



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS ERECHIM
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

GABRIEL ANDRÉ TOCHETTO

ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO UTILIZANDO UM NOVO
ADSORVENTE OBTIDO DO COCO DE JERIVÁ (*Syagrus romanzoffiana*):
CARACTERIZAÇÃO, ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO

ERECHIM

2020

GABRIEL ANDRÉ TOCHETTO

**ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO UTILIZANDO UM NOVO
ADSORVENTE OBTIDO DO COCO DE JERIVÁ (*Syagrus romanzoffiana*):
CARACTERIZAÇÃO, ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado na
Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS
como requisito para a obtenção do título de
Bacharelem Engenharia Ambiental e Sanitária.
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Gean Delise L. P. Vargas
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Dervanoski

ERECHIM

2020

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Tochetto, Gabriel André

Adsorção do corante azul de metileno utilizando um novo adsorvente obtido do coco de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*): caracterização, estudo cinético e termodinâmico / Gabriel André Tochetto. -- 2020.
40 f.

Orientadora: Doutora em Engenharia Química Gean Delise Leal Pasquali Vargas

Co-orientadora: Doutora em Engenharia Química Adriana Dervanoski

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária, Erechim, RS, 2020.

1. adsorção. 2. carvão ativado. 3. biomassa. I. Vargas, Gean Delise Leal Pasquali, orient. II. Dervanoski, Adriana, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

GABRIEL ANDRÉ TOCHETTO

ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO UTILIZANDO UM NOVO
ADSORVENTE OBTIDO DO COCO DE JERIVÁ (*Syagrus romanzoffiana*):
CARACTERIZAÇÃO, ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO

Trabalho de conclusão do curso de graduação
apresentado como requisito para
a obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia Ambiental e Sanitária da
Universidade Federal da Fronteira Sul

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em: 21/09/2020

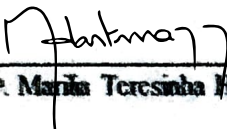
Banca examinadora:


Prof. Dr. Jean Delise Leal Pasquali Vargas

Orientadora


Prof. Dr. Adriana Dervanoski

Coorientadora


Prof. Dr. Maria Terezinha Hartmann


Prof. Dr. Clarissa Dala Rosa

AGRADECIMENTOS

À minha família que me incentivou a continuar os estudos e esteve sempre ao meu lado durante toda a graduação. Vocês são a minha fonte de inspiração e onde encontro paz, amor e carinho. Amo muito vocês.

Aos meus amigos que tive o prazer de conhecer antes deste ciclo, meu agradecimento por todo apoio e por ouvirem minhas angústias e comemorarem as vitórias. Aos tantos amigos que conheci durante a graduação minha gratidão por se fazerem presentes na minha vida. Aqui preciso citar, de forma especial, o nome dos integrantes do nosso grupinho (sim, a gente tinha um grupo padrão que sempre, sempre estudava, tomava chimarrão e se divertia muito juntos), Carol, Arthur e Felipe vocês são parte desse trabalho e me resta somente agradecer por ter conhecido vocês, nossa amizade será eterna.

Às minhas orientadoras Gean e Adriana fica um sentimento de gratidão, foram anos de orientação e, aqui expresso, que não se resume apenas às atividades de pesquisa, mas de formação humanística. Aprendi tanto, mas tanto com vocês que me dói estar encerrando este ciclo, porém sei que vamos ainda continuar nos encontrando e construindo conhecimento em outras oportunidades.

Aos docentes e técnicos administrativos em educação que nunca mediram esforços para transmitirem os conhecimentos durante esses anos de convivência, aprendi muito com vocês.

Ao Laboratório de Efluentes e Resíduos, vulgo minha segunda casa, só restam as lembranças dos momentos de muita pesquisa, discussão, aprendizado e alegria. No LAER me aproximei de pessoas incríveis que hoje tenho no meu círculo de amizade. Não gosto de citar nomes, afinal são tantas pessoas que contribuíram de alguma forma com este momento, mas preciso agradecer à Tai e a Josi, de forma especial, por termos compartilhado tantos momentos de pesquisa e diversão. Também à Su, que tanto nos ajuda (e não é apenas no desenvolvimento das pesquisas), suas broncas, conselhos e alegria te tornam tão especial para mim.

À Universidade Federal da Fronteira Sul por proporcionar a melhor experiência acadêmica que sequer pude sonhar, tenho muito orgulho de estar concluindo este ciclo nesta instituição. Muito mais do que formar profissionais altamente qualificados, a UFFS prepara os egressos para serem agentes de transformação da realidade atuando com ética e responsabilidade.

Para finalizar, eu agradeço a você que está lendo este trabalho, ele foi construído com muito amor e carinho, foram dias e noites no laboratório, madrugadas tratando dados, tudo para que ele possa contribuir de alguma forma para o desenvolvimento científico e transformar a nossa realidade.

*“A felicidade é a certeza de que a nossa vida
não está se passando inutilmente”*

Érico Veríssimo

RESUMO

Um novo adsorvente foi desenvolvido a partir de coco de Jerivá, um fruto encontrado na Mata Atlântica, e ativado através de altas temperaturas e com H_3PO_4 . O carbono foi caracterizado quanto aos grupos funcionais (FTIR), morfologia (SEM e EDS) e porosidade (BET e BJH). A eficiência do carvão desenvolvido a partir do coco de Jerivá foi determinada utilizando como contaminante a molécula modelo azul de metileno. As principais variáveis estudadas neste trabalho de adsorção foram avaliadas quanto a significância estatística na remoção do corante azul de metileno por meio do carbono ativado, mostrando que apenas a agitação do sistema afeta o processo sob as condições estudadas. As cinéticas de adsorção foram realizadas em três concentrações e ajustadas a modelos não lineares. O equilíbrio ocorreu em 80 min e foi suficiente para remover mais de 99% da concentração inicial. As isotermas de sorção foram feitas em quatro temperaturas e ajustadas a cinco modelos não lineares. Os dados se ajustaram melhor a Freundlich, sugerindo a ocorrência de adsorção em multicamadas. O processo é espontâneo, favorável, endotérmico e governado pela adsorção física. Para a obtenção dos parâmetros dos modelos cinéticos e isotérmicos, foram utilizadas seis funções de erro. Os resultados se mostraram promissores, mostrando que o coco de Jerivá tem potencial para uso como adsorvente.

Palavras-chave: adsorção; carvão ativado; biomassa.

ABSTRACT

A new adsorbent was developed from Jerivá coconut, a fruit found in the Atlantic Forest, and activated through high temperatures and with H_3PO_4 . Carbon was characterized in terms of functional groups (FTIR), morphology (SEM and EDS) and porosity (BET and BJH). The efficiency of the charcoal developed from the Jerivá coconut was determined using the methylene blue model molecule as a contaminant. The main variables studied in this adsorption work were evaluated for statistical significance in the removal of methylene blue dye by means of activated carbon, showing that only the agitation of the system affects the process under the studied conditions. The adsorption kinetics were performed in three concentrations and adjusted to non-linear models. The equilibrium occurred in 80 min and was sufficient to remove more than 99% of the initial concentration. The sorption isotherms were made at four temperatures and adjusted to five non-linear models. The data were better adjusted to Freundlich, suggesting the occurrence of multilayer adsorption. The process is spontaneous, favorable, endothermic and governed by physical adsorption. To obtain the parameters of the kinetic and isothermal models, six error functions were used. The results were promising, showing that the Jerivá coconut has potential for use as an adsorbent.

Keywords: adsorption; activated carbon; biomass.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
2.1	MATERIAIS	11
2.2	DESENVOLVIMENTO E ATIVAÇÃO TERMOQUÍMICA DO ADSORVENTE	11
2.3	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	12
2.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	12
2.5	EXPERIMENTOS EM BATELADA	12
2.5.1	Cinéticas de sorção.....	12
2.5.2	Isotermas de sorção.....	13
2.6	ANÁLISES	13
2.6.1	Espectrofotométricas	13
2.6.2	Estatística e de regressão não-linear.....	14
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
3.1	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	15
3.1.1	Características químicas	15
3.1.2	Características morfológicas.....	16
3.1.3	Características físicas	18
3.2	DESIGN EXPERIMENTAL	19
3.3	INFLUÊNCIA NOS PARÂMETROS DE ADSORÇÃO	20
3.3.1	Efeito do pH.....	20
3.3.2	Efeito do tempo de contato	21
3.3.3	Efeito da temperatura	21
3.4	ESTUDO CINÉTICO	22
3.5	EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO.....	25
4	CONCLUSÃO.....	28
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29
	MATERIAL SUPLEMENTAR.....	35

1 INTRODUÇÃO

Os corantes são amplamente empregados nas indústrias químicas, têxteis, alimentícias e farmacêuticas (Weng et al., 2009). O azul de metileno é um corante orgânico utilizado na biologia, medicina e química, para o tingimento de tecidos diversos e tinturas para cabelo, dentre outras aplicações (Oliveira et al., 2013; Mechi et al., 2019). O efeito tóxico dessas substâncias se dá pela natureza cancerígena e não biodegradável (Uddin e Baig, 2019), de forma que ao entrar em contato com a pele ou quando é ingerido, pode causar aumento da frequência cardíaca, vômitos, cianose e icterícia em seres humanos (Jia et al., 2017). Quando há o descarte irregular no ambiente ou mesmo sem um tratamento eficiente, esses produtos químicos perigosos podem reduzir a concentração de oxigênio dissolvido e a penetração da luz na água, aumentando a eutrofização dos corpos hídricos, resultando na morte de animais e plantas (Wang et al., 2018b), mesmo em concentrações muito baixas (ppm a ppb) a cor é visível, indesejável e facilmente reconhecida nas águas em uma contaminação com corantes (Rafatullah et al., 2010).

Há inúmeras técnicas de remoção de corantes consideradas eficientes, com destaque para o uso de membranas (Ghaemi e Safari, 2018) e da ultrafiltração (Doke e Yadav, 2014), contudo, esses processos possuem alto custo, já os processos oxidativos avançados (Solozhenko et al., 1995) e de fotodegradação (Pan et al., 2019) podem gerar subprodutos com o mesmo grau de toxicidade ou mais tóxico que o inicial, tornando estas tecnologias pouco eficientes. Assim, os processos adsorptivos são altamente recomendados, uma vez que é uma técnica de separação usada para tratar águas de consumo humano e residuais (Russo et al., 2016) com eficiência e custo relativamente baixo se comparado às tecnologias anteriormente citadas. Por se tratar de um fenômeno de transferência de massa, não há geração de subprodutos. O processo é versátil, economicamente viável e o adsorvente pode ser reutilizado em vários ciclos até sua saturação.

