

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**

Otávio dos Santos Escobar

**POTENCIAL ADSORVENTE DA CASCA E POLPA DE MORINGA NA
REMOÇÃO DE CORANTE ORGÂNICO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

**Santa Maria, RS
2019**

Otávio dos Santos Escobar

**POTENCIAL ADSORVENTE DA CASCA E POLPA DE MORINGA NA REMOÇÃO DE
CORANTE ORGÂNICO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Área de Concentração Engenharia Agroambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Agrícola**.

Orientador: Prof. Ph.D. Alexandre Swarowsky

Santa Maria, RS, Brasil
2019

Escobar, Otávio
POTENCIAL ADSORVENTE DA CASCA E POLPA DE MORINGA NA
REMOÇÃO DE CORANTE ORGÂNICO EM SOLUÇÃO AQUOSA / Otávio
Escobar.- 2019.
73 f.; 30 cm

Orientador: Alexandre Swarowsky
Coorientador: Marcio Mazzuti
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Agrícola, RS, 2019

1. Adsorção 2. Corante 3. Moringa 4. Caracterização 5.
Remoção I. Swarowsky, Alexandre II. Mazzuti, Marcio III.
Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

©2019

Todos os direitos autorais reservados a Otávio dos Santos Escobar. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

Endereço: Rua Barão do Triunfo, n. 1665, Bairro Centro, Santa Maria, RS. CEP:97015-070
Fone (055)55 99950 6272; E-mail: otescobar@gmail.com

Otávio dos Santos Escobar

**POTENCIAL ADSORVENTE DA CASCA E POLPA DE MORINGA NA REMOÇÃO DE
CORANTE ORGÂNICO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Área de Concentração Engenharia Agroambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Agrícola**.

Aprovado em 02 de agosto de 2019:

Alexandre Swarowsky, Ph.D.
(Presidente/Orientador)



Fernando Machado Machado, Dr. (UFPEL)
(Videoconferência)

Noeli Júlia Schüssler de Vasconcellos, Dra. (UFN)

Santa Maria, RS
2019

AGRADECIMENTOS

A concretização deste trabalho somente foi possível devido ao esforço conjunto de uma equipe. Agradeço imensamente a todos que de alguma maneira interagiram e contribuíram para a conclusão do mesmo. Em especial, agradeço:

Ao meu orientador, professor Ph.D. Alexandre Swarowsky pela confiança em mim depositada e contribuições valiosas para o planejamento e condução dos experimentos, análise e interpretação dos resultados.

A professora Dr.^a Julia Vasconcellos e ao professor Dr, Fernando Machado, por seus conselhos, incentivo, profissionalismo e criatividade para colaborar no desenvolvimento do presente trabalho.

Ao professor Dr. Danie Martini Sanchotene, o qual agradeço imensamente por sua contribuição com experiências práticas, amizade e sabedoria.

Ao acadêmico Matias Netto pela disposição, dedicação e orientação nas análises relacionadas adsorção.

Aos membros do grupo Biomonte Pesquisa e Desenvolvimento, os quais sem eles não seria possível a realização desse trabalho.

A todos meus amigos que sempre estiveram comigo apoiando e colaborando para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

À Universidade Federal de Santa Maria, seu corpo docente, mais principalmente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola pela possibilidade da execução deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior com a concessão da Bolsa de Mestrado, recurso essencial para condução e incentivo à pesquisa acadêmica.

Aos pilares da minha vida, meus pais, Dagoberto Escobar e Virna Lise dos Santos e ao meu irmão Mateus Escobar, por todo amor e confiança em mim depositados e por me prepararem para os desafios da vida.

Muito obrigado!

RESUMO

POTENCIAL ADSORVENTE DA CASCA E POLPA DE MORINGA NA REMOÇÃO DE CORANTE ORGÂNICO EM SOLUÇÃO AQUOSA

AUTOR: Otávio dos Santos Escobar

ORIENTADOR: Alexandre Swarowsky

Historicamente os principais fatores de degradação ambientais estão atrelados aos processos industriais. As indústrias têxteis e alimentícias utilizam altos volumes de água em seus processos. Estas indústrias utilizam produtos como conservantes, temperos, detergentes, engomantes e corantes, e acabam gerando um grande volume de efluentes contaminados. A disposição inadequada destes efluentes causa danos não apenas na biota, mas também para os humanos. Devido a esta problemática, torna-se necessário estudos para a remoção de contaminantes dos meios aquosos. Uma alternativa é o uso de biossorventes, que não geram subprodutos tóxicos, tenham um baixo custo, eficiência e disponibilidade. A partir do presente trabalho verifica-se que a *Moringa oleífera* possui alta capacidade na adsorção de corantes em meios aquosos, assim, se buscou caracterizar a casca e polpa das sementes de *M. oleífera in natura* e avaliar o seu uso na adsorção do corante Azul Brillante em solução aquosa. Neste trabalho foi realizada a caracterização da casca e polpa de semente de moringa, para isso foi realizado as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, método de Brumauer-Emmett-Teller, análise de compostos químicos, pH_{PCZ}, Difração de Raios X e Espectroscopia no Infravermelho. Após esta caracterização, com objetivo de compreender a origem da capacidade adsorptiva destes materiais, foram realizados os testes de adsorção. Para isso foi realizado um teste preliminar para otimização da capacidade de adsorção e logo após foram feitas cinéticas de adsorção, alterando as concentrações de corante, e isotermas de adsorção, alterando a temperatura, ambos modelos foram ajustados para melhor representação da capacidade. Como resultado encontramos que a casca e polpa de semente de moringa possuem características e capacidade de adsorções distintas, porém, ambas possuem potencial para a remoção de corante azul brilhante em meio aquoso.

