1467	27	54				
	Total	2057671	29					
Pseudo-segunda ordem	Regressão	2054508	2	1027254	8768,859	3,354131	2614,346	0,9864
	Residual	3163	27	117				
	Total	2057671	29					
Equação de Elovich	Regressão	2047565	2	1023783	2735,304	3,354131	815,5031	0,9697
	Residual	10106	27	374				
	Total	2057671	29					

Fonte: Próprio Autor (2020)

Todos os modelos para o material ativado apresentaram um R² acima de 0,96 e F_{cal} maior do que o F_{tab}, comprovando que são considerados modelos estatisticamente

significativos dentro do intervalo de confiança de 95%. No entanto, o modelo pseudo-primeira ordem se destaca, apresentando o maior valor do coeficiente de determinação, assim como maior valor de Teste F. Pode-se constatar também que os valores de Q_e calculados para este modelo estão bem próximos aos obtidos experimentalmente. Esse fato sugere que o processo de adsorção entre o corante e o adsorvente modificado seja através da fisissorção. Segundo Aksu (2011) o modelo de pseudo-primeira ordem considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente.

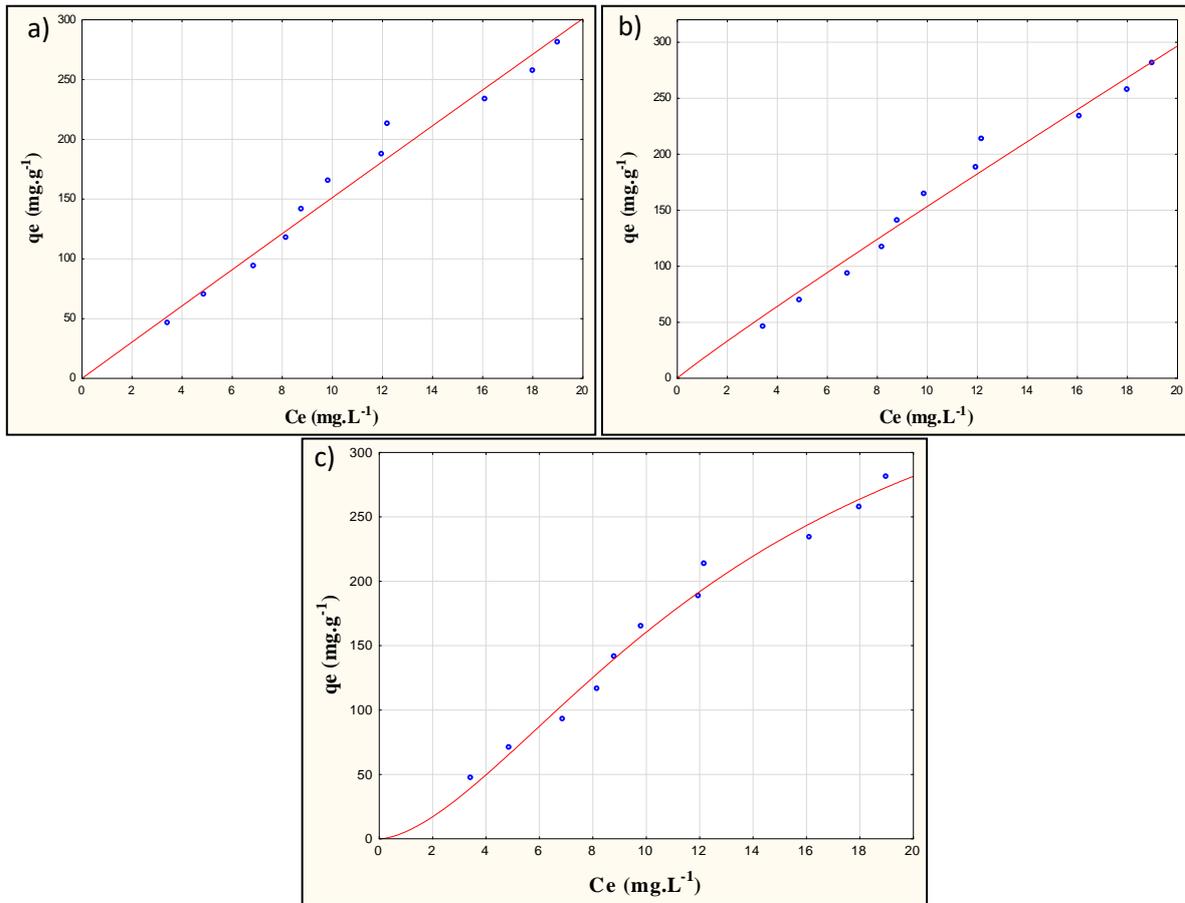
Ahmed *et al.* (2019) utilizaram um adsorvente poroso de alto desempenho, preparado por pirólise térmica de algas (*Gelidiella acerosa*), na adsorção do corante azul de metileno. O experimento para a adsorção foi conduzido sob concentração inicial de azul de metileno na faixa de 25-400 mg.L⁻¹. O adsorvente promoveu uma alta capacidade de adsorção de 512,67 mg.g⁻¹ de azul de metileno a 30°C com o R² de 0,99. O melhor modelo cinético apresentado foi o de pseudo-segunda ordem.

