



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CENTRO MULTIDISCIPLINAR DE PAU DOS FERROS
BACHARELADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA

ADRIELLY PEDROSA DE OLIVEIRA MARQUES

**ADSORÇÃO DE CORANTE VERMELHO REATIVO BF-4B EM EFLUENTES
AQUOSOS UTILIZANDO SEMENTE DE MANGA (*MANGIFERA INDICA L.*)
COMO BIOADSORVENTE**

MOSSORÓ – RN

2019

ADRIELLY PEDROSA DE OLIVEIRA MARQUES

**ADSORÇÃO DE CORANTE VERMELHO REATIVO BF-4B EM EFLUENTES
AQUOSOS UTILIZANDO SEMENTE DE MANGA (*MANGIFERA INDICA L.*)
COMO BIOADSORVENTE**

Monografia apresentada à
Universidade Federal Rural do Semi-
Árido, UFERSA, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Francisco
Klebson Gomes dos Santos

MOSSORÓ - RN

2019

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

M357a Marques, Adrielly Pedrosa de Oliveira.
Adsorção de corante reativo vermelho BF-4B em
efluentes aquosos utilizando semente de manga
(Mangifera Indica L.) como bioadsorvente /
Adrielly Pedrosa de Oliveira Marques. - 2019.
45 f. : il.

Orientador: Francisco Klebson Gomes dos
Santos.

Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Ciência e
Tecnologia, 2019.

1. adsorção. 2. semente da manga. 3.
bioadsorvente. 4. corante. I. Santos, Francisco
Klebson Gomes dos , orient. II. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

ADRIELLY PEDROSA DE OLIVEIRA MARQUES

**ADSORÇÃO DE CORANTE VERMELHO REATIVO BF-4B EM EFLUENTES
AQUOSOS UTILIZANDO SEMENTE DE MANGA (*MANGIFERA INDICA L.*)
COMO BIOADSORVENTE**

Monografia apresentada à
Universidade Federal Rural do Semi-
Árido, UFERSA, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Defendida em: 20 / 03 / 2019.

BANCA EXAMINADORA

FC Klebson G. Santos
Prof. Dr. Francisco Klebson Gomes dos Santos
Presidente

Ricardo Henrique de Lima Leite
Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite (UFERSA)
Membro Examinador

Roberta Pereira da Silva
Profª. Drª. Roberta Pereira da Silva (UFERSA)
Membro Examinador

Aos meus pais, Adriana Carla
Pedrosa da Silva Marques e Buglê
Marques de Oliveira, que sempre me
apoiaram em todos os momentos da
minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela sua infinita bondade e amor, por ter me dado forças para superar todas as dificuldades.

Ao meu esposo, Murillo Alves Garrido, por todo amor, apoio e paciência ao longo dessa jornada árdua.

Aos meus pais Adriana Carla Pedrosa da Silva Marques e Buglê Marques de Oliveira, obrigada por todas orações, por todo apoio, pelo suor derramado e pela garra para nos manter no caminho certo.

As minhas irmãs, Bianca Pedrosa de Oliveira Marques e Carla Leticia Pedrosa de Oliveira Marques, que nos momentos de minha ausência dedicados ao estudo superior, sempre fizeram entender que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente.

Aos meus avós, Antônio Jacinto, Francisca Gomes, Maria do Céu e Juscelio Marques, por todo amor, apoio e preocupação com o meu futuro e felicidade.

Aos meus tios (as), Fernando Pedrosa, Fabio Pedrosa, Bruno Marques e Guelmar Marques, por acreditarem no meu potencial e no meu sonho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Klebson Gomes dos Santos, pela oportunidade, atenção e dedicação dada a mim neste trabalho.

A banca examinadora pela disponibilidade.

À UFERSA, pelo ensino, pesquisa e apoio técnico.

Ao técnico Francisco Leonardo Gomes Menezes, pela paciência, disponibilidade, incentivo e ajuda no desenvolvimento das análises.

A todos os familiares do meu esposo, em especial, meus sogros Eliana Garrido e Ednaldo Alves, por total apoio e carinho.

Aos meus amigos da graduação: em especial a Ana Luiza Maia, Cleto Rodrigues, Heloísa Andrade, Cleonice Maia e Diogo Samuel. A grande equipe da Hair Expert, Lacrô e Ruby Rose por todas as orações e palavras de força em especial a Ana Silva, Aurilene, Fernanda, Raquel, Janete, Kallyne, Josy, Fabiola e Estephane. Obrigado por acreditarem em mim!

A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a construção deste trabalho, que aqui não citados, mas que jamais serão esquecidos.

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

As indústrias têxteis descartam grandes quantidades de águas residuais em corpos hídricos, contendo concentrações elevadas de corantes. Assim ameaçam os seres humanos e a vida aquática, dificultando a penetração da luz solar, impedido a realização da fotossíntese e que os ecossistemas desempenhem suas funções vitais. Uma das formas de tratamento é o processo de adsorção, a fim de melhorar a qualidade da água, permitindo a separação de vários componentes e apresentam vantagens operacionais. Esse processo permite a reutilização de resíduos agrícolas, como método alternativo de adsorventes, os chamados bioadsorventes, assim beneficiando o meio ambiente e reduzindo os custos. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de dois bioadsorventes, a semente da manga (*Mangifera Indica L.*) sem tratamento e tratado com ácido sulfúrico, na remoção de corante vermelho reativo BF-4B. Os bioadsorventes foram caracterizados através das técnicas de granulometria e ponto de carga zero (PCZ). Em seguida foi realizado um estudo cinético, aplicando os modelos de adsorção. O bioadsorvente sem tratamento (BST) apresentou uma eficiência de remoção de 96,51% e o bioadsorvente tratado (BT) de 94,93%, em uma concentração inicial de 50 mg.L⁻¹, uma dosagem de 4 g.L⁻¹ do bioadsorvente e pH igual a 1,0. O estudo cinético mostrou que os dados foram melhores ajustados ao modelo de Pseudo-segunda ordem, para o BST e ao modelo de Pseudo-primeira ordem para o BT. O bioadsorvente estudado é uma alternativa para a remoção de corante, sem haver necessidade de ser submetido a um tratamento químico prévio.

Palavras-chave: adsorção, semente da manga, bioadsorvente, corante.

ABSTRACT

The textile industries discard large quantities of waste water in water bodies containing high concentrations of dyes. This threatens human beings and aquatic life, making it difficult for sunlight to penetrate, preventing photosynthesis and ecosystems from performing their vital functions. One of the forms of treatment is the adsorption process in order to improve the water quality, allowing the separation of several components and have operational advantages. This process allows the reuse of agricultural waste, as an alternative method of adsorbents, so-called bio-adsorbents, thus benefiting the environment and reducing costs. In this context, the objective of this study was to evaluate the performance of two bioadhesives, the untreated mango seed (*Mangifera Indica* L.) and treated with sulfuric acid, in the removal of BF-4B reactive red dye. The bioadhesives were characterized by granulometry and zero load point (PCZ) techniques. Afterwards a kinetic study was carried out, applying the adsorption models. The untreated biosorbent (BST) had a 96.51% removal efficiency and treated biosorbent (BT) of 94.93%, at an initial concentration of 50 mg.L⁻¹, a dosage of 4 gL⁻¹ of bioadsorbent and pH equal to 1.0. The kinetic study showed that the data were better fitted to the Pseudo-second order model, to the BTS and to the Pseudo-first order model for BT. The bioadhesive studied is an alternative for the removal of dye, without the need to undergo a previous chemical treatment.

Keywords: adsorption, seed of the mango, bioadsorbent, dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do corante vermelho reativo BF-4B.....	16
Figura 2 – Anatomia da manga (<i>Mangifera indica</i> L.).....	19
Figura 3 – Comprimento de onda de máxima adsorção.....	29
Figura 4 - Semente <i>Mangifera indica</i> L. inteira (a) e o BST(b).	31
Figura 5 – Frações granulométrica do BST.....	32
Figura 6 – Frações granulométrica do BT.	32
Figura 7 – BST (a), BT (b).	33
Figura 8 - Curva da determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH _{pcz}) para o BST.	34
Figura 9 - Curva da determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH _{pcz}) para o BT.....	34
Figura 10 – Modelo pseudo-segunda ordem para BST.....	36
Figura 11 - Modelo pseudo-primeira ordem para BT.....	37
Figura 12 – Remoção em % do BST E BT ao decorrer do tempo.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Modelos cinéticos para BST.....	35
Tabela 2 - Modelos cinéticos para BT.....	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BST	Bioadsorvente sem tratamento
BT	Bioadsorvente tratado
PCZ	Ponto de carga zero
ST	Semente triturada
UFERSA	Universidade Federal Rural do Semi-Árido
HCl	Ácido clorídrico
NaOH	Hidróxido de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
2.1 PROBLEMAS AMBIENTAIS CAUSADOS PELOS CORANTES	15
2.2 CORANTES TÊXTEIS	15
2.3 ADSORÇÃO.....	16
2.5 MANGIFERA INDICA L.....	18
2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES 19	
2.6.1 Granulometria.....	19
2.6.2 Ponto de carga zero	19
2.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	20
2.7.1 Modelo de pseudo-primeira ordem	20
2.7.2 Modelo de pseudo-segunda ordem	21
2.7.3 Modelo de Weber e Morris (difusão intraparticular)	22
2.7.4 Modelo de Elovich	22
2.7.5 Modelo de Avrami.....	23
2.8 CRITÉRIO DE AKAIKE	23
2.9 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO	24
2.10 ESTADO DA ARTE	24
3. MATÉRIAS E MÉTODOS	27
3.1 MATERIAIS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS.....	27
3.1.1 Materiais e reagentes	27
3.1.2 Equipamentos.....	27
3.2 PREPARO DO BIOADSORVENTE.....	28