Palavras-chave: *Moringa oleífera*, Caracterização, Azul Brillante, Adsorção.

ABSTRACT

ADSORBENT POTENTIAL OF MORINGA SHELL AND PULP FOR ORGANIC DYE REMOVAL IN WATER SOLUTION

AUTHOR: Otávio dos Santos Escobar

ADVISOR: Alexandre Swarowsky

Historically the main environmental degradation factors are linked to industrial processes. The textile and food industries use high volumes of water in their processes. These industries use products such as preservatives, seasonings, detergents, starters and dyes, and end up generating a large volume of contaminated effluents. Improper disposal of these effluents causes damage not only to biota but also to humans. Due to this problem, studies are required to understand e create techniques to remove contaminants from aqueous media. An alternative is the use of biosorbents, which do not generate toxic byproducts, have low cost, efficiency and availability. From the present work it is verified that the *Moringa oleifera* has high capacity in the adsorption of dyes in aqueous media. Thus, we sought to characterize the peel and pulp of *M. oleifera in natura* and evaluate its use in the adsorption of blue dye in aqueous solution. In this work the characterization of the moringa seed husk and pulp was performed. For this the analysis, a Scanning Electron Microscopy, Brumauer-Emmett-Teller method, analysis of chemical compounds, pHPCZ, X-ray Diffraction and Infrared Spectroscopy were performed. . After this characterization, in order to understand the origin of the adsorptive capacity of these materials, the adsorption tests were performed. For this, a preliminary test was performed to optimize the adsorption capacity and soon after were made adsorption kinetics, changes in dye concentrations, and adsorption isotherms, and changes in the temperature. Both models were adjusted to better represent the capacity. As a result we found that the moringa seed husk and pulp have distinct characteristics and adsorption capacity, but both have the potential to remove bright blue dye in aqueous medium.

Keywords: *Moringa oleifera*, Description, Brilliant Blue, Adsorption.

Lista de Figuras

Figura 1 - Principais etapas da cadeia produtiva têxtil.....	16
Figura 2 - Principais efeitos causados por efluentes contaminados com corantes descartados no ambiente (Adaptado de RAMACHANDRA, T.V.; AHALYA, N.; KANAMADI, R.D., 2007; SRINIVASAN & VIRAGHAVAN, 2010; VERMA, A.K.; DASH, R.R.; BHUNIA, P., 2012)..	17
Figura 3 - Estrutura química azul brilhante.....	28
Figura 4 – Aferição da massa das amostras (a) e Confecção da solução com corante (b).....	29
Figura 5 – Lavagem com bomba de sucção a vácuo (a) e secagem dos materiais (b) CSM superior e PSM inferior.	30
Figura 6 – Diagrama de condução do planejamento experimental.	32
Figura 7 – Ensaio do planejamento experimental.	33
Figura 8 – Ensaio da determinação de cinética de adsorção.	34
Figura 9 – Estrutura química do corante azul brilhante.	36
Figura 10 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da casca de <i>M. oleífera</i> nos aumentos 700x (a), 1000x (b) e 5000x (c).....	37
Figura 11 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da polpa de <i>M. oleífera</i> nos aumentos 700x (a), 1000x (b) e 5000x (c).....	38
Figura 12 – Valores do pH inicial versus pH final dos experimentos do ponto de carga zero com casca da semente de moringa (a) e polpa da semente de moringa (b).....	41
Figura 13 – Difratoograma de Raios-X das casca de semente de <i>M. oleífera</i> (a) e polpa de semente de <i>M. oleífera</i> (b).	43
Figura 14 – Espectro do infravermelho da polpa de sementes de <i>M. oleífera</i> (a) e casca de sementes de <i>M. oleífera</i> (b).	44
Figura 15 - Gráfico de Pareto para a remoção do corante azul brilhante por casca de semente de <i>M. oleífera</i> (a) e polpa de semente de <i>M. oleífera</i> (b).	48
Figura 16 - Superfície de resposta para a remoção do corante azul brilhante por casca de semente de <i>M. oleífera</i> (a) e polpa de semente de <i>M. oleífera</i> (b).	50
Figura 17 - Gráfico de Pareto para a capacidade de adsorção do corante azul brilhante por casca da semente de <i>M. oleífera</i> (a) e polpa da semente de <i>M. oleífera</i> (b).....	52
Figura 18 - Superfície de resposta para a capacidade adsortiva do corante azul brilhante por casca de semente de <i>M. oleífera</i> (a) e polpa de semente de <i>M. oleífera</i> (b).	53
Figura 19 – Cinética ajustada no modelo Pseudo-segunda ordem (PSO) para casca de semente de moringa (a) e polpa de semente de moringa (b).	56
Figura 20 – Isotermas de equilíbrio de adsorção do corante azul brilhante em casca de semente de moringa (a) e polpa de semente de moringa (b).	58

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Métodos de adsorção e suas vantagens e desvantagens