O adsorvente mais utilizado para remover a cor de efluentes é o carvão ativado comercial, porém ele ainda apresenta um custo relativamente alto (Rafatullah et al., 2010), então os pesquisadores se voltaram para o desenvolvimento de adsorventes de baixo custo, principalmente obtidos a partir de biomassas (Hameed et al., 2007; Jia et al., 2017) e resíduos. Os materiais de origem vegetal apresentam várias vantagens, como o baixo custo, a abundância, renovabilidade e não são tóxicos (Tang et al., 2019). A casca de coco é uma das principais fontes lignocelulósicas para a produção de carbono ativado, uma vez que no Brasil há cerca de 280 mil hectares com palmeiras plantadas. Entretanto, não são encontrados estudos na literatura com a utilização do coco de Jerivá, um fruto obtido de uma palmeira (*Syagrus romanzoffiana*) originária da Mata Atlântica que se distribui por toda a América do Sul (Falasca et al., 2012), e

que tolera variações de temperatura, mas se desenvolve melhor em clima tropical (Moreira et al., 2013).

Há algum tempo o grupo de pesquisa tem focado no desenvolvimento de carbonos ativos a partir do coco de Jerivá, sendo que um dos poucos trabalhos com a utilização desse material em processos de sorção foi um estudo que avaliou a remoção dos metais Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em sistema batelada com o adsorvente ativado termicamente (Pigatto et al., 2020). Os resultados se mostraram muito promissores, assim buscou-se metodologias de ativação química para modificar a superfície do adsorvente e aumentar a eficiência do carbono.

Dessa forma, este estudo teve como objetivo desenvolver e ativar, por processos térmicos e químicos, o adsorvente vegetal obtido a partir do coco de Jerivá, obtendo alta área superficial e boa capacidade de sorção do corante azul de metileno. Ainda, através de estudos cinéticos e termodinâmicos, avaliou-se a eficiência na remoção do corante e obteve-se os parâmetros de transferência de massa¹.

¹ Este trabalho de conclusão de curso está organizado em formato de artigo científico

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Todos os reagentes químicos utilizados neste estudo foram de grau analítico. Soluções de azul de metileno foram preparadas a partir da dissolução do corante em água. Para o ajuste de pH utilizou-se soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) nas concentrações de 0,1 M. O agente ativador utilizado foi o ácido fosfórico (H₃PO₄) na concentração de 40%. Água deionizada foi usada para preparar as soluções.

O material precursor usado para desenvolver o adsorvente foi o coco de Jerivá, um fruto originário da Mata Atlântica, colhido durante a fase verde do fruto produzido pela planta *Syagrus romanzoffiana*, na cidade de São Valentim (Rio Grande do Sul, Brasil).

O contaminante usado neste estudo foi o corante sintético azul de metileno (C₁₆H₁₈ClN₃S), um composto heterocíclico aromático, não biodegradável, com características catiônicas e alta solubilidade em água (43,6 g L⁻¹ a 25°C). Possui peso e diâmetro molecular de 319,85 g mol⁻¹ e 0,8 nm, respectivamente, o pKa é de 3,14 (NCBI, 2020). O corante foi escolhido para os ensaios por ser considerado uma molécula modelo (Liu et al., 2012) que apresenta forte sorção sobre sólidos (Doğan et al., 2004) com característica aniônica.

2.2 DESENVOLVIMENTO E ATIVAÇÃO TERMOQUÍMICA DO ADSORVENTE

Visando produzir um adsorvente altamente eficiente, mas respeitando os princípios da engenharia verde (Anastas e Zimmerman, 2003), todas as partes do coco de Jerivá (epicarpo, mesocarpo e endocarpo) foram utilizadas. O mesmo foi seco em estufa (Solab, SL-100) por 72 h à 80 ± 1°C, a fim de remover a umidade do material, e após foi moído para reduzir a granulometria até obter-se um farelo. O farelo de coco de Jerivá foi embebido em solução de H₃PO₄ em uma proporção de 1:1, a mistura foi homogeneizada com um bastão de vidro até obter uma pasta, posteriormente foi desidratada por 15 h em estufa a 105 ± 1°C. O material foi calcinado em um forno do tipo mufla (Lavoisier, 400 D) a 600 ± 5°C e mantido por 30 minutos após o forno chegar até a temperatura desejada (Basu et al., 2018). Não foi realizada a separação granulométrica, uma vez que se tinha o objetivo de utilizar todo o material adsorvente e não apenas a menor granulometria.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Os grupos funcionais do carbono ativado foram determinados por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) por meio de um espectrômetro (Shimatzu, IRTracer-100). A morfologia do adsorvente foi observada através de uma Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Leica, ATC 2000), as partículas foram dispersas em fita de carbono e revestidas com ouro. Também foi realizada uma análise química semi-quantitativa pontual por meio da Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS). A área específica do carbono ativado foi determinada através da isoterma de nitrogênio a 77 K em um Analisador de Superfície (QuantaChrome, Nova 1200e). Aplicando a equação proposta por BET (Brunauer et al., 1938) na isoterma de sorção obtida, a área (S_{BET}) foi calculada. O volume total de poros (V_{TP}) foi calculado por um método matemático desenvolvido por BJH (Barrett et al., 1951).

2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A remoção do corante azul de metileno foi estudada através do planejamento experimental do tipo Plackett-Burman, a fim de avaliar quais das variáveis (pH e concentração do corante, agitação e temperatura do sistema e massa de adsorvente) são significativas estatisticamente no processo de sorção utilizando o carbono ativado a partir de coco de Jerivá. Cada uma das variáveis foi avaliada em três níveis (-1, 0, +1), com 16 ensaios, sendo 4 pontos centrais.

2.5 EXPERIMENTOS EM BATELADA

2.5.1 Cinéticas de sorção

As cinéticas foram realizadas usando 100 mL de solução de azul de metileno, com pH natural de $5,85 \pm 0,20$, e $0,5 \pm 0,005$ g de adsorvente em Erlenmeyers com volume de 250 mL. O sistema batelada foi constantemente agitado a 150 ± 1 rpm. Três concentrações foram avaliadas neste estudo, usando soluções de 51,4, 77,1 e 103,5 mg L⁻¹. Uma alíquota de 0,5 mL foi coletada em intervalos de tempo regulares com uma micropipeta para análise espectrofotométrica. Os ensaios foram realizados com 3 h de contato sólido-líquido para as três concentrações. A quantidade de corante adsorvido q_e em equilíbrio (mg g⁻¹) foi determinada por um balanço de massa de acordo com a Equação 1 (Tabela MS1). Os modelos cinéticos de Pseudo-primeira

ordem (Lagergreen, 1898) e Pseudo-segunda ordem (Ho e McKay, 1998) foram utilizados para ajustar os dados obtidos experimentalmente na sorção de diferentes concentrações do corante no adsorvente de coco de Jerivá. Para estudar a transferência de massa nos poros, utilizou-se o modelo de difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963). As equações não lineares dos modelos (2, 3 e 4) são apresentadas na Tabela MS1.

2.5.2 Isotermas de sorção

Os estudos de equilíbrio termodinâmico entre o adsorvente e o adsorbato foram realizados em um reator descontínuo, de modo que $0,5 \pm 0,005$ g de carbono ativado foram colocados em contato com 100 mL do corante, com pH natural de $5,85 \pm 0,20$. Para isotermas de sorção, diferentes concentrações de azul de metileno foram preparadas (175,1, 301,9, 400,2, 505,4, 601,1, 683,9, 840,0 e 915,0 mg L⁻¹). O sistema foi agitado constantemente a 150 ± 1 rpm em quatro temperaturas diferentes (15, 25, 35 e 45 ± 1 °C) por 80 min (tempo obtido pela cinética), tempo necessário para alcançar o equilíbrio e também para evitar a dessorção do contaminante após o preenchimento dos locais ativos. Neste estudo os dados experimentais foram ajustados aos modelos de equilíbrio não lineares de Langmuir (1918), Freundlich (1906), Sips (1950), Redlich e Peterson (1959) e Radke e Prusnitz (1972), sendo apresentados nas Equações (5, 6, 7, 8 e 9), respectivamente (Tabela MS1). A análise termodinâmica é importante para entender como ocorre a transferência de um contaminante de uma fase para outra e a maneira com que ele se distribui. Esse processo é governado pela igualdade ou desigualdade dos seus potenciais químicos, ou seja, a energia livre de Gibbs (ΔG), que pode ser obtida pela Equação 10 (Tabela MS1), contudo a mesma está relacionada com a entalpia e entropia que podem ser calculadas pela Equação 11 (Tabela MS1) (Mahmoodi et al., 2010).

2.6 ANÁLISES

2.6.1 Espectrofotométricas

As análises para a determinação da concentração inicial e final do adsorbato foram realizadas pelo método espectrofotométrico direto UV-VIS. O Espectrofotômetro é equipado com sistema óptico e lâmpadas de Tungstênio, Halogênio e Deutério (Nova instruments, Serie 1800). A máxima absorção para o azul de metileno é entre 500 e 700 nm, então uma varredura foi realizada e revelou que o comprimento de onda de 665 nm foi mais sensível para monitorar

o adsorvato. Para correlacionar a absorvância com a concentração do corante, uma curva de calibração foi construída, com 14 pontos e concentrações variando de 2 a $120 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}$. Para todas as análises, foram feitas três leituras de cada amostra e uma média aritmética das absorvâncias foi realizada para calcular a concentração.