5.6 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção foi realizado com a melhor condição do planejamento experimental, quanto a variável resposta qt, variando a concentração de corante na solução. As concentrações utilizadas foram de 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275 e 300 mg.L⁻¹ para a alga *in natura* e 50, 75, 100, 125 e 150 mg.L⁻¹ para ativada quimicamente. O tempo de contato foi de 120 min, tempo esse necessário para o sistema ficar em equilíbrio, para ambos os materiais.

5.6.1 Isotermas de Equilíbrio

Os dados experimentais desse trabalho obtidos com o adsorvente seco *in natura* e ativado foram ajustados com isotermas de equilíbrio. As isotermas aplicadas foram a de Langmuir, Freundlich e Sips. O ajuste dos dados para a alga *in natura* foi apresentado na Figura 17, e seus parâmetros estimados na Tabela 17.

Figura 17- Ajuste das isotermas aos dados experimentais para alga *in natura* a) Langmuir b) Freundlich c) Sips

Fonte: Próprio Autor (2020)

Tabela 17- Parâmetros estimados pelos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para alga *in natura*.

Isoterma de Langmuir		
Q_{máx} (mg.g⁻¹)	K (L.mg⁻¹)	
28033,41	0,000543	
Isoterma de Freundlich		
n	K (mg^{1-(1/n)}.g⁻¹.L^{1/n})	
1,05163	17,18206	
Isoterma de Sips		
Q_{máx} (mg.g⁻¹)	n	K
434,9237	1,6496	0,0722

Fonte: Próprio Autor (2020)

As análises de variância realizadas com os dados do planejamento experimental são apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18- Análise de variância para os modelos das isotermas de adsorção para alga *in natura*.

Modelos	Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	Fcal	Ftab	Teste F	R ²
Langmuir	Regressão	355291,1	2,0	177645,6	937,7707	4,2565	220,3152	0,9858
	Residual	1704,9	9,0	189,4				
	Total	356996,0	11,0					
Freundlich	Regressão	355362,1	2,0	177681,0	978,6777	4,2565	229,9257	0,9864
	Residual	1634,0	9,0	181,6				
	Total	356996,0	11,0					
Sips	Regressão	356075,4	3,0	118691,8	1031,368	4,0662	253,6453	0,9924
	Residual	920,7	8,0	115,1				
	Total	356996,0	11,0					

