

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL**  
***CAMPUS CERRO LARGO***  
**CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

**ANA CAROLINA SCHER**

**ADSORÇÃO DE CORANTE VERMELHO DO CONGO EMPREGANDO CARVÃO  
ATIVADO DE CASCA DE ARROZ**

**CERRO LARGO**

**2021**

**ANA CAROLINA SCHER**

**ADSORÇÃO DE CORANTE VERMELHO DO CONGO EMPREGANDO CARVÃO  
ATIVADO DE CASCA DE ARROZ**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção de título de bacharel.

Orientador: Prof Dr. Bruno München Wenzel

**CERRO LARGO**

**2021**

### **Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS**

Scher, Ana Carolina

Adsorção de corante vermelho do congo empregando carvão ativado de casca de arroz / Ana Carolina Scher.

-- 2021.

51 f.

Orientador: Dr Bruno München Wenzel

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro Largo, RS, 2021.

1. Adsorção. 2. Modelagem matemática. 3. Carvão ativado de casca de arroz. I. Wenzel, Bruno München, orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

**ANA CAROLINA SCHER**

**ADSORÇÃO DE CORANTE VERMELHO DO CONGO EMPREGANDO CARVÃO  
ATIVADO DE CASCA DE ARROZ**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção de título de bacharel.

Este trabalho de conclusão foi defendido e aprovado pela banca em: 14/05/2021.

**BANCA EXAMINADORA**

*Bruno München Wenzel*

---

Prof Dr. Bruno München Wenzel  
Orientador

*Manuela J. Cardoso*

---

Prof Dra. Manuela Gomes Cardoso  
Avaliadora

*Juliana*

---

Me. Julia Catiane Arenhart Braun  
Avaliadora

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal da Fronteira Sul, pelo ensino de qualidade e pela oportunidade de estudo.

À minha família, por serem meu alicerce, por todo apoio recebido durante esses anos, que foram fundamentais para a passagem dessa fase da vida.

Ao meu namorado, Artur Steffens, pela paciência, companheirismo e carinho.

Ao professor Dr. Bruno München Wenzel, por todos os anos de orientação e ensinamentos, pelo apoio recebido e disponibilidade.

Aos docentes do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, por todo conhecimento compartilhado durante toda a graduação.

Aos meus colegas do curso, especialmente a Suzana, por todos os anos de companheirismo no laboratório e nas aulas, às amigas Thalía, Naiara, Laís e Raíssa, pelas alegrias e medos compartilhados, com certeza são amizades que levarei para o resto da vida.

Aos técnicos do laboratório, por toda paciência e disponibilidade para realização dos experimentos.

Aos amigos, por tornarem momentos difíceis melhores e mais leves.

À Deus, pela vida.

À todos aqueles que contribuíram para tornar esse momento possível, muito obrigada.

“Apenas que modifiquemos à nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo” (EINSTEIN, Albert).

## RESUMO

O padrão de consumo da sociedade contemporânea tem gerado desafios na busca de soluções para mitigação dos inerentes impactos ambientais. Dentre esses impactos, estão a contaminação de corpos hídricos por poluentes orgânicos, como os corantes. Desta forma, buscam-se diversas alternativas de tratamento de águas residuárias, como a adsorção. Para os corantes, a tecnologia de adsorção vem sendo considerada promissora em função de apresentar alta eficiência, baixo custo e simplicidade de operação. Deste modo, o presente trabalho tem como objetivo investigar o uso de carvão ativado da casca de arroz para o tratamento do corante vermelho do congo, através de estudos do equilíbrio termodinâmico do sistema e da cinética de adsorção. Os experimentos de equilíbrio foram conduzidos em diferentes concentrações iniciais (25, 50, 100 e 150 mg L<sup>-1</sup>) e temperaturas (25, 35 e 45 °C). Nos experimentos de cinética, foram empregadas temperaturas de 25, 35 e 45 °C e concentrações iniciais de 50, 100 e 150 mg L<sup>-1</sup>. Para descrição das isotermas de adsorção, foi adotada estratégia de ajuste integrado dos dados de diferentes temperaturas, empregando os conceitos termodinâmicos apropriados. A partir do cálculo do critério de informação de Akaike corrigido (AICc) o modelo Langmuir (AICc = 86,3) foi determinado como o mais apropriado para descrever o equilíbrio de adsorção. Os parâmetros termodinâmicos apontam para o fenômeno de adsorção física em monocamada, com capacidade máxima de adsorção próxima a 160 mg g<sup>-1</sup>. Para o estudo da cinética de adsorção, foram testados os modelos matemáticos de Pseudo-Primeira Ordem (PFO) e Pseudo-Segunda Ordem (PSO), cada um deles empregando diferentes estratégias de ajuste para minimização do número de parâmetros. O modelo mais apropriado foi o PSO com acoplamento do modelo de isoterma de Langmuir determinado no trabalho (AICc = 127,4). Deste modo, os resultados obtidos neste trabalho contribuem para ampliação dos conhecimentos acerca do processo adsorção de vermelho do congo utilizando carvão ativado de biomassa vegetal da casca de arroz e dimensionamento racional de operação para o tratamento de tal efluente.

Palavras-chave: Biossorvente. Modelagem matemática. Tratamento de Águas Residuárias.

## ABSTRACT

The consumption pattern of contemporary society has created challenges in seeking solutions to mitigate the inherent environmental impacts. Among these impacts are the contamination of water bodies by organic pollutants, such as dyes. In this way, several alternatives for wastewater treatment are sought, such as adsorption. For dyes, the adsorption technology has been considered promising due to its high efficiency, low cost and simplicity of operation. Thus, the present work aims to investigate the use of activated charcoal from rice husk for the treatment of Congo red dye, through studies of the thermodynamic balance of the system and the adsorption kinetics. The equilibrium experiments were conducted at different initial concentrations (25, 50, 100 and 150 mg L<sup>-1</sup>) and temperatures (25, 35 and 45 °C). In the kinetic experiments, temperatures of 25, 35 and 45 °C and initial concentrations of 50, 100 and 150 mg L<sup>-1</sup> were used. In order to describe the adsorption isotherms, an integrated adjustment strategy for data from different temperatures was adopted, using the appropriate thermodynamic concepts. From the calculation of the corrected Akaike information criterion (AICc), the Langmuir model (AICc = 86.3) was determined to be the most appropriate to describe the adsorption balance. Thermodynamic parameters point to the phenomenon of physical adsorption in monolayer, with maximum adsorption capacity close to 160 mg g<sup>-1</sup>. For the study of adsorption kinetics, the mathematical models of Pseudo-First Order (PFO) and Pseudo-Second Order (PSO) were tested, each employing different adjustment strategies to minimize the number of parameters. The most appropriate model was the PSO with coupling of the Langmuir isotherm model determined in the study (AICc = 127.4). In this way, the results obtained in this work contribute to the expansion of knowledge about the Congo red adsorption process using activated charcoal from rice biomass of rice husk and rational design of operation for the treatment of such effluent.

Keywords: Biosorbent. Mathematical modeling. Wastewater treatment.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura molecular do corante Vermelho do Congo .....	16
Figura 2 - Esquema simplificado do processo de adsorção .....	18
Figura 3 - Esquema simplificado dos experimentos.....	24
Figura 4 - Concentração de vermelho do congo vs. absorvância .....	25
Figura 5 - Resultados experimentais e preditos pelo modelo de Langmuir ( $R^2 = 0,8984$ ).....	35
Figura 6 - Isoterma de adsorção para as diferentes temperaturas.....	36
Figura 7 - Capacidade máxima de adsorção da monocamada.....	37
Figura 8 - Variação do $\Delta G^\circ$ em função da temperatura.....	38
Figura 9 - Resultados experimentais e preditos pelo modelo de PSO Tipo 2 ( $R^2 = 0,9774$ ) ..	42
Figura 10 - Efeito da concentração na cinética de adsorção.....	43
Figura 11 - Efeito da temperatura na cinética de adsorção.....	44

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Esquema simplificado dos experimentos de equilíbrio.....	23
Quadro 2 - Esquema simplificado dos experimentos de cinética.....	24
Quadro 3 - Modelos de isotermas testados e seus parâmetros termodinâmicos e de equilíbrio .....	31
Quadro 4 - Informação sobre a qualidade do ajuste dos modelos de equilíbrio em diferentes temperaturas.....	34
Quadro 5 - Parâmetros obtidos no ajuste do modelo de Langmuir .....	36
Quadro 6 - Informação sobre a qualidade do ajuste dos modelos cinéticos em diferentes temperaturas.....	40
Quadro 7 - Condições experimentais e suas constantes cinéticas ajustadas .....	43

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
1.1	OBJETIVOS .....	13
1.1.1	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>13</b>
1.1.2	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>14</b>
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL E SEUS IMPACTOS AMBIENTAIS .....	14
2.2	PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES .....	15
2.3	CORANTE VERMELHO DO CONGO .....	16
2.4	PROBLEMÁTICAS DO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS .....	17
2.5	ADSORÇÃO .....	18
2.5.1	<b>Adsorventes</b> .....	<b>19</b>
2.5.2	<b>Adsorção com carvão ativado de casca de arroz</b> .....	<b>20</b>
2.5.3	<b>Isotermas de adsorção</b> .....	<b>20</b>
2.5.4	<b>Cinética de adsorção</b> .....	<b>21</b>
2.5.5	<b>Termodinâmica de adsorção</b> .....	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>22</b>
3.1	ADSORVENTE .....	22
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	22
3.2.1	<b>Isotermas de adsorção</b> .....	<b>22</b>
3.2.2	<b>Cinética de adsorção</b> .....	<b>23</b>
3.3	DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DO ADSORBATO .....	24
3.4	MODELAGEM MATEMÁTICA .....	25
3.4.1	<b>Isotermas de Adsorção</b> .....	<b>25</b>
3.4.1.1	Modelo de isoterma de Langmuir .....	25
3.4.1.2	Modelo de isoterma de Freundlich .....	26
3.4.1.3	Modelo de isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET) .....	26
3.4.1.5	Modelo de isoterma de Monocamada de 2 sítios ativos na superfície (MonoL2ss) .....	27
3.4.1.6	Modelo de isoterma de Multicamada de 2 sítios ativos na superfície (MultiL2ss) .....	27
3.4.2	<b>Cinética de Adsorção</b> .....	<b>28</b>
3.4.2.1	Modelo de Pseudo-Primeira Ordem .....	28
3.4.2.4	Modelo de Pseudo-Segunda Ordem .....	28
3.4.3	<b>Termodinâmica de adsorção</b> .....	<b>29</b>

3.5	SOLUÇÃO, AJUSTE E SELEÇÃO DOS MODELOS .....	30
<b>3.5.1</b>	<b>Estratégia de ajuste dos modelos de equilíbrio .....</b>	<b>31</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Estratégia de ajuste dos modelos cinéticos .....</b>	<b>32</b>
3.5.2.1	Estratégia de ajuste dos modelos cinéticos: Tipo 1 .....	32
3.5.2.2	Estratégia de ajuste dos modelos cinéticos: Tipo 2 .....	32
3.5.2.3	Estratégia de ajuste dos modelos cinéticos: Tipo 3 .....	32
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>34</b>
4.1.	EQUILÍBRIO: AJUSTE E SELEÇÃO DE MODELOS.....	34
<b>4.1.1</b>	<b>Modelo de Langmuir .....</b>	<b>35</b>
4.2	CINÉTICA DE ADSORÇÃO: AJUSTE E SELEÇÃO DE MODELOS .....	39
<b>4.2.1</b>	<b>Modelo de Pseudo-Segunda Ordem Tipo 2.....</b>	<b>42</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>45</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial em ascensão nos últimos anos, agregado à globalização, tem cada vez mais gerado impactos ambientais. Dentre eles, a contaminação de corpos hídricos por metais pesados e poluentes orgânicos. Compostos químicos como pesticidas, hormônios, antibióticos, e em especial corantes, são lançados em corpos receptores diariamente (DE FARIAS *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2020; TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020).