3.2.1 Obtenção do bioadsorvente a partir da semente <i>Mangifera indica</i> L.	28
3.2.2 Tratamento do bioadsorvente	28
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE	28
3.3.1 Granulometria da BST e BT.	28
3.3.2 Ponto de carga zero (PCZ).....	29
3.4 OBTENÇÃO DA CURVA ANALÍTICA	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS BIOADSORVENTES A PARTIR DA SEMENTE DE <i>MANGIFERA INDICA</i> L.	31
4.1.2 Obtenção do bioadsorvente	31
4.1.2 Tratamento químico do bioadsorvente.	33
4.1.3 Ponto de carga zero (PCZ).....	33
4.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	35
4.3 QUANTIDADE DE CORANTE REMOVIDO	37
5. CONCLUSÃO	39
6. REFERÊNCIAS	40
ANEXO	45

1. INTRODUÇÃO

Na indústria têxtil é produzido cerca de 8000 kg de tecidos por dia, gerando um consumo de aproximadamente de 1,6 milhões de litros de água. As águas residuais vindas das indústrias são descartes com a presença de concentrações elevadas de corantes, causando nos ambientes aquáticos o esgotamento do oxigênio dissolvido, tendo como consequência o desequilíbrio desse ecossistema. A presença de corantes nessas águas, impede a penetração da luz solar nas camadas mais profundas, alterando a atividade fotossintética do meio, resultando em deterioração da qualidade dessa água, diminuindo a solubilidade de oxigênio, e resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática. (BILIAL *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2019).

As águas residuais das indústrias têxteis são compostas por diversos tipos de corantes sintéticos e produtos químicos, tais como, metais pesados, sais e agentes tensoativos. Estes poluentes nocivos devem ser tratados antes do descarte. Várias formas de tratamento e métodos podem ser utilizadas, adsorção é considerada uma técnica superior, em comparação com outros métodos de tratamento, em termos de custo e funcionamento, disponibilidade, eficiência, e a sua não geração de substâncias tóxicas após o tratamento (DARWESH *et al.*, 2019).

Segundo Ruthven (1984), a adsorção é um fenômeno de superfície, no qual um soluto é removido de uma fase fluida e acumulado na superfície de uma fase sólida. O material adsorvido é denominado de adsorvato, e o material sobre o qual o soluto é depositado, é chamado de adsorvente.

Na substituição dos adsorventes tem-se como método alternativo os bioadsorventes, que podem ser quaisquer resíduos agrícola: casca, semente, caroço ou bagaços de alguma fruta. Nesse contexto, o objetivo do presente estudo é o uso da semente do fruto da manga (*Mangifera indica* L) como bioadsorvente, na remoção do corante vermelho reativo BF-4B, bem como, avaliar as condições necessárias para o processo adsorativo.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção será mostrado uma revisão bibliográfica sobre a contaminação da água por corante, os tratamentos para a remoção deste contaminante, estudo dos adsorventes e adsorvatos utilizados neste trabalho, técnicas de caracterização, modelos cinéticos.

2.1 PROBLEMAS AMBIENTAIS CAUSADOS PELOS CORANTES

A indústria têxtil, devido aos vários processos utilizando água, é dita como um dos maiores consumidores deste bem natural, conseqüentemente, um dos principais causadores de efluentes residuais industriais. Muitos produtos químicos são utilizados nos processos têxteis, como pré-tratamento, tingimento, impressão e acabamento, o que causa o surgimento de efluente têxtil contendo produtos químicos tóxicos que, se não forem tratados corretamente, antes do descarte ao meio ambiente, podem causar danos ambientais (HASANBEIGI; PRICE, 2015).

Os corantes naturais estão sendo substituídos por corantes químicos, por serem mais econômicos, apresentarem cores mais brilhantes e possuir fácil aplicação nos tecidos. Cerca de 100.000 corantes, de diferentes tipos, são utilizados em tingimento em todo o mundo, gerando em média 100 toneladas de resíduos por ano do deste material (KAJEKAR *et al.*, 2015).

A indústria têxtil descarrega uma grande quantidade de água residual contendo corantes, essas descargas são em rios sem tratamento prévio, danificando o meio ambiente e a saúde humana. Todavia, a remoção dos corantes não é uma tarefa fácil, devido as suas estruturas moleculares complexas. Os corantes são geralmente estáveis à luz, calor, agentes oxidantes e muito solúveis em água (QIU *et al.*, 2017).

2.2 CORANTES TÊXTEIS

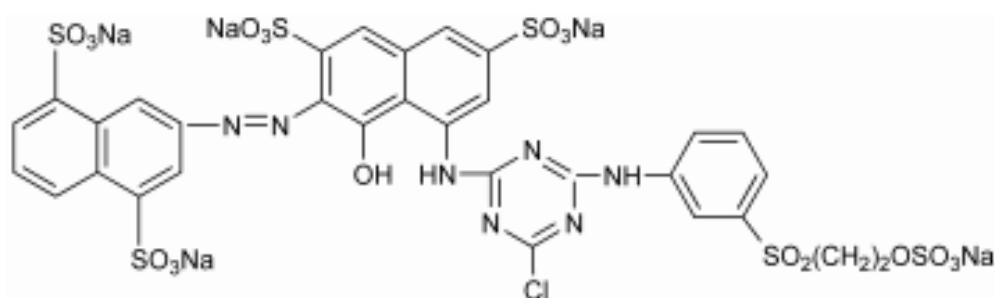
Dentre os diferentes poluentes que são descartados para o meio ambiente, os corantes podem ser considerados como um dos mais perigosos. Estes são mais estáveis, bastante tóxico e sua liberação causa efeitos

prejudiciais, mesmo em baixa concentração. Os corantes são normalmente classificados em três tipos principais: catiônicos (corantes básicos), aniônicos (ácidos, diretos e corantes reativos) e não iônicos (corantes dispersos). Os corantes reativos são bastante utilizados no processo de tingimento das fibras, por serem mais econômico e menos tóxicos, mas seus efluentes causam graves problemas ambientais (JAYALAKSHMI; JEYANTHI, 2019).

Existem vários tipos de corantes reativos, mas possuem algumas características em comum, como, a alta estabilidade da cor e elevada solubilidade. Os corantes reativos são capazes de formar ligação covalente com o grupo hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com o grupo amino das poliamidas, os principais têm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos, e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos (GUARANTINI; ZANONI, 1999).

O corante Vermelho reativo BF - 4B possui grupo cromóforo azo –N=N–, responsável pela cor, dois grupos reativos, o grupo vinilsulfona e o monoclortriazina. Sua fórmula química ($C_{31}H_{19}N_7Na_5O_{19}S_6Cl$) está representada na Figura 1. Sua massa molar é de aproximadamente 1136,30 g/mol, e a absorção máxima em um comprimento de onda é de 542 nm (PERNG; BUI, 2014; MARÍN, 2015).

Figura 1 – Estrutura química do corante vermelho reativo BF-4B.



Fonte: PERNG e BUI (2014).

2.3 ADSORÇÃO

Um dos procedimentos considerados eficazes é a transferência de massa através da adsorção sólido-líquido, onde o sólido é o adsorvente, podendo remover seletivamente constituintes de uma solução aquosa, direcionando o soluto se a superfície do adsorvente, ocorrendo um acúmulo de matéria concentrada nessa superfície (KAUSAR *et al.*, 2018). Tem dois tipos de adsorção: adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimissorção.

A adsorção física ocorre através de forças de van der Waals, interações de dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio, entre o adsorvato e o adsorvente. Esse processo é caracterizado por ser reversível, de fracas interações e atingindo rapidamente o equilíbrio das moléculas adsorvidas com a superfície do adsorvente. Devido a pequena variação da entalpia na adsorção física, esta faixa não é suficiente para o rompimento das ligações químicas e moléculas, assim, mantendo a sua integridade e identidade (ATKINS; PAULA, 2012).

A adsorção química ocorre em sua maioria ligações covalentes de fortes interações, se tornando uma adsorção irreversível, onde as moléculas se unem ao adsorvente. Esse processo é caracterizado por possuir uma alta entalpia, pois existe a formação de ligações químicas entre a superfície do adsorvente e a molécula do adsorvato, assim não mantendo sua identidade (ATKINS; PAULA, 2012).

2.4 ADSORVENTE

Os adsorventes podem ser substâncias sintéticas ou naturais, normalmente com estrutura monocristalina, contendo microporos e uma superfície interna acessível entre o sólido e o soluto do adsorvato. Para um adsorvente obter resultados favoráveis, deve conter características, tais como resistência mecânica, seletividade, custo de obtenção, aglomeração, inércia química, densidade e área interfacial (LARGITTE; PASQUIER, 2016; ROSALES *et al.*, 2016).

Os adsorventes mais utilizados comercialmente são: carvão ativado, materiais de troca iônica, argilas bentonitas e zeólitas, mas esses adsorventes são considerados caros, quando aplicados em um tratamento de grande escala.

No intuito de diminuir os custos, vários adsorventes foram desenvolvidos a partir de diferentes recursos biológicos, chamados bioadsorventes (LI *et al.*, 2019).