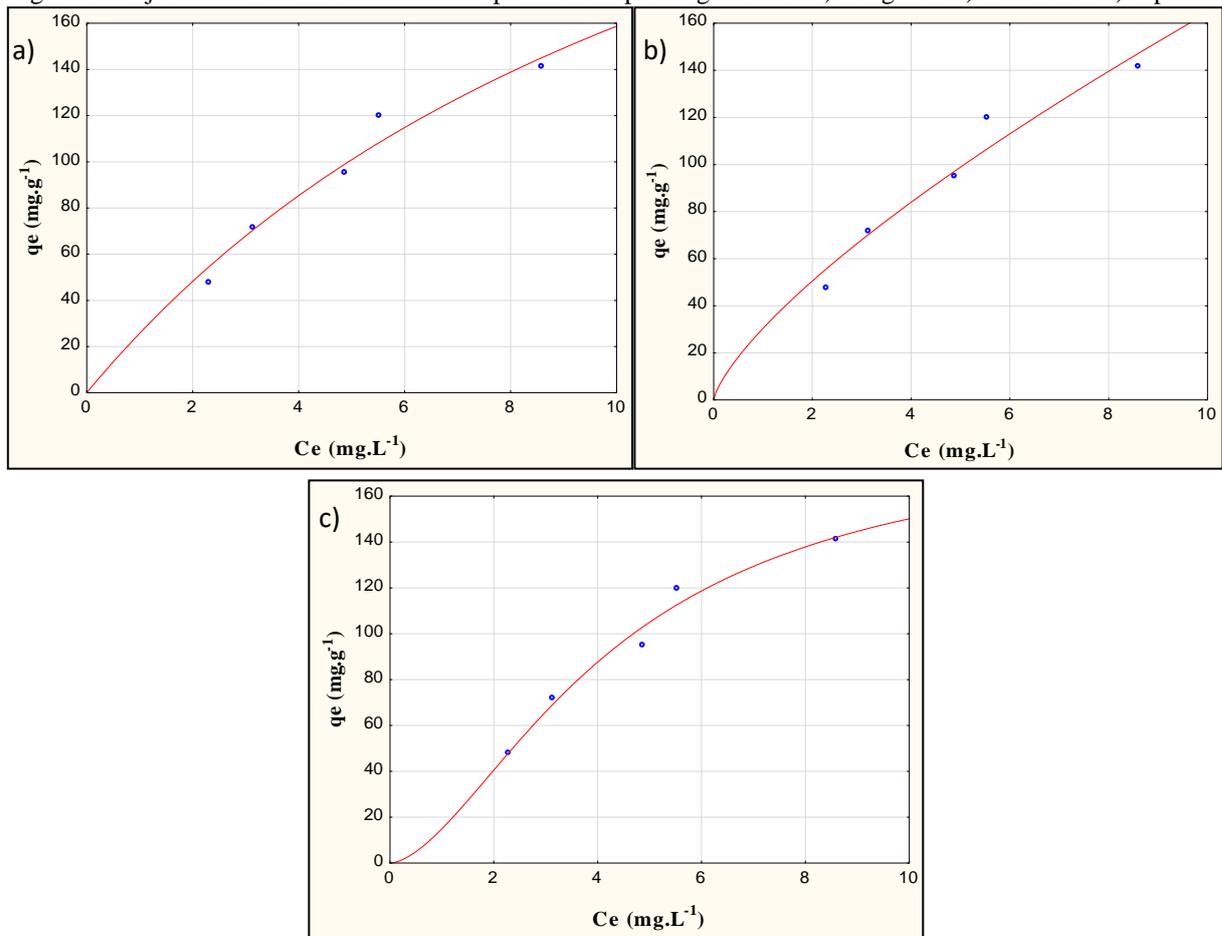
Fonte: Próprio Autor (2020)

Todos os modelos obtiveram bons ajustes, pois de acordo com a análise de variância o Fcal foi maior que o Ftab, assim como, os coeficientes de determinação foram superiores a 0,98 dentro do intervalo de confiança de 95%. Porém, a isoterma de Sips obteve um melhor ajuste aos dados experimentais, uma vez que, apresentou maior valor para o Teste F, assim como, para o coeficiente de determinação, ou seja, o adsorvato obteve uma boa interação com o adsorvente. Portanto, a isoterma de Sips representa o modelo mais adequado para a descrição das interações entre a fase líquida e a fase sólida. Ho *et al.* (2001) afirmam que a isoterma de Sips é uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich, que deriva, portanto, do comportamento limitante da equação, o qual, com baixas concentrações de adsorvato o modelo se reduz a uma isoterma de Freundlich, não obedecendo à lei de Henry, e em altas concentrações prevê uma capacidade de sorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir.

Honorato *et al.* (2015) avaliando a capacidade de adsorção do corante azul de metileno nos resíduos da palha de milho e da bainha do palmito pupunha *in natura*, obtiveram um tempo necessário de 240 min para que o sistema atingisse o equilíbrio para ambos os resíduos. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram os que se adequaram melhor apresentando valores de correlação linear próximos a 1, para ambos os resíduos estudados. A capacidade máxima de adsorção foi de 102,8 mg.g⁻¹ para o resíduo da palha de milho, seguindo o modelo de isoterma de Langmuir e 50,9 mg.g⁻¹ para o resíduo de palmito pupunha, sendo que o modelo que melhor se ajusta foi Freundlich.