2.6.2 Estatística e de regressão não-linear

Os resultados do planejamento experimental foram obtidos através da metodologia de planejamento e análise de experimento do software Statistica 7 (StatSoft, Germany) e as respostas analisadas por meio da Análise de Variância (ANOVA). Os parâmetros dos modelos que descrevem o comportamento cinético e isotérmico foram ajustados por regressão não linear usando o software Excel 2019 (Microsoft, EUA). Esta metodologia se baseia na obtenção dos parâmetros dos modelos aos dados experimentais considerando a minimização dos erros. Foram utilizadas as funções erros do tipo soma dos quadrados dos erros (ERRSQ), erro fracionário híbrido (HYBRID), desvio padrão de porcentagem de Marquardt's (MPSD), soma dos erros absolutos (EABS), soma dos erros quadrados (SSE) e qui-quadrado (χ^2), sendo apresentadas nas Equações (12, 13, 14, 15, 16 e 17), respectivamente na Tabela MS1. Obtidos os valores dos parâmetros, avaliou-se os menores erros por meio de uma normalização das funções erros (SNE) para obter os resultados com maior precisão (Lima et al., 2012).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

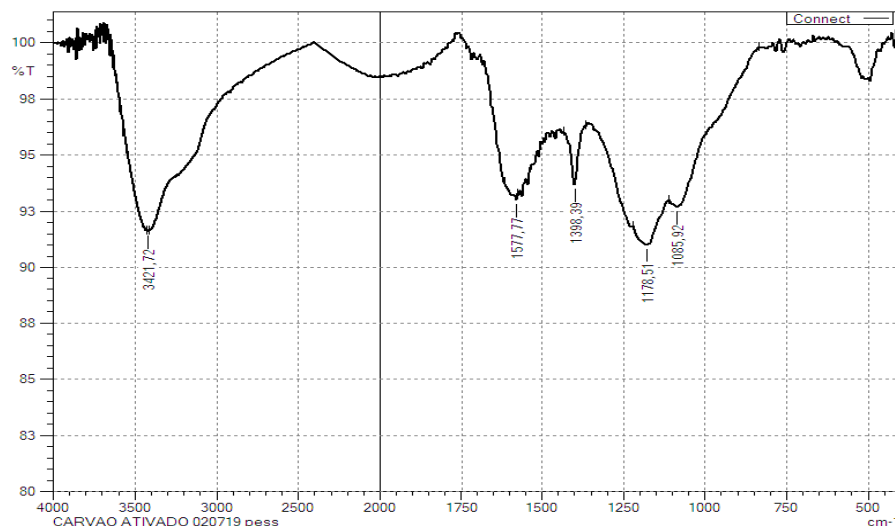
3.1.1 Características químicas

Adsorventes de origem vegetal possuem uma ampla utilização na remoção de corantes (Sellaoui et al., 2020) por serem materiais que contêm grupos funcionais que podem influenciar e favorecer a sorção dos compostos orgânicos, como o azul de metileno. Dessa forma, os grupos funcionais de superfície do carbono ativado foram identificados pelo espectro do FTIR (Figura 1). O estiramento em 3421 cm^{-1} pode ser atribuído ao grupamento hidroxila (O-H) (Costa et al., 2015; Deng et al., 2010; Tang et al., 2019; Júnior et al., 2019), uma vez que na região de $3800\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ são encontradas as maiores frequências desse grupo. O grupo O-H é comumente relacionado a celulose, hemicelulose e lignina, o que é esperado, uma vez que o adsorvente é obtido a partir de fibras de coco, de origem vegetal (Sreekala et al., 1997; Setiabudi et al., 2016; Gupta et al., 2018). Também pode-se inferir a presença do grupo amino (NH_2) com absorções também na faixa de $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ (Yuvaraja et al., 2014), sugerindo assim a sobreposição de duas bandas nessa região. Cabe salientar que o grupamento amino e hidroxila tem características adsorptivas (Tang et al., 2019), corroborando com o resultado obtido pelas isotermas de N_2 , que apontam para quimissorção.

A modificação química da estrutura do carbono por parte do H_3PO_4 pode ter potencializado as propriedades adsorptivas dos grupos funcionais (Tang et al., 2019). Já a banda de alta intensidade em torno de 1600 cm^{-1} , pode ser atribuída à vibração dos grupos $\text{C}=\text{C}$ dos anéis aromáticos, onde segundo Dias Júnior et al. (2019) esta banda pode mostrar a presença de lignina e também a formação de compostos aromáticos originados pela eliminação de hidrogênio e oxigênio dos compostos alifáticos durante a pirólise, podendo trazer informações relativas ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ constituinte das moléculas de benzenos aromáticos ou anéis em lignina, típicos de material carbonáceo (Sales et al., 2015). Pode ainda, haver a presença do grupo nitro, uma vez que o mesmo é encontrado nos picos de absorção de $1600\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$ e $1390\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$. O aparecimento dos picos em 1178 e 1085 cm^{-1} podem ser originários dos grupos funcionais de fósforo, decorrentes do uso de H_3PO_4 como agente ativado (Pan et al., 2019). As bandas com valores menores que 1000 cm^{-1} estão relacionadas com constituintes presentes em madeira, como celulose e lignina, sendo as mesmas eliminadas na temperatura de ativação ($600\text{ }^\circ\text{C}$) (Lammers et al., 2009; Özgenç et al., 2017). A impregnação com H_3PO_4

combinada com uma temperatura de calcinação intermediária preservou alguns grupos funcionais ácidos na superfície do carbono que potencializaram ainda mais a sorção do corante (Luo et al., 2019).

Figura 1 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do adsorvente carbonoso ativado com H_3PO_4 e temperatura de 600 °C.



3.1.2 Características morfológicas

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu o estudo das características estruturais e morfológicas do carbono ativado, como o tamanho das partículas, a existência de poros e até a composição química. Na Figura 2, estão apresentadas as micrografias em ampliações do carvão ativado, onde observa-se que a superfície possui uma topografia bastante irregular e heterogênea (Figura 2 a) e b)) quando se trata do tamanho dos grãos. Na ampliação de 5000 vezes (Figura 2 c)) percebe-se a presença de um grande volume de poros, variando de micro a macroporos. O coco de Jerivá com ativação térmica também já foi caracterizado quanto a morfologia, apresentando também uma superfície rugosa (Pigatto et al., 2020), porém não permitindo identificar a presença de poros.

O H_3PO_4 quando colocado em contato com o farelo do coco de Jerivá, penetra na parede celular da biomassa e, promove a hidrólise e desidratação durante a pirólise do material (Dobele et al., 1999; Zuo et al., 2009), já o ácido fosfórico que estava impregnado no coco de Jerivá foi evaporado, deixando o espaço que antes era ocupado pelo reagente químico, resultando na abertura de poros (Deng et al., 2010; Enniya et al., 2018).

Figura 2 - Micrografias da superfície do adsorvente obtido a partir do coco de Jerivá e ativado com H_3PO_4 a 600 °C nas ampliações de a) 70, b) 400 e c) 5000 vezes.

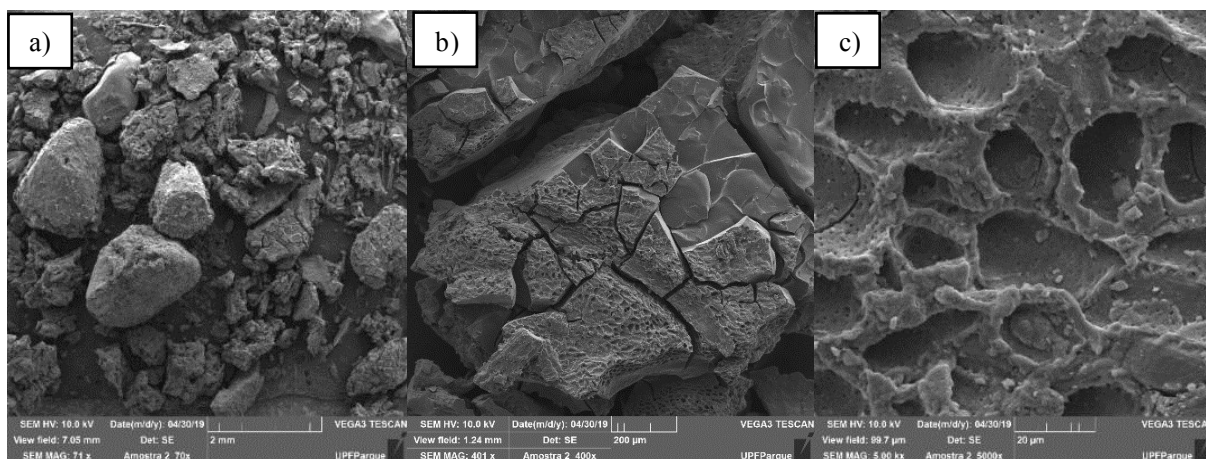
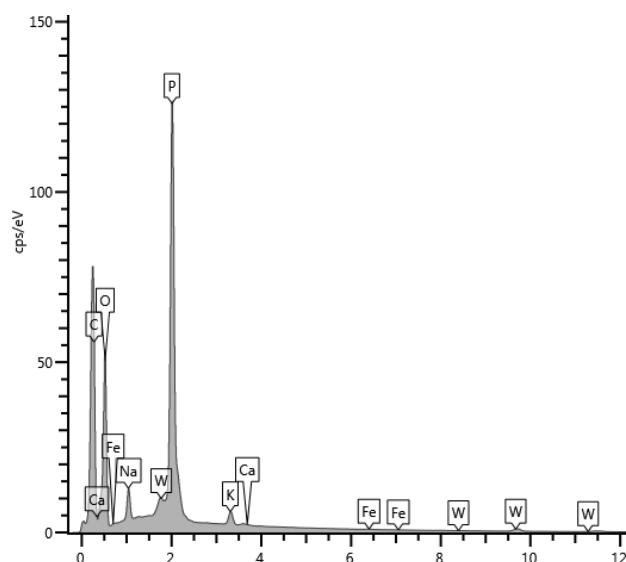


Figura 3 - Análise pontual dos elementos químicos presentes na amostra de carbono ativado obtida a partir da espectroscopia por energia dispersiva (EDS).



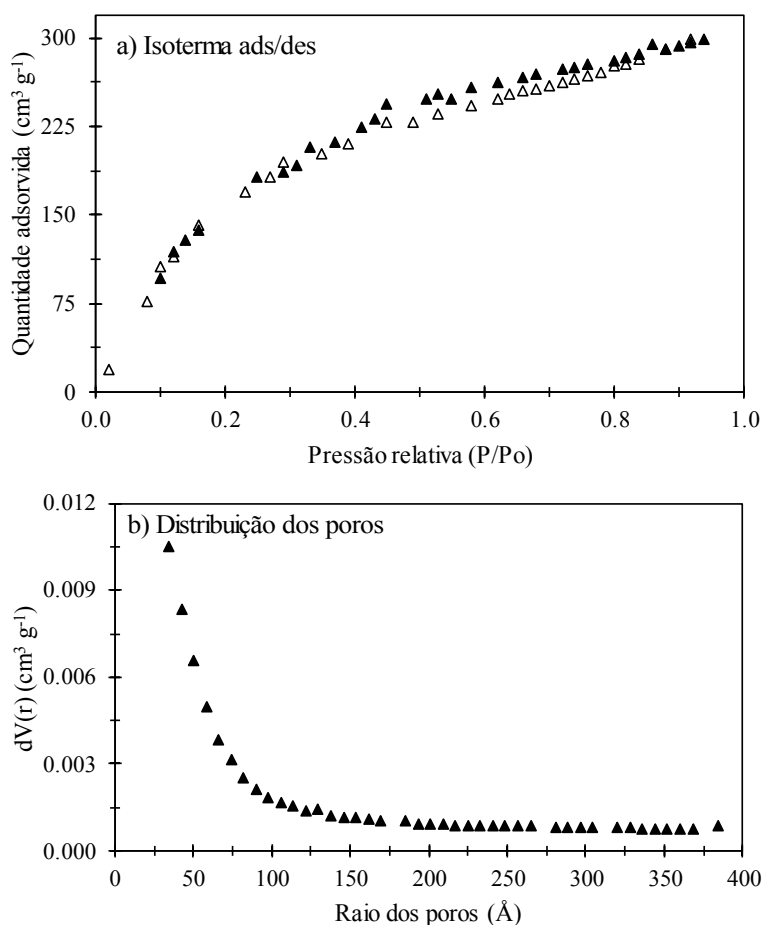
Os carbonos ativos são compostos em grandes porcentagens de oxigênio, hidrogênio e cinzas inorgânicas (Snoeyink e Weber, 1967), dessa forma através da análise de raios X dispersiva foi possível identificar e quantificar os principais elementos presentes em uma amostra do adsorvente. Na Figura 3 observa-se que a impregnação do ácido fosfórico no adsorvente foi eficiente, sendo observado um pico significativo de fósforo em 2 keV. Há também a presença em grandes quantidades de carbono e oxigênio em 0.3 e 0.5 keV, que podem influenciar nas propriedades de sorção, aumentando a polaridade da superfície (Barrer, 1966). A presença de C, P e O também foi obtida no estudo de Basu et al. (2018) que realizou a ativação química

com H_3PO_4 . Além de sódio, ferro, potássio, cálcio e tungstênio em menores quantidades na superfície.