Os bioadsorventes são abundantes, baratos e renováveis, derivados de biomassa e resíduos agrícolas, foram estudados e se tornam adsorventes alternativos devido a sua alta velocidade de adsorção, grande eficiência na remoção dos corantes em baixa concentração, tendo um potencial de regeneração (DERAFA; ZAGHOUANE-BOUDIAF, 2019).

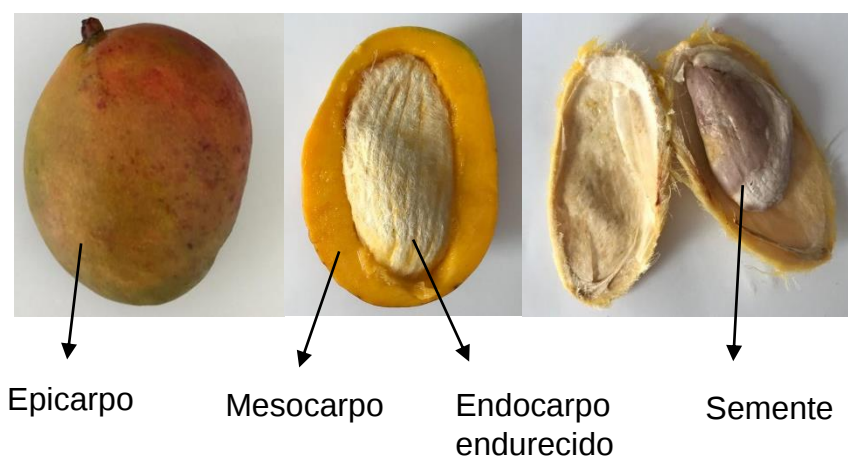
Na preparação de um bioadsorvente é necessário passar por alguns processos de tratamentos físicos de baixo custo, tais como: lavagem, secagem, trituração e peneiração. Após estes procedimentos, resultará um material granulado que então, pode ser considerado como adsorvente (ALI *et al.*, 2016).

2.5 MANGIFERA INDICA L.

A manga (*Mangifera indica* L.) é uma das frutas tropicais mais importantes culturalmente, com significativo valor comercial, são mais de 1000 diferentes tipos de mangas produzidas em todo mundo, bastante consumida devido à sua suculência, sabor, e valor nutricional. Entre os principais nutrientes encontrados em sua composição, temos: os carboidratos, as fibras, as vitaminas e os minerais (OLIVEIRA *et al.*, 2016; LAWSON *et al.*, 2019).

No processo industrial da manga, cascas e caroços (endocarpo endurecido e semente) são desprezados em forma de resíduos e correspondem cerca de 16,0% do fruto. Essas partes da manga podem ser utilizadas como bioadsorvente, tendo em vista a capacidade de adsorção de produtos agrícolas, que além de diminuir a quantidade de resíduos orgânicos geradas pelos frutos, venham melhorar a qualidade de efluentes descartados pelas indústrias têxteis (MARQUES *et al.*, 2010; ROCHA *et al.*, 2012). Na Figura 2 apresenta a estrutura das partes da *Mangifera indica* L.

Figura 2 – Anatomia da manga (*Mangifera indica* L.).



Fonte: Autoral.

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES

2.6.1 Granulometria

A granulometria compreende a determinação do tamanho e das proporções das partículas sólidas, de acordo com a quantidade que se compreendem em cada faixa dimensional, as partículas podem ter várias formas, que influenciam determinadas propriedades, tais como, interação com fluidos e poder de cobertura de pigmentos. (SILVA, 2011; COSTA-MILANEZ *et al.*, 2017).

2.6.2 Ponto de carga zero

O pH influencia no processo de adsorção de corantes, sendo considerado um dos parâmetros mais importantes. O pH da solução do poluente atua na carga superficial e no grau de ionização do adsorvente, portanto, dado algum pH, a solução comporta-se com uma alta eficiência na remoção do corante (SILVA; PIETROBELLI, 2017).

O ponto de carga zero (pHPCZ), é um parâmetro que indica um valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície.

Quando o pH da solução se encontra maior que o pHPCZ do material sólido, a sua superfície ficará carregada negativamente, caso contrário, se o pH da solução for menor que o pHPCZ do material sólido, a sua superfície ficará carregada positivamente. Este parâmetro admite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desta forma, avaliar como o pH da solução afeta a eficiência no processo de adsorção (SOTILES, 2017).

2.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção permite conhecer o tipo de interação adsorvente-adsorvato, envolvendo a taxa de transferência de massa do efluente para o adsorvente, ocorrendo primeiramente na superfície externa deste, tornando uma cinética mais rápida. Quando mais lenta, o processo ocorre na superfície interna do adsorvente, até atingir o equilíbrio. Esse dado é de fundamental importância para definir o mecanismo da adsorção, através de fatores como a granulometria, pH e concentrações (BARBOSA, 2017).

Vários modelos cinéticos foram propostos para descrever melhor os processos que ocorre a adsorção, tais como os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intraparticular, Elovich e Avrami.

2.7.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo pseudo-primeira ordem descreve a taxa de adsorção utilizado nos processos do tipo sólido-líquido, baseando-se na capacidade do adsorvente. A representação matemática desse modelo é descrita pela Equação 01 (ALI *et al.*, 2016):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (01)$$

Onde, K_1 é a constante da taxa de adsorção no modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida por unidade de grama de

adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_t é a quantidade adsorvida por unidade de grama de adsorvente no tempo (mg g^{-1}) e t o tempo (min).

Considerando que inicialmente o tempo é zero ($t = 0$), como o adsorvente não atuou, consequentemente a quantidade adsorvida no tempo é zero ($q_t = 0$), onde no t o material terá adsorvido q_t , integrando a Equação 01 sob essas condições, temos:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (02)$$

A Equação 02 é a forma linearizada, onde o valor de k_1 pode ser expressa graficamente na forma de $\ln(q_e - q_t)$.

2.7.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem consiste na capacidade de adsorção no equilíbrio, onde a sua taxa está ligada com as concentrações dos sítios ativos na superfície do adsorvente (ALI *et al.*, 2016). De acordo com esse modelo, é descrita a Equação 03:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (03)$$

Onde, K_2 é a constante da taxa de adsorção no modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), q_e é a quantidade adsorvida por unidade de grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_t é a quantidade adsorvida por unidade de grama de adsorvente no tempo (mg g^{-1}) e t é o tempo (min).

Integrando-se a Equação 03, utilizando das mesmas condições do modelo pseudo-primeira ordem, obtém-se a Equação 04:

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (04)$$

Linearizando a equação acima, temos a Equação 05:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (05)$$

2.7.3 Modelo de Weber e Morris (difusão intrapartícula)

A difusão intrapartícula é um fator determinante da velocidade, afetando assim a cinética do processo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O modelo de Weber e Morris é representado pela Equação 06:

$$q_t = K_d t^{0,5} + C \quad (06)$$

Onde, q_t : quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}) em um tempo t (min), K_d : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$), C : constante relacionanda com a resistência à difusão (mg g^{-1}) e t : tempo (min)

2.7.4 Modelo de Elovich

O modelo de Elovich foi desenvolvido inicialmente para descrever a quimissorção de gases na superfície de um material sólido, sendo aplicada com sucesso no processo de cinética de adsorção lenta (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A representação matemática do modelo de Elovich, está descrita na Equação 07:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (07)$$

Onde, α é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), β é a constante de dessorção (mg g^{-1}), q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido (mg g^{-1}) utilizada no tempo t (min).

Integrando e aplicando as mesmas condições dos modelos anteriores, a Equação 08 toma a seguinte forma linear:

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (08)$$

2.7.5 Modelo de Avrami

O modelo de Avrami, constituído de ordem fracionária, sendo empregado na explicação da cinética de vários processos de adsorção, que englobam diferentes tipos de adsorventes e adsorvatos (ALI *et al.*, 2016). A Equação 09 representa matematicamente este modelo:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \exp(-K_{AV}t)^n \quad (09)$$

Onde, q_t/q_e é a fração de adsorção no tempo, t é o tempo (min), K_{AV} é a constante cinética de Avrami (min^{-1}), n é a ordem fracionária do processo.

Para Ali (2016), o mecanismo do processo de adsorção pode seguir muitas ordens que são modificadas pelo contato do adsorvato com o adsorvente.

2.8 CRITÉRIO DE AKAIKE

Os modelos são aproximações da realidade, deste modo, é necessário fazer uma seleção do modelo que melhor se adequa, com a utilização de vários critérios. O critério de informação de Akaike (AIC), desenvolvido por Hirotugu Akaike, em 1971, é uma medida relativa da qualidade de ajuste de um modelo estimado. Fundamentado no conceito de informação, ele oferece uma medida relativa das informações perdidas, quando um determinado modelo é utilizado para descrever a realidade (AKPA; UNUABONAH, 2011; LIN *et al.*, 2017). De forma geral o critério de informação de Akaike é dado pela Equação 10:

$$AIC = 2k - 2\ln(L) \quad (10)$$

Onde, k é o número de parâmetros no modelo e L é o valor máximo da função de verossimilhança para o modelo.