Os ajustes dos dados das isotermas de equilíbrio para o material ativado são apresentados na Figura 18, e seus parâmetros estimados na Tabela 19.

Figura 18- Ajuste das isotermas aos dados experimentais para alga ativada a) Langmuir b) Freundlich c) Sips



Fonte: Próprio Autor (2020)

Tabela 19- Parâmetros estimados pelos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para alga ativada.

Isoterma de Langmuir		
Q_{máx} (mg.g⁻¹)	K (L.mg⁻¹)	
371,69	0,0745	
Isoterma de Freundlich		
n	K (mg^{1-(1/n)}.g⁻¹.L^{1/n})	
1,3642	30,3978	
Isoterma de Sips		
Q_{máx} (mg.g⁻¹)	n	K
186,8337	1,6726	0,2321

Fonte: Próprio Autor (2020)

As análises de variância realizadas com os dados do planejamento experimental são apresentadas na Tabela 20 para a alga ativada.

Tabela 20- Análise de variância para os modelos das isotermas de adsorção para alga ativada.

Modelos	Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	Fcal	Ftab	Teste F	R ²
Langmuir	Regressão	50559,83	2,0	25279,92	385,1441	9,5521	40,3204	0,9820
	Residual	196,91	3,0	65,64				
	Total	50756,74	5,0					
Freundlich	Regressão	50479,74	2,0	25239,87	273,3512	9,5521	28,6169	0,9746
	Residual	277,00	3,0	92,33				
	Total	50756,74	5,0					
Sips	Regressão	50641,69	3,0	16880,56	293,4388	19,1643	15,3117	0,9895
	Residual	115,05	2,0	57,53				
	Total	50756,74	5,0					

Fonte: Próprio Autor (2020)

Todos os modelos obtiveram bons ajustes, pois de acordo com a análise de variância o Fcal foi maior que o Ftab, assim como, os coeficientes de determinação foram superiores a 0,97 dentro do intervalo de confiança de 95%. Porém, a isoterma de Langmuir obteve um melhor ajuste aos dados experimentais, uma vez que, apresentou maior valor para o Teste F, assim como, obteve o coeficiente de determinação alto (0,9820), ou seja, o adsorvato obteve uma boa interação com o adsorvente. Portanto, a isoterma de Langmuir representa o modelo mais adequado para a descrição das interações entre a fase líquida e a fase sólida, caracterizando uma adsorção em monocamadas.

Moghazy, Labena e Husien (2019) obtiveram os dados isotérmicos de Freundlich como melhor ajuste nos bioadsorventes *Ulva fasciata* e *Sargassum dentifolium*, com valores R² de maior que 0.9. As capacidades máximas de sorção de Langmuir (qmáx) dos dois bioadsorventes de algas foram alcançados em 244 e 66,6 mg.g⁻¹ para os bioadsorventes *Ulva* e *Sargassum*, respectivamente. O qmáx do modelo de Langmuir foi assumido como representando a quantidade máxima de Azul de Metileno capaz de formar uma monocamada completa na superfície dos materiais bioadsorventes. Além disso, a constante de Freundlich (n) foi de 4,1 e 1,5 para as biomassas de *Ulva* e *Sargassum*, respectivamente.

6 CONCLUSÕES

No estudo da secagem da alga *Sargassum* sp. pode se afirmar que a temperatura de 60°C é indicada para o processo de secagem, sendo, então, indicada para obtenção do adsorvente, uma vez que, necessita de uma quantidade menor de energia no processo. As curvas de secagem mostram um comportamento típico da secagem, na qual o aumento de temperatura reduz o tempo médio para atingir a umidade de equilíbrio. Dentre os modelos avaliados para descrever a cinética de secagem o modelo Midili obteve melhor ajuste e melhor valor de R^2 para as temperaturas de 60°C e 80°C.

O ponto de carga zero é um parâmetro importante para entender a superfície química dos biossorventes em solução aquosa. Observou-se que o pH_{pcz} do material adsorvente *in natura* é 7,97 e 8,1 para o material ativado quimicamente.

