



ADSORÇÃO DE CORANTE CATIONICO EM RESÍDUOS DE *Anadenanthera macrocarpa* (*Benth.*) Brenan QUIMICAMENTE ATIVADOS: CARACTERIZAÇÃO, CINÉTICA E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

TEREZA L. RODRIGUES¹, FERNANDA P. GUTERRES², ELENARA O. SILVA²,
EMANUELLE B. DE ARAÚJO³, GABRIELA S. DA ROSA^{1,2,3},
ANDRÉ R. F. DE ALMEIDA^{1,3}

¹ Universidade Federal do Pampa, Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais

² Universidade Federal do Pampa, Mestrado em Engenharia

³ Universidade Federal do Pampa, Graduação em Engenharia Química

*e-mail: terezalongarayrodrigues@gmail.com

RESUMO – O presente trabalho teve como objetivo avaliar a ativação química de resíduos de angico-vermelho a fim de produzir um material adsorvente. Ainda, realizou-se a caracterização dos materiais produzidos, sendo estes EXP1 (*in natura*), EXP2 (tratado com NaOH) e EXP3 (tratado com H₃PO₄), bem como ensaios de cinética e isotermas de adsorção. Assim, foi possível perceber que ambos materiais apresentam características que favorecem o seu emprego na forma de adsorventes, bem como se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, atingindo o equilíbrio cinético em aproximadamente 10 min, nos EXP1 e EXP2, e 40 min no EXP3, sendo controlados pelo mecanismo convectivo de adsorção. A respeito das isotermas de adsorção, os EXP1 e EXP3 ajustaram-se ao modelo de Sips, e o EXP2 ao modelo de Freundlich. Observou-se, ainda, um aumento na capacidade de adsorção, de 17,79 para 55,34 mg g⁻¹, ao comparar o EXP2 com o EXP1.

INTRODUÇÃO

O Angico-vermelho (*Anadenanthera macrocarpa* (*Benth.*) Brenan) consiste em uma planta nativa brasileira (FIGUEREDO *et al.*, 2012), a qual é responsável pela produção de uma elevada quantidade de resíduos com aspecto seco, sem aplicação ou valor comercial conhecidos. A literatura reporta o emprego de resíduos agrônômicos, tais como cascas de laranja e banana (ANNADURAI *et al.*, 2002), casca de maracujá (PAVAN *et al.*, 2007), sementes de angico-vermelho (SALOMÓN *et al.*, 2021), bagaço de cana-de-açúcar (JAIS *et al.*, 2020), espiga de milho (MEDHAT *et al.*, 2021), bambu (NEGARA *et al.*, 2020), casca de arroz (MIMURA, 2010) e resíduo de café (WONG *et al.*, 2020) na forma de precursores

na produção de materiais adsorventes. Isso ocorre devido ao baixo custo desses materiais, composição química adequada para a adsorção, propriedade renovável e disponibilidade (TZVETKOV *et al.*, 2016; NEGARA *et al.*, 2020).

A fim de promover a obtenção de materiais com propriedades químicas, físicas e estruturais indicadas para seu emprego como adsorventes, pode ser aplicado um processo denominado ativação, o qual pode ser químico ou físico (MACÍAS-GARCÍA *et al.*, 2019). A ativação física consiste na pirólise do material aplicando CO₂ ou H₂O (ou uma mistura de ambos), como ativante, sob elevadas temperaturas, as quais variam entre 800 e 1000°C (OLIVEIRA, 2004). Em relação à ativação química, esta é realizada através da

impregnação dos materiais com agentes ativantes, tais como $ZnCl_2$, H_2SO_4 , $NaOH$, KOH , K_2HPO_4 ou H_3PO_4 , os quais promovem uma alteração na estrutura do material, levando ao aumento da sua porosidade, área superficial e posterior capacidade máxima de adsorção (GHOUMA *et al.*, 2014; KHEDR *et al.*, 2014; SAKHIYA *et al.*, 2021; CUERDA-CORREA *et al.*, 2008; TZVETKOV *et al.*, 2016). Fatores como a natureza do material precursor, condições e método de ativação têm um efeito considerável na forma, tamanho dos poros e morfologia da superfície do material ativado (NEGARA *et al.*, 2020). Conforme indicado por Yossa *et al.* (2020), a ativação química consiste em um método mais econômico, em comparação com a ativação física, e acarreta em efeitos mais intensos.

Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver um adsorvente através do reaproveitamento dos resíduos agrônômicos de Angico-vermelho ativados com $NaOH$ e H_3PO_4 , bem como, caracterizar o material, avaliar o seu potencial na remoção de azul de metileno por meio de estudos da cinética e isotermas de adsorção.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparo do material adsorvente

A matéria-prima utilizada foi as cascas das vagens de Angico-vermelho (*Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) Brenan) obtidas em um único lote ($-31^{\circ}19'12.5''$ S, $54^{\circ}06'23.0''$ W) no ano de 2020. Esse material foi moído em moinho de facas, lavado em água corrente e seco durante 24 h em estufa a $105^{\circ}C$, constituindo o EXP1.