Os corantes têm sido empregados em setores industriais, como indústrias têxteis, fabricantes de plásticos, couros e papel, bem como, aplicados na produção de alimentos, medicamentos, cosméticos, produtos de higiene, etc. Porém, estes compostos são caracterizados por serem grandes contaminantes, de composições moleculares complexas, sendo resistentes à biodegradação (LI *et al.*, 2020; MOHEBALI; BASTANI; SHAYESTEHEH, 2019).

O lançamento dos efluentes da indústria têxtil em corpos hídricos sem o devido tratamento pode causar uma série de impactos ao meio ambiente, como redução dos níveis de oxigênio, alteração do pH e na passagem de luz, podendo afetar a fotossíntese e, assim, prejudicar o ambiente aquático (DAOUD *et al.*, 2019; SRINIVASAN; SADASIVAM, 2021).

Dentre a variedade de corantes empregados industrialmente, o vermelho do congo é utilizado para tingimento do algodão e seda. Em função das características das águas residuárias que contém corantes, ao serem descartadas sem o tratamento adequado, podem ocasionar diversos problemas de saúde aos seres humanos (GUPTA *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2020).

Dessa forma, buscam-se alternativas de tratamento desses efluentes, e dentre as técnicas utilizadas está a adsorção. A tecnologia de adsorção vem sendo considerada como um dos melhores tratamentos de efluentes com corantes, em função de sua alta eficiência, versatilidade, sustentabilidade, baixo custo e simplicidade de operação (BAKAR *et al.*, 2021; DE FARIAS *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2020; MA *et al.*, 2020).

Alguns adsorventes empregados na adsorção são carvão ativado, sílica, alumina e biossorventes. Entretanto, alguns tipos de adsorventes possuem alto custo, desse modo, uma das alternativas para substituir os mesmos, são biossorventes de origem vegetal e biocarvões, como o de casca de arroz. Este caracteriza-se por ser um resíduo agroindustrial, e possui vantagens como estabilidade, baixo custo, abundância e facilidade de obtenção (GUPTA *et al.*, 2020; MIMURA *et al.*, 2010). Diante do exposto, o presente trabalho visa investigar a viabilidade de adsorção do corante vermelho do congo com o emprego de carvão ativado da casca de arroz.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade técnica do emprego de carvão ativado proveniente da casca de arroz para adsorção do corante têxtil vermelho do congo, por meio de estudos de cinética, equilíbrio e termodinâmica do processo.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Realizar experimentos de equilíbrio e de cinética de adsorção do corante vermelho do congo em carvão ativado de casca de arroz em diferentes temperaturas;
- b) Determinar um modelo de isoterma que representa os dados de equilíbrio;
- c) Obter dados termodinâmicos do processo de adsorção;
- d) Estabelecer um modelo cinético para caracterizar a velocidade do processo;
- e) Verificar a influência da temperatura na cinética de adsorção.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL E SEUS IMPACTOS AMBIENTAIS

Nos últimos anos, a contaminação de águas superficiais e subterrâneas por poluentes orgânicos e metais pesados, tornou-se um problema ambiental crítico. Dentre os principais contaminantes, estão inclusos os corantes, lançados em corpos hídricos por diversas indústrias como, têxtil, celulose, papel, plásticos, couro, alimentos e petroquímica (BAKAR *et al.*, 2021; DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011; DE FARIAS *et al.*, 2018).

De acordo com Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) (2020), a indústria têxtil no Brasil possui grande importância socioeconômica, uma vez que, esse setor é o segundo maior gerador de empregos da indústria de transformação no ano de 2019, com produção média de têxteis de 2,04 milhões de toneladas/ano, sendo assim, o quarto maior produtor de malhas a nível mundial.

A globalização e o desenvolvimento da economia aumentaram a escala de produção das indústrias têxteis. Assim, o setor industrial têxtil é um dos maiores consumidores de água, produtos químicos e corantes para a produção ao ser comparado com os demais segmentos industriais (PEREIRA *et al.*, 2010; WANDERLEY *et al.*, 2018). Os efluentes gerados, possuem grande potencial de poluição ao serem comparados com os demais despejos industriais, ao analisar tanto qualitativamente, em decorrência dos compostos nele contidos, quanto quantitativamente, em relação ao volume produzido (CHEN *et al.*, 2021; GÜL, 2019).

As águas residuárias provenientes da indústria têxtil, geram grandes quantias de efluentes coloridos com alta carga orgânica, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DQO), Demanda Biológica de Oxigênio (DBO), intensidade de cor, pH, temperatura, toxicidade e turbidez. Ao serem lançadas nos corpos hídricos sem tratamento, podem esgotar o oxigênio dissolvido dos ambientes aquáticos, contaminação com compostos recalcitrantes, resultando no desequilíbrio do ecossistema (LALNUNHLIMI; VEENAGAYATHRI, 2016; MCYOTTO *et al.*, 2021; WANDERLEY *et al.*, 2018).

A presença de corantes na água, altera o pH, reduz os níveis de oxigênio e dificulta a passagem da luz solar em águas mais fundas, modificando a atividade fotossintética, ocasionando em degradação da qualidade da água, comprometendo a solubilidade de oxigênio e podendo gerar efeitos tóxicos na fauna e flora aquática, devido as características tóxicas, comportamento acumulativo e de não biodegradabilidade. Para os seres humanos, pode acarretar em problemas como diarreia, náuseas, vômitos, além de dificuldades respiratórias.

Além disso, o contato direto com corantes pode provocar dermatites e alergias, e em casos mais graves, pode causar a incidência de câncer (GUPTA *et al.*, 2020; LALNUNHLIMI; VEENAGAYATHRI, 2016; LI; MU; YANG, 2019; MONTE BLANCO *et al.*, 2017; PIZZOLATO *et al.*, 2002; SRINIVASAN; SADASIVAM, 2021).

## 2.2 PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES

A Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2015, dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos e seu enquadramento, além de estabelecer condições e padrões de lançamento dos efluentes (BRASIL, 2005). Na Tabela 1 observa-se as condições e padrões estabelecidos para corantes.

Tabela 1 - Padrões de lançamento de efluentes com corantes na composição.

<b>Classificação</b>	<b>CONAMA 357/2005</b>
Água doce – Classe I	Corantes oriundos de fontes antrópicas: virtualmente ausentes
Água doce – Classe II	Os corantes oriundos de fontes antrópicas devem ser removidos por coagulação, sedimentação ou filtração convencionais.
Água doce – Classe III	Os corantes oriundos de fontes antrópicas devem ser removidos por coagulação, sedimentação ou filtração convencionais.
Água salina – Classe I	Corantes oriundos de fontes antrópicas: virtualmente ausentes
Água salina – Classe II	Corantes oriundos de fontes antrópicas: virtualmente ausentes
Água salina – Classe III	Corantes oriundos de fontes antrópicas: virtualmente ausentes

Fonte: Adaptado de Resolução CONAMA Nº 357/2005.

Contudo, há uma problemática em razão de não haver limites estipulados para o lançamento nos corpos hídricos na legislação em termos de valores. Isto pode acarretar em dificuldades nas fiscalizações para classificar se o efluente em questão está ou não de acordo com a legislação para o seu lançamento nos corpos hídricos (DOS REIS, 2009).

Entretanto, apesar de não estar literalmente citado na legislação, o lançamento de corantes presentes em efluentes acarretam alterações, entre outros parâmetros na cor, DBO e Nitrogênio Total. Considerando a presença de carbono e nitrogênio na estrutura da molécula do corante vermelho do congo, os limites teóricos máximos podem ser calculados, como, por



exemplo: 3,4 mg corante L<sup>-1</sup> (correspondente à DBO de 5 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>) e 16,6 mg corante L<sup>-1</sup> (correspondente ao Nitrogênio Total de 2,0 mg L<sup>-1</sup>) (CONAMA, 2005).

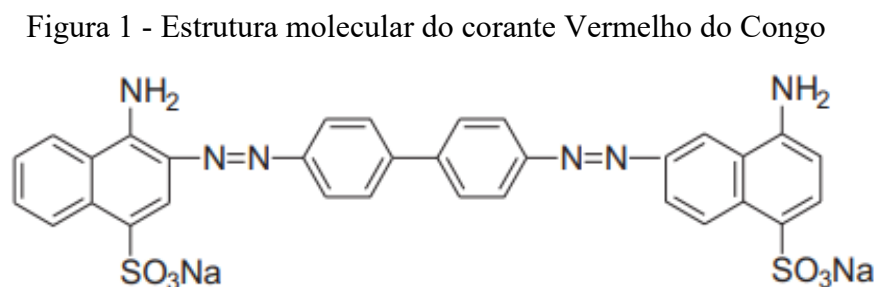
### 2.3 CORANTE VERMELHO DO CONGO

Segundo Fungaro, Reva e Izidoro (2009), existem atualmente no mercado mundial, variados tipos de corantes, classificados de acordo com sua estrutura química, como os corantes reativos, diretos e também o grupo dos azocorantes. A molécula de corantes azo possuem uma pluralidade de grupos azo e fenil, dentre eles, o corante monoazo, como o laranja de metila, e os corantes diazo, como o vermelho do congo (WANDERLEY, 2007; WANG *et al.*, 2020).

Os azocorantes são definidos por constituírem um ou mais grupamentos -N=N ligados a cadeias aromáticas, que representam em torno de 60% dos corantes utilizados no mundo, sendo amplamente empregados no tingimento de fibras têxteis. Seu uso se torna atraente em função de seu alto padrão de fixação e resistência. Em razão de suas características, a produção do corante vermelho do congo foi descontinuada em vários países. Entretanto, em países como Brasil, Argentina, México e Índia, o corante ainda é empregado (ARIN, 2014; DIMITRIJEVIĆ *et al.*, 2019; FUNGARO; REVA; IZIDORO, 2009).

O vermelho do congo é um corante sintético empregado para tingimento do algodão. Tem coloração vermelha na faixa de pH de 5,0 a 10,0 e possui característica de sensibilidade a ácidos. Sua cor é alterada de vermelho para azul na presença de ácidos inorgânicos (com pH abaixo de 5,0). Ele pode ser encontrado em efluentes têxteis, da indústria da borracha, indústria de plástico, papel, etc. (PURKAIT *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2021; WANDERLEY, 2007).

O corante caracteriza-se por ser um sal sódico do ácido bezidinodiazobis-1-naftilamina-4-sulfônico, cuja fórmula molecular é C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, possuindo massa molar de 696,66 g mol<sup>-1</sup> (JALANDONI - BUAN *et al.*, 2010). A estrutura do corante vermelho do congo pode ser verificada na Figura 1.



Fonte: Mane, Vijay Babu, 2013.

A molécula do vermelho do congo possui complexa biodegradação, em função de sua estabilidade estrutural. O vermelho do congo é uma substância carcinogênica e tóxica, tanto para o ambiente quanto para a saúde. A exposição ao corante pode gerar reação alérgica, sonolência, doenças respiratórias, irritações na pele, oculares e gastrointestinais. Essas características fazem com que sua degradação e desintoxicação se tornem altamente desejáveis (FUNGARO; REVA; IZIDORO, 2009; IARK *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2021).