O planejamento experimental 2^4 avaliou os efeitos das variáveis independentes massa, concentração, tempo de contato e ativação química, nas respostas %R e qt, para a alga *in natura* e ativada quimicamente, apresentando resultados estatisticamente significativos em todas as variáveis independentes com intervalo de confiança de 95%. Os melhores valores de R^2 e Teste F para o estudo da cinética e equilíbrio de adsorção sugerem que o melhor modelo para amostras da alga *in natura* foi o de pseudo-segunda ordem para descrever os dados cinéticos obtidos e a isoterma de Sips foi a mais adequada para o estudo de equilíbrio. Já para a alga ativada o melhor modelo para descrever os dados cinéticos obtidos foi o de pseudo-primeira ordem e a isoterma de Langmuir foi a mais adequada para o estudo de equilíbrio.

Pode-se concluir que a eficiência do adsorvente produzido pela alga *Sargassum* sp. foi de boa qualidade, uma vez que, no estudo da cinética e equilíbrio de adsorção os resultados obtidos foram satisfatórios em ambos os materiais estudados. O tratamento com NaOH aumentou a capacidade adsortiva do adsorvente, mas não apresentou uma diferença significativa entre ele e o material *in natura*. Sugere-se então a utilização da alga *in natura* para o desenvolvimento do adsorvente, uma vez que, não é necessário a utilização de produtos químicos no processo de sua produção. Portanto, os adsorventes produzidos têm potencial de aplicação na descontaminação ambiental de corantes presentes em efluentes têxteis com um baixo custo.

REFERÊNCIAS

ABIT – **Associação Brasileira da Indústria Têxtil**, 2018. Disponível em: <<http://www.abit.org.br>>. Acesso em: 10 set. 2019.

AHMAD, K., BHATTI, I. A., MUNEER, M., IQBAL, M., IQBAL, Z. Removal of heavy metals (Zn, Cr, Pb, Cd, Cu and Fe) in aqueous media by calcium carbonate as an adsorbent. *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, v. 2, p. 48-53, 2012.

AHMED, M. J., OKOYE, P. U., HUMMADI, E. H., HAMEED, B. H. High-performance porous biochar from the pyrolysis of natural and renewable seaweed (*Gelidiella acerosa*) and its application for the adsorption of methylene blue. *Bioresource technology*, v. 278, p. 159-164, 2019.

AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. *Separation and Purification Technology*, n.21, p.285-294, 2001.

ALEXANDRE, E. C. F., OLIVEIRA, D. E. C., RESENDE, O., DA SILVA, M. A. P., CASTRO, C. F. S., JAKELAITIS, A. Cinética de secagem das folhas de *Talinum triangulare* (Jacq.) Willd e avaliação físico-química da farinha. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias* (Agrária), v. 14, n. 2, p. 5639, 2019.

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, v. 113, p. 77-93, abr. 2003.

BARBOSA DE LIMA, A.G.; DA SILVA, J.V.; PEREIRA, E.M.A.; DOS SANTOS; I.B.; BARBOSA DE LIMA, W.M.P. **Drying of Bioproducts: Quality and Energy Aspects**. Drying and energy Technologies. Springer International Publishing Switzerland, v. 63, 2016.

BARBOSA DE LIMA, A.G.; DELGADO, J.M.P.Q.; NETO, S.R.F.; FRANCO, C.M.R. **Intermittent Drying: Fundamentals, Modeling and Applications**. Drying and energy Technologies. Springer International Publishing Switzerland, v. 63, 2016.

BARQUILHA, C. E. R.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, E. A. Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions by *Sargassum* sp. in nature and alginate extraction products. *Bioresource Technology Reports*, v. 5, p. 43-50, 2019.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Unicamp, p.401, 2001.

BARROSO, J. A. D.; LOPES, L. R.; DA CUNHA, R. N. Estudo da adsorção de azul de metileno utilizando cascas de pequi/Study of methylene blue adsorption using small peels. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 12, p. 29349-29356, 2019.

BELHOUCHE, N.; ZAGHOUE-BOUDIAF, H.; VISERAS, C. Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads. **Applied Clay Science**, v. 135 p. 9–15, 2017.

BERK, Z. **Adsorption and ion exchange**. Food Process Engineering and Technology, p. 311–327, 2018.

BHATNAGAR, A., ANASTOPOULOS, I. Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: a review. **Chemosphere** v. 168, p. 885–902, 2017.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D.I.; REYNEL-ÁVILA, H.E. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Aguascalientes: Springer, 2017.