Na etapa de impregnação, o material permaneceu em repouso em uma solução de $NaOH$, na razão de 2:1 em massa, ficando em contato durante 24 h em temperatura ambiente. Ao fim do referido período realizou-se uma lavagem ácida com H_3PO_4 (0,1 M) de forma a neutralizar o material, constituindo o EXP 2. Em relação ao EXP3, o material foi mantido em repouso em solução de H_3PO_4 na razão de 2:1 em massa. O tempo de contato foi de 24 h na temperatura ambiente. Como etapa subsequente, realizou-se uma lavagem básica

com $NaOH$ (0,1 M) a fim de promover a neutralização do material. Ambos materiais também tiveram como etapa de finalização o processo de secagem nas mesmas condições descritas anteriormente.

Caracterização dos materiais

A determinação do diâmetro de partícula (d_p) foi realizada por ensaio de peneiramento. Os valores de massa específica real (ρ_r) foram obtidos em picnometria gasosa (ULTRAPYC 1200e, Quantachrome Instruments). A massa específica *bulk* (ρ_b) das amostras foi determinada via ensaio de proveta. A porosidade do leito de partículas (ϵ) foi calculada a partir da relação entre ρ_r e ρ_b . Para a análise imediata utilizou-se as normas ASTM E1755 e E872, para determinação do teor de cinzas e matéria volátil, respectivamente. A análise termogravimétrica da D_rTGA para todos os materiais foi realizada em uma termobalança (Shimadzu, TGA-50), usando atmosfera de nitrogênio gasoso a 50 mL/min, com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$ até $600^{\circ}C$.

Cinética de adsorção

Os ensaios de cinética de adsorção foram realizados em batelada, utilizando soluções de azul de metileno e em duplicata. Os cálculos para a concentração de corante foram realizados a partir da curva de calibração, obtida em espectrofotômetro (UV-VIS spectrophotometer Kazuaki, II-226, China) a 660 nm. Os valores para a capacidade de adsorção foram obtidos por meio da Equação 1

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m_{ad}} \quad (1)$$

onde q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio, C_0 é a concentração inicial da solução, C_e é a concentração do adsorvato em equilíbrio na solução, V é o volume da solução e m_{ad} é a massa do adsorvente.

Na cinética de adsorção utilizou-se a proporção de 1:50 de massa do material adsorvente em relação ao volume de solução de azul de metileno na concentração de 50 mg/L.

Submeteu-se as amostras a uma agitação de 150 rpm, variando o tempo. Ao término do processo as amostras foram centrifugadas durante 20 min a 3000 rpm. A concentração de corante remanescente foi determinada via leitura das absorbâncias a 660 nm em espectrofotômetro. Os resultados obtidos foram ajustados aos modelos de pseudo 1ª ordem (Equação 2) e pseudo 2ª ordem (Equação 3)

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

onde t corresponde ao tempo, q_t à quantidade de corante adsorvido em um dado momento, k_1 e k_2 são constantes de velocidade de adsorção dos modelos de 1ª ordem e 2ª ordem.

Isotermas de adsorção

Para as isotermas de adsorção, utilizou-se 25 mL de solução de azul de metileno [150 mg.L^{-1}], variando a massa de amostras entre 0,5 e 1,6 g. O ensaio foi realizado em uma mesa agitadora por 2 h a 150 rpm. Subsequentemente, as amostras foram centrifugadas por 20 min a 3000 rpm e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis. Os modelos de Freundlich (Equação 5), Langmuir (Equação 6) e Sips (Equação 7) foram utilizados para avaliar os dados experimentais obtidos.

$$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

$$q = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$q = \frac{q_m K_S C_e^{\frac{1}{n_S}}}{1 + K_S C_e^{\frac{1}{n_S}}} \quad (7)$$

Nessas equações q é a capacidade de adsorção, C_e é a concentração no equilíbrio, q_m é a capacidade máxima de adsorção, k_L , k_f e k_s

são constantes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, respectivamente, e n_s corresponde ao coeficiente de heterogeneidade de Sips. Para ambos estudos, isto é, cinética e isotermas de adsorção, analisou-se os ajustes dos modelos pelos parâmetros estatísticos do coeficiente de correlação (R^2), erro médio relativo (p_p) e qui-quadrado (X^2). Foi realizada também a análise de variância dos modelos pela tabela de ANOVA, considerando um nível de confiança correspondente a 95%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os dados obtidos através das análises de caracterização dos materiais, bem como por meio da análise imediata. Observa-se que a impregnação promoveu uma redução no d_p em 11%, no EXP2, e em 19%, no EXP3, devido à desidratação promovida pelo agente ativante, modificando sua estrutura. A alteração neste parâmetro sugere um aumento na área superficial específica, conforme observado por Macías-García *et al.* (2019), e por Wu *et al.* (2021).

Foi possível perceber que ocorreu um aumento na massa específica real do EXP2, em relação ao EXP1, sugerindo, a presença de hidróxido de sódio remanescente. Em relação ao EXP3, ocorreu uma redução na massa específica real, e um aumento na massa específica *bulk*, associado a um possível aumento na quantidade de poros no material em decorrência no tratamento químico. Observou-se, ainda, que ambos tratamentos químicos promoveram uma alteração mais sutil na porosidade do leito de partículas, onde obteve-se os valores de 0,84 e 0,72, para os EXP2 e EXP3, respectivamente.