3.1.3 Características físicas

A Figura 4, apresenta a isoterma de sorção/dessorção de nitrogênio que pode ser classificada como tipo I (Ruthven, 1984; Thi et al., 2020; Thommes et al., 2015), uma vez que não há histerese entre as curvas, sendo caracterizada por uma aproximação monoatômica para um limite na capacidade de sorção que corresponde à formação de uma camada completa. Normalmente, este tipo de isoterma é encontrado em adsorbatos microporosos que atuam por quimisorção (Thi et al., 2020).

Figura 4 - a) Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 e b) distribuição dos poros do carbono ativo desenvolvido a partir de coco de Jerivá e ativado com H_3PO_4 e altas temperaturas.



Através da isoterma de N_2 , foram calculadas a área ($S_{\text{BET}} = 749,80 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$), o volume dos poros ($V_{\text{TP}} = 0,442 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ para poros menores que $702,6 \text{ \AA}$) e o diâmetro médio dos poros

($D_{MP} = 2,36$ nm) presentes na superfície do carvão ativado. A International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classifica os poros como micro ($d < 2$ nm), meso ($2 > d < 50$ nm) e macro ($d > 50$ nm), assim o carvão ativado é microporoso. Em outro estudo desenvolvido pelo grupo de pesquisa, a caracterização do adsorvente desenvolvido a partir do coco de Jerivá ativado somente por processos térmicos, revelou uma área de $107,57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Pigatto et al., 2020). Dessa forma, a ativação combinada H_3PO_4 e alta temperatura foi responsável por um aumento de quase 700% na área superficial do adsorvente.

A ativação com H_3PO_4 é reconhecidamente um procedimento muito eficiente principalmente com relação a produção de carbonos com grande área de superfície específica, como no trabalho de Han et al., (2020), em que resíduos de eucalipto foram tratados com esse agente ativador e resultou em uma área de $1.545,44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Outros trabalhos na literatura apresentam também áreas superficiais consideradas propícias para o processo de sorção, como o carbono de *Sterculia foetida* que apresentou $302,59 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Basu et al., 2018) e a fruta da ameixeira (*Prunoidae*) que obteve $829 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Pap et al., 2017). Assim, percebe-se que o H_3PO_4 é capaz potencializar uma modificação superficial de modo a aumentar a área de contato do material carbonoso.

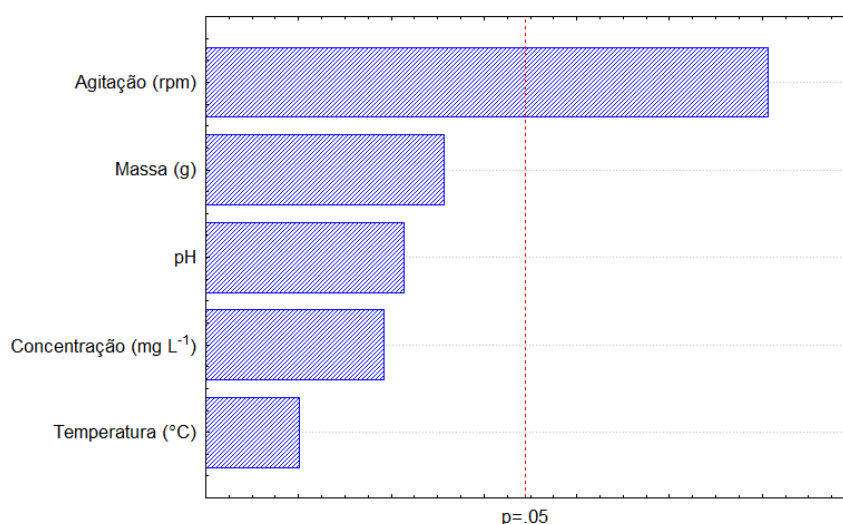
A relação entre o tamanho da molécula do adsorbato com os poros pode influenciar nos mecanismos de difusão. No caso dos macroporos, as diferenças de tamanho são favorecidas, uma vez que o raio da molécula do corante é muito menor que o tamanho médio dos poros (Nascimento et al., 2014). No caso dos microporos, eles são frequentemente atribuídos como os principais contribuintes para maiores capacidade de sorção de moléculas pequenas, como o azul de metileno, que possui um diâmetro molecular de 0,8 nm. Conforme Barton (1987), é necessário um diâmetro de poros da ordem de 1,3 nm para efetiva sorção, assim os resultados da caracterização específica superficial permitem inferir que o contaminante é capaz de difundir nos microporos e na superfície do adsorvente, podendo ainda ocorrer a formação de multicamadas.

3.2 DESIGN EXPERIMENTAL

Muitos trabalhos na literatura realizam uma avaliação isolada de cada variável a fim de obter as melhores condições do processo de sorção, contudo, quando se fixa um parâmetro e varia os demais, não é possível avaliar a interação das variáveis. Assim, o planejamento experimental permite otimizar processos realizando uma interação de todas variáveis ao mesmo tempo e obter resultados com significância estatística. Os efeitos das variáveis estudadas na

remoção do azul de metileno utilizando carbono ativo obtido a partir de *Syagrus romanzoffiana* foram avaliadas através do gráfico de Pareto (Figura 5). Foi possível observar que a agitação foi a única variável estatisticamente significativa, de modo que, o aumento da agitação favorece a sorção do corante. Ainda, verificou-se que as outras variáveis não foram significativas, sendo possível reduzir os custos de operação, utilizando uma dosagem de adsorvente menor, concentrações de corante maiores, a solução aquosa não necessita de ajuste de pH e a temperatura ambiente pode ser empregada. Essas conclusões são fundamentais para melhorar o processo com vistas a minimização dos recursos e consumo de energia, dessa forma atender o terceiro e quarto princípios da engenharia verde (Anastas e Zimmerman, 2003).

Figura 5 - Gráfico de Pareto para os efeitos das variáveis estudadas em termos de remoção do azul de metileno através da adsorção com carbono ativado de coco de Jerivá considerando 95% de confiança ($p=0,05$).



3.3 INFLUÊNCIA NOS PARÂMETROS DE ADSORÇÃO

3.3.1 Efeito do pH

O pH da solução é um dos fatores mais importantes que regulam as características de sorção dos carbonos ativos, pois o pH pode alterar sua carga superficial e a especiação de solutos (Wang e Chen, 2015; Tang et al., 2019). Dessa forma, este parâmetro foi monitorado durante os ensaios cinéticos e isotérmicos. Observou-se que o pH inicial da solução de azul de metileno foi de $5,85 \pm 0,20$ e após o contato com o carbono ativo o pH diminuiu para $2,44 \pm 0,32$, sendo esse comportamento esperado uma vez que a ativação do adsorvente se deu pela impregnação

de ácido fosfórico. O agente ativador foi responsável pela superfície ácida do carbono e, mesmo após lavagens com água e carbonato de cálcio essa característica não se alterou. Como a transferência de massa do meio líquido para o sólido ocorreu sob condições ácidas e o pKa do corante é de 3,14, sugere-se que a sorção ocorreu por interações de Van der Waals. O adsorbato está na forma protonada quando $\text{pH} < \text{pKa}$ e desprotonada quando $\text{pH} > \text{pKa}$ (Liu et al., 2010), assim no início do processo de sorção o azul de metileno se apresenta na forma desprotonada, porém com o passar do tempo o pH sofre um decaimento e estabiliza-se em $2,44 \pm 0,32$ indicando que o corante fica em uma condição protonada neste estudo.

3.3.2 Efeito do tempo de contato

Conhecer o tempo de equilíbrio é extremamente relevante no estudo de viabilidade de uma estação de tratamento de água ou efluentes (Prajapati e Mondal, 2020). Neste estudo é possível observar que a sorção foi extremamente rápida e que a quantidade de corante adsorvida considerando o peso unitário do carbono ativo aumenta em diferentes concentrações do soluto, porém, em algum momento, não houve mais variação significativa da transferência de massa, esse estado é caracterizado como equilíbrio do processo (Thi et al., 2020). O tempo de equilíbrio foi de 80 min e obteve-se concentrações residuais abaixo de $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ (remoção superior a 99 %) nas três concentrações estudadas. Estes resultados são muito promissores quando comparados com outros trabalhos em que o tempo de equilíbrio para a adsorção do mesmo contaminante foi de 180 min (Prajapati e Mondal, 2020), 240 min (Jia et al., 2017), 24 h (Hameed et al., 2007).

3.3.3 Efeito da temperatura

A influência da temperatura na adsorção do azul de metileno é avaliada por meio das isotermas de sorção em quatro diferentes temperaturas. Na Figura 8, observa-se que as curvas ficaram muito próximas do eixo y, indicando que o processo é extremamente favorável. A capacidade de sorção experimental foi próxima a $76,9 \text{ mg g}^{-1}$ para 15°C , $83,2 \text{ mg g}^{-1}$ para 25°C , $111,6 \text{ mg g}^{-1}$ para 35°C e $128,3 \text{ mg g}^{-1}$ para 45°C . A remoção do corante também aumentou em maiores temperaturas, por exemplo, para a maior concentração inicial do corante (915 mg L^{-1}), a porcentagem foi de 39,23% para 15°C , 43,68% para 25°C , 58,24% para 35°C e 66,45% para 45°C . Esse comportamento indica que a sorção do corante para o adsorvente é um processo endotérmico, ou seja, há um incremento da capacidade de adsorção com o aumento da

temperatura. Uma possível explicação para o aumento da remoção e da capacidade de sorção pode estar relacionada com a diminuição da viscosidade da solução com o aumento da temperatura, ocasionando menor resistência à transferência de massa (Prajapati e Mondal, 2019).