ČEROVIĆ, L. S.; MILONJIĆ, S. K.; TODORVIĆ, M. B.; TRTANJ, M. I.; POGOZHEV, Y. S.; BLAGOVESCHENSKI, Y.; LEVASHOV, E. A. Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 297, n. 1-3, p. 1-6, 2007.

CHAKRABORTY, S.; DE, S.; DASGUPTA, S.; BASU, J. K. Adsorption Study for the Removal of a Basic Dye Experimental and Modeling. **Chemosphere**, v. 58, p. 1079-1086, 2005.

CHU, W.L.; PHANG, S.M. **Biosorption of Heavy Metals and Dyes from Industrial Effluents by Microalgae**. Microalgae Biotechnology for Development of Biofuel and Wastewater Treatment. Springer Nature: Singapore Pte Ltd, 2019.

DA SILVA, R. I. F. M.; DOS SANTOS SALVADOR, M. M.; DOS SANTOS, F. E. P.; FERREIRA, F. G. D.; DA MOTTA SOBRINHO, M. A.; AZEVEDO, F. G. Tratamento de efluentes na remoção de corantes utilizando biomassas. **Revista Eletrônica da Estácio Recife**, v. 4, n. 2, 2018.

DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibrio and Kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, p. 89-101, nov. 2006.

DOTTO, G.L.; SALAU, N.P.G.; PICCIN, J.S.; CADAVAL, T.R.S.J.; de PINTO, L.A.A. **Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems**. Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. Aguascalientes: Springer, 2017.

DUVE, C. de. **The birth of complex cells**. Sci. Amer. 274: p. 50 – 57, 1996.

EL-GEUNDI, Mohammad S. Colour Removal from Textile Effluents by Adsorption Techniques. **Water Research**, v. 25, n. 3, p. 271-273, 1991.

FARIAS, R. S. D., BUARQUE, H. L. D. B., CRUZ, M. R. D., CARDOSO, L. M. F., GONDIM, T. D. A., PAULO, V. R. D. Adsorption of congo red dye from aqueous solution onto amine modified silica gel. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2018.

FLORES-CHAPARRO, C. E., RUIZ, L. F. C., DE LA TORRE, M. C. A., HUERTA-DIAZ, M. A., RANGEL-MENDEZ, J. R. Biosorption removal of benzene and toluene by three dried macroalgae at different ionic strength and temperatures: Algae biochemical composition and kinetics. **Journal of Environmental Management**, v. 193, p. 126–135, 2017.

FUDHOLI, A., RUSLAN, M. H., HAW, L. C., MAT, S., OTHMAN, M. Y., ZAHARIM, A., SOPIAN, K. Mathematical modeling of brown seaweed drying curves. In: **Proceedings of the WSEAS International Conference on Applied Mathematics in Electrical and Computer Engineering**. 2012. p. 207-211.

GHALEBIZADE, M.; AYATI, B. Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 with ZnO/TiO₂ nanocomposite coated on stainless steel electrode. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 103, p. 192-202, 2016.

GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **J Chem Soc** p. 3973–3993, 1960.

GONELI, A.L.D.; CÔRREA, P.C.; RESENDE, O.; REIS NETO, S.A. **Estudo da difusão de umidade em grãos de trigo durante a secagem**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, SP, v.27, n.1, p.135-140, 2007.

HARDIN, I.R. **Chemical treatment of textile dye effluent**. Environmental aspects of textile dyeing, p. 191-211, 2007.

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

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 705-710, 2015.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734- 738, 2004.

JOSEPH, C. G.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; ELILARASI, L.; KRISHNAN, V. Remediation of cationic dye simulated wastewater using photolysis: Parametric and kinetic studies. **Malaysian journal of chemistry (MJChem)**, v. 19, n. 2, p. 82-98, 2017.

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

KIRKMAN, H.; KENDRICK, G.A. Ecological significance and commercial harvesting of drifting and beachcast macroalgae and seagrasses in Australia: a review. **Journal of Applied Phycology** 9: 311-326, 1997.

KUMAR P.S., PAVITHRA K.G. **Water and Textiles**. Water in Textiles and Fashion, 2019.