A análise imediata, indicou que em ambos experimentos ocorreu uma redução na umidade do material, bem como no teor de voláteis, típico de biomassas as quais são compostas basicamente de carbono, hidrogênio e oxigênio que são volatilizados rapidamente (LEON, 2015), o que também foi relatado por Negara *et al.* (2020).

Tabela 1. Caracterização dos materiais

	EXP1	EXP2	EXP3
d_p (mm)	0,53	0,47	0,43
ρ_r (kg.m ⁻³)	1476,20±0,01	1542,95±0,0056	1471,37±0,01
ρ_b (kg.m ⁻³)	376,26±3,93	241,48±9,54	418,14±2,42
ε (-)	0,75	0,84	0,72
U_{bu} (%)	7,77±0,25	3,76±0,04	0,48±0,07
C_z (%)	1,77±0,39	1,16±0,13	6,02±0,50
M_V (%)	72,22±9,23	83,97±0,71	64,65±1,86
C_F (%)	18,24	11,12	28,84

O material impregnado com NaOH (EXP2) apresentou uma redução no teor de cinzas em aproximadamente 51,6%, em que essa alteração no parâmetro consiste em um fator importante para a produção de carvão ativado, visto que a presença de cinzas em sua composição pode prejudicar o processo de adsorção através do bloqueio dos poros da matriz carbônica (MORENO-CASTILLA, 2004). Em relação ao EXP3, conforme citado por Silva *et al.* (2020), a redução do teor de matéria volátil sugere uma perda gradual de voláteis controlada pelo efeito inibitório do H₃PO₄, levando à não formação de produtos voláteis derivados da celulose presente no material. Assim, o aumento no teor de carbono fixo pode ser relacionado a este fato, visto que de acordo com Negara *et al.* (2020), esse se deve à eliminação de outros compostos, em que os voláteis são reduzidos e convertidos para carbono fixo, característica relevante para um bom material adsorvente. Os teores de umidade, cinzas e matéria volátil ficaram dentro da faixa indicada por Negara *et al.* (2020). A redução na umidade e matéria volátil, e aumento no teor de carbono fixo, após a impregnação do material também foi observado por Silva *et al.* (2020), bem como o aumento no teor de cinzas após a impregnação com H₃PO₄.

As Figuras 1 e 2 apresentam os resultados das análises de TGA e DrTGA, respectivamente. Os dados ilustrados pela Figura 1 sugerem uma perda de água em aproximadamente 100°C, a degradação das hemiceluloses em aproximadamente 300°C, e a degradação de grupos com oxigênio da superfície do material como a celulose e a

lignina acima de 350°C, bem como a carbonização de voláteis (REFFAS *et al.*, 2010; TZVETKOV *et al.*, 2016).

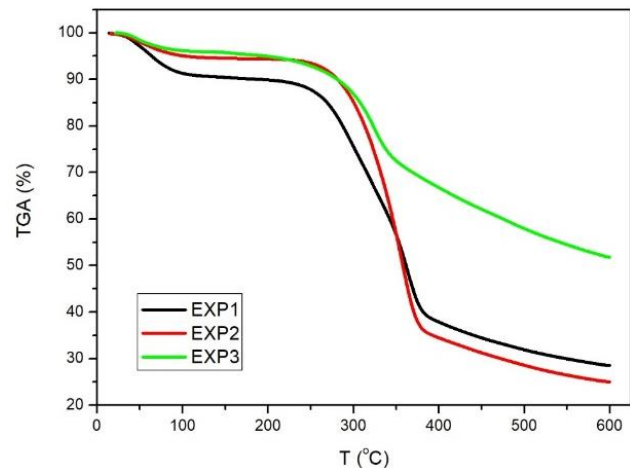


Figura 1: Análise termogravimétrica dos materiais produzidos

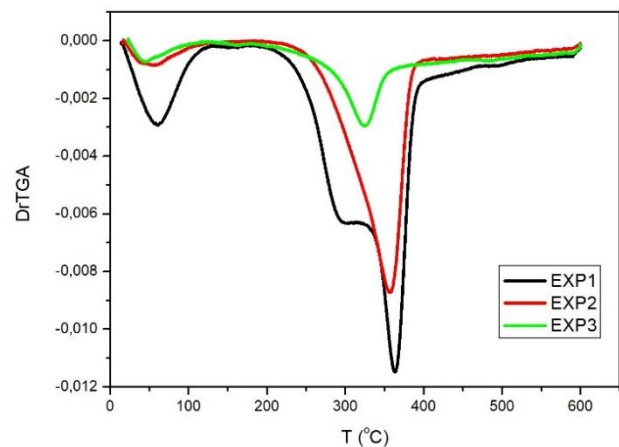


Figura 2: DrTGA dos materiais produzidos

Foi possível perceber que o pico relativo à perda de umidade, localizado abaixo de 100°C, foi mais intenso para a amostra EXP1,