Os erros do modelo são distribuídos de forma independente, onde n é o número de pontos de dados e SSR é a soma dos quadrados para o resíduo e k é definido na Equação 10, então AIC torna-se a Equação 11 (BOZDOGAN,2000):

$$AIC = 2k - n \left[\ln\left(\frac{SSR}{n - k}\right) \right] \quad (11)$$

Quando o n é pequeno, Burnham e Anderson (2004), definiram um ajuste de correção para o AIC na Equação 12:

$$AIC_c = AIC + \left[\frac{2k + (k + 1)}{n - k - 1} \right] \quad (12)$$

2.9 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

Nascimento (2014), a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa do adsorvente, será calculada pela Equação 13

$$q_t = \frac{(C_i - C_f)V}{W} \quad (13)$$

Onde, q_t é a capacidade de adsorção do adsorvente (mg.g^{-1}), C_i é a concentração inicial (mg.L^{-1}), C_f : concentração final (mg.L^{-1}), V : volume da solução do corante (L) e W : massa do adsorvente (g).

$$\% \text{ remoção} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (14)$$

A Equação 14, tem como objetivo analisar a quantidade removida de corante em percentual.

2.10 ESTADO DA ARTE

Nos últimos anos, muitos estudos vêm sendo realizados no aprimoramento de novas tecnologias, com o intuito de minimizar o volume dos efluentes industriais, através do processo de adsorção na remoção desses poluentes. São notáveis os resultados positivos, caracterizados por uma alta eficiência dos adsorventes, atuando como um grande separador.

Reddy e Nirmala (2017), investigaram a camada de sementes de Gram de Bengala como adsorvente (SHBG) para a remoção de corantes de soluções

aquosas. A semente de Gram de Bengala é utilizada como adsorvente na remoção de diferentes corantes, como o vermelho do congo (CR), azul de metileno (MB), rodamina-B (RB), ácido azul 25 (AB), em efluentes com isothermas de equilíbrio. Os resultados mostraram que o adsorvente tem alta capacidade de adsorção nos corantes básicos 333 mg de MB e 133 mg de RB por grama de SHBG, respectivamente, e nos corantes aniônicos SHBG são menores com 78 mg de CR e 5,6 mg de AB por grama de SHBG, respectivamente. De acordo com os dados a SHBG tem um potencial considerável para remoção de corantes em diferentes concentrações.

Shoukat *et al.* (2017), estudaram a preparação de biocompósito de caroço manga e aplicação para adsorção de cristal violeta. A biomassa foi modificada usando cloreto férrico e boro-hidreto de sódio, as variáveis do processo foram otimizadas e a adsorção máxima de corante de 352,79 mg.g⁻¹ foi alcançada em pH 8, 0,05 g de adsorvente, 30 min de tempo de contato, com uma temperatura de 33°C para concentração inicial de corante de 400 mg L⁻¹. O compósito provou ser uma adsorção em potencial de cristal violeta.

Kamranifar *et al.* (2018), estudaram a comparação da remoção do corante vermelho reativo 195, utilizando o pó e cinzas de haste de bérberis como adsorvente de baixo custo a partir de soluções aquosas: estudo isotérmico e cinético. A capacidade máxima de adsorção para o pó foi de 27,2 mg.g⁻¹ e para as cinzas foram de 8,8 mg.g⁻¹. O modelo cinético que mais se enquadrou foi o de pseudo-segunda ordem e as isothermas de adsorção obtidas foram ajustadas por Langmuir e Freundlich. Os resultados mostraram que o pó e a cinza do caule de bérberis tinha uma capacidade no corante reativo vermelho a partir de soluções aquosas e águas residuais.

Calderón *et al.* (2018) investigaram a remoção de corante reativo vermelho 195, utilizando partículas coacervadas de quitosana como bioadsorvente, fazendo análise da cinética, mecanismos de equilíbrio e adsorção. Com uma capacidade de adsorção máxima de 82,1 mg g⁻¹ em 10 horas. As informações apresentadas nesse trabalho demonstram que as partículas de quitosana pode ser um potente bioadsorvente ecológico para a remediação de efluentes industriais.

Vyavahare *et al.* (2019), usando estratégias para remoção de corante cristalino sobre o biochar derivado de folhas da manga e avaliação de toxicidade de corante residual, observaram que o biochar apresentou 99,85% de sorção do corante cristal violeta na concentração de 2500 mg/L em 48 min, com um pH 8 e uma temperatura de 47° C. Foram utilizados para caracterizar biomassa de folhas e biocarvão, através: técnicas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, difração de raios x, superfícies de Brunauer-Teller, carbono orgânico total, espectroscopia de absorção atômica e microscopia eletrônica de varredura. A metodologia de superfície de resposta foi executada para otimizar o processo de sorção de corante cristal violeta.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são descritos os materiais, reagente, equipamentos e procedimentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, que foi desenvolvido no Laboratório de Processos Químicos, no Laboratório de Pós-colheita e no Laboratório de Solos da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA).

3.1 MATERIAIS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS

3.1.1 Materiais e reagentes

- Semente do fruto da manga, obtida em um comercio local de polpa de frutas, na cidade de Nazarezinho-PB;
- Ácido sulfúrico PA, Impex. Pureza: 95-99%;
- Hidróxido de sódio PA, Vetec. Pureza: 97%;
- Ácido clorídrico PA, CRQ Produtos Químicos. Pureza: 37%;

3.1.2 Equipamentos

- Agitador eletromagnético de peneiras (modelo I-1016-B – PAVITEST);
- Agitador magnético com aquecimento (modelo LUCA-0851 – LUCADEMA);
- Analisador termogravimétrico e calorímetro Simultâneo (modelo TG209F1 Libra);
- Balança analítica de precisão, (modelo AY220 - SHIMADZU);
- Estufa com circulação e renovação de ar (modelo TE-394/1 – TECNAL);
- Moinho de facas (modelo SL-31 – SOLAB);
- Série de Peneiras Granulométricas (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda);
- pHmetro TECNAL (modelo TEC-3MP);
- Shaker Solab (modelo SL – 222);
- Espectrofotômetro UV-VIS (modelo EVO600PC – THERMO);

3.2 PREPARO DO BIOADSORVENTE

3.2.1 Obtenção do bioadsorvente a partir da semente *Mangifera indica* L.

O material para ser utilizado como bioadsorvente, foram obtidos em um comercio local de polpa de frutas, na cidade de Nazarezinho, Paraíba, onde foi obtido aproximadamente 708 g de semente *Mangifera indica* L., a semente foi levada à uma estufa com circulação e renovação de ar à 110°C, durante um período de 24 horas. A semente seca passou por um processo de trituração através de um moinho de facas, onde a semente triturada (ST), obteve uma massa de aproximadamente de 475g.

Com o intuito de fazer um comparativo entre o bioadsorvente sem tratamento e a com tratamento químico, adicionou-se 100 mL de água destilada em 10g de ST e a solução foi submetida a uma agitação por 2 horas, logo em seguida foi lavado várias vezes com água destilada em intervalos de 15 minutos, até que o filtrado não apresentasse adsorbância na região visível em espectrofotômetro, a ST lavada, agora denominada como bioadsorvente sem tratamento (BST), foi seco à 105°C em estufa de circulação e renovação de ar por 7 horas.

3.2.2 Tratamento do bioadsorvente

Foi adicionado 400 mL de ácido sulfúrico (98%) em um Becker com 40 g de ST. A solução foi colocada sob agitação, a 90°C em banho-maria, por 4 horas. Após o tratamento, a solução foi lavada muitas vezes com água destilada, em intervalos de 15 min, sob agitação a quente, para eliminar o excesso de H₂SO₄, até que o filtrado não apresentasse absorvância na região do visível em espectrofotômetro. Após a lavagem, o bioadsorvente tratado (BT), foi seca à 105°C em estufa de circulação e renovação de ar por 7 horas. Em um pistilo o BT foi moído.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE

3.3.1 Granulometria da BST e BT.

Os bioadsorventes, foram submetidos à uma técnica de peneiramento por 15 minutos em um agitador eletromagnético de peneiras (8 a 270 mesh), que

constitui um equipamento agregado em uma série de peneiras granulométricas, com peneiras de aberturas variadas de 0,053 a 2,00 mm. As partes retiradas em cada peneira foram pesadas e selecionadas.

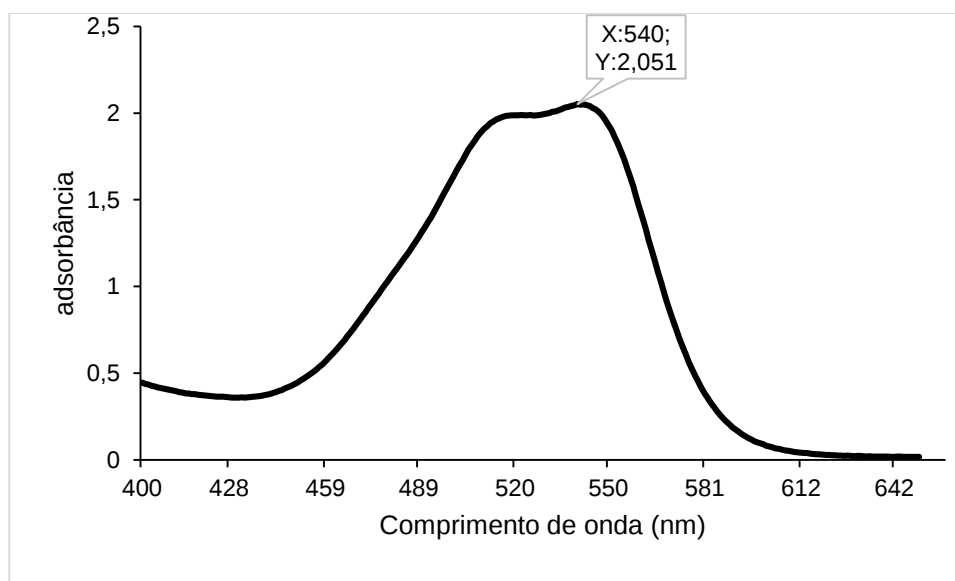
3.3.2 Ponto de carga zero (PCZ)

O procedimento consistiu em colocar em contato 0,075 g dos bioadsorventes, o BST e BT em 25 mL de solução aquosa de NaCl a $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, sob diferentes condições de pH iniciais, variando de 0 a 12, sendo ajustados com soluções de 1 mol.L^{-1} de HCl ou NaOH, à temperatura ambiente, determinando-se o pH final após 24 horas. Traçou-se uma curva de pH inicial *versus* pH final, e o ponto de carga zero corresponde ao ponto médio da faixa, onde o pH se mantém constante, independente do pH inicial.