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

LEAL, T. W.; LOURENÇO, L. A.; SCHEIBE, A. S.; DE SOUZA, S. M. A. G.; SOUZA, A. Textile wastewater treatment using low-cost adsorbent aiming the water reuse in dyeing process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2705-2712, 2018.

LEITE, D. D. DE F.; PEREIRA, E. M.; ALBUQUERQUE, A. P. DE; MENDES, F. DE A.; ALEXANDRE, H. V. Avaliação da cinética de secagem da carambola em secador convectivo. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v.11, p.1-4. 2016.

LIU, X.; CHEN, Z.-Q.; HAN, B.; SU, C.-L.; HAN, Q.; CHEN, W.-Z. Biosorption of copper ions from aqueous solution using rape straw powders: optimization, equilibrium and kinetic studies. **Ecotoxicol. Environ. Saf.** 150, p. 251–259., 2018.

MARTINS, E. A., GONELI, A. L., GONCALVES, A. A., HARTMANN FILHO, C. P., SIQUEIRA, V. C., OBA, G. C. Cinética de secagem de folhas de amora preta. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 22, n. 8, p. 570-576, 2018.

MASHKOOR, F., NASAR, A., INAMUDDIN, ASIRI, A.M. Exploring the reusability of synthetically contaminated wastewater containing crystal violet dye using tectona grandis sawdust as a very low-cost adsorbent. **Sci. Rep.** 8, 8314, 2018.

MAURYA, R.; GHOSH, T.; PALIWAL, C.; SHRIVASTAV, A.; CHOKSHI, K.; PANCHA, I.; GHOSH, A.; MISHRA, S. Biosorption of methylene blue by de-oiled algal biomass: equilibrium, kinetics and artificial neural network modelling. **PLoS One**. 2014.

MCCABE, D. L.; TREVINO, L. K.; BUTTERFIELD, K. D. Academic integrity in honor code and non-honor code environments: A qualitative investigation. **The Journal of Higher Education**, v. 70, n. 2, p. 211-234, 1993.

MO, J.; HWANG, J. E.; JEGAL, J.; KIM, J. **Pretreatment of a dyeing wastewater using chemical coagulants**. *Dyes and Pigments*, v. 72, n. 2, p. 240-245, 2007.

MO, J., YANG, Q., ZHANG, N., ZHANG, W., ZHENG, Y., ZHANG, Z. A review on agroindustrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. *J. Environ. Manag.* v. 227, p. 395–405, 2018.

MOGHAZY, R. M.; LABENA, A.; HUSIEN, S. Eco-friendly complementary biosorption process of methylene blue using micro-sized dried biosorbents of two macro-algal species (*Ulva fasciata* and *Sargassum dentifolium*): Full factorial design, equilibrium, and kinetic studies. **International journal of biological macromolecules**, v. 134, p. 330-343, 2019.

MOKHTAR, N.; AZIZ, E. A.; ARIS, A.; ISHAK, W. F. W.; ALI, N. S. M. Biosorption of azo-dye using marine macro-alga of *Euchema Spinosum*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 6, p. 5721-5731, 2017.

MULLAI, P., YOGESWARI, M.K., VISHALI, S., TEJAS NAMBOODIRI, M.M, GEBREWOLD, B.D., RENE, E.R., PAKSHIRAJAN, K. **Aerobic Treatment of Effluents From Textile Industry**. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Biological Treatment of Industrial Effluents*. p. 3-34, 2017.

MUJUMDAR, A.S.; MENON, A.S. **Drying of solids: principles, classification and selection of dryers**. In: Mujumdar A.S. (ed.) Handbook of Industrial Drying, vol. 1, pp. 1–40. Marcel Dekker Inc., New York, 1995.

NASCIMENTO, do R. F.; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEDUMARAN, T.; ARULBALACHANDRAN, D. **Seaweeds: a promising source for sustainable development**. In: Thangavel, P., Sridevi, G. (Eds.), Environmental Sustainability. Springer, India, 2015.

NETPRADIT, S. Adsorption of Three Azo Reactive Dyes by Metal Hydroxide Sludge: Effect of Temperature, pH, and Electrolytes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 270, p. 255-261, 2004.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L. D.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, n. 350, p. 338-344, 2013.

PARK, K.J.; ANTONIO, G.C.; de OLIVEIRA, R.A.; PARK, K.J.B. **Conceitos de Processo e Equipamentos de Secagem**, Campinas: 2007.