com perda de massa de correspondente a um valor inferior a 10%, corroborando com o teor de umidade obtido através da análise imediata. O teor de umidade obtido no EXP1 foi superior aos valores encontrados para as amostras impregnadas, visto que o NaOH e o H_3PO_4 agem como agentes desidratantes (TZVETKOV *et al.*, 2016). Observou-se, também, que o pico próximo a $300^\circ C$ esteve presente apenas na amostra EXP1, indicando que ambos tratamentos químicos promoveram a degradação das hemiceluloses. Em relação à perda de massa associada à degradação da lignina e celulose, localizada próxima a $350^\circ C$, observou-se uma redução nas amostras impregnadas, sugerindo a degradação destes compostos, conforme sugerido por Chakraborty *et al.* (2011). Percebeu-se que o tratamento com H_3PO_4 acarretou em uma degradação mais intensa nestes compostos do que o tratamento com NaOH, visto que a perda de massa do EXP2 foi de, aproximadamente, 69,54%, e de 43,28% no EXP3. Acima de $450^\circ C$ observa-se uma perda de massa associada à carbonização dos materiais. Por fim em $550^\circ C$ o material é totalmente carbonizado (REFFAS *et al.*, 2010).

As Figuras 3 a 5 ilustram as curvas da capacidade de adsorção (q_t) em função do tempo (t) ajustadas aos modelos de pseudo-1ª ordem e pseudo-2ª ordem para os EXP1, EXP2 e EXP3, respectivamente. É possível observar que o sistema atingiu o equilíbrio em cerca de 10 min, nos EXP1 e EXP2, e 40 min no EXP3, sendo um período inferior ao obtido por Han *et al.* (2020), ao utilizar resíduos de eucalipto ativados com H_3PO_4 . Observa-se que a impregnação alcalina permitiu alcançar o estado de equilíbrio mais rápido do que a impregnação ácida, o que também foi observado por Brito *et al.* (2018) em seu estudo a respeito da ativação química ácida e básica de caroços de cajá.

Percebe-se também uma elevação acentuada nos primeiros minutos do processo de adsorção, o que pode ser atribuído a fatores como a presença de partículas de adsorvente com grande área superficial (CHAKRABORTY *et al.*, 2011). Estando de acordo com o que foi indicado anteriormente, e ao fato de haver uma elevada quantidade de

sítios de adsorção disponíveis no estágio inicial, os quais foram ocupados ao decorrer do processo, promovendo um aumento na dificuldade de ocupação por outras moléculas do corante Azul de Metileno devido às forças de repulsão entre a superfície do adsorvente e do adsorvato (LIU *et al.*, 2018).

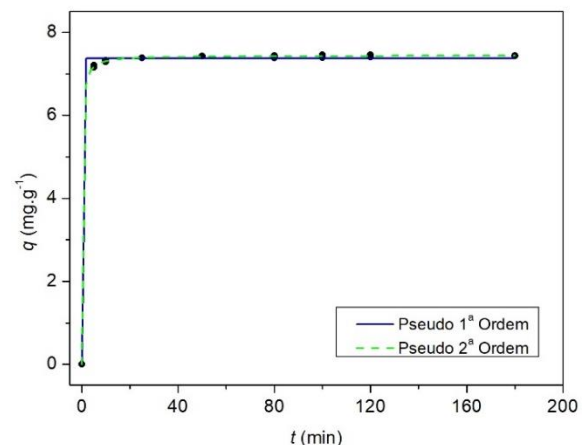


Figura 3. Capacidade de adsorção em função do tempo EXP1

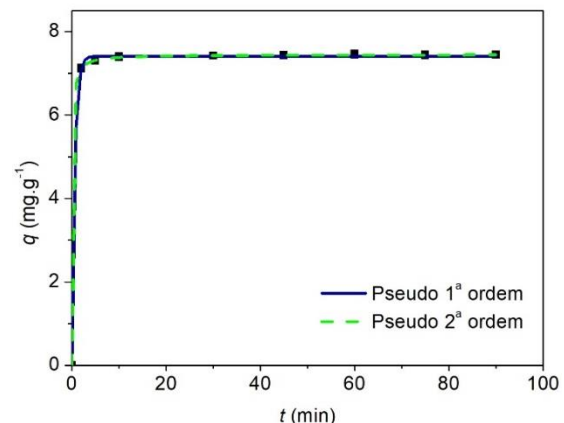


Figura 4. Capacidade de adsorção em função do tempo EXP2

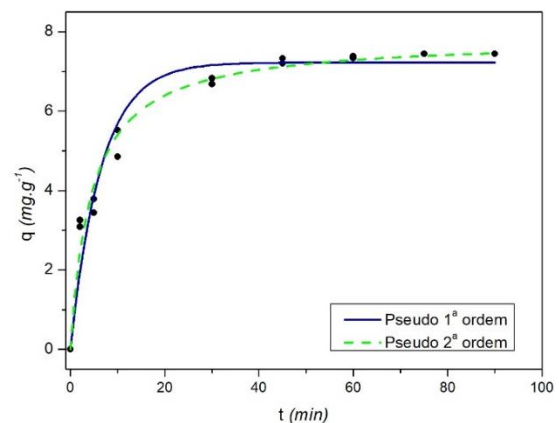


Figura 5. Capacidade de adsorção em função do tempo EXP3

Nos casos analisados, considerando a elevada velocidade de adsorção, o processo adsorptivo foi determinado majoritariamente pelo mecanismo de transferência de massa convectivo. Esta afirmação foi corroborada ao analisar os dados obtidos via ajuste dos modelos cinéticos, os quais estão apresentados na Tabela 2 e ajustaram-se satisfatoriamente aos modelos cinéticos. Observa-se que ambos modelos cinéticos são capazes de descrever os dados experimentais de EXP1, EXP2 e EXP3. No entanto, é possível perceber que o modelo de Pseudo 2ª ordem ajustou-se ligeiramente melhor que o de Pseudo 1ª ordem, em todos os experimentos, apresentando maiores

coeficientes de correlação (R^2) e menores valores de erro relativo (%) e qui-quadrado (X^2).