#### 2.4 PROBLEMÁTICAS DO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS

As águas residuárias provenientes da indústria têxtil vêm sendo consideradas como as mais poluentes das esferas industriais, em relação à composição de seus efluentes e grande volume gerado. Este setor consome elevada quantidade de água e produtos químicos nas etapas do processo, e como resultado, liberam em torno de 20% da água residuária sem tratamento (CARDOSO, 2012; METHNENI *et al.*, 2021; MONTE BLANCO *et al.*, 2017).

Os efluentes oriundos das indústrias têxteis possuem as características citadas devido à sua alta coloração, em função dos corantes que não se firmam nas fibras no tingimento. Em torno de 90% dos produtos químicos empregados no processo têxtil são descartados após o uso (TOMASSONI *et al.*, 2018). A maioria dos efluentes têxteis são derivados da tinturaria e lavagem. Esses processos necessitam de 80 litros de água para cada quilo processado. Dessa produção, em torno de 80% se torna efluente, podendo gerar  $300 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  de resíduos. Este caráter denota motivos que levam a considerar esta indústria como uma das maiores potenciais fontes de poluição de água (ARIM, 2014; CARDOSO, 2012).

Os corantes têxteis são classificados como compostos orgânicos com estruturas moleculares aromáticas complexas, estáveis e de baixa biodegradabilidade, logo, apresentam resistência térmica e são considerados quimicamente estáveis, à luz ultravioleta (UV), por exemplo. Nesse sentido, formalizam um grupo de compostos químicos, de elevada complexidade, desafiando as técnicas de tratamento (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013; XAVIER *et al.*, 2021).

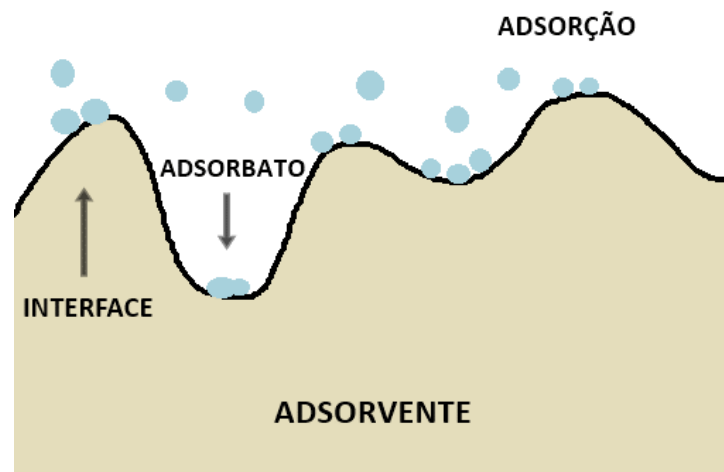
O tratamento dos efluentes é necessário para proteção do meio ambiente bem como para possibilitar o reuso da água. Diversas técnicas de tratamento são empregadas para a remoção de corantes de águas residuárias, incluindo: i) coagulação e floculação; ii) filtração por membranas; iii) extração por solvente; iv) osmose reversa; v) processos oxidativos avançados (POAs); vi) reagentes fenton; vii) troca iônica; destacando-se a viii) adsorção (CARDOSO, 2012; DAOUD *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2020).

## 2.5 ADSORÇÃO

Múltiplas pesquisas vêm demonstrando que a adsorção é uma das melhores tecnologias para tratamentos de águas residuárias com corantes. Os esforços de pesquisa se dão em função de ter uma operação simplificada, alta eficiência de remoção, custo benefício, versatilidade, ampla fonte de adsorventes, confiabilidade ao ser comparado com métodos convencionais de tratamento, livre de geração de substâncias tóxicas e facilidade de recuperação do adsorvente (CARDOSO, 2012; DAOUD *et al.*, 2019; DE FARIAS *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2020).

De acordo com MetCalf e Eddy (2003), a adsorção consiste no acúmulo de substâncias presentes em solução de uma interface. Nesta, ocorre a transferência de massa, onde a constituinte da fase líquida é transferida para a fase sólida (superfície do adsorvente). O adsorbato é a substância que está sendo retirada da fase líquida na interface e o adsorvente é onde o adsorbato é acumulado. O esquema simplificado do processo de adsorção está demonstrado na Figura 2.

Figura 2 - Esquema simplificado do processo de adsorção



Fonte: Autora, 2021.

A adsorção pode ocorrer em função das forças envolvidas, de acordo com a intensidade. A quimissorção ocorre por meio de ligações químicas e acontece somente nos sítios ativos, sendo assim, localizada. Entretanto, a fisissorção acontece através de ligações físicas e sucede-se em toda a superfície do adsorvente, desta forma, é considerada como não localizada. A partir das características do adsorbato, define-se qual o adsorvente que irá ser empregado (DO NASCIMENTO *et al.*, 2020; SUZUKI, 1990).

A eficiência de adsorção depende de vários fatores, como: área superficial, propriedades do adsorvente e do adsorbato, natureza do solvente, pH e temperatura do sistema (DO NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A quantidade a ser adsorvida em um sistema batelada, pode ser obtida a partir da Equação 1 (METCALF; EDDY, 2003):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (1)$$

Onde:

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

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

$C_e$  = concentração de adsorbato após equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$V$  = volume de líquido (L);

$m$  = massa de adsorvente (g).

### 2.5.1 Adsorventes

A seleção do adsorvente apropriado ao tratamento é de grande relevância. Os principais adsorventes empregados são carvão ativado, nanocompósitos, nanopartículas e biomateriais. O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados em função de apresentar alto desempenho, grande superfície de contato e também possui uma desenvolvida estrutura porosa (GUPTA *et al.*, 2020; MA *et al.*, 2020).

O carvão ativado pode ser produzido a partir de biomassas vegetais, sendo assim, um biocarvão, apresentando-se como uma técnica ecologicamente correta e economicamente viável. Essa abordagem possibilita um tratamento com baixo custo, grande disponibilidade e resolve problemas relacionados ao descarte desses biomateriais (BEN KHALIFA *et al.*, 2019; GHAZALI *et al.*, 2018; PATHIRANA *et al.*, 2020; SERAFIN *et al.*, 2019).

Os biossorventes de origem vegetal constituem-se por macromoléculas, como lignina, celulose, substâncias húmicas, proteínas e hemiculose, que contém sítios adsorptivos, dentre eles, hidroxilas, aminas, carbonilas e carboxilas, com eficiência de adsorverem compostos metálicos (CARDOSO, 2012; MIMURA *et al.*, 2010).

Ao utilizar-se resíduos provenientes da agroindústria como biossorvente, dependendo do volume gerado na produção, atenua-se um problema ambiental: o descarte desses resíduos.

Várias biomassas agrícolas estão sendo testadas como bioissorventes, como o pó de cana, bagaço de mandioca, casca de banana e laranja, linhaça, serragem e em destaque, a casca de arroz (AKAR *et al.*, 2009; ALBIS ARRIETA *et al.*, 2019; MIMURA *et al.*, 2010; NATA *et al.*, 2020).

### **2.5.2 Adsorção com carvão ativado de casca de arroz**

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) no ano de 2020, foram colhidos cerca de 11,0 milhões de toneladas de arroz no país. O estado do Rio Grande do Sul se destaca por ser o maior produtor brasileiro, tendo produção no estado de cerca de 7,7 milhões de toneladas, que representa 70,6% de toda produção brasileira (IBGE, 2020).

Um dos subprodutos provenientes do processo de beneficiamento do arroz é a sua casca. Todos os anos são gerados em torno de 94 milhões de toneladas da casca, uma vez que, a casca equivale a 20% do peso dos grãos. Dessa forma, se torna desejável procurar alternativas para o uso e destinação correta desse subproduto agroindustrial (MURARO; CAMELO; DENIS, 2018; SCHNEIDER, 2017).

A casca de arroz é caracterizada como um material fibroso, com alto teor de sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Sua composição é formada por celulose, lignina e resíduos inorgânicos. Por possuir um grande teor de cinzas, resistência a degradação, difícil decomposição por bactérias, abrasividade, dureza elevada, fibrosidade e baixas propriedades nutritivas, dificultam o aproveitamento desse rejeito, tendo assim, uma possível aplicação como adsorvente (FOLETTO *et al.*, 2005; REIS; SILVA; NEVES, 2015; SCHETTINO *et al.*, 2007; SCHNEIDER, 2017).

### **2.5.3 Isotermas de adsorção**

As isotermas de adsorção explicam a relação de equilíbrio na adsorção por meio de equações matemáticas. Essas isotermas descrevem a relação da concentração do adsorbato e o acúmulo na interface do adsorvente a uma temperatura constante. O equilíbrio ocorre quando o adsorvente que está em contato com o fluido em composição conhecida, e após certo tempo, o processo é estabilizado. Desse modo, as isotermas de adsorção caracterizam o equilíbrio por meio de ajustes matemáticos em comparação com modelos empíricos ou teóricos, podendo assim, o processo de equilíbrio de adsorção ser compreendido (BULCA *et al.*, 2020; SUZUKI, 1990)

#### 2.5.4 Cinética de adsorção

A cinética do processo de adsorção descreve a velocidade que as moléculas são adsorvidas pelo adsorvente, a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo e possibilita o controle do tempo residual do processo. A cinética depende de fatores como adsorvente, concentração inicial do adsorbato, temperatura e pH (ABBAS; KADDOUR; TRARI, 2014; TAN; HAMEED, 2017; SCHNEIDER, 2008; DO NASCIMENTO *et al.*, 2020).

#### 2.5.5 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica descreve as ciências físicas que analisa o processo de adsorção e suas variações energéticas. Dentre os parâmetros envolvidos, está a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}$ ), que descreve a espontaneidade, viabilidade e consistência do processo. Geralmente, se o  $\Delta G^{\circ}$  apresenta valor entre -20 e 0 kJ/mol, ele sugere a fisissorção, da mesma forma que, quando tem valor entre -80 kJ/mol a -400 kJ/mol, representa a quimissorção. A variação da entalpia ( $\Delta H^{\circ}$ ) determina se o processo é exotérmico ou endotérmico. A variação de entropia ( $\Delta S^{\circ}$ ) refere-se à ordem do sistema (BRAUN, 2018; DO NASCIMENTO *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2016).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 ADSORVENTE

Foi empregado o adsorvente denominado carvão ativado de biomassa vegetal da casca de arroz, produzido por empresa privada.

Para secagem do material, o carvão ativado foi inserido num pisa filtro e direcionado para a estufa de secagem e esterilização a 80 °C, onde permaneceu por 24 horas, com o objetivo de eliminar ou reduzir a umidade.

#### 3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

##### 3.2.1 Isotermas de adsorção

Para avaliação do equilíbrio do processo foram empregadas diferentes concentrações iniciais de vermelho do congo: 25, 50, 100 e 150 mg L<sup>-1</sup>, baseadas no estudo de Li *et al.*, (2020). As soluções com diferentes concentrações foram preparadas a partir de uma solução padrão de 400 mg L<sup>-1</sup>, previamente estipulada em função da quantidade de carvão e volume necessários de solução para realizações das bateladas. A solução padrão foi preparada com 0,4 g de corante e foi acrescido água destilada até aferição do balão volumétrico de 1 L. Após obtenção da solução padrão, foram realizadas diluições a partir dela, para obter as outras concentrações.

Foi empregado 0,1 g de adsorvente e 150 mL da solução com diferentes concentrações de vermelho do congo, como parâmetros fixos. Foram testadas temperaturas de 25, 35 e 45°C. O tempo de equilíbrio foi previamente determinado, sendo este, 9 h (540 min), baseando-se em Li *et al.*, (2020).