PATEL, H., VASHI, R. T. **Batch Adsorption Treatment of Textile Wastewater**. Characterization and Treatment of Textile Wastewater, p. 111–125, 2015.

PEREIRA, E. M., SILVA, W. P. D., GOMES, J. P., SILVA, C. M. D. S., FORMIGA, A. D. S., COSTA, F. B. D. Modelos empíricos na descrição da cinética de secagem do broto da palma (Nopal). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 21, n. 11, p. 798-802, 2017.

PICCIN, J.S.; CADAVAL, J.T.R.S.; de PINTO, L.A.A.; DOTTO, G.L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Aguascalientes: Springer, 2017.

QIN, Y. **Seaweed Bioresources**. Bioactive Seaweeds for Food Applications, p. 3–24, 2018.

RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P. Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae. **Biteb** (2018).

REHMAN, M.S.U., KIM, I., HAN, J. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass. **Carbohydrate Polymers**, n. 90, p. 1314-1322, 2012.

RESENDE, K. K. O.; SILVA, S. S.; GUEDES, S. F.; LOSS, R. A. Cinética de secagem e avaliação físico-química de fruta-pão (*Artocarpus altilis*) variedade seminífera. **Revista de Agricultura Neotropical**, Cassilândia-MS, v. 6, n. 1, p. 74-81, 2019.

RIPOLL, N.; SILVESTRE, C.; PAREDES, E.; TOLEDO, M. Hydrogen production from algae biomass in rich natural gas-air filtration combustion. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 8, p. 1–10, 2017.

ROSS, J. R. H. **Surfaces and Adsorption**. Contemporary Catalysis, p. 39–68, 2019.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and absorption process**. Ed. Jonh Wiley & Sons, New York, 1984.

SANTOS, C. C.; MOUTA R.; JUNIOR, M. C. C.; SANTANA, A. A. S.; SILVA, H. A. D. D. S.; BEZERRA, C. W. B. B. **Chitosan-edible oil based materials as upgraded adsorbents for textile dyes**. Carbohydrate Polymers, v. 180, p. 182-191, 2018.

SANTOS, E. M. A.; NASCIMENTO, A. T. P.; PAULINO, T. R. S.; BARROSO, B. C. S.; AGUIAR, C. R. Reator anaeróbio tipo UASB conjugado com processo Fenton para remoção de cor e demanda química de oxigênio de água residuária sintética de indústria têxtil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.22, n.2, p.285-292, 2017.

SANTOSO, E.; EDIATI, R.; KUSUMAWATI, Y.; BAHRUJI, H.; SULISTIONO, D. O.; PRASETYOKO, D. Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water. **Materials Today Chemistry**, v. 16, p. 100233, 2020.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 15 nov, 2004.

SHANKARLING, G. S.; DESHMUKH, P. P.; JOGLEKAR, A. R. Process intensification in azo dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 3302-3308, 2017.

SINGARE, P. U. Fluidized aerobic bio-reactor technology in treatment of textile effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102899, 2019.

SOUSA, K.A.; RESENDE, O.; CHAVES, T.H.; COSTA, L.M. Cinética de secagem do nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*). **Revista Ciência agrônômica**, v. 42, n. 4, p. 883-892, 2011.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TIEN, C. **Adsorption Equilibrium Relationships, Isotherm Expressions, Their Determinations, and Predictions**. Introduction to Adsorption, p. 23–85, 2019.

TOLEDO, B. I.; FERRO-GARCIA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; VEGAS FERNÁNDEZ, F. J. Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 16, p. 6246-6250, 2005.

TORRES, M. D.; KRAAN, S.; DOMINGUEZ, H. Seaweed biorefinery. **Rev Environ Sci Biotechnol**, 2019.

VIDAL, C.B.; BARROS, A.L.; MOURA, C.P.; DE LIMA, A.C.; DIAS, F.S.; VASCONCELLOS, L.C.; FECHINE, P.B.; NASCIMENTO, R.F. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 357, p. 466-473, 2011.

YI, Z.; J., YAO, J.; CHEN, H. L.; WANG, F.; YUAN, Z. M.; LIU, X. Uranium biosorption from aqueous solution onto *Eichhornia crassipes*. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 154, p. 43–51, 2016.