Resultados similares foram também foram obtidos por Ioannidou *et al.* (2010) e Silva *et al.* (2020). O modelo de Pseudo 2ª ordem considera que a interação entre o corante e o material adsorvente é do tipo química (HAN *et al.*, 2020; MACÍAS-GARCÍA *et al.*, 2019). Essa interação, denominada quimissorção, envolve forças de interação entre o adsorvato e os sítios ativos do material adsorvente, consistindo na etapa limitante do processo de adsorção (BRITO *et al.*, 2018; CHAKRABORTY *et al.*, 2011).

Tabela 2: Dados obtidos do ajuste dos modelos aos EXP1, EXP2 e EXP3

Modelo	Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem		
	EXP1	EXP2	EXP3	EXP1	EXP2	EXP3
Parâmetros	$q_e=7,37$ $k_1=14,37$	$q_e=7,41$ $k_1=1,16$	$q_e=7,23$ $k_1=0,15$	$q_e=7,44$ $k_2=0,73$	$q_e=7,45$ $k_2=1,42$	$q_e=7,83$ $k_2=0,03$
R^2	0,99	0,99	0,95	0,99	0,99	0,98
X^2	$7,37 \times 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-3}$	0,29	5×10^{-4}	$1,55 \cdot 10^{-4}$	0,13
$P_p(\%)$	0,81	0,40	7,99	0,24	0,12	5,57
MQ_R/MQ_r	13100,47	45632,90	363,52	193512,98	622195,71	800,19
$F(R, r)$	4,49	4,49	4,49	4,49	4,49	4,49

Considerando que o modelo melhor ajustado aos dados experimentais foi o de Pseudo 2ª ordem, foi possível perceber que no EXP2 ocorreu um aumento na constante de velocidade (k_2), o qual associado ao tempo necessário até o sistema atingir o equilíbrio. Sugere que o tratamento químico, com NaOH, promoveu um aumento na sua capacidade cinética, visto que a quantidade de corante removido aumentou.

Em relação ao EXP3 observou-se uma redução na constante de velocidade, no entanto, ocorreu um aumento na capacidade de adsorção no equilíbrio. Os valores de capacidade de adsorção, obtidos através do estudo cinético, foram de 7,43, 7,45 e 7,44 mg g^{-1} nos EXP1, EXP2 e EXP3, respectivamente, promovendo uma eficiência de remoção próxima a 99% em todos experimentos, conforme ilustrado na Tabela 3.

Tabela 3. Relação entre capacidade de adsorção e eficiência de remoção

	EXP1	EXP2	EXP3
q (mg g^{-1})	7,43	7,45	7,44
R (%)	99,07	99,33	99,20

As Figuras 6 a 8 ilustram as curvas da capacidade de adsorção em função da concentração no equilíbrio para os modelos de isotermas de adsorção ajustados aos dados de EXP1, EXP2 e EXP3, respectivamente. Desta forma, observa-se que isotermas podem ser classificadas como tipo L (subgrupo 2), conforme classificação elaborada por Giles *et al.* (1960). Este tipo de isoterma sugere que as moléculas adsorvidas na superfície têm orientação vertical em virtude de uma atração intermolecular forte. Ainda, é possível perceber que a capacidade de adsorção é proporcional à concentração de corante.