O procedimento experimental fundamenta-se na preparação de 150 mL da solução com as diferentes concentrações, em erlenmeyers de 250 mL. Após, o adsorvente foi pesado em balança analítica e inserido nos erlenmeyers. As soluções foram levadas ao agitador Banho Dubnoff SL-157, com agitação de 90 rpm e temperatura constante. Foram depositados 2 frascos de cada concentração para prover resultados em duplicata e, com isto, maior confiabilidade nos resultados. Posteriormente, uma alíquota de cada solução foi centrifugada por 10 min, em centrífuga Benfer e a parte sobrenadante foi utilizada para cálculo da concentração de equilíbrio do vermelho do congo, no espectrofotômetro. No Quadro 1 está exposto de forma simplificada como ocorreram os experimentos de equilíbrio.

Quadro 1 - Esquema simplificado dos experimentos de equilíbrio

Temperatura (°C)	Concentração inicial (mg L <sup>-1</sup> )	Batelada	Tempo (min)	Razão sólido-líquido (g L <sup>-1</sup> )
25, 35 e 45	25	1	540	0,67
	50	2		
	100	3		
	150	4		

Fonte: Autora, 2021.

### 3.2.2 Cinética de adsorção

Para realização dos experimentos de cinética de adsorção, foram avaliadas diferentes concentrações de solução de vermelho do congo em diferentes tempos e temperaturas. As temperaturas variaram entre 25, 35 e 45 °C e as concentrações foram de 50, 100 e 150 mg L<sup>-1</sup>.

Ao executar os experimentos de cinética, foi utilizado 0,1 g de adsorvente e 150 mL da solução, como parâmetros fixos. Cada batelada de experimento de cinética, consistiu em 12 frascos erlenmeyers no banho Dubnoff com agitação de 90 rpm, com concentrações iguais, variando o tempo de retirada do banho, sempre tendo 2 amostras sendo retiradas ao mesmo momento. As retiradas dos frascos erlenmeyers ocorreram após 20, 50, 80, 110, 200 e 300 min. Totalizando 5 horas de experimento. Após retirada do banho, as amostras passaram por centrifugação pelo período de 10 min, e a parte sobrenadante foi encaminhada para análise em espectrofotômetro. Todas as bateladas foram realizadas em duplicata. No Quadro 2 está exposto de forma simplificada como ocorreram os experimentos de cinética, bem como, na Figura 4, pode ser visualizado o esquema simplificado da sequência experimental.

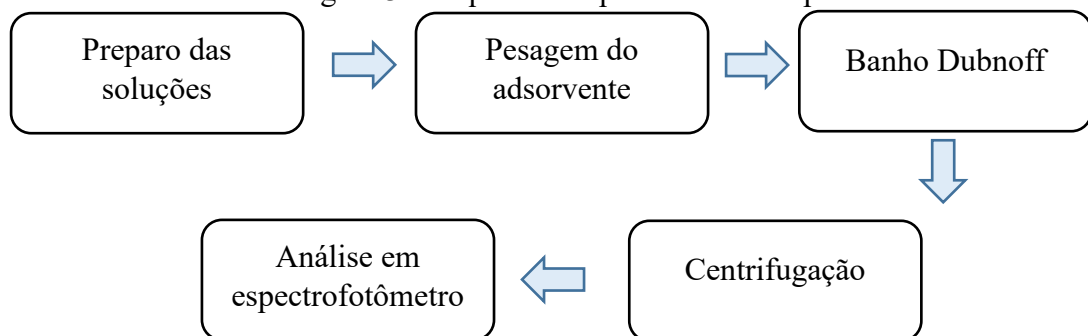


Quadro 2 - Esquema simplificado dos experimentos de cinética

Batelada	Concentração inicial (mg L <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Razão sólido-líquido (g L <sup>-1</sup> )
1	50	35	20, 50, 80, 110, 200, 300	0,67
2	100	35		
3	150	35		
4	100	25		
5	100	45		

Fonte: Autora, 2021.

Figura 3 - Esquema simplificado dos experimentos



Fonte: Autora, 2021.

### 3.3 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DO ADSORBATO

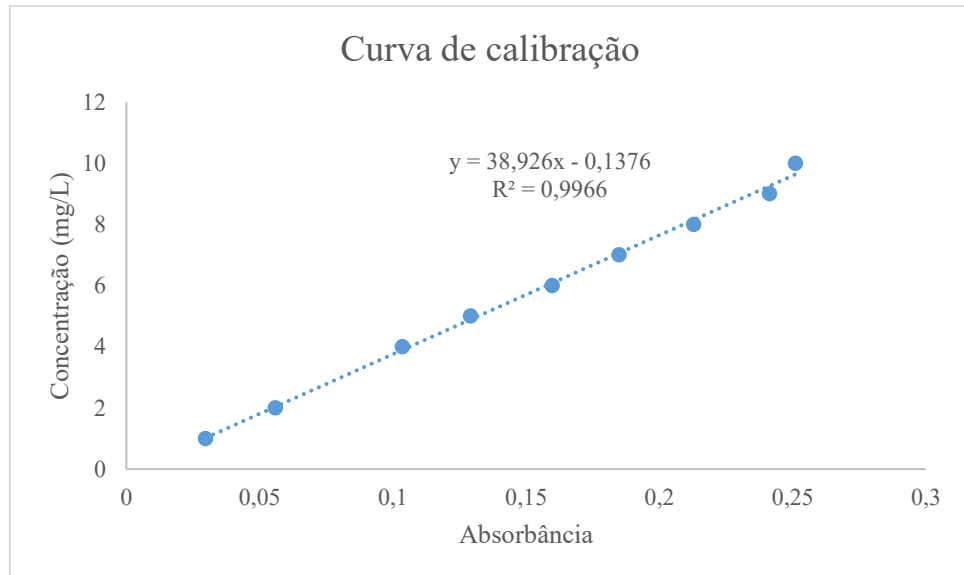
Para determinar a concentração de vermelho do congo, foi confeccionada uma curva de calibração, que estabeleceu relação entre a concentração de corante vermelho do congo e a absorbância, empregando o espectrofotômetro UV-5300PC Spectrophotometer.

O comprimento de onda próprio para a leitura do corante vermelho do congo foi definido por meio de testes de varredura para cada concentração, onde o valor médio de maior absorbância, resultou em 500 nm.

Para a solução padrão foram utilizados 0,05 g de corante diluídos em 500 mL (100 mg L<sup>-1</sup>) de água destilada. Esta solução foi empregada para obtenção de 10 concentrações diferentes por diluições, de 1 a 10 mg L<sup>-1</sup>. Na sequência, estas foram lidas no espectrofotômetro.

A curva de calibração pode ser observada na Figura 4, assim como a Equação da Reta e seu coeficiente de correlação  $R^2$ .

Figura 4 - Concentração de vermelho do congo vs. absorbância



Fonte: Autora, 2021.

### 3.4 MODELAGEM MATEMÁTICA

#### 3.4.1 Isotermas de Adsorção

Neste tópico, serão apresentados os modelos empregados para descrição dos dados experimentais das isotermas de adsorção.

##### 3.4.1.1 Modelo de isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir (Equação 2) descreve que o processo de adsorção ocorre em monocamada, em superfície homogênea, sendo que cada sítio ativo adsorve somente uma molécula. Ainda, que não ocorrem interações entre as moléculas adsorvidas e que a energia de adsorção é constante (DA SILVA *et al.*, 2018; DURANOĞLU; TROCHIMCZUK; BEKER, 2012).

$$q_e = \frac{q_m K_s C_e}{1 + K_s C_e} \quad (2)$$

Onde:

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

$q_m$  = capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_s$  = constante de equilíbrio – interação adsorbato/adsorvente ( $\text{L mg}^{-1}$ );

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

#### 3.4.1.2 Modelo de isoterma de Freundlich

Para descrição da adsorção com carvão ativado no tratamento de água e águas residuárias, a isoterma de Freundlich tem se mostrado a mais apropriada. O modelo considera que a adsorção acontece com formação de multicamadas, tendo energias de adsorção diferentes, e que há interação entre as moléculas. Essa isoterma considera a superfície heterogênea e o calor de adsorção (Equação 3) (DA SILVA *et al.*, 2018; DURANOĞLU; TROCHIMCZUK; BEKER, 2012; METCALF; EDDY, 2003).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde:

$K_f$  = fator de capacidade de adsorção de Freundlich;

$\frac{1}{n}$  = parâmetro de intensidade de Freundlich.

#### 3.4.1.3 Modelo de isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

O modelo de BET considera que a adsorção acontece em multicamadas acima da superfície do adsorvente e que se divide em locais distribuídos de forma aleatória. Os sítios ativos podem estar vazios ou preenchidos por diferentes camadas de moléculas (Equação 4) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

$$q_e = \frac{q_{max} K_S C_e}{(1 - K_S C_e)(1 + K_L C_e)} \quad (4)$$

Onde:

$q_m$  = capacidade máxima da monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_S$  = constante de equilíbrio da interação na monocamada ( $L\ mg^{-1}$ );

$K_L$  = constante de equilíbrio das multicamadas ( $L\ mg^{-1}$ );

#### 3.4.1.5 Modelo de isoterma de Monocamada de 2 sítios ativos na superfície (MonoL2ss)

De acordo com Braun *et al.*, (2019), esse modelo descreve o adsorvente contendo dois tipos de sítios ativos na superfície e que o adsorvente mantém o adsorbato em uma só camada ( $n = 1$ ). Considera-se esse modelo como sendo análogo ao modelo de Langmuir, contudo, considerando dois tipos diferentes de superfície ativa (Equação 5).

$$q_e = \frac{r q_m C_e}{1/K_{S1} + C_e} + \frac{(1-r) q_m C_e}{1/K_{S2} + C_e} \quad (5)$$

$K_{S1}$  e  $K_{S2}$  = constantes de equilíbrio dos sítios ativos 1 e 2, respectivamente ( $L\ mg^{-1}$ );

$q_m$  = capacidade máxima de adsorção na monocamada ( $mg\ g^{-1}$ );

$r$  = fração de sítios ativos do tipo 1 na superfície do adsorvente.

#### 3.4.1.6 Modelo de isoterma de Multicamada de 2 sítios ativos na superfície (MultiL2ss)

O modelo de isoterma MultiL2ss descreve que a adsorção acontece em multicamadas ( $n \rightarrow \infty$ ), estando na presença de dois sítios ativos na superfície adsorvente e o  $K_L$  é constante em todas as multicamadas ( $n \geq 2$ ) (Equação 6). O modelo equivale ao modelo de BET, porém, considera-se dois diferentes tipos de sítios ativos na monocamada (BRAUN *et al.*, 2019).

$$q_e = \left( \frac{r}{1/K_{S1} + C_e} + \frac{1-r}{1/K_{S2} + C_e} \right) \left( \frac{q_m C_e}{1 - K_L C_e} \right) \quad (6)$$

$K_{S1}$ ,  $K_{S2}$  e  $K_L$  = constantes de equilíbrio: sítios ativos tipo 1, tipo 2 e das multicamadas, respectivamente;

### 3.4.2 Cinética de Adsorção

Neste tópico, serão apresentados os modelos empregados para descrição dos dados experimentais de cinética de adsorção.