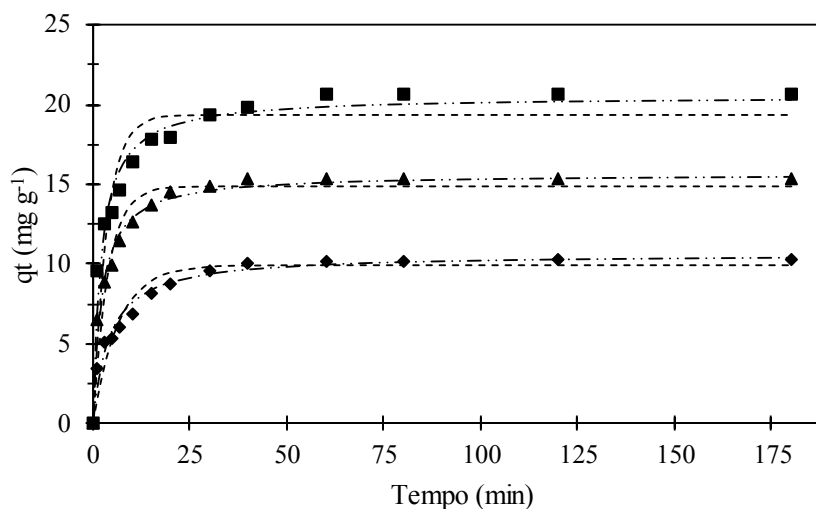
3.4 ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético foi realizado a fim de esclarecer os mecanismos de transferência de massa que controlam a sorção de azul de metileno no carbono ativo de coco de Jerivá, para tanto, alguns modelos são comumente empregados para esse fim, como os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os dois modelos se ajustaram bem aos dados experimentais, a capacidade de sorção obtida no equilíbrio foi muito próxima dos dados experimentais, como observado na Figura 6. Para a menor concentração, de 51,4 mg L⁻¹, os erros normalizados (SNEs) foram muito próximos para os dois modelos, de modo que realizou-se uma análise de variância (ANOVA) entre os valores e determinou-se que não há diferença significativa com 95% de confiança, assim tanto pseudo-primeira quanto pseudo-segunda ordem descrevem a cinética para essa concentração. Na concentração de 77,1 mg L⁻¹ o menor SNE foi obtido para o pseudo-primeira ordem. Já para a concentração de 103,5 mg L⁻¹, o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados com base no SNE).

O modelo de segunda ordem prevê a sorção do contaminante em pelo menos dois sítios ativos, sendo esse processo governado por ligações químicas extremamente fortes e difíceis de romper (Prajapati e Mondal, 2020). Em vários trabalhos encontrados na literatura o modelo de pseudo-segunda ordem é o que comumente representa melhor os dados experimentais (Hameed et al., 2007; Jia et al., 2017; Tang et al., 2019;).

Por outro lado, a cinética de primeira ordem está associada com a interação entre a superfície do carbono com as moléculas do azul de metileno, essa ligação se dá, principalmente, por forças de atrações físicas, como a de Van der Waals. Esse tipo de sorção é fraco e, portanto, facilmente de ocorrer a dessorção. Outro apontamento importante a ser realizado é o aumento da velocidade de sorção do corante para a superfície do adsorvente conforme o aumento da concentração, isso ocorreu devido a força motriz ser favorecida por esse comportamento, como observado no estudo de Feng et al. (2011). Todos os parâmetros e os SNEs podem ser conferidos no material suplementar (Tabela MS2).

Figura 6 - Cinéticas de sorção do azul de metileno no carbono ativo nas concentrações de (♦) 51,4 mg L⁻¹, (▲) 77,1 mg L⁻¹ e (■) 103,5 mg L⁻¹ ajustadas aos modelos de (----) pseudo-primeira ordem e (—) pseudo-segunda ordem (0,2 g, 25 °C, 150 rpm, 3 h, pH_i 5,85 ± 0,20 e pH_f 2,44 ± 0,32).



O estudo da transferência de massa da fase fluida das moléculas do corante para a fase sólida do adsorvente é de extrema relevância e, envolve a difusão de massa externa, interna e as reações químicas na superfície do carbono (Prajapati e Mondal, 2020). Contudo, a difusão externa não foi avaliada porque, em agitação superiores a 150 rpm (condição escolhida com base em testes preliminares), não há remoção significativa do azul de metileno, nessa condição a espessura da camada limite do filme diminuiu de modo a poder ser desconsiderada (Wang et al., 2018b). Dessa forma, os dados experimentais foram ajustados ao modelo que explica a difusão intrapartícula, como o de Weber e Morris, que pressupõe que a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo, sendo determinante para a velocidade (Weber e Morris, 1963).

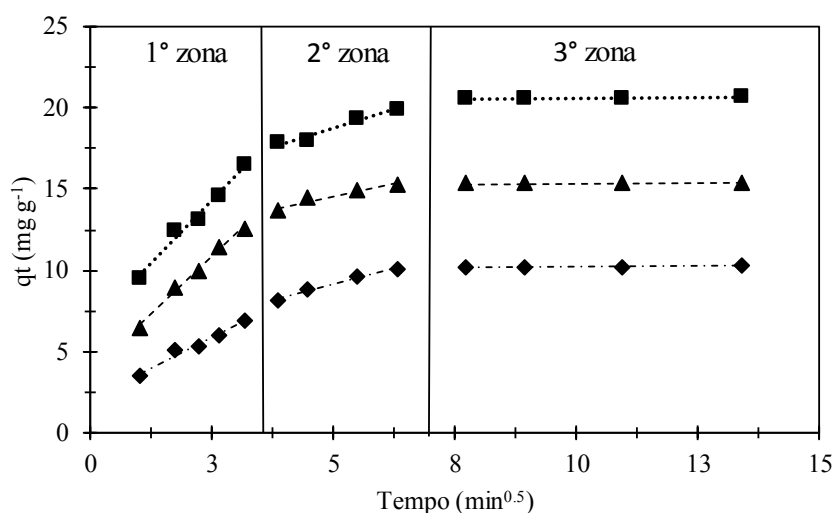
De acordo com o resultado mostrado na Figura 7, o processo de adsorção pode ser dividido em três etapas, seguindo o mesmo comportamento para as três concentrações. A primeira zona, obtida nos 10 primeiros minutos corresponde a transferência de massa externa. Uma possível explicação para a maior velocidade (observar k_{id} para a primeira zona na Tabela 1) e taxa de adsorção pode ser devido a presença de sítios disponíveis e alguns grupos funcionais de superfície (Feng et al., 2012). Além disso sabe-se que a transferência de massa externa pode ser afetada pela concentração e agitação, de modo que o aumento da concentração do corante foi capaz de acelerar a difusão para a superfície sólida (Nascimento et al., 2014). Outros fatores que podem ter corroborado para o aumento da velocidade são o pH da solução, o tamanho das

partículas e a distribuição do tamanho dos poros. A curva mais acentuada sugere que a adsorção é instantânea e que há forte atração entre o corante e alguns grupos funcionais.

A segunda zona foi estabelecida em 40 min e conforme Feng et al. (2012) pode ser atribuída ao processo de difusão intrapartícula. Nessa etapa, há ainda a presença de sítios disponíveis para a sorção do corante, embora muitos dos quais já foram preenchidos na zona anterior.

A terceira e última zona corresponde ao estágio de equilíbrio, onde a velocidade de sorção é bem menor (observar k_{id} para a terceira zona na Tabela 1), até finalmente cessar, devido à baixa concentração do adsorbato na fase líquida (Nascimento et al., 2014; Wang et al., 2018a).

Figura 7 - Dados cinéticos de sorção do azul de metileno no carbono ativo nas concentrações de (♦) 51,4 mg L⁻¹, (▲) 77,1 mg L⁻¹ e (■) 103,5 mg L⁻¹ ajustados ao modelo de difusão intrapartícula (0,2 g, 25 °C, 150 rpm, 3 h, pH_i 5,85 ± 0,20 e pH_f 2,44 ± 0,32).



Os parâmetros do modelo de difusão intrapartícula estão apresentados na Tabela 1, sendo possível observar que o modelo teve bom ajuste aos dados experimentais, com coeficientes de correlação (R^2) acima de 0,9366. A constante k_{id} (mg g⁻¹ min^{-0,5}) representa a velocidade de difusão nos poros, enquanto C (mg g⁻¹) está relacionado com a espessura da camada limite ou a resistência à transferência de massa no filme líquido externo.

Tabela 1 - Parâmetros obtidos do modelo de difusão intrapartícula subdivididos em três zonas para sorção de azul de metileno nas concentrações de 51,4 mg L⁻¹, 77,1 mg L⁻¹ e 103,5 mg L⁻¹.

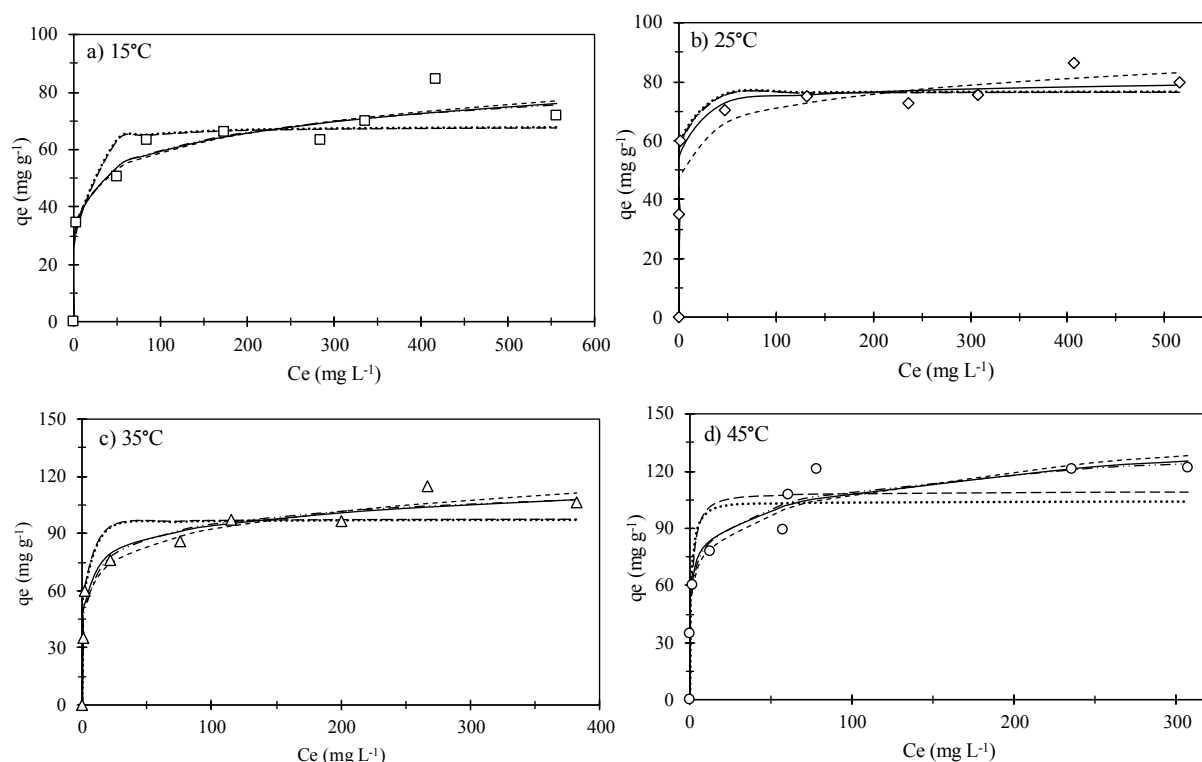
	51,4 mg L ⁻¹			77,1 mg L ⁻¹			103,5 mg L ⁻¹		
	k _{id}	C	R ²	k _{id}	C	R ²	k _{id}	C	R ²
1	1,510	2,121	0,965	2,828	3,790	0,994	3,073	6,626	0,982
2	0,772	5,266	0,979	0,629	11,424	0,936	0,909	14,180	0,950
3	0,015	10,063	0,968	0,008	15,296	0,966	0,011	20,521	0,968