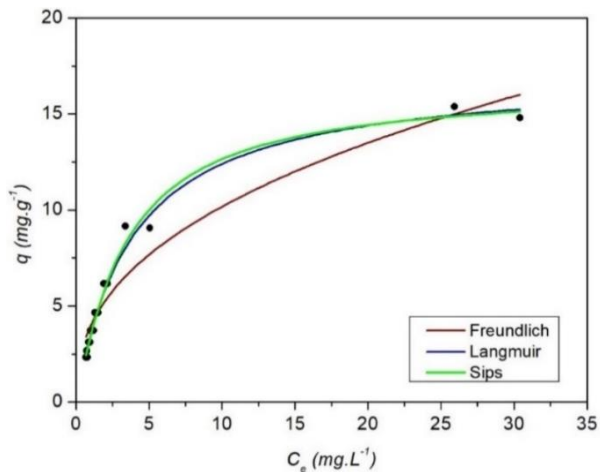


Figura 6. Capacidade de adsorção em função da concentração EXP1

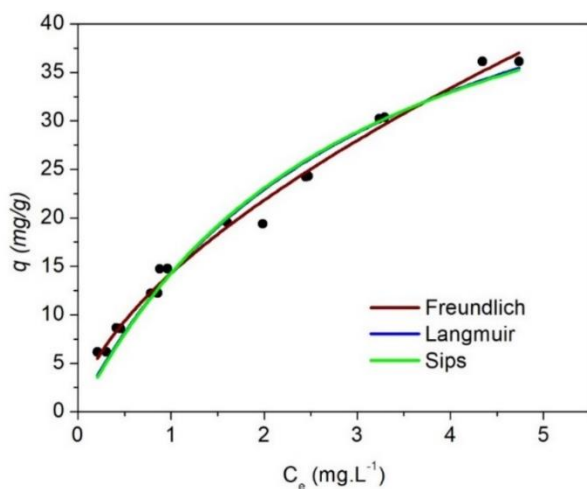


Figura 7. Capacidade de adsorção em função da concentração EXP2

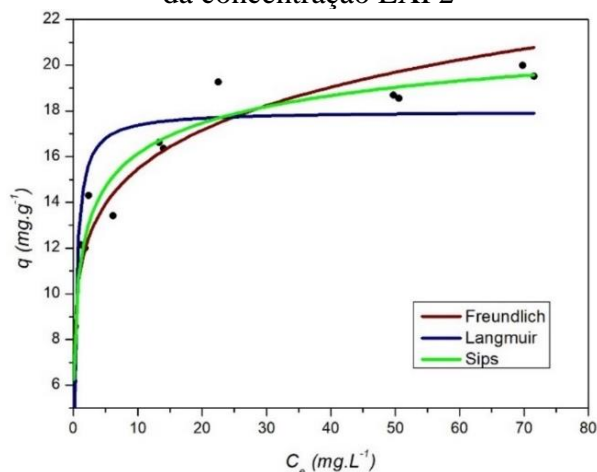


Figura 8. Capacidade de adsorção em função da concentração EXP3

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos ao ajustar os dados experimentais aos modelos de isotermas de adsorção denominados Freundlich, Langmuir e Sips. É possível perceber que o modelo de Sips se adequou melhor aos dados experimentais do EXP1 e EXP3, enquanto que o modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste aos dados do EXP2, o que também foi observado por outros autores ao aplicar tratamentos químicos com H_3PO_4 (MARZBALI *et al.*, 2016). A determinação do melhor ajuste foi realizada considerando o modelo que apresentou maior valor do coeficiente de correlação (R^2) e menor valor do erro médio relativo (P_P) e qui-quadrado (X^2) apresentados pelo modelo.

Ao analisar na Tabela 4 a MQ_R/MQ_T , em todos experimentos, os valores obtidos foram maiores que o indicado pelo teste F (R , r), em um nível de confiança de 95%, indicando que as regressões são estatisticamente significativas e que os modelos foram bem ajustados. Considerando os modelos com melhor ajuste aos dados experimentais, observou-se que a q_m nos EXP1 e EXP3 foram correspondentes a 17,99 e 24,74 $mg\ g^{-1}$. Resultados semelhantes foram obtidos por Annadurai, Juang e Lee (2004), Parab *et al.* (37.83) e Ahmad (2009).

De acordo com Chakraborty *et al.* (2011) o tratamento químico com NaOH pode favorecer a interação entre as hidroxilas, presentes na estrutura do material em decorrência da sua natureza lignocelulósica, e os íons dos corantes, corroborando com a informação de que a capacidade máxima de adsorção obtida através do EXP2 foi superior aos valores obtidos com os outros materiais. Os valores obtidos foram semelhantes ao encontrado por Bulut e Aydin (2006), os quais obtiveram valores entre 16,56 e 21,50 $mg\ g^{-1}$ ao utilizar casca de trigo como material adsorvente. Conforme também observado por Reffas *et al.* (2010), a impregnação com H_3PO_4 promoveu um aumento na capacidade máxima de adsorção do material, obtendo valor semelhante ao observado no presente trabalho.

Tabela 4. Ajuste dos modelos aos dados do EXP1, EXP2 e EXP3

Modelo	Parâmetros	R^2	X^2	$P_p(\%)$	MQ_R/MQ_r	$F(R, r)$
Freundlich	EXP1 $n=2,61$ $k_F=4,36$	0,94	1,07	17,32	235,84	4,60
	EXP2 $n=1,63$ $k_F=14,28$	0,99	1,02	5,16	1530,74	4,60
	EXP3 $n=6,64$ $k_F=10,93$	0,92	2,01	8,54	172,09	4,60
Langmuir	EXP1 $q_m=16,64$ $k_L=0,33$	0,98	0,43	12,03	605,10	4,60
	EXP2 $q_m=58,77$ $k_L=0,32$	0,98	2,70	9,73	569,43	4,60
	EXP3 $q_m=17,99$ $k_L=2,82$	0,84	4,29	14,26	73,11	4,60
Sips	EXP1 $q_m=17,79$ $k_s=0,31$ $1/n_s=0,87$	0,98	0,42	11,48	310,43	3,81
	EXP2 $q_{máx}=55,34$ $k_s=0,34$ $1/n_s=1,04$	0,97	3,24	9,27	235,74	3,81
	EXP3 $q_m=24,74$ $k_s=0,82$ $1/n_s=0,36$	0,97	0,66	3,61	250,51	3,81

Conforme indicado por Tzvetkov *et al.* (2016), a impregnação com agentes desidratantes promove um aumento na área superficial, bem como no poder de adsorção, o que pode ser observado através dos dados de capacidade máxima de adsorção dos materiais antes e após o tratamento químico. Também foi possível supor que, ao realizar a ativação química, é provável que a distribuição da energia nos sítios ativos tenha se tornado menos uniforme, bem como sugere que o processo de adsorção pode ter ocorrido por meio da formação de várias camadas sobrepostas (SILVA *et al.*, 2020).