#### 3.4.2.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

O modelo de Pseudo-Primeira Ordem (PFO) (Equação 7) geralmente é empregado para tempos longos de adsorção, em situações próximas do equilíbrio. Dependendo das condições iniciais, o modelo é adequado somente no estágio inicial de adsorção. Esse modelo não depende da concentração do adsorbato (TAN; HAMEED, 2017; DA SILVA *et al.*, 2018).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (7)$$

Considerando as condições de contorno,  $q = 0$  e  $t = 0$ , irá resultar na Equação 8 (TAN; HAMEED, 2017):

$$q = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (8)$$

Onde:

$k_1$  = constante cinética de adsorção de PFO ( $t^{-1}$ );

$t$  = tempo (t);

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

$q$  = quantidade adsorvida no tempo t ( $m\ m^{-1}$ );

#### 3.4.2.4 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo de PSO descreve que a taxa de adsorção é de ordem dois em relação aos sítios ativos disponíveis, bem como, a taxa de adsorção depende do quanto é adsorvido na superfície do adsorbente e quanto é adsorvido no equilíbrio (DA SILVA *et al.*, 2018; MISHRA *et al.*, 2017; TAN; HAMEED, 2017). Na Equação 9 é apresentada sua forma diferencial em batelada e na Equação 10 em sua forma integrada.

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (9)$$

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (10)$$

Onde:

$k_2$  = constante cinética de adsorção de PSO ( $\text{g (mg}^{-1} \text{ t}^{-1})$ );

### 3.4.3 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica descreve as características do processo de adsorção e suas variações energéticas. Para relacionar os conceitos termodinâmicos com o processo de adsorção, utilizamos a equação de Van't Hoff (Equação 11), que estabelece relação entre as constantes de equilíbrio com a temperatura ( $T$ ) e a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) (Equação 12).

$$K = \frac{\gamma_e}{MM C^\circ} e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (11)$$

Onde:  $\gamma_e = 1$  é o coeficiente de atividade;

$MM = 696,66 \text{ g mol}^{-1}$  é a massa molar do adsorbato (vermelho do congo);

$R = 8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  é a constante da lei dos gases ideais;

$C^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$  representa a concentração no estado padrão;

$T$  = temperatura (K).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (12)$$

Onde:

$\Delta G$  = energia livre de Gibbs no estado padrão ( $\text{kJ mol}^{-1}$ );

$\Delta H$  = variação da entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ );

$\Delta S$  = variação da entropia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ );

### 3.5 SOLUÇÃO, AJUSTE E SELEÇÃO DOS MODELOS

Os ajustes dos dados experimentais para os modelos ocorreram por meio de programação no software Matlab®. Empregou-se o algoritmo de otimização Trust-Region-Reflective (COLEMAN; LI, 1996). De modo a se obter informações acerca da qualidade do ajuste dos dados, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi calculado para cada condição experimental (Equação 13) e para minimizar a função objetivo dos mínimos quadrados normalizada, calculou-se a função objetiva ( $F_{obj}$ ) (Equação 14) (BOLIGON; SCHER; WENZEL, 2020).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n [(X)_{exp}^i - (X)_{mod}^i]^2}{\sum_{i=1}^n [(X)_{exp}^i - (\bar{X})_{exp}]^2} \quad (13)$$

$$F_{obj} = 1 - R^2 \quad (14)$$

Onde:

$n$  é o número de dados experimentais a serem ajustados pelo modelo;

sub-índice “*exp*”: refere-se aos valores experimentais/

subíndice “*mod*”: os valores preditos pelo modelo matemático;

superescrito “*i*”: se refere à numeração padrão do vetor de dados experimentais.

De modo a selecionar o melhor modelo matemático, o critério de informação de Akaike corrigido (AICc) foi calculado por meio da Equação (15). O AICc foi utilizado para determinação do modelo mais adequado ao sistema, pois considera a acurácia, precisão e habilidade de diferentes modelos e diferentes números de parâmetros ajustáveis (AKAIKE, 1973). O AICc consiste em uma correção do critério de informação de Akaike (AIC) para amostras pequenas ( $n/np < 40$ ) (HURVICH; TSAI, 1990). O melhor modelo matemático, consiste na seleção daquele que apresentou o menor valor de AICc (BOLIGON; SCHER; WENZEL, 2020).

$$AICc = n \ln \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(X)_{exp}^i - (X)_{mod}^i]^2 \right\} + 2(np + 1) \left( 1 + \frac{np + 2}{n - np - 2} \right) \quad (15)$$

Onde:

$np$ : número de parâmetros associados ao ajuste do modelo.

### 3.5.1 Estratégia de ajuste dos modelos de equilíbrio

De modo a determinar o melhor modelo de isoterma, determinou-se que as constantes de equilíbrio devem satisfazer os princípios termodinâmicos. Ou seja, a(s) constante(s) de equilíbrio são determinadas pela combinação das Equações 11 e 12. Desta forma, para ambos modelos de equilíbrio, foram ajustados os dados das três temperaturas testadas (25, 35 e 45°C) em única etapa. Logo, foram obtidos os parâmetros  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  para cada constante de equilíbrio do modelo ajustado. Por outro lado, para cada temperatura, obteve-se um valor de  $q_m$  diferente. No Quadro 3 constam os modelos isotérmicos testados e seus respectivos parâmetros.

Quadro 3 - Modelos de isotermas testados e seus parâmetros termodinâmicos e de equilíbrio

Modelo	Modelo de Isotherma	Parâmetros Termodinâmicos; Equilíbrio
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_S C_e}{1 + K_S C_e}$	$q_m; K_S^*$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$n; K_F$
BET	$q_e = \frac{q_m K_S C_e}{(1 - K_L C_e)(1 + K_S C_e)}$	$q_m; K_S^*, K_L$
MonoL2SS	$q_e = \frac{r q_m C_e}{1/K_{S1} + C_e} + \frac{(1-r) q_m C_e}{1/K_{S2} + C_e}$	$q_m, r; K_{S1}^*, K_{S2}^*$
MultiL2SS	$q_e = \left( \frac{r}{1/K_{S1} + C_e} + \frac{1-r}{1/K_{S2} + C_e} \right) \left( \frac{q_m C_e}{1 - K_L C_e} \right)$	$q_m, r; K_{S1}^*, K_{S2}^*, K_L^*$

Fonte: Autora, 2021. Nota: \* Constantes de equilíbrio em função da temperatura:  $K = \frac{y_e}{MM C^0} e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$ , onde:  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 T$ .



### 3.5.2 Estratégia de ajuste dos modelos cinéticos

Staudt *et al.* (2013) propuseram o uso do modelo de BET empregando menos dados experimentais e utilizando dados estimados dos parâmetros isotérmicos para a modelagem matemática.

O ajuste dos modelos de PFO e PSO tipo 2 e 3 (ver detalhes abaixo), consistem no mesmo conceito proposto por Staudt *et al.* (2013), porém, empregando o melhor modelo para descrição dos dados de isothermas de adsorção no presente trabalho.

#### 3.5.2.1 Estratégia de ajuste dos modelos cinéticos: Tipo 1

O ajuste do Tipo 1 para os modelos de PFO e PSO compreendem no ajuste segregado, obtendo-se os parâmetros cinéticos,  $k$  e  $q_e$  para cada batelada de experimentos. Empregando as Equações 7 e 9 citadas anteriormente.

#### 3.5.2.2 Estratégia de ajuste dos modelos cinéticos: Tipo 2

O ajuste do Tipo 2 consiste no ajuste integrado do modelo, com obtenção do parâmetro constante cinética ( $k$ ) para cada corrida experimental, porém, empregando-se valores de  $q_e$  calculados ao longo do tempo por meio da isoterma que será ajustada no trabalho.

#### 3.5.2.3 Estratégia de ajuste dos modelos cinéticos: Tipo 3

O ajuste do Tipo 3 caracteriza-se por ser um ajuste integrado do modelo, com obtenção dos parâmetros - constante pré-exponencial ( $A$ ) e energia de ativação ( $E_a$ ) válidos para todas as corridas experimentais, sendo utilizados valores de  $k$  calculados pela Lei de Arrhenius (Equação 15) e valores de  $q_e$  calculados ao longo do tempo por meio da isoterma ajustada.

$$k_n = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (15)$$

$k_n$  = constante de velocidade;

$E_a$  = energia de ativação (J mol<sup>-1</sup>);

$R$  = constante dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>);

$T$  = temperatura (K);

$k_o$  = fator pré exponencial;

A modelagem para os modelos ajustados de PFO e PSO (Tipo 2 e 3) ocorreu da mesma maneira. Contudo, de ordem 1 para o PFO e ordem 2 para o PSO, como mostrado nas Equações.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. EQUILÍBRIO: AJUSTE E SELEÇÃO DE MODELOS

Foram testados seis modelos matemáticos para melhor descrição dos dados experimentais de isotermas de equilíbrio da adsorção do corante vermelho do congo empregando carvão ativado de casca de arroz. Dentre eles, Langmuir, Freundlich, BET, MonoL2ss e MultiL2ss. O Quadro 4 apresenta os valores dos parâmetros de qualidade dos ajustes.

Quadro 4 - Informação sobre a qualidade do ajuste dos modelos de equilíbrio em diferentes temperaturas

Modelo de isoterma	$R^2$			$R^2 *$	$np$	$n$	AICc
	25°C	35°C	45°C				
<b>Langmuir</b>	0.9397	0.9246	0.8529	0.8984	5	12	86.3
<b>Freundlich</b>	0.9229	0.8751	0.7365	0.8265	5	12	92.7
<b>BET</b>	0.9397	0.9246	0.8529	0.8984	7	12	121.5
<b>MonoL2SS</b>	0.9504	0.9242	0.8531	0.9001	8	12	165.3
<b>MultiL2SS</b>	0.9397	0.9246	0.8529	0.8984	10	12	$\rightarrow \infty$

Fonte: Autora, 2021. Nota: \* Considerando os dados de todas as temperaturas.

$R^2$ : coeficiente de determinação das regressões;

$np$ : número de parâmetros ajustados;

$n$ : número de dados experimentais utilizados no ajuste (que inclui diferentes temperaturas);

AICc: Critério de informação de Akaike corrigido.

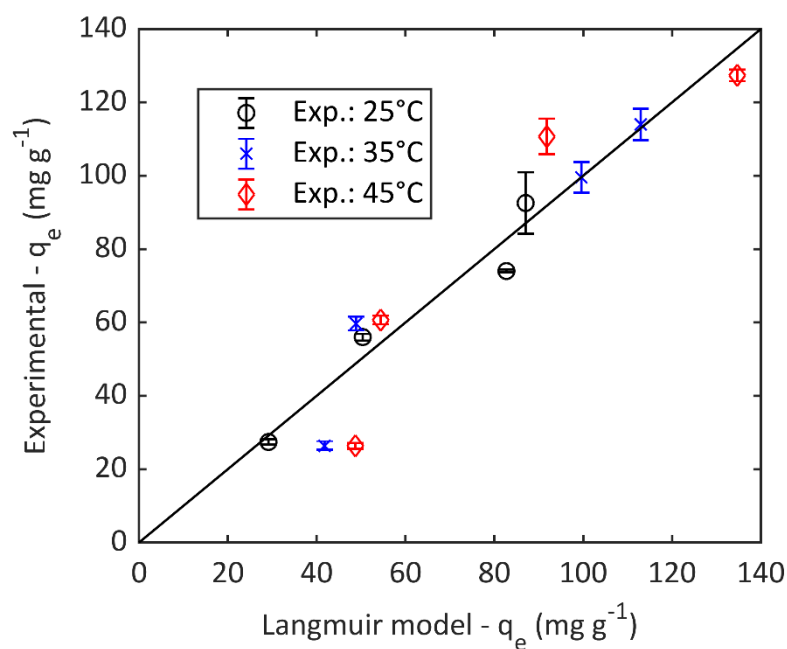
Como pode ser observado no Quadro 4, o modelo de MonoL2ss apresentou o melhor coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,9001$ ), contudo, possui um número considerável de parâmetros ajustáveis (8). Por outro lado, o modelo de MultiL2ss, possui um coeficiente de correlação um pouco inferior ( $R^2 = 0,8984$ ), mas possui um número de parâmetros ajustáveis superior (10), tendo assim, um poder de predição menor em relação aos demais modelos testados.