3.4 OBTENÇÃO DA CURVA ANALÍTICA

Preparou-se uma série de soluções do corante vermelho reativo BF- 4B em diferentes concentrações, variando de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 160, 180 e 200 mg.L^{-1} , realizou-se uma varredura através de leitura de adsorbância por um Espectrofotômetro, onde foi obtido ponto a ponto na região do visível para identificar o comprimento de onda no pico máximo. O comprimento de 540 nm foi escolhido, de acordo com a Figura 3, por ser o de maior adsortividade.

Figura 3 – Comprimento de onda de máxima adsorbância.



Fonte: Autoral.

A partir desses dados necessários para a construção da curva analítica das soluções, que estão apresentados no Anexo A.

Através destes dados foi construído uma curva analítica das soluções, que estão apresentados no Anexo A, onde a curva teve um comportamento linear, obtendo um fator de correlação linear de $R^2 = 0,9867$, que a partir da relação apresentada, foi possível determinar a concentração final das soluções.

3.5 OBTENÇÃO DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

Para o estudo das cinéticas, foi necessário a utilização dos dois tipos de bioadsorvente, o BST e BT. Adicionou-se 0,4 g de bioadsorvente à 100 mL de solução de corante vermelho reativo com uma concentração inicial de 50 mg.L^{-1} em *erlenmeyers* de 250 mL. Os ensaios de adsorção ocorreram em banho finito, com agitação magnética constante de 180 rpm em Shaker Solab, à uma temperatura de 25°C , o pH destas amostras foi ajustado para 1,0 com ácido clorídrico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Em intervalos regulares de 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 minutos, foram retiradas alíquotas para análise, através das técnicas espectrofotométricas citadas anteriormente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

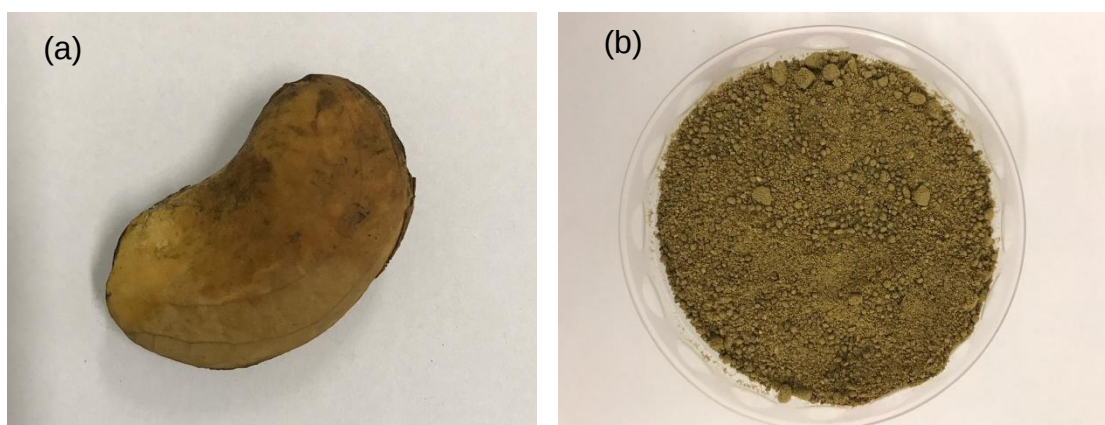
Nesta seção serão apresentados os resultados referentes à obtenção e caracterização dos bioadsorventes a partir da semente de *Mangifera Indica L.*, bem como os resultados dos testes cinéticos obtidos nos ensaios do processo de adsorção.

4.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS BIOADSORVENTES A PARTIR DA SEMENTE DE *MANGIFERA INDICA L.*

4.1.2 Obtenção do bioadsorvente

A Figura 4, mostra a semente de *Mangifera indica L.*, inteira (a), e uma amostra do bioadsorvente sem tratamento (b). O tamanho das partículas do adsorvente é importante, pois a uniformização da granulometria influencia no processo de tratamento químico.

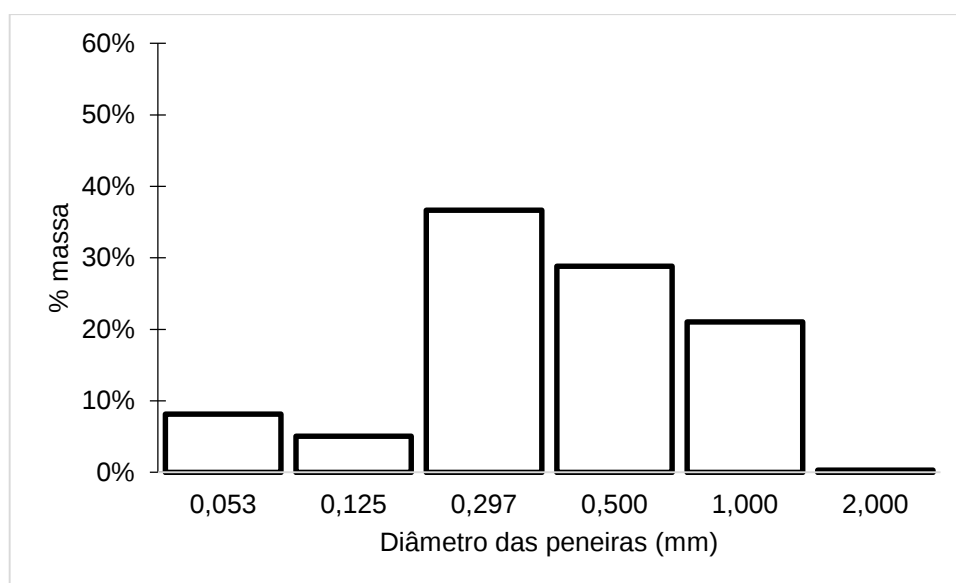
Figura 4 - Semente *Mangifera indica L.* inteira (a) e o BST(b).



Fonte: Autoral.

A Figura 5 mostra o percentual em massa das frações em cada peneira.

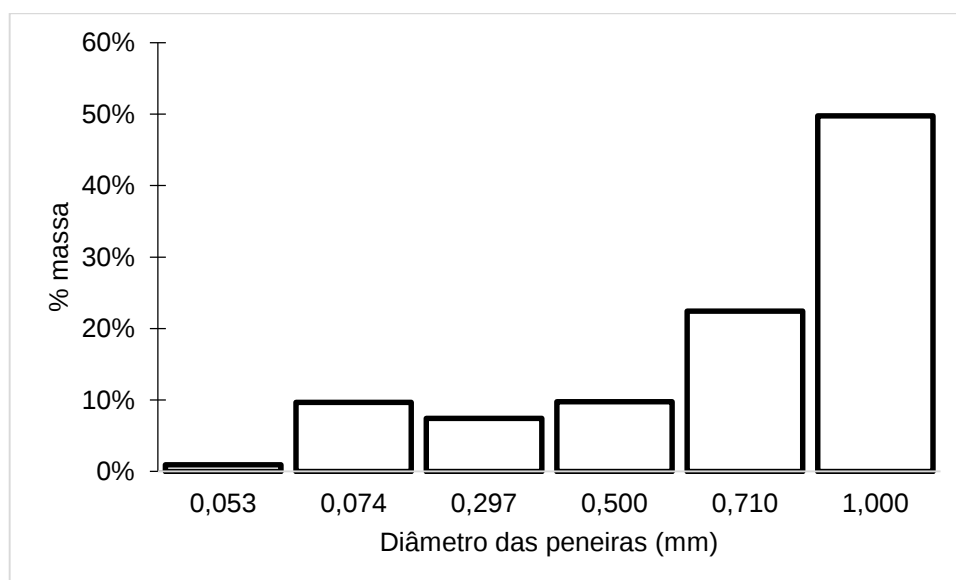
Figura 5 – Frações granulométrica do BST.



Fonte: Autoral.

Com o objetivo de selecionar determinada granulometria, foi escolhido a peneira de diâmetro 0,297 mm, devido a quantidade contida em suas peneiras com aproximadamente 36% da massa total. A Figura 6 apresenta a granulometria do bioadsorvente tratado.

Figura 6 – Frações granulométrica do BT.



Fonte: Autoral.