Tal afirmação se baseia no fato do EXP2 ter apresentado melhor ajuste ao modelo de Freundlich, caracterizado pela presença de sítios ativos heterogêneos (BELHACHEMI e ADDOUN, 2011), e o EXP3 ao modelo de Sips com inclinação ao modelo de Freundlich. Essa inclinação ao modelo de Freundlich, ou ao de Langmuir, pode ser avaliada via da análise do parâmetro $1/n$, em que no EXP1 este foi de 0,87, indicando uma aproximação do modelo de Langmuir o qual considera um

processo de adsorção mais homogêneo. No caso do EXP3 este apresentou $1/n$ correspondente a 0,36 sugerindo uma inclinação ao modelo de Freundlich, em que essa inclinação pode ter ocorrido em decorrência da natureza mais heterogênea dos poros do material impregnado com H_3PO_4 (KUPPIREDDY *et al.*, 2014).

Considerando que o modelo de Freundlich foi o melhor ajustado aos dados do EXP2, conforme indicado na Tabela 4, o valor do parâmetro n ficou entre 1 e 10, indicando que o processo de adsorção foi favorável. Sugere-se que a principal etapa do processo foi controlada via mecanismo convectivo, visto que o valor de $1/n$ foi diferente de 0,5, corroborando com os resultados obtidos através do estudo cinético (BRITO *et al.*, 2018; FEBRIANTO; KOSASIH; SUNARSO, 2009).

CONCLUSÃO

Ao fim deste trabalho, foi possível concluir que a ativação química promoveu alterações que permitiram a obtenção de um

material com propriedades que favorecem o seu emprego como adsorvente. Os ensaios de cinética de adsorção indicaram que o modelo de pseudo 2ª ordem apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. Os valores de capacidade de adsorção experimentais para as cinéticas ficaram próximos a 7,45 mg g⁻¹ nos experimentos, apresentando eficiência de remoção superior a 99%. O modelo de isoterma de adsorção de Sips ajustou-se melhor aos dados experimentais de EXP1 e EXP3, enquanto que o modelo de Freundlich foi melhor ajustado aos dados do EXP2. Observou-se, ainda, que a ativação com NaOH permitiu um aumento na capacidade máxima de adsorção de 17,79 para 55,34 mg g⁻¹, ao comparar com o material *in natura*.

NOMENCLATURA

Notação	Símbolo	Unidade
Diâmetro de partícula	d_p	mm
Massa específica real	ρ_r	kg m ³
Massa específica aparente	ρ_b	kg m ³
Porosidade	ε	-
Capacidade de adsorção no equilíbrio	q_e	mg g ⁻¹
Concentração inicial	C_0	mg L ⁻¹
Concentração no equilíbrio	C_e	mg L ⁻¹
Volume	V	mL
Massa de adsorvente	m_{ad}	g
Tempo	t	min
Capacidade de adsorção total	q_t	mg g ⁻¹
Constante de velocidade de pseudo-1ª ordem	k_1	-
Constante de velocidade de pseudo-2ª ordem	k_2	-
Capacidade de adsorção	q	mg g ⁻¹
Concentração no equilíbrio	C_e	mg L ⁻¹
Capacidade máxima de adsorção	q_m	mg g ⁻¹

Constante de Langmuir	k_L	-
Constante de Freundlich	k_f	-
Constante de Sips	k_s	-
Coefficiente de heterogeneidade	n_s	-
Coefficiente de correlação	R^2	-
Erro relativo médio	P_P	-
Qui-quadrado	X^2	-
Umidade em bulbo úmido	U_{bu}	-
Cinzas	C_z	-
Matéria volátil	M_V	-
Carbono fixo	C_F	-

REFERÊNCIAS

- AHMAD, R. (2009), Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous *pinus* bark powder (CPBR), *Journal of Hazardous Materials*, vol. 171, p. 767-773.
- ANNADURAI, G.; JUANG, R.; LEE, D. (2002), Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 92, p. 263-274.
- BELHACHEMI, M.; ADDOUN, F. (2011), Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons, *Applied Water Science*, vol. 1, p. 111-117.
- BRITO, M. J. P. et al. (2018), Adsorption of the textile dye Dianix® royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H₃PO₄: Kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies, *Powder Technology*, vol. 339, p. 334-343.
- BULUT, Y.; AYDIN, H. (2006), A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, vol. 194, p. 259-267.
- CHAKRABORTY, S.; CHOWDHURY, S.; SAHA, P. D. (2011), Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk.