Em situações em que são testados modelos com diferentes números de parâmetros, é utilizado o menor valor do critério de informação de Akaike corrigido (AICc). Desta forma, ao

visualizar o Quadro 4, nota-se que o melhor modelo para descrição dos dados de equilíbrio da adsorção do corante vermelho do congo empregando carvão ativado da casca de arroz é o modelo de Langmuir ( $AICc = 86,3$ ),

A Figura 5 apresenta os resultados experimentais ao serem comparados com os valores preditos pelo modelo de Langmuir. Observa-se que o modelo explicou 89,84% da variabilidade dos dados, apresentando assim, um bom ajuste dos dados.

Figura 5 - Resultados experimentais e preditos pelo modelo de Langmuir ( $R^2 = 0,8984$ )



Fonte: Autora, 2021.

#### 4.1.1 Modelo de Langmuir

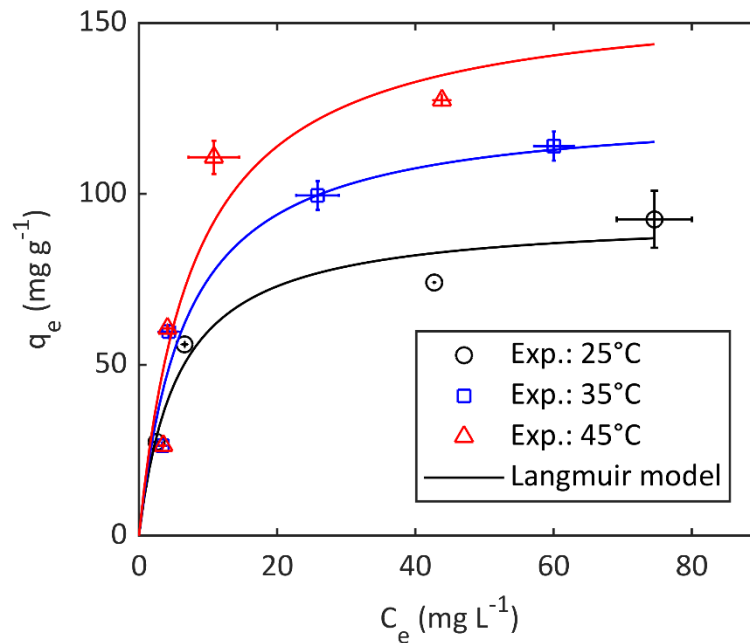
Considerando a constatação de que o melhor modelo para descrição dos dados experimentais das isotermas de adsorção é o modelo de Langmuir, no Quadro 5 são apresentados os parâmetros obtidos no ajuste. Note que foram obtidos somente valores para o  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ , já que a constante de equilíbrio,  $KS$ , é calculada a partir dos conceitos termodinâmicos – Equação de Van't Hoff e definição de  $\Delta G^\circ$ .

Quadro 5 - Parâmetros obtidos no ajuste do modelo de Langmuir

T		$q_m$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$\Delta H^\circ$ ( $kJ\ mol^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ ( $kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$ )	$\Delta G^\circ$ (calculado*) ( $kJ\ mol^{-1}$ )
(°C)	(K)				
25	298	93.64226	-13.24	0.053	-29.04
35	308	125.5961			-29.57
45	318	159.0571			-30.10

Fonte: Autora, 2021. Nota: \*  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T$ .

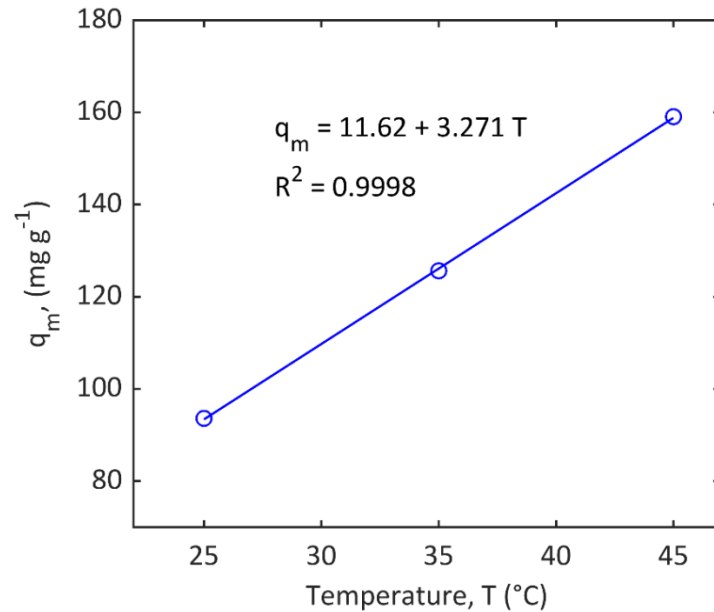
Figura 6 - Isoterma de adsorção para as diferentes temperaturas



Fonte: Autora, 2021.

Pode-se observar a partir da Figura 6, que o processo de adsorção depende diretamente da temperatura. Nota-se que a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) cresce com o aumento da temperatura. Constatou-se que a adsorção ocorreu de forma favorável para todas as temperaturas testadas, já que  $\Delta G^\circ$  apresenta valores negativos em todas as temperaturas testadas.

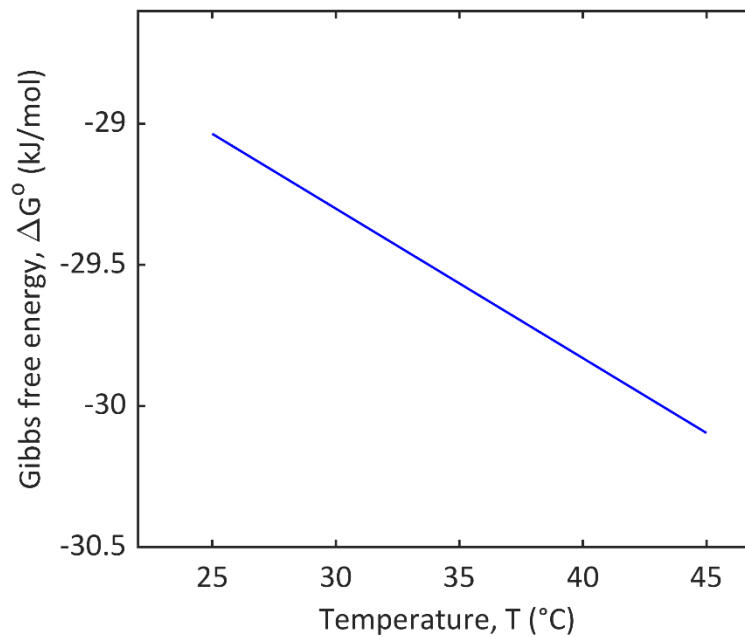
Figura 7 - Capacidade máxima de adsorção da monocamada



Fonte: Autora, 2021.

Por meio da Figura 7 e do Quadro 5, pode-se observar que ao aumentar a temperatura do sistema, maior será a capacidade máxima de adsorção da monocamada. Aos 25 °C, se tem uma capacidade máxima ( $q_m$ ) de 93,64 mg g<sup>-1</sup>. Ao aumentar a temperatura, a capacidade máxima da monocamada pode chegar próxima de 160 mg g<sup>-1</sup>. Através do  $R^2$ , pode-se observar que a equação representa 99,99% da variabilidade dos dados.

Esses resultados de isotermas de adsorção pelo modelo de Langmuir podem ser comparados aos obtidos por Sivalingam e Sen, (2020), uma vez que, neste estudo foi obtida a capacidade máxima da monocamada ( $q_{max}$ ) de 125,43 mg g<sup>-1</sup> na adsorção do corante violeta de cristal, com utilização de zeólita oriunda de cinzas de cascas de arroz.

Figura 8 - Variação do  $\Delta G^\circ$  em função da temperatura

Fonte: Autora, 2021.

A partir da Figura 8, podemos inferir que, em vista dos valores negativos de  $\Delta G^\circ$ , aponta que o processo é espontâneo, apresenta viabilidade e é favorável, tendendo a melhorar estas características com o aumento da temperatura. Os valores de  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta H^\circ$  sugerem para o fenômeno de adsorção física.

O  $\Delta H^\circ$  negativo apresenta que o processo de adsorção é exotérmico e que em razão do  $\Delta S^\circ$  ser positivo, demonstra que, ao aumentar a temperatura, cada vez mais o processo se torna mais favorável. Desta forma, o estudo das isotermas de adsorção juntamente com a termodinâmica indica um processo viável, favorável, espontâneo e exotérmico.

De maneira análoga, SHU *et al.* (2015) relataram em seu estudo da adsorção de vermelho do congo por nanopartículas, parâmetros termodinâmicos com variações negativas de  $\Delta G^\circ$  e com as variações de temperatura entre 293 e 313 K, logo, indicando um processo de adsorção espontâneo e que a adsorção é mais favorável em temperaturas mais elevadas.

#### 4.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO: AJUSTE E SELEÇÃO DE MODELOS

Para melhor descrição dos dados experimentais da cinética de adsorção, testaram-se dois modelos matemáticos, Pseudo-Primeira Ordem (PFO) e Pseudo-Segunda Ordem (PSO) e foram gerados 3 tipos de ajustes para cada um deles, tendo assim, 6 ajustes.

No Quadro 6 são apresentadas as informações sobre a qualidade dos ajustes.



Quadro 6 - Informação sobre a qualidade do ajuste dos modelos cinéticos em diferentes temperaturas

Modelo Cinético	Tipo de ajuste*	$R^2$ de cada corrida experimental**					$R^2$ ***	$np$	$n$	AICc
		Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5				
Pseudo-primeira ordem (PFO)	Tipo 1	0.9762	0.9689	0.9814	0.9498	0.9977	0.9835	10	35	135.0
	Tipo 2	0.9535	0.9642	0.9588	0.9360	0.9938	0.9748	5	35	131.3
	Tipo 3	0.3125	0.9329	0.9482	0.9231	0.9847	0.9390	2	35	154.0
Pseudo-segunda ordem (PSO)	Tipo 1	0.9728	0.9632	0.9916	0.9661	0.9991	0.9861	10	35	128.9
	Tipo 2	0.9758	0.9470	0.9873	0.9604	0.9823	0.9774	5	35	127.4
	Tipo 3	0.4158	0.9234	0.9758	0.9603	0.9699	0.9464	2	35	149.5

Fonte: Autora, 2021. \* Tipos de ajuste empregados:

Tipo 1: ajuste segregado, com obtenção de um par de parâmetros cinéticos ( $k$  e  $q_e$ ), para cada corrida experimental;

Tipo 2: ajuste integrado do modelo, com obtenção do parâmetro constante cinética ( $k$ ) para cada corrida experimental, sendo utilizados valores de  $q_e$  calculados ao longo do tempo através da isoterma de Langmuir ajustada anteriormente;

Tipo 3: ajuste integrado do modelo, com obtenção dos parâmetros constante pré-exponencial ( $A$ ) e energia de ativação ( $E_a$ ) válidos para todas as corridas experimentais, sendo utilizados valores de  $k$  calculados pela lei de Arrhenius e valores de  $q_e$  calculados ao longo do tempo através da isoterma de Langmuir ajustada anteriormente.