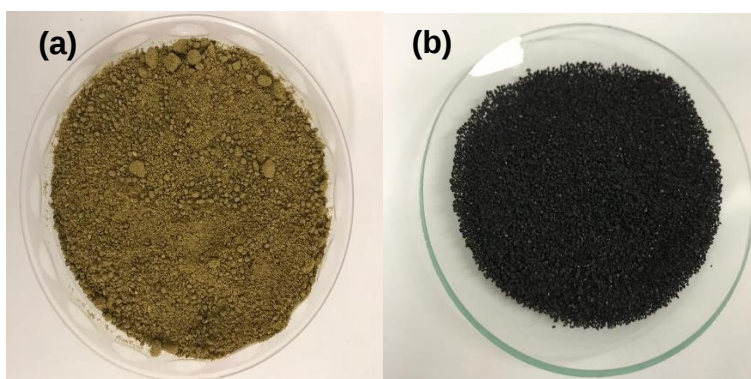
Após o tratamento com o ácido sulfúrico, foi notado que as partículas foram se aglomerando, ocorrendo um aumento no diâmetro. Para serem utilizadas no processo de adsorção, foi selecionado tamanho para o BT diâmetro

de 0,297 mm, com o intuito de utilizar a mesma granulometria nos bioadsorventes.

4.1.2 Tratamento químico do bioadsorvente.

O bioadsorvente sem tratamento, foi submetida a várias lavagens com água destilada, para evitar quaisquer interferências no processo de adsorção. No bioadsorvente tratado com ácido sulfúrico, nota-se a mudança de coloração e a textura, indicando alterações químicas do adsorvente.

Figura 7 – BST (a), BT (b).

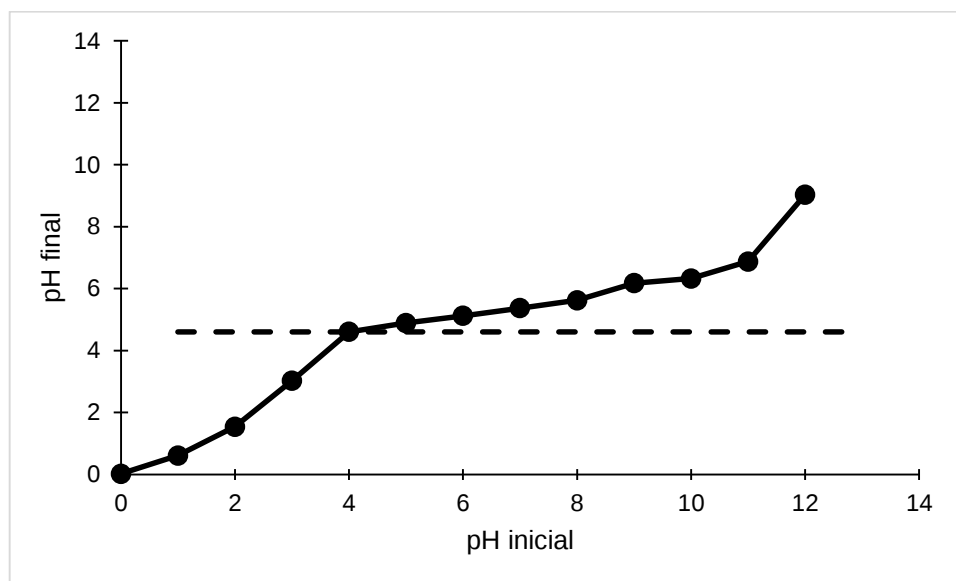


Fonte: Autoral.

4.1.3 Ponto de carga zero (PCZ)

As figuras 8 e 9 apresentam os gráficos da relação entre o pH inicial e o pH final das soluções, obtidos para a determinação do PCZ a partir dos BST E BT, respectivamente.

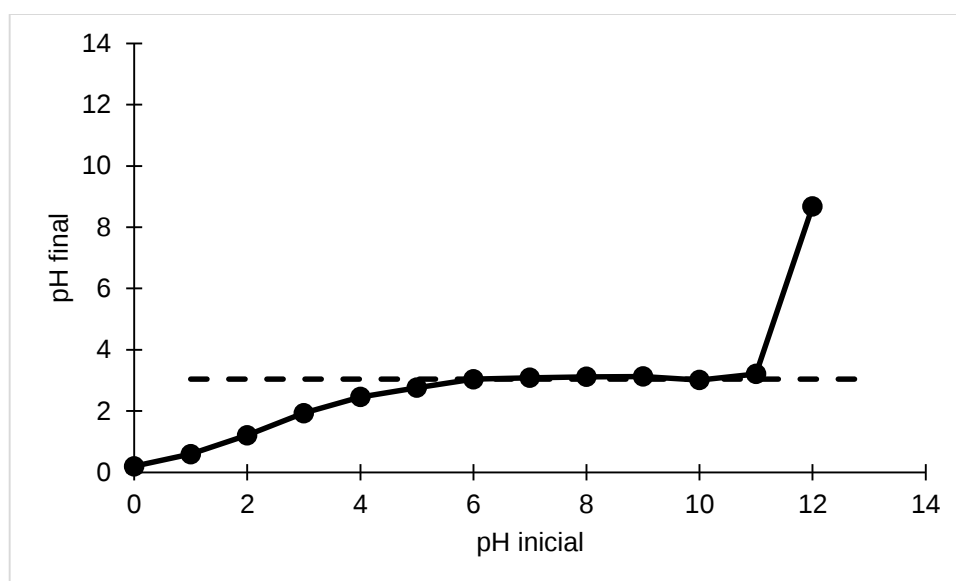
Figura 8 - Curva da determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}) para o BST.



Fonte: Autoral.

A partir da análise da Figura 8, observa-se que o PCZ é $4,60 \pm 0,3$ BST e para a Figura 9 BT o PCZ é $3,04 \pm 0,1$. Dessa forma, de acordo com o gráfico, pode-se prever que abaixo desses valores do pH_{pcz} , os adsorventes apresentam carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de ânions, e acima do pH_{pcz} a superfície está carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions (PRAHAS et al., 2008).

Figura 9 - Curva da determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}) para o BT.



Fonte: Autoral.

4.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo de adsorção em função do tempo é importante, pois mostra a influência do tempo em contato entre o efluente e material adsorvente, foi realizado para os bioadsorventes BST e BT, em pH igual a 1,0 em uma concentração de 50 mg.L⁻¹ a uma temperatura ambiente de 25°C, a uma agitação de 180 rpm.

Foram testados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula, elovich e avrami, utilizando como critério de seleção dos modelos, o critério de Akaike, a partir do maior valor do peso de Akaike (w_i), possibilitou na determinação de qual modelo cinético mais se adequava aos dados experimentais. Estes podem ser avaliados na Tabela 01 e Tabela 02.

Tabela 1 - Modelos cinéticos para BST.

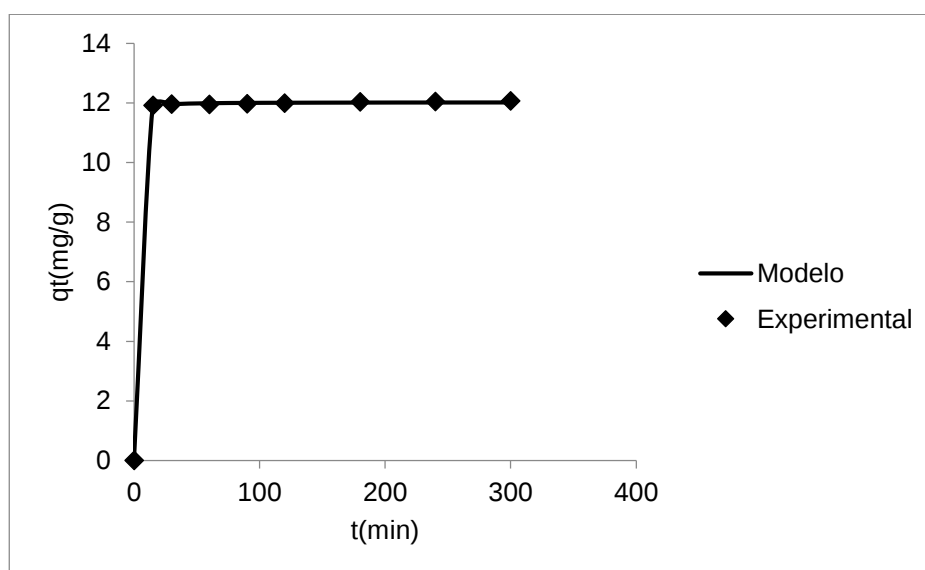
Modelo cinético	Equação do modelo	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção				
			R ²	R ² _{aj}	AIC	AICc	w _i
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	q _e =12,002 k ₁ =0,328	0,999	0,999	-52,662	-50,662	0,056
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t}$	q _e =12,028 k ₂ =0,506	0,999	0,999	-58,288	-56,288	0,941
Difusão intrapartícula	$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C$	K _{id} =0,443 C=6,528	0,393	0,306	25,643	27,643	0,000
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} (\ln \alpha \beta + \ln t)$	α=5,148x10 ¹⁹ β=4,281	0,998	0,997	-25,600	-23,600	0,000
Avrami	$q_t = q_e(1 - e^{(-k_{av} t)^n})$	q _e =12,002 k _{AV} =0,810 n=0,405	0,999	0,999	-49,274	-44,474	0,003

Fonte: Autoral.

Avaliando os dados apresentados na Tabela 01, através da regressão linear, onde o coeficiente de correlação (R²) mais próximo de 1,00 é considerado o melhor modelo cinético, de acordo com esse critério mais de um modelo se enquadraram, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Avrami com um R² de aproximadamente 0,999 e o modelo de difusão intrapartícula não se adequando, com um R² de 0,393. Com intuito de identificar a fundo qual modelo mais se adequa aos dados experimentais, foi necessário analisar o

critério de Akaike, a partir do maior valor do peso de Akaike (w_i), diante disso com um w_i igual a 0,941 o modelo escolhido foi o de pseudo-segunda ordem, onde o adsorvato ocupa dois sítios ativos do adsorvente. Analisando os parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem, o q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio de 12,028 mg g⁻¹ e obteve uma taxa de adsorção constante de $k_2=0,506$ g mg⁻¹min⁻¹. Na Figura 10 mostra os dados experimentais se adequando ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Figura 10 – Modelo pseudo-segunda ordem para BST.