- Carbohydrate Polymers, vol. 86, p. 1533-1541.
- CUERDA-CORREA, E. M. (2008), Textural and morphological study of activated carbon fibers prepared from kenaf, Microporous and mesoporous materials, vol. 111, p. 523-529.
- FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; et al. (2009), Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, Journal of Hazardous Materials, vol. 162, p. 616-645.
- FIGUEREDO, F. G. et al. (2012), Modulation of the Antibiotic Activity by Extracts from *Amburaba cearensis* A. C. Smith and *Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) Brenan, BioMed Research International, vol. 2013, p. 1-6.
- GHOUMA, I. et al. (2015), Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO_2 at ambient temperature, Comptes Rendus Chimie, vol. 18, p. 63-74.
- GILES, C. H. et al. (1960), Studies in adsorption: 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, Journal Chemical Society, p. 3973-3993.
- HAN, Q. et al. (2020), High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue, Powder Technology, vol. 366, p. 239-248.
- IOANNIDOU, O. A. et al. (2010), Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption, Chemosphere, vol. 80, p. 1328-1336.
- JAIS, F. M. et al. (2021), Experimental design via NaOH activation process and statistical analysis for activated sugarcane bagasse hydrochar for removal of dye and antibiotic, Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 9, n. 1, p. 104829.
- KHEDR, S. et al. (2014), Effect of Physical and Chemical Activation on the Removal of Hexavalent Chromium Ions Using Palm Tree Branches, ISRN Environmental Chemistry, vol. 2014, p. 1-10.
- KUPPIREDDY, S. K. R. et al. (2014), Production and Characterization of Porous Carbon from Date Palm Seeds by Chemical Activation with H_3PO_4 : Process Optimization for Maximizing Adsorption of Methylene Blue, Chemical Engineering Communications, vol. 2013, p. 1021-1040.
- LIU, X. et al. (2018), Net-like porous activated carbon materials from shrimp shell by solution-processed carbonization and H_3PO_4 activation for methylene blue adsorption, Powder Technology, vol. 326, p. 181-189.
- MACÍAS-GARCÍA, A. et al. (2019), Preparation of activated carbon from kenaf by activation with H_3PO_4 . Kinetic study of the adsorption/electroadsorption using a system of supports designed in 3D, for environmental applications, Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 7, p. 103196-103205.
- MARZBALI, M. H. et al. (2016), Tetracycline adsorption by H_3PO_4 -activated carbon produced from apricot nut shells: A batch study, Process Safety and Environmental Protection, vol. 102, p. 700-709.
- MEDHAT, A. et al. (2021), Efficiently activated carbons from corn cob for methylene blue adsorption, Applied Surface Advances, vol. 3, p. 100037-100045.
- MIMURA, A. M. S. et al. (2010), Aplicação da casca de arroz na adsorção de íons Cu^{+2} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . Química Nova, vol. 33, n. 6, p. 1279-1284.
- MORENO-CASTILLA, C. (2004), Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, Carbon, vol. 42, n. 1, p. 83-94.
- NEGARA, D. N. K. P. et al. (2020), Textural characteristics of activated carbons derived from tabah bamboo manufactures by using H_3PO_4 chemical



- activation, *Materials Today: Proceedings*, vol. 22, p. 148-155.
- OLIVEIRA, M. H. A. (2004), Cinética e equilíbrio de adsorção para armazenamento de gás natural em carvão ativado, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Pernambuco, 107 f.
- PARAB, H. et al. (2009), Use of Agro-Industrial Wastes for Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions. *Clean*, vol. 37, n. 12, p. 963-969.
- PAVAN, F. A.; MAZZOCATO, A. C.; GUSHIKEM, Y. (2008), Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passionfruit peel as adsorbent, *Bioresource Technology*, vol. 99, p. 3162-3165.
- REFFAS, A. et al. (2010), Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 175, p. 779-788.
- SAKHIYA, A. K. et al. (2021), A comparative study of physical and chemical activation of rice straw derived biochar to enhance Zn^{+2} adsorption, *Bioresource Technology Reports*, vol. 15, p. 100774-100784.
- SALOMÓN, Y. L. O. et al. (2021), Application of seed residues from *Anadenanthera macrocarpa* and *Cedrela fissilis* as alternative adsorbents for remarkable removal of methylene blue dye in aqueous solutions, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, p. 2342-2354.
- SILVA, M. C. et al. (2020), H_3PO_4 -activated carbons fibers of high surface area from banana tree pseudo-steam fibers: Adsorption studies of methylene blue dye in batch and fixed bed systems, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 324, p. 114771-114733.
- TZVETKOV, G. et al. (2016), Mechanochemical and chemical activation of lignocellulosic material to prepare powdered activated carbons for adsorption applications, *Powder Technology*, vol. 299, p. 41-50.
- WONG, S. et al (2020), Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesized from coffee waste, *Scientific Reports*, vol. 10, p. 1-13.
- WU, C. et al. (2021), Effects of chemical modification on physicochemical properties and adsorption behaviour of sludge-based activated carbon. *Journal of Environmental Sciences*, vol. 100, p. 340-351.
- YOSSA, L. M. N. et al. (2020), Synthesis of a cleaner potassium hydroxide-activated carbon from baobab seeds hulls and investigation of adsorption mechanisms for diuron, *Scientific African*, vol. 9, p. 1-15.