\*\* Condições da corrida experimental: Exp 1: temperatura (T) de 35°C e concentração inicial (C0) de 50 mg/L; Exp 2: T = 35°C e C0 = 100 mg/L; Exp 3: T = 35°C e C0 = 150 mg/L; Exp 4: T = 25°C e C0 = 100 mg/L; Exp 5: T = 45°C e C0 = 100 mg/L.

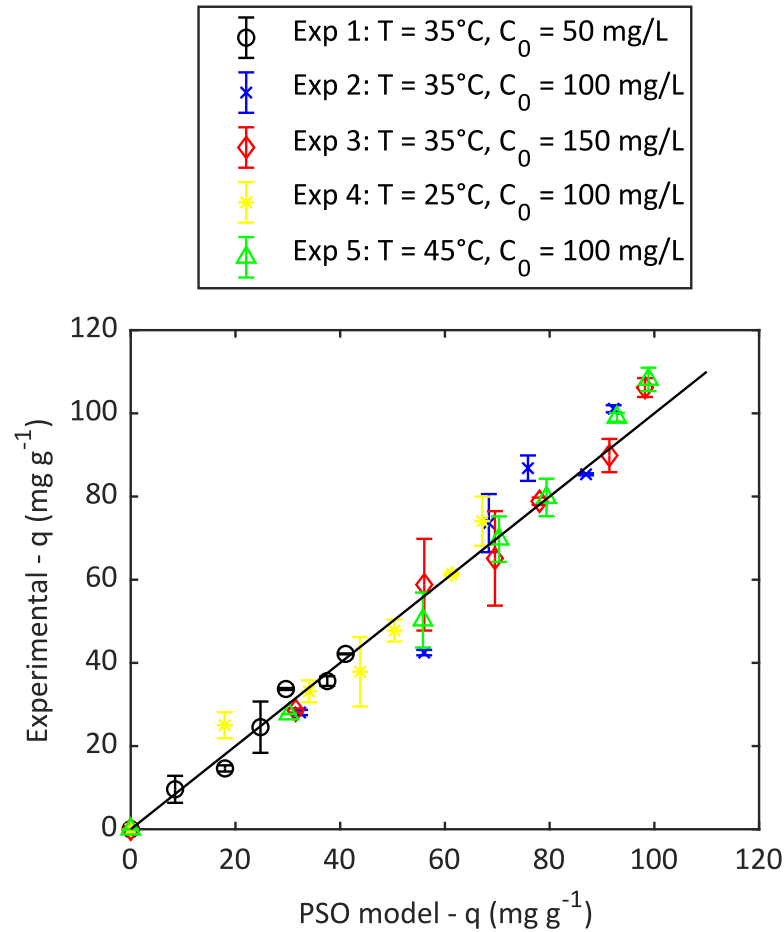
\*\*\* Considerando os dados das cinco corridas experimentais (realizadas em diferentes temperaturas e concentrações iniciais).

Como pode ser observado no Quadro 6, o modelo de PSO Tipo 1 apresentou o melhor coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,9861$ ), porém possui um elevado número de parâmetros ajustáveis (10). Do mesmo modo que, o modelo PFO Tipo 1 apresentou um  $R^2$  levemente inferior ( $R^2 = 0,9835$ ) e tendo o mesmo número de parâmetros (10), mostrando um poder de predição inferior. O modelo PSO Tipo 2 apresenta um coeficiente de correlação um pouco inferior que os modelos citados acima ( $R^2 = 0,9774$ ), contudo, possui menos parâmetros ajustáveis (5).

Como critério para determinação do melhor modelo em situações que apresentam diferentes números de parâmetros ajustados, emprega-se o AICc para determinação do mais apropriado. De acordo com o AICc, o modelo que melhor descreve os dados experimentais de cinética de adsorção do corante vermelho do congo empregando carvão ativado da casca de arroz é o modelo de Pseudo-Segunda Ordem com ajuste do Tipo 2 (AICc = 127,4). Ou seja, a incorporação do modelo de isoterma para predição da capacidade de equilíbrio foi estatisticamente importante, contribuindo para a redução do número de parâmetros ajustados.

A Figura 9 apresenta os resultados experimentais ao serem comparados com os valores preditos pelo modelo de PSO Tipo 2. Observa-se que o modelo explicou 0,9774 % da variabilidade dos dados.

Figura 9 - Resultados experimentais e preditos pelo modelo de PSO Tipo 2 ( $R^2 = 0,9774$ )



Fonte: Autora, 2021.

#### 4.2.1 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem Tipo 2

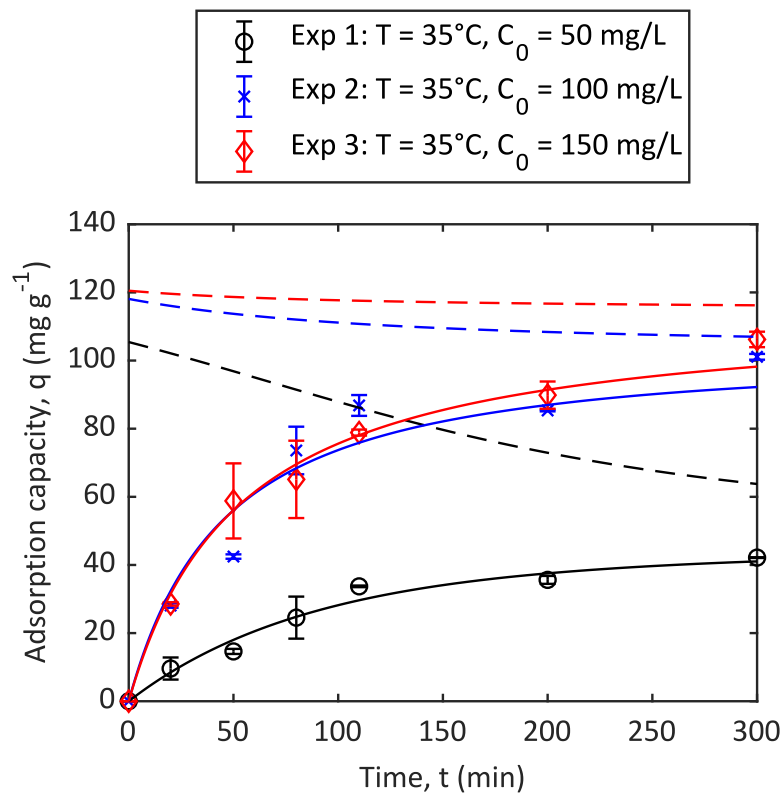
Considerando os resultados de AICc, concluiu-se que o melhor modelo para descrição dos dados experimentais da cinética de adsorção, foi o modelo de PSO com incorporação da isoterma de Langmuir (ajuste Tipo 2). Assim, no Quadro 7 são apresentados os valores dos parâmetros ajustados com o uso deste modelo.

Quadro 7 - Condições experimentais e suas constantes cinéticas ajustadas

Corrida experimental	Condições experimentais		Constante cinética ajustada, $k_2$ ( $g\ mg^{-1}\ t^{-1}$ )
	Temperatura ( $^{\circ}C$ )	Concentração inicial ( $mg\ L^{-1}$ )	
Exp 1	35	50	4.285E-05
Exp 2	35	100	1.635E-04
Exp 3	35	150	1.485E-04
Exp 4	25	100	1.462E-04
Exp 5	45	100	9.184E-05

Fonte: Autora, 2021.

Figura 10 - Efeito da concentração na cinética de adsorção.

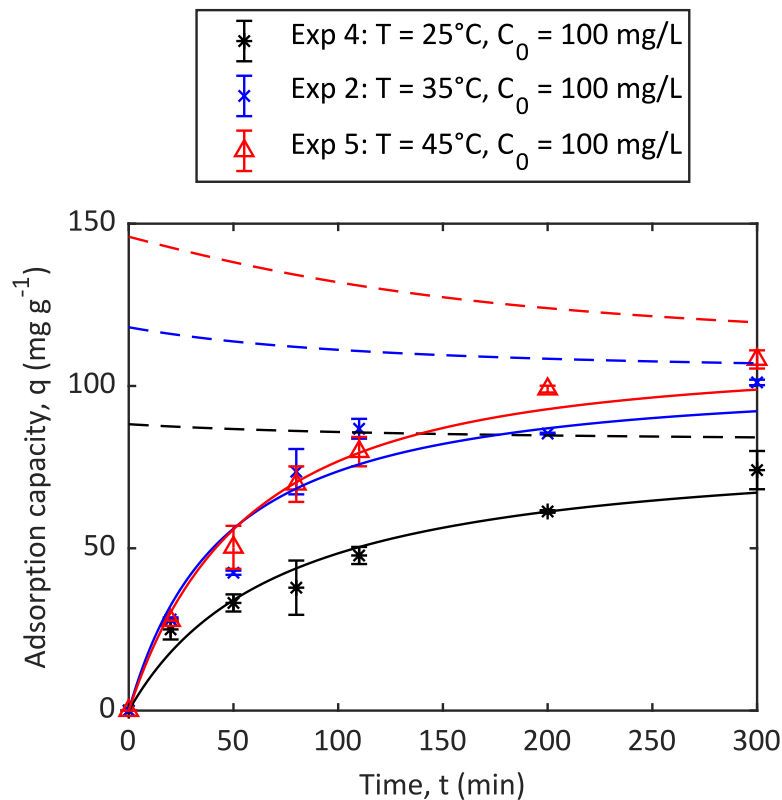


Fonte: Autora, 2021.

Ao observar a Figura 10, percebe-se que a capacidade de adsorção aumenta de acordo com a concentração inicial de adsorvente ao longo do tempo.

Ressalta-se que os traços pontilhados presentes nas Figuras 10 e 11, são o comportamento do modelo de equilíbrio. No início da reação há uma força motriz maior, e ao adsorver, a força motriz vai diminuindo, até tender ao próprio equilíbrio (em tempo suficientemente longo).

Figura 11 - Efeito da temperatura na cinética de adsorção



Fonte: Autora, 2021.

A Figura 11 expressa os resultados em diferentes temperaturas. Pode ser observado que a capacidade de adsorção aumentou de acordo com o aumento da temperatura e ao passar o tempo.

Cheng *et al.* (2015) relataram em seu estudo, resultados semelhantes para a modelagem matemática da cinética de adsorção do corante vermelho do congo empregando carvão ativado, onde o melhor modelo para descrição dos dados, foi o modelo de PSO.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, o equilíbrio, a cinética e a termodinâmica do processo de adsorção de corante vermelho do congo utilizado carvão ativado de biomassa vegetal da casca de arroz foram avaliados. Foram empregadas diferentes condições de temperatura (25, 35 e 45 °C) e concentrações do adsorbato. Por meio de regressão não-linear de modelos de isoterma acoplados com os conceitos termodinâmicos, concluiu-se que para a descrição dos dados de equilíbrio, o modelo mais adequado foi o de Langmuir ( $R^2 = 0,8984$  e  $AICc = 86,3$ ). Contudo, para descrever os dados de cinética de adsorção, o melhor modelo foi o de Pseudo-Segunda Ordem com emprego da isoterma ajustada para estimar a situação de equilíbrio e diminuir o número de parâmetros ajustados ( $R^2 = 0,9774$  e  $AICc = 127,4$ ). Desse modo, os parâmetros cinéticos e de equilíbrio, podem ser empregados para dimensionamento racional de um processo de adsorção do corante vermelho do congo com carvão ativado da casca de arroz em escalas maiores. Por fim, como perspectivas de trabalhos futuros, recomenda-se a investigação de diferentes concentrações da solução de vermelho do congo e diferentes razões sólido-líquido. Tal como, sugere-se investigar mais tempos de cinética de adsorção.