Fonte: Autoral.

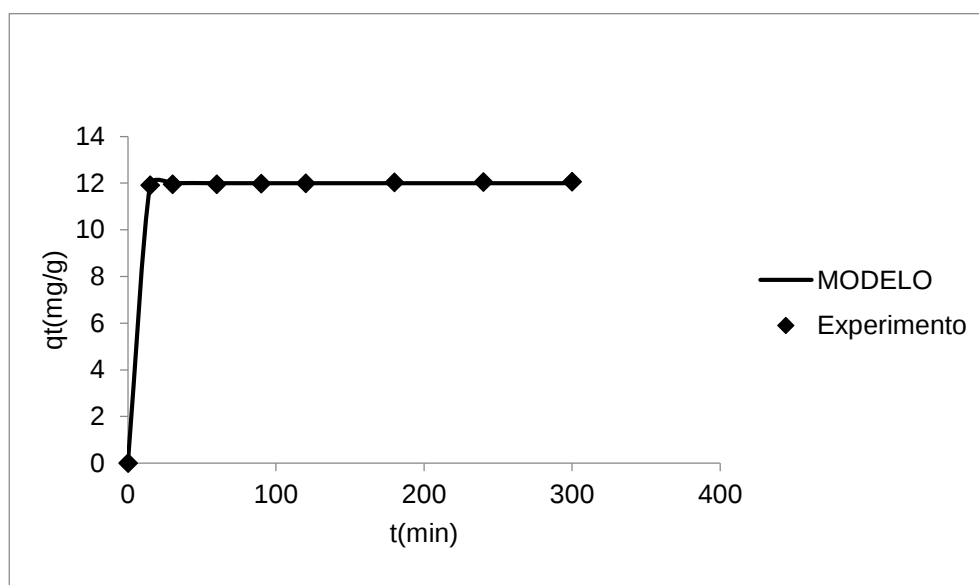
Tabela 2 - Modelos cinéticos para BT.

Modelo cinético	Equação do modelo	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção				
			R ²	R ² _{aj}	AIC	AICc	w _i
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$q_e=11,874$ $k_1=0,548$	1,000	1,000	-74,132	-72,132	0,835
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t}$	$q_e=11,878$ $k_2=4,360$	1,000	1,000	-69,576	-67,576	0,086
Difusão intrapartícula	$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C$	$K_{id}=0,431$ $C=6,534$	0,379	0,291	25,662	27,662	0,000
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} (\ln \alpha \beta + \ln t)$	$\alpha=1,722 \times 10^{16}$ $\beta=3,604$	0,995	0,994	-17,811	-15,811	0,000
Avrami	$q_t = q_e(1 - e^{(-k_{av} t)^n})$	$q_e=11,871$ $k_{AV}=1,174$ $n=0,587$	1,000	1,000	-72,223	-67,423	0,079

Fonte: Autoral.

Avaliando os dados apresentados na Tabela 02, através da regressão linear, onde o coeficiente de correlação (R^2) mais próximo de 1,00 é considerado o melhor modelo cinético, de acordo com esse critério mais de um modelo se enquadrava, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Avrami com um R^2 de aproximadamente 1,00 e o modelo de difusão intrapartícula não se adequando, com um R^2 de 0,379. Com intuito de identificar a fundo qual modelo mais se adequa aos dados experimentais, foi necessário analisar o critério de Akaike, a partir do maior valor do peso de Akaike (w_i), diante disso com um w_i igual a 0,835 o modelo escolhido foi o de pseudo-primeira ordem. Analisando os parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem, o q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio de $11,874 \text{ mg g}^{-1}$ e obteve uma taxa de adsorção constante de $k_2 = 0,548 \text{ min}^{-1}$, onde a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos na superfície do adsorvente. Na Figura 11 mostra os dados experimentais se adequando ao modelo de pseudo-primeira ordem.

Figura 11 - Modelo pseudo-primeira ordem para BT.



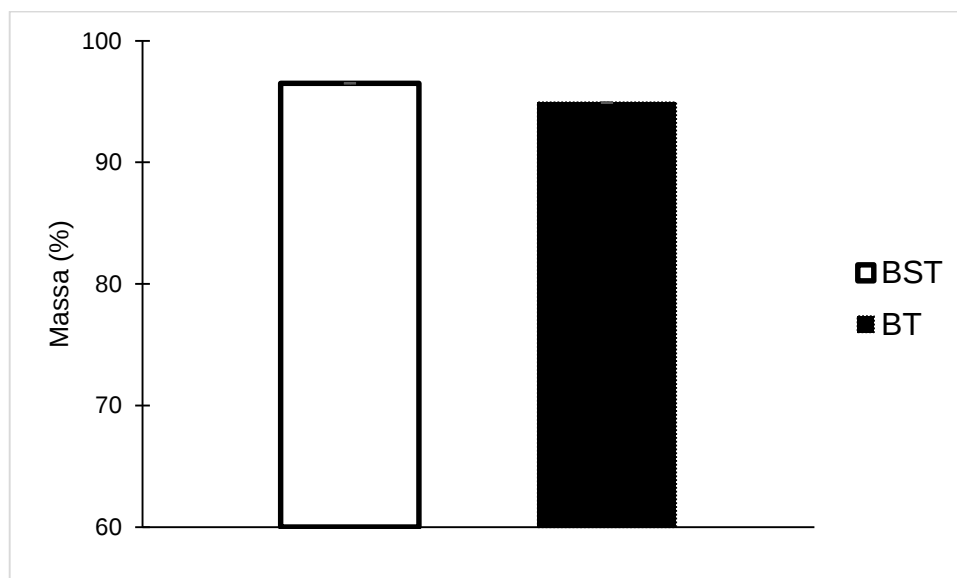
Fonte: Autoral.

Para o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, através dos indícios, uma das considerações é que são de natureza química, existindo a transferência de elétrons, onde as forças de atração são as forças de ligação química, podendo ocorrer apenas nos sítios ativos e em monocamada.

4.3 QUANTIDADE DE CORANTE REMOVIDO

A Figura 12 mostra o percentual de remoção do corante, onde o BST se tornou mais eficiente que o BT, onde o BST teve 96,51% de remoção e o BT de 94,93%, ou seja, o tratamento com ácido sulfúrico que foi realizado no bioadsorvente não aumentou a capacidade adsortiva do material.

Figura 12 – Remoção em % do BST E BT ao decorrer do tempo.



Fonte: Autoral.

Siroky *et al.* (2011), concluíram que durante a adsorção de corante vermelho reativo 120, a partir de fibras obtidas da celulose da polpa da madeira de árvores, tratadas com solução alcalina apresenta comportamento singular. O tratamento até determinada concentração de hidróxido de sódio, dependendo das características do adsorvente, eleva a capacidade de remoção do corante, provocando mudanças em suas estruturas formando novos sítios disponíveis aumentando ao máximo o volume do material, a partir desse ponto, concentrações de hidróxido superiores promovem a redução da capacidade de remoção de corantes aniônicos, devido a transição de celulose I para celulose II e a formação de ácido carboxílicos. Diante disso, o bioadsorvente em estudo tratado com ácido sulfúrico, obteve o mesmo comportamento, por isso o BT teve uma redução de sua capacidade de remoção do corante.

5. CONCLUSÃO

A semente da manga (*Mangifera indica* L.) demonstrou ser uma alternativa para a adsorção do corante vermelho reativo BF-4B. Quando tratado com ácido sulfúrico, este sofreu uma leve redução da sua capacidade adsorviva, fazendo com que o bioadsorvente sem tratamento se destacasse, devido a sua quantidade adsorvida. Submetidos as mesmas condições, de pH 1,0, temperatura ambiente e agitação constante, o BT e BST obtiveram uma adsorção de 94,93% e 96,51%, respectivamente, em um período de 300 minutos.

As análises como a granulometria, ponto de carga zero e a utilização de tratamento químico no adsorvente, caracterizavam a modificação de seus aspectos físicos e químicos.

O estudo cinético possibilitou analisar o comportamento da adsorção ao decorrer do tempo, através dos valores do peso de Akaike, ajustados a modelos que mais apresenta possibilidade de descrever os dados experimentais. O bioadsorvente sem tratamento se enquadrou no modelo pseudo-segunda ordem e o bioadsorvente tratado se ajustou no modelo pseudo-primeira ordem.

Este trabalho demonstrou que a semente da manga (*Mangifera indica* L.) possui potencial para a remoção do corante reativo BF-4B.

6. REFERÊNCIAS

AKPA, O. M.; UNUABONAH, E. I. Small-sample corrected Akaike information criterion: an appropriate statistical tool for ranking of adsorption isotherm models. **Desalination**, v. 272, p. 20 - 26, 2011.

ALI, R. M.; HAMAD, H. A.; HUSSEIN, M. M.; MALASH, G. F. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**. v. 91, p. 317–332, 2016.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química 9a ed.**, LTC Livros Técnicos e Científicos, 2012.

BARBOSA, T. R. **Geopolímero mesoporoso obtido a partir de metacaulim e cinza de casca de arroz como alternativa de adsorvente para a remoção de corantes**. 2017. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Maria. 2017.