Os valores de C cresceram com o aumento das concentrações iniciais do azul de metileno, o que indica o aumento da espessura da camada limite nas maiores concentrações de corante, ao mesmo passo que o k_{id} teve o mesmo comportamento. Isso aconteceu porque a força motriz da adsorção é mais intensa em concentrações mais elevadas (Feng et al., 2011; Weng et al., 2009). É possível observar também que o coeficiente de difusão diminui com o tempo, isso quer dizer que a velocidade com que os poros são preenchidos pelo adsorbato vai reduzindo até alcançar o equilíbrio. O valor da constante C para todas as etapas de sorção foi diferente de zero, assim como as curvas de regressão, para ambas as concentrações iniciais de corante (Figura 7), mesmo se fossem estendidas elas não passarão pela origem. Isso significa que alguns outros mecanismos, como a sorção superficial externa, equilíbrio de adsorção e a difusão intrapartícula, estão envolvidos no processo (Özcan et al., 2005; Tang et al., 2019).

3.5 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

A aplicabilidade de novos adsorventes, como o coco de Jerivá, em processos de adsorção depende de informações relacionadas ao equilíbrio termodinâmico (Kebede et al., 2018). Assim o estudo foi realizado com objetivo de obter a capacidade de sorção para as temperaturas de 15, 25, 35 e 45 °C e avaliar a eficiência (Pigatto et al., 2020). Os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Radke-Prausnitz foram utilizados para avaliar qual descreve melhor o comportamento experimental. Observa-se que todos os modelos obtiveram bons ajustes, porém com base na metodologia de regressão não linear e de minimização das funções erros, o menor SNE para as quatro temperaturas foram obtidas para o modelo de Freundlich. Todos os parâmetros e os SNEs podem ser conferidos no material suplementar (Tabela MS3).

Figura 8 - Isotermas de sorção do azul de metileno no carbono ativo nas temperaturas de a) 15°C, b) 25°C, c) 35°C e d) 45°C ajustadas aos modelos de (.....) Langmuir, (---) Freundlich, (---) SIPS, (---) Redlich-Peterson e (—) Radke-Prausnitz (0.2 g, 150 rpm, 3 h, pH_i $5,85 \pm 0,20$ e pH_f $2,44 \pm 0,32$).



O modelo isotérmico de Freundlich pressupõe que a sorção possa ocorrer através de várias camadas, em vez de uma única camada, sugerindo que os sítios ativos adsorvem na parte externa e interna do carbono (Freundlich, 1906). A equação tem ampla aplicação em sistemas heterogêneos e há indicações de que a isoterma está ligada a interações de natureza física. A constante de Freundlich (K_F) relaciona-se com a capacidade de sorção e, através da Tabela 2, observa-se que houve um aumento de 28,1 para 54,5 mg g^{-1} com o aumento da temperatura, esse fenômeno pode ser atribuído ao aumento do número de sítios ativos na superfície do carbono ou a dessolvatação das moléculas do corante e a diminuição da camada limite que envolve o adsorvente (Pigatto et al., 2020). A constante de n_F está relacionada com a intensidade de sorção e, observando os valores da Tabela 2, verifica-se que de um modo geral ela está dentro da faixa de 1 a 10, indicando que a isoterma de Freundlich representou uma sorção favorável para todas as temperaturas.

Tabela 2 - Parâmetros do modelo de Freundlich para a sorção de azul de metileno no carbono ativado nas temperaturas de 15, 25, 35 e 45 °C.

Parâmetros	Temperaturas			
	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C
K_F (mg g ⁻¹)	28,091	45,250	48,006	54,459
$1/n_F$	0,1547	0,0976	0,1419	0,1497
n_F	6,4641	10,245	7,0472	6,6800

Com base nas concentrações de equilíbrio do adsorbato e da capacidade de sorção do adsorvente em diferentes temperaturas, obteve-se os parâmetros termodinâmicos. A variação da entalpia (ΔH^0) neste estudo foi de 0,03 kJ mol⁻¹, como este valor é menor que 40 kJ mol⁻¹, sugere-se que a adsorção física rege o processo (Kara et al., 2003; Mahmoodi et al., 2010) e o sinal positivo indica que o processo é endotérmico (Hasan et al., 2019). A variação da entropia (ΔS^0) indica a espontaneidade, sendo encontrado um valor de 0,08 kJ mol⁻¹ K⁻¹. O comportamento com relação ao fluxo de energia entre o sistema e a vizinhança, por meio da energia livre de Gibbs (ΔG^0), também indica espontaneidade na direção contrária, uma vez que os valores para as quatro temperaturas são negativos (-24,86 kJ mol⁻¹ para 288 K, -25,73 kJ mol⁻¹ para 298 K, -26,60 kJ mol⁻¹ para 308 K e -27,46 kJ mol⁻¹ para 318 K) (Mahmoodi et al., 2010).

4 CONCLUSÃO

O novo adsorvente, desenvolvido a partir do coco de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) ativado em altas temperaturas com H_3PO_4 é uma biomassa de baixo custo e abundante, apresentou características encontradas em carvões ativados comerciais, como área superficial elevada, microporosidade e alta capacidade de sorção. Essas características indicam que o mesmo pode ser aplicado na remoção de corantes catiônicos com eficácia. A cinética se mostrou extremamente favorável e rápida em várias concentrações, enquanto o estudo isotérmico revelou que a adsorção acontece em multicamadas, conforme prevê o modelo de Freundlich para as quatro temperaturas avaliadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anastas, P.T., Zimmerman, J.B., 2003. Design through the 12 principles of green engineering. *Environ. Sci. Technol.* 37, 94A-101A. <https://doi.org/10.1021/es032373g>
- Barrer, R.M., 1966. Specificity in physical sorption. *J. Colloid Interface Sci.* 21, 415–434. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(66\)90007-9](https://doi.org/10.1016/0095-8522(66)90007-9)
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- Barton, S.S., 1987. The adsorption of methylene blue by active carbon. *Carbon N. Y.* 25, 343–350. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(87\)90005-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(87)90005-4)
- Basu, S., Ghosh, G., Saha, S., 2018. Adsorption characteristics of phosphoric acid induced activation of bio-carbon: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and batch adsorber design. *Process Saf. Environ. Prot.* 117, 125–142. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.04.015>
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Costa, P.D., Furmanski, L.M., Dominghini, L., 2015. Production, characterization and application of activated carbon from nutshell for adsorption of methylene blue. *Rev. Virtual Quim.* 7, 1272–1285. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150070>
- Lima, A.C.A., Nascimento, R.F., de Sousa, F.F., Filho, J.M., Oliveira, A.C., 2012. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 185–186, 274–284. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.037>
- Sales, P.F., Bertoli, A.C., Pinto, F.M., Magriotis, Z.M., 2015. Production, characterization and application of activated carbon obtained from the corncob: The search for the reuse of an agroindustrial waste. *Rev. Virtual Quim.* 7, 1174–1188. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150066>
- Deng, H., Li, G., Yang, H., Tang, Jiping, Tang, Jiangyun, 2010. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. *Chem. Eng. J.* 163, 373–381. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.019>
- Júnior, A.F., de Oliveira, R.N., Deglise, X., de Souza, N.D., Brito, J.O., 2019. Infrared spectroscopy analysis on charcoal generated by the pyrolysis of *Corymbia citriodora* wood. *Rev. Mater.* 24, 1–7. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620190003.0700>
- Dobele, G., Rossinskaja, G., Telysheva, G., Meier, D., Faix, O., 1999. Cellulose dehydration and depolymerization reactions during pyrolysis in the presence of phosphoric acid. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 49, 307–317. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(98\)00126-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00126-0)
- Doğan, M., Alkan, M., Türkyilmaz, A., Özdemir, Y., 2004. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *J. Hazard. Mater.* 109, 141–148.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.03.003>

- Doke, S.M., Yadav, G.D., 2014. Novelities of combustion synthesized titania ultrafiltration membrane in efficient removal of methylene blue dye from aqueous effluent. *Chemosphere* 117, 760–765. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.029>
- Enniya, I., Rghioui, L., Jourani, A., 2018. Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. *Sustain. Chem. Pharm.* 7, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2017.11.003>
- Falasca, S.L., Miranda Del Fresno, C., Ulberich, A., 2012. Possibilities for growing queen palm (*Syagrus romanzoffiana*) in Argentina as a biodiesel producer under semi-arid climate conditions. *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 14843–14848. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.092>
- Feng, Y., Yang, F., Wang, Y., Ma, L., Wu, Y., Kerr, P.G., Yang, L., 2011. Basic dye adsorption onto an agro-based waste material - Sesame hull (*Sesamum indicum* L.). *Bioresour. Technol.* 102, 10280–10285. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.090>
- Feng, Y., Zhou, H., Liu, G., Qiao, J., Wang, J., Lu, H., Yang, L., Wu, Y., 2012. Methylene blue adsorption onto swede rape straw (*Brassica napus* L.) modified by tartaric acid: Equilibrium, kinetic and adsorption mechanisms. *Bioresour. Technol.* 125, 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.128>
- Freundlich, H., 1906. Adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 40, 1361–1368.
- Ghaemi, N., Safari, P., 2018. Nano-porous SAPO-34 enhanced thin-film nanocomposite polymeric membrane: Simultaneously high water permeation and complete removal of cationic/anionic dyes from water. *J. Hazard. Mater.* 358, 376–388. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.017>
- Gupta, M., Gupta, H., Kharat, D.S., 2018. Adsorption of Cu(II) by low cost adsorbents and the cost analysis. *Environ. Technol. Innov.* 10, 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.02.003>
- Hameed, B.H., Din, A.T.M., Ahmad, A.L., 2007. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 141, 819–825. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.049>
- Han, Q., Wang, J., Goodman, B.A., Xie, J., Liu, Z., 2020. High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue. *Powder Technol.* 366, 239–248. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.02.013>
- Hasan, R., Chong, C.C., Setiabudi, H.D., Jusoh, R., Jalil, A.A., 2019. Process optimization of methylene blue adsorption onto eggshell-treated palm oil fuel ash. *Environ. Technol. Innov.* 13, 62–73. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.10.004>
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Can. J. Chem. Eng.* 76, 822–827. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450760419>
- Jia, Z., Li, Z., Ni, T., Li, S., 2017. Adsorption of low-cost absorption materials based on biomass