## REFERÊNCIAS

ABBAS, M.; KADDOUR, S.; TRARI, M. **Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, 2014.

ABIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Perfil do Setor. 2020. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 31 mar 2021.

AKAIKE, H. Information theory and the maximum likelihood principle in 2nd International Symposium on Information Theory (B.N. Petrov and F. Csäki, eds.). Akademiai Kiadó, Budapest. 1973.

AKAR, S. T. *et al.* Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 757–761, 2009.

ALBIS ARRIETA, A. *et al.* Adsorción de azul de metileno utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada químicamente con ácido oxálico. **Revista ION**, v. 31, n. 2, p. 99–110, 2019.

ARIN, A. L. **Análise da secagem de sementes de mamão formosa (*Carica papaya* L.) utilizadas na adsorção do corante vermelho do congo.** 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2014.

BAKAR, N. A. *et al.* An insight review of lignocellulosic materials as activated carbon precursor for textile wastewater treatment. **Environmental Technology and Innovation**. Elsevier B.V., 2021.

BEN KHALIFA, E. *et al.* Application of response surface methodology for chromium removal by adsorption on low-cost biosorbent. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 189, p. 18–26, 2019.

BOLIGON, S. D.; SCHER, A. C.; WENZEL, B. M. Kinetics from castor oil extraction using ethanol as solvent. **REGET**, Santa Maria, v. 24, Ed. Especial, 2020.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, 2005.

BRAUN, J. C. A. *et al.* Phosphorus adsorption in Fe-loaded activated carbon: Two-site monolayer equilibrium model and phenomenological kinetic description. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, p. 751–763, 2019.

BRAUN, J. C. A. **Adsorção de fósforo em carvão ativado impregnado com óxidos de ferro.** 2018. Dissertação (Mestrado em Ambiente e tecnologias sustentáveis) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2018.

BULCA, Ö. *et al.* Performance investigation of the hybrid methods of adsorption or catalytic wet air oxidation subsequent to electrocoagulation in treatment of real textile wastewater and kinetic modelling. **Journal of Water Process Engineering**, p. 101821, 2020.

CARDOSO, N. F. **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos.** Tese (Doutorado em Química)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,

2012.

CHEN, X. *et al.* Chlorophenols in textile dyeing sludge: pollution characteristics and environmental risk control. **Journal of Hazardous Materials**, p. 125721, 2021.

CHENG, Z. *et al.* Adsorption behavior of direct red 80 and congo red onto activated carbon/surfactant: Process optimization, kinetics and equilibrium. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 137, p. 1126–1143, 2015.

DA SILVA, J. E. *et al.* Study of kinetics and adsorption equilibrium employing chemically modified coconut shell for the removal of Pb(II) from synthetic bath. **Revista Virtual de Quimica**, v. 10, n. 5, p. 1248–1262, 2018.

DAOUD, M. *et al.* Adsorption ability of activated carbons from Phoenix dactylifera rachis and Ziziphus jujube stones for the removal of commercial dye and the treatment of dyestuff wastewater. **Microchemical Journal**, v. 148, p. 493–502, 2019.

DE FARIAS, R. S. *et al.* Adsorption of congo red dye from aqueous solution onto amino-functionalized silica gel. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 6, p. 1053–1060, 2018.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorption of congo red dye by hydrophobic O-carboxymethyl chitosan derivatives. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764–770, 2011.

DIMITRIJEVIĆ, A. *et al.* Improved single-step extraction performance of aqueous biphasic systems using novel symmetric ionic liquids for the decolorisation of toxic dye effluents. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 76, p. 500–507, 2019.

DO NASCIMENTO, R. F. *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária (UFC), 2<sup>a</sup>. ed., 309 p., 2020.

DOS REIS, L. G. T. **Degradação do corante vermelho congo em solução aquosa através de plasma obtido por eletrólise de alta tensão**. 2009. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

DURANOĞLU, D.; TROCHIMCZUK, A. W.; BEKER, U. Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 193–202, 2012.

FOLETTTO, E. L. *et al.* Applicability of rice husk ash. **Química Nova**. Sociedade Brasileira de Química, v. 28, n. 6, 2005.

FUNGARO, D. A.; REVA, J.; IZIDORO, J. C. Remoção de vermelho do congo de solução aquosa por zeólitas de cinzas de carvão: Estudo cinético e análise de isotermas de equilíbrio. **Periódico Tchê Química**. v. 6, n. 12, 2009.

GHAZALI, A. *et al.* Optimization of crystal violet adsorption onto Date palm leaves as a potent biosorbent from aqueous solutions using response surface methodology and ant colony. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 3942–3950, 2018.



- GÜL, Ü. D. A green approach for the treatment of dye and surfactant contaminated industrial wastewater. **Brazilian Journal of Biology**, v. 80, n. 3, p. 615–620, 2019.
- GUPTA, V. K. *et al.* Sequestration of toxic congo red dye from aqueous solution using ecofriendly guar gum/ activated carbon nanocomposite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 158, p. 1310–1318, 2020.
- HURVICH, C. M.; TSAI, C. L. Model selection for least absolute deviations regression in small samples. **Statistics & Probability Letters**. v. 9, p. 259-265. 1990.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. Indicadores IBGE. 2020. Disponível em: <[https://censos.ibge.gov.br/media/com\\_mediaibge/arquivos/8280ff1b851f226898d61142ce7f2639.pdf](https://censos.ibge.gov.br/media/com_mediaibge/arquivos/8280ff1b851f226898d61142ce7f2639.pdf)>. Acesso em: 15 mar. 2021.
- JALANDONI-BUAN, A. C. *et al.* Characterization and identification of Congo red decolorizing bacteria from monocultures and consortia. **Philippine Journal of Science**, v. 139, n. 1, p. 71–78, 2010.
- LALNUNHLIMI, S.; VEENAGAYATHRI, K. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, n. 1, p. 39–46, 2016.
- LI, W.; MU, B.; YANG, Y. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. **Bioresource Technology**. Elsevier Ltd, 2019.
- LI, Z. *et al.* Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations. **Chemical Engineering Journal**, v. 388, p. 124263, 2020.
- MA, M. *et al.* Adsorption of congo red on mesoporous activated carbon prepared by CO<sub>2</sub> physical activation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2020.
- MANE, V. S.; VIJAY BABU, P. V. Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 1, p. 81–88, 2013.
- MCYOTTO, F. *et al.* Effect of dye structure on color removal efficiency by coagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, p. 126674, 2021.
- METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4<sup>a</sup>. ed. New York: Mc Graw Hill, 2003.
- METHNENI, N. *et al.* Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology appraisal via a battery of biotests. **Environmental Research**, v. 196, p. 110956, 2021.
- MISHRA, S. R. *et al.* Kinetics and isotherm studies for the adsorption of metal ions onto two soil types. **Environmental Technology and Innovation**, v. 7, p. 87–101, 2017.

MOHEBALI, S.; BASTANI, D.; SHAYESTEHE, H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a low-cost biosorbent for the removal of Congo red dye: Acid and CTAB-acid modified celery (*Apium graveolens*). **Journal of Molecular Structure**, v. 1176, p. 181–193, 2019.

MONTE BLANCO, S. P. D. *et al.* Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 466–475, 2017.

MURARO, P.; CAMELO, C. O.; DENIS, F. A. Aproveitamento da casca de arroz (CA) no município de Bagé-RS. **VI Simpósio da Ciência do Agronegócio**, 2018.

NATA, I. F. *et al.* Selective adsorption of Pb(II) ion on amine-rich functionalized rice husk magnetic nanoparticle biocomposites in aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104339, 2020.

PATHIRANA, C. *et al.* Mathematical modelling of the influence of physico-chemical properties on heavy metal adsorption by biosorbents. **Chemosphere**, v. 255, p. 126965, 2020.

PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes Têxteis: Uma Revisão. **Holos**, v. 5, p. 98, 2013.

PEREIRA, A. R. B. *et al.* Biodegradação De Corantes E Efluentes Têxteis Por Fungos. **Holos Environment**, v. 10, n. 2, p. 165, 2010.

PIZZOLATO, T. M. *et al.* Colour removal with NaClO of dye wastewater from an agate-processing plant in Rio Grande do Sul, Brazil. **International Journal of Mineral Processing**, v. 65, n. 3–4, p. 203–211, 2002.

PURKAIT, M. K. *et al.* Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, n. 1–2, p. 287–295, 2007.

REIS, A. DA S.; SILVA, N. C.; NEVES, U. M. Produção de carvão ativado a partir de casca de arroz. **Desafios - Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, v. 2, n. Especial, p. 89–103, 2015.

SERAFIN, J. *et al.* Direct conversion of biomass to nanoporous activated biocarbons for high CO<sub>2</sub> adsorption and supercapacitor applications. **Applied Surface Science**, v. 497, 2019.

SCHETTINO, M. A. *et al.* Preparation and characterization of chemically activated carbon from rice hulls. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1663–1668, 2007.

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

SCHNEIDER, L. T. **Casca de arroz como agente adsorvente no tratamento de óleo residual**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascável, 2017.

- SHU, J. *et al.* Adsorption removal of Congo red from aqueous solution by polyhedral Cu<sub>2</sub>O nanoparticles: Kinetics, isotherms, thermodynamics and mechanism analysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 633, p. 338–346, 2015.
- SIVALINGAM, S.; SEN, S. Rice husk ash derived nanocrystalline ZSM-5 for highly efficient removal of a toxic textile dye. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 14853–14864, 2020.
- SRINIVASAN, S.; SADASIVAM, S. K. Biodegradation of textile azo dyes by textile effluent non-adapted and adapted *Aeromonas hydrophila*. **Environmental Research**, v. 194, p. 110643, 2021.
- STAUDT, P. B. *et al.* A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures using the BET model. **Journal of Food Engineering**, v. 114, n. 1, p. 139–145, 2013.
- SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Tokyo: Elsevier Science, v. 25, 1990.
- TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25–48, 2017.
- TOMASSONI, F. *et al.* Otimização da eletrocoagulação aplicada em efluente têxtil. **Revista DAE**. n. 219, v. 67, 2019.
- TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIAK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of the Total Environment**. Elsevier B.V., 2020.
- WANDERLEY, C. R. P. *et al.* Azo dye mineralization by phanerochaete chrysosporium in a sequencing batch reactor. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 61, 2018.
- WANDERLEY, C. R. P. ***Aspergillus niger* AN 400 como inóculo de reatores em batelada par remoção do corante vermelho do congo em meio aquoso sintético**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- WANG, D. *et al.* Investigation on the adsorption of phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 464, p. 277–284, 2016.
- WANG, X. *et al.* Degradation of azo dyes Congo red by MnBi alloy powders: Performance, kinetics and mechanism. **Materials Chemistry and Physics**, v. 251, p. 123096, 2020.
- XAVIER, C. S. F. *et al.* Secagem e avaliação do bagaço de cana de açúcar como adsorvente de corantes têxteis presentes em soluções aquosas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, n. 1, 2021.
- YANG, Y. *et al.* Chitosan-capped ternary metal selenide nanocatalysts for efficient degradation of Congo red dye in sunlight irradiation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 167, p. 169–181, 2021.