BILIAL, M.; IQBAL, M.; HU, H.; ZHANG, X. Mutagenicity and cytotoxicity assessment of biodegraded textile effluent by Ca-alginate encapsulated manganese peroxidase. **Biochemical Engineering Journal**. v. 109, p. 153-161, 2016.

BOZDOGAN, H. Akaike's information criterion and recent developments in information complexity **Journal of Mathematical Psychology**, v. 44, p. 62 - 911, 2000.

BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R. Multimodel inference: understanding aic and bic in model selection. **Sociological Methods and Research**, v. 33, n. 2, p. 261 - 304, 2004.

CALDERÓN, J. P.; SANTOS, M. V.; ZARITKYY, N. Reactive RED 195 dye removal using chitosan coacervated particles as bio-sorbent: Analysis of kinetics, equilibrium and adsorption mechanisms. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 6, ed. 5, p. 6749-6760, 2018.

COSTA-MILANEZ, C. B.; MAJER, J. D.; CASTRO, P. T. A.; RIBEIRO, S. P. Influence of soil granulometry on average body size in soil ant assemblages: implications for bioindication. **Perspectives in Ecology and Conservation**, v.15, p.102-108, 2017.

DARWESH, O. M.; MATTER, I. A.; EIDA, M. F. Development of peroxidase enzyme immobilized magnetic nanoparticles for bioremediation of textile wastewater dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 7, ed.1, 2019.

DERAFA, G.; ZAGHOUANE-BOUDIAF, H. Urtica dioica leaves-calcium alginate as a natural, low cost and very effective bioadsorbent beads in elimination of dyes from aqueous medium: Equilibrium isotherms and thermodynamic studies. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 124, p. 915-921, 2019.

GUARANTINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. **Corantes Têxteis**. Química Nova 23, p. 74, 1999.

HASANBEIGI, A.; PRICE, L. A technical review of emerging technologies for energy and water efficiency and pollution reduction in the textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 95, p. 31, 2015.

JAYALAKSHMI, R.; JEYANTHI, J. Simultaneous removal of binary dye from textile effluent using cobalto ferrite-alginate nanocomposite: Performance and mechanism. **Microchemical Journal**. v. 145, p. 791-800, 2019.

KAJEKAR, A. J.; DODAMANI, B. M.; ISLOOR, A. M.; KARIM, Z. A.; CHEER, N. B.; ISMAIL, A. F.; SHILTON, S. J. Preparation and characterization of novel PSf/PVP/PANI-nanofiber nanocomposite hollow fiber ultrafiltration membranes and their possible applications for hazardous dye rejection. **Desalination**, v. 365, p. 118, 2015.

KAMRANIFAR, M.; KHODADADI, M.; SAMIEI, V.; DEHDASHTI, B.; NOORI, S.; RAFATI, L.; NASSEH, N. Comparison the removal of reactive red 195 dye using powder and ash of barberry stem as a low cost adsorbent from aqueous solutions: Isotherm and kinetic study. **Journal of Molecular Liquids**. v. 225, p.572-577, 2018.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z.; BHATTI, H. N.; NOUREN S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**. v.256, p.395-407, 2018.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 2016.

LAWSON, T.; LYCETT, G. W.; ALI, A.; CHIN, C. F. Characterization of Southeast Asia mangoes (*Mangifera indica* L) according to their physicochemical attributes. **Scientia Horticulturae**. v. 243, p. 189-196, 2019.

LI, W.; MU, B.; YANG, Y. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bioadsorption technology. **Bioresource Technology**. v. 277, p. 157-170, 2019.

LIN, L.; JIANG, W.; XU, P. Comparative study on pharmaceuticals adsorption in reclaimed water desalination concentrate using biochar: Impact of salts and organic matter. **Science of The Total Environment**, v. 601–602, p. 857-864, 2017.

MARÍN, S. L. A. **Remoção dos corantes têxteis c.i. reactive blue 203 e c.i. reactive red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente**. 2015. 153f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.

MARQUES, A.; CHICAYBAM, G.; ARAUJO, M. T.; MANHÃES, L. R. T.; A-SRUR, A. U. O. Composição centesimal e de minerais de casca e polpa de manga (*Mangifera Indica* L.) Cv. Tommy Atkins. **SciELO**, v. 202, 5 p., 2010.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p. 2014.

OLIVEIRA, B. G.; COSTA, H. M.; VENTURA, J. A.; KONDRATYUK, T.P.; BARROSO, M. E.; CORREIA, R. M. PIMENTEL, E. F.; PINTO, F. E. ENDRINGER, D. C. ROMÃO W. Chemical profile of mango (*Mangifera indica* L.)

using electrospray ionisation mass spectrometry (ESI-MS). **Food Chemistry**. v.204, p. 37-47, 2016.

PERNG, YUAN -SHING; BUI, H.-M. Decolorization of Reactive Red 195 solution by electrocoagulation process. **Journal of Vietnamese Environment**. v. 5, n. 1, p. 22–26, 2014.

PRAHAS, D.; KARTIKA, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**. v. 140, p. 32 - 42, 2008.

QIU, J.; FENG Y.; ZHANG, X.; JIA, M.; YAO, J. Acid-promoted synthesis of UiO-66 for highly selective adsorption of anionic dyes: Adsorption performance and mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.499, p.151-158, 2017.

REDDY, M. C. S.; NIRMALA V. Bengal gram seed husk as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solutions – Equilibrium studies. **Arabian Journal of Chemistry**. v.10, n.2, p.2406-2416, 2017.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química nova**, v. 35, N. 7, p. 1369-1374, 2012.

ROSALES, E.; MEIJIDE, J.; TAVARES, T.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Grapefruit peelings as a promising biosorbent for the removal of leather dyes and hexavalent chromium. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 101, p. 61 - 71, 2016.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons. New York. P. 432. 1984.

SHOUKAT, S.; BHATTI, H. N.; IQBAL, M. et al. **Mango stone biocomposite preparation and application for crystal violet adsorption: A mechanistic study**. Microporous and Mesoporous Materials. v.239, p.180-189. 2017.

SILVA, D. C. C.; PIETROBELLI, J. M. T. P. **Estudo cinético da bioissorção do corante amarelo reativo b2r em resíduo orgânico da extração do óleo de semente de chia (*salvia hispanica*)**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2017.

SILVA, F. M.; SANTANA, S.A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. **Adsorção do corante têxtil azul de remazol por pseudocaule da bananeira (*Musa sp*)**. Caderno de Pesquisa, São Luís, v. 17, n. 3, 2010.

SILVA, J. B. **Hidrodinâmica da fluidização de biomassa e inertes em leite fluidizado**. Universidade Federal do Paraná (Dissertação de mestrado). Curitiba, PR. p.92, 2011.

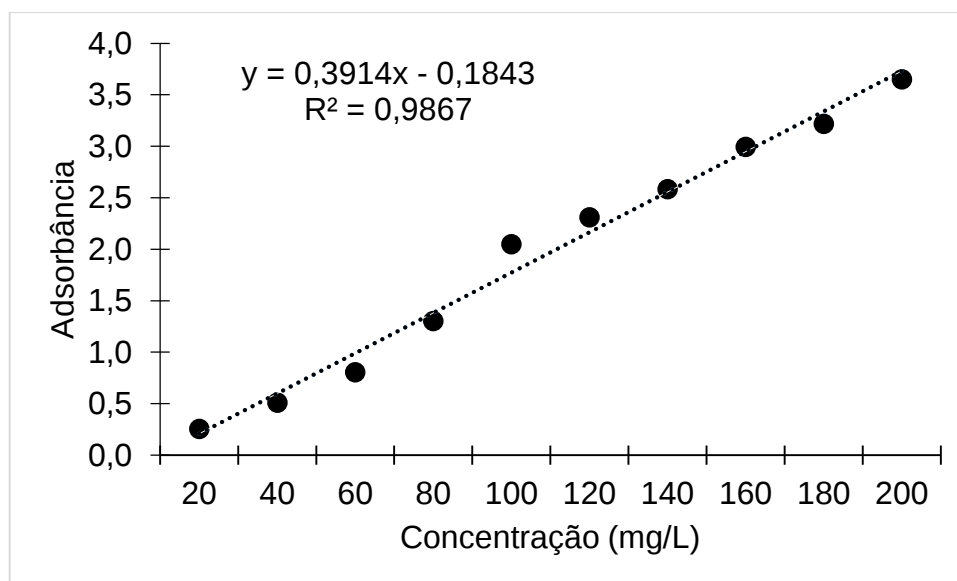
SOTILES, A. R. **Estudo de diferentes tratamentos da caulinita para possível aplicação como adsorvente do corante têxtil *c.i. reactive blue 203***. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2017.

SYROKY, J.; BLACKBURN, R. S.; BECHTOLD, R. S.; TAYLOR, J.; WHITE, P. Alkali treatment of cellulose II fibres and effect on dye sorption. **Carbohydrate Polymers**. v. 84, ed. 1, p. 299-307, 2011.

VYAVAHARE, G.; JADHAV, P.; JADHAV, J.; PATIL, R.; AWARE, C.; PATIL, D.; GOPHANE, A.; YANG, Y. H.; GURAV, R. Strategies for crystal violet dye sorption on biochar derived from mango leaves and evaluation of residual dye toxicity. **Journal of Cleaner Production**. v.207, p.296-305, 2019.

ANEXO

ANEXO A: Curva analítica.



Fonte: Autoral.