- (*Cortaderia selloana* flower spikes) for dye removal: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *J. Mol. Liq.* 229, 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.059>
- Kara, M., Yuzer, H., Sabah, E., Celik, M.S., 2003. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. *Water Res.* 37, 224–232. [https://doi.org/Kara, M., Yuzer, H., Sabah, E., & Celik, M. . \(2003\). Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. Water Research, 37\(1\), 224–232. doi:10.1016/s0043-1354\(02\)00265-8](https://doi.org/Kara, M., Yuzer, H., Sabah, E., & Celik, M. . (2003). Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. Water Research, 37(1), 224–232. doi:10.1016/s0043-1354(02)00265-8)
- Kebede, T.G., Mengistie, A.A., Dube, S., Nkambule, T.T.I., Nindi, M.M., 2018. Study on adsorption of some common metal ions present in industrial effluents by *Moringa stenopetala* seed powder. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 1378–1389. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.012>
- Lagergreen, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakademiens* 24, 1–39.
- Lammers, K., Arbuckle-Keil, G., Dighton, J., 2009. FT-IR study of the changes in carbohydrate chemistry of three New Jersey pine barrens leaf litters during simulated control burning. *Soil Biol. Biochem.* 41, 340–347. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2008.11.005>
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases and vapors on plane surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* 345, 1361–1368. <https://doi.org/10.1021/ja01340a008>
- Liu, Q.S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J.P., Li, N., 2010. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chem. Eng. J.* 157, 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.013>
- Liu, T., Li, Y., Du, Q., Sun, J., Jiao, Y., Yang, G., Wang, Z., Xia, Y., Zhang, W., Wang, K., Zhu, H., Wu, D., 2012. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 90, 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.019>
- Luo, Y., Li, D., Chen, Y., Sun, X., Cao, Q., Liu, X., 2019. The performance of phosphoric acid in the preparation of activated carbon-containing phosphorus species from rice husk residue. *J. Mater. Sci.* 54, 5008–5021. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03220-x>
- Mahmoodi, N.M., Arami, M., Bahrami, H., Khorramfar, S., 2010. Novel biosorbent (Canola hull): Surface characterization and dye removal ability at different cationic dye concentrations. *Desalination* 264, 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.017>
- Mechi, N., Ben Khemis, I., Dotto, G.L., Franco, D., Sellaoui, L., Ben Lamine, A., 2019. Investigation of the adsorption mechanism of methylene blue (MB) on *Cortaderia selloana* flower spikes (FSs) and on *Cortaderia selloana* flower spikes derived carbon fibers (CFs). *J. Mol. Liq.* 280, 268–273. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.024>
- Moreira, M.A.C., Payret Arrúa, M.E., Antunes, A.C., Fiuza, T.E.R., Costa, B.J., Weirich Neto, P.H., Antunes, S.R.M., 2013. Characterization of *Syagrus romanzoffiana* oil aiming at biodiesel production. *Ind. Crops Prod.* 48, 57–60. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.04.006>
- Nascimento, R.F. do, de Lima, A.C.A., Vidal, C.B., Melo, D. de Q., Raulino, G.S.C., 2014.

- Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária, Fortaleza.
- NCBI - National Center of Biotechnology Information, 2020. Methylene blue, CID 6099 [WWW Document]. PubChem Database. URL <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylene-blue#section=Chemical-Gen-Co-Occurrences-in-Literature> (accessed 3.27.20).
- Oliveira, S.P., Silva, W.L.L., Viana, R.R., 2013. Evaluation of the capacity of adsorption of methylene blue die in aqueous solutions in natural kaolinite and intercalated with potassium acetate. *Cerâmica* 59, 338–344.
- Özcan, A.S., Erdem, B., Özcan, A., 2005. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 266, 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.001>
- Özgenç, Ö., Durmaz, S., Boyacı, I.H., Eksi-Kocak, H., 2017. Determination of chemical changes in heat-treated wood using ATR-FTIR and FT Raman spectrometry. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 171, 395–400. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.08.026>
- Pan, X., Cheng, S., Su, T., Zuo, G., Zhao, W., Qi, X., Wei, W., Dong, W., 2019. Fenton-like catalyst Fe₃O₄@polydopamine-MnO₂ for enhancing removal of methylene blue in wastewater. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 181, 226–233. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.05.048>
- Pap, S., Šolević Knudsen, T., Radonić, J., Maletić, S., Igić, S.M., Turk Sekulić, M., 2017. Utilization of fruit processing industry waste as green activated carbon for the treatment of heavy metals and chlorophenols contaminated water. *J. Clean. Prod.* 162, 958–972. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.083>
- Pigatto, J., Brandler, D., Tochetto, G., Memlak, D.M., Vargas, D.L.P., Aparecida, A., Alves, D.A., Schittler, L., Pinto, A., Dervanoski, A., 2020. Development and characterization of a new adsorbent based on Jerivá coconut (*Syagrus romanzoffiana*) applied for removing toxic metals from water. *Desalin. Water Treat.* 25893, 1–17. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25893>
- Prajapati, A.K., Mondal, M.K., 2020. Comprehensive kinetic and mass transfer modeling for methylene blue dye adsorption onto CuO nanoparticles loaded on nanoporous activated carbon prepared from waste coconut shell. *J. Mol. Liq.* 307, 112949. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112949>
- Prajapati, A.K., Mondal, M.K., 2019. Hazardous As(III) removal using nanoporous activated carbon of waste garlic stem as adsorbent: Kinetic and mass transfer mechanisms. *Korean J. Chem. Eng.* 36, 1900–1914. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0376-x>
- Radke, C.J., Prusnitz, J.M., 1972. Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 11, 445–451. <https://doi.org/10.1021/i160044a003>
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.* 177, 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>

- Redlich, O., Peterson, D.L., 1959. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.* 63, 1024–1024. <https://doi.org/10.1021/j150576a611>
- Russo, V., Masiello, D., Trifuoggi, M., Di Serio, M., Tesser, R., 2016. Design of an adsorption column for methylene blue abatement over silica: From batch to continuous modeling. *Chem. Eng. J.* 302, 287–295. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.020>
- Ruthven, D.M., 1984. Principles of adsorption and adsorption process. John Wiley & Sons, New York.
- Sellaoui, L., Franco, D., Ghalla, H., Georgin, J., Netto, M.S., Dotto, G.L., Bonilla-Petriciolet, A., Belmabrouk, H., Bajahzar, A., 2020. Insights of the adsorption mechanism of methylene blue on brazilian berries seeds: Experiments, phenomenological modelling and DFT calculations. *Chem. Eng. J.* 394, 125011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125011>
- Setiabudi, H.D., Jusoh, R., Suhaimi, S.F.R.M., Masrur, S.F., 2016. Adsorption of methylene blue onto oil palm (*Elaeis guineensis*) leaves: Process optimization, isotherm, kinetics and thermodynamic studies. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 63, 363–370. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.035>
- Sips, R., 1950. On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* 18, 1024–1026. <https://doi.org/10.1063/1.1747848>
- Snoeyink, V.L., Weber, W.J., 1967. The surface chemistry of active carbon. *Environ. Sci. Technol.* 1, 228–234. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/es60003a003>
- Solozhenko, E.G., Soboleva, N.M., Goncharuk, V. V., 1995. Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation. *Water Res.* 29, 2206–2210. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00042-J](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00042-J)
- Sreekala, M.S., Kumaran, M.G., Thomas, S., 1997. Oil palm fibers: Morphology, chemical composition, surface modification, and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 66, 821–835. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19971031\)66:5<821::aid-app2>3.0.co;2-x](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19971031)66:5<821::aid-app2>3.0.co;2-x)
- Tang, Y., Zhao, Y., Lin, T., Li, Y., Zhou, R., Peng, Y., 2019. Adsorption performance and mechanism of methylene blue by H₃PO₄-modified corn stalks. *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 103398. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103398>
- Thi, H.T., Hoang, A. Le, Huu, T.P., Dinh, T.N., Chang, S.W., Chung, W.J., Nguyen, D.D., 2020. Adsorption isotherms and kinetics modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste. *Sci. Total Environ.* 138325. <https://doi.org/10.1016/j.meegid.2020.104265>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Uddin, M.K., Baig, U., 2019. Synthesis of Co₃O₄ nanoparticles and their performance towards methyl orange dye removal: Characterisation, adsorption and response surface

- methodology. J. Clean. Prod. 211, 1141–1153. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.232>
- Wang, H., Xie, R., Zhang, J., Zhao, J., 2018a. Preparation and characterization of distillers' grain based activated carbon as low cost methylene blue adsorbent: Mass transfer and equilibrium modeling. Adv. Powder Technol. 29, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.09.027>
- Wang, J., Chen, B., 2015. Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials. Chem. Eng. J. 281, 379–388. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.102>
- Wang, W., Liu, Y.Y., Chen, X.F., Song, S.X., 2018b. Facile Synthesis of NaOH-modified Fishbone Charcoal (FBC) with Remarkable Adsorption towards Methylene Blue. Procedia Eng. 211, 495–505. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.12.041>
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption carbon from solutions. J. Sanit. Engineering Div. Proc. 89, 31–60.
- Weng, C.H., Lin, Y.T., Tzeng, T.W., 2009. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. J. Hazard. Mater. 170, 417–424. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.080>
- Yuvaraja, G., Krishnaiah, N., Subbaiah, M.V., Krishnaiah, A., 2014. Biosorption of Pb(II) from aqueous solution by Solanum melongena leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste. Colloids Surfaces B Biointerfaces 114, 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.09.039>
- Zuo, S., Liu, J., Yang, J., Cai, X., 2009. Effects of the crystallinity of lignocellulosic material on the porosity of phosphoric acid-activated carbon. Carbon N. Y. 47, 3578–3580. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.08.026>

MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabela MS1 - Equações utilizadas para estimar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da sorção de azul de metileno em carbono de coco de Jerivá.

Modelo	Equação
Balanço de massa	$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{W}$ (1)
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)]$ (2)
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{(k_2 \cdot q_e \cdot t + 1)}$ (3)
Difusão intrapartícula	$q_t = k_{id} \cdot \sqrt{t} + C$ (4)
Langmuir	$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$ (5)
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F}$ (6)
Sips	$q_e = q_m \frac{(K_S \cdot C_e)^\gamma}{1 + (K_S \cdot C_e)^\gamma}$ (7)
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{q_m \cdot K_{RP} \cdot C_e}{1 + K_{RP} \cdot C_e \cdot \beta}$ (8)
Radke-Prausnitz	$q_e = \frac{q_m \cdot K_{RAP} \cdot C_e}{(1 + K_{RAP} \cdot C_e)^{1/n_{RAP}}}$ (9)
Termodinâmico	$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ (10)
	$\ln \left(\frac{Q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$ (11)
Soma dos quadrados dos erros	$ERRSQ = \sum_{i=1}^p (q_e - q_{cal})^2$ (12)
Erro fracionário híbrido	$HYBRID = \frac{100}{p-n} \sum_{i=1}^p \left[\frac{(q_e - q_{cal})}{q_e} \right]^2$ (13)
Desvio padrão de porcentagem de Marquardt	$MPSD = \sum_{i=1}^p \left(\frac{q_e - q_{cal}}{q_e} \right)^2$ (14)
Soma dos erros absolutos	$EABS = \sum_{i=1}^p q_{cal} - q_e $ (15)
Soma dos erros quadrados	$SSE = \sqrt{\sum_{i=1}^p \frac{(q_e - q_{cal})^2}{n}}$ (16)
Qui-quadrado	$X^2 = \sum_{i=1}^p \left[\frac{(q_e - q_{cal})^2}{q_e} \right]$ (17)

Onde: C_o - concentração inicial do corante (mg L^{-1}); C_e - concentração no equilíbrio (mg L^{-1}); V - volume da solução do adsorbato (L); W - massa do adsorvente (g); qt - quantidade do adsorbato adsorvido (mg g^{-1}) no tempo t ; qe - quantidade do adsorbato adsorvido (mg g^{-1}) no equilíbrio; t - tempo (min); k_1 - constante da cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); k_2 - constante da cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$); k_{id} - constante de difusão intra-partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$); C - constante relacionada a espessura da camada limite (mg g^{-1}); qm - quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_L - constante de Langmuir (L mg^{-1}); K_F - constante de Freundlich ($\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$); n_F - constante relacionado com a intensidade de adsorção (adimensional); K_S - constante de Sips (L mg^{-1}); γ - parâmetro relacionado a heterogeneidade do sistema (adimensional); K_{RP} - constante de Redlich–Peterson (L g^{-1}); β - constante de Redlich–Peterson (adimensional); K_{RAP} - constante de Radke–Prausnitz (L mg^{-1}); n_{RAP} - expoente de Radke–Prausnitz (adimensional); ΔG° - energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1}); ΔH° - variação da entalpia (kJ mol^{-1}); ΔS° - variação da entropia ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); R - constante dos gases ($8314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T - temperatura (K); q_{cal} - capacidade de adsorção estimada pelo modelo (mg g^{-1}); n - número de experimentos realizados; p - número de parâmetros do modelo.

Tabela MS2 - Parâmetros cinéticos dos modelos não lineares de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem com os respectivos valores da função erro para a sorção de azul de metileno nas concentrações de 51,4, 77,1 e 103,5 mg L⁻¹ (0,2 g, 25 °C, 150 rpm, 3 h, pH_i 5,85 e pH_f 2,44).

	ERRSQ	HYBRID	MPSD	EABS	SSE	X ²
Concentração do corante 51,4 mg L⁻¹						
Pseudo-primeira ordem						
q _e (mg g ⁻¹)	9,882	9,660	9,174	10,178	9,882	9,660
k ₁ (min ⁻¹)	0,1538	0,1788	0,2310	0,1278	0,1538	0,1788
SNE	4,7896	4,8884	5,7398	5,1639	4,7896	4,8884
Pseudo-segunda ordem						
q _e (mg g ⁻¹)	10,614	10,381	9,935	10,821	10,614	10,381
k ₂ (min ⁻¹)	0,0232	0,0270	0,0350	0,0189	0,0232	0,0270
SNE	4,7044	4,7790	5,6725	5,2685	4,7044	4,7789
Concentração do corante 77,1 mg L⁻¹						
Pseudo-primeira ordem						
q _e (mg g ⁻¹)	14,856	14,601	14,140	15,337	14,856	14,601
k ₁ (min ⁻¹)	0,2622	0,3059	0,3826	0,1955	0,2622	0,3059
SNE	4,5947	4,6689	5,3777	5,4716	4,5947	4,6689
Pseudo-segunda ordem						
q _e (mg g ⁻¹)	15,711	15,530	15,265	15,785	15,711	15,530
k ₂ (min ⁻¹)	0,0293	0,0326	0,0372	0,0274	0,0293	0,0326
SNE	5,1481	5,2387	5,8701	5,2961	5,1481	5,2388
Concentração do corante 103,5 mg L⁻¹						
Pseudo-primeira ordem						
q _e (mg g ⁻¹)	19,411	18,938	18,122	19,873	19,411	18,938
k ₁ (min ⁻¹)	0,2830	0,3464	0,4728	0,2176	0,2830	0,3464
SNE	4,9718	5,0193	5,6363	5,4225	4,9718	5,0193
Pseudo-segunda ordem						
q _e (mg g ⁻¹)	20,542	20,186	19,725	21,249	20,542	20,186
k ₂ (min ⁻¹)	0,0242	0,0284	0,0340	0,0163	0,0242	0,0284
SNE	4,3867	4,5056	4,9791	5,5885	4,3867	4,5055

Tabela MS3 - Parâmetros isotérmicos dos modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson e Radke-Prausnitz com os respectivos valores da função erro para a sorção de azul de metileno nas temperaturas de 15, 25, 35 e 45 °C e concentrações de 175.1, 301.9, 400.2, 505.4, 601.1, 683.9, 840.0 e 915.0 mg L⁻¹ (0.2 g, 150 rpm, 80 min, pH_i 5.85 e pH_f 2.44).

	ERRSQ	HYBRID	MPSD	EABS	SSE	X ²
Temperatura 15°C						
Langmuir						
q _{mL} (mg g ⁻¹)	69,673	68,138	66,720	67,668	69,673	68,138
K _L (L mg ⁻¹)	0,2083	0,2467	0,2736	0,2868	0,2083	0,2467
SNE	5,8662	5,7878	5,9397	5,8377	5,8662	5,7878
Freundlich						
K _F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	29,091	28,722	28,449	28,101	29,091	28,722
n _F	6,4624	6,4130	6,3815	6,4017	6,4624	6,4130
SNE	5,7528	5,7242	5,7352	5,9142	5,7528	5,7242
Langmuir-Freundlich						
q _{mLF} (mg g ⁻¹)	51,3175	50,9916	50,7483	50,6921	51,6553	51,0042
K _{LF} (mg L ⁻¹) ^{-1/m_{LF}}	0,5560	0,5524	0,5498	0,5436	0,5525	0,5523
m _{LF}	6,4624	6,4130	6,3815	6,4017	6,4624	6,4130
SNE	5,7528	5,7242	5,7352	5,9142	5,7528	5,7242
Redlich-Peterson						
k _{RP} (L g ⁻¹)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005	0,0000	0,0000
a _{RP} (mg L ⁻¹) ^{-g}	29,0910	28,7224	28,4487	28,1175	29,0907	28,7222
g	0,1547	0,1559	0,1567	0,1557	0,1547	0,1559
SNE	5,7417	5,7131	5,7240	5,9165	5,7417	5,7131
Radke-Prausnitz						
q _{mRAP} (mg g ⁻¹)	27,7639	27,2218	26,4699	28,8347	27,7757	27,2224
k _{RAP} (L mg ⁻¹)	2,3685	2,6033	2,9482	2,2046	2,3674	2,6014
n _{RAP}	0,8583	0,8584	0,8578	0,8662	0,8584	0,8584
SNE	5,8380	5,8166	5,8384	5,9350	5,8377	5,8167
Temperatura 25°C						
Langmuir						
q _{mL} (mg g ⁻¹)	77,021	76,6919	76,3914	75,486	77,021	76,6919
K _L (L mg ⁻¹)	1,73982	1,76562	1,7836	1,82178	1,73982	1,76562
SNE	5,7685	5,7385	5,7415	5,9032	5,7685	5,7385
Freundlich						
K _F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	47,666	45,250	43,119	53,497	47,666	45,250
n _F	11,3444	10,2504	9,3916	15,5467	11,3443	10,2503
SNE	4,7043	4,7201	4,9615	5,8465	4,7043	4,7201
Langmuir-Freundlich						
q _{mLF} (mg g ⁻¹)	67,7103	65,9720	64,4006	67,0078	67,7613	66,0172
K _{LF} (mg L ⁻¹) ^{-1/m_{LF}}	0,6937	0,6756	0,6593	0,6853	0,6932	0,6752

K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	54,459	52,106	50,410	53,419	54,459	52,106
n_F	6,6815	6,3078	6,0363	6,6917	6,6815	6,3078
SNE	5,8072	5,7412	5,9366	5,8119	5,8072	5,7412
Langmuir-Freundlich						
q_{mLF} (mg g ⁻¹)	62,7545	61,3839	60,3769	65,7258	66,3876	64,9352
K_{LF} (mg L ⁻¹) ^{-1/m_{LF}}	0,8542	0,8352	0,8213	0,8001	0,8081	0,7903
m_{LF}	6,6815	6,3078	6,0363	6,6807	6,6815	6,3078
SNE	5,8093	5,7431	5,9386	5,8034	5,8092	5,7431
Redlich-Peterson						
k_{RP} (L g ⁻¹)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
a_{RP} (mg L ⁻¹) ^{-g}	54,4585	52,1052	50,4099	53,3859	54,4587	52,1047
g	0,1497	0,1585	0,1657	0,1497	0,1497	0,1585
SNE	5,8092	5,7432	5,9386	5,8035	5,8092	5,7432
Radke-Prausnitz						
q_{mRAP} (mg g ⁻¹)	43,6218	41,9134	41,5967	44,2295	43,6193	41,9039
k_{RAP} (L mg ⁻¹)	12,1810	13,5505	13,8074	11,8695	12,1816	13,5608
n_{RAP}	0,8711	0,8683	0,8684	0,8732	0,8711	0,8683
SNE	5,9637	5,9522	5,9816	5,9330	5,9638	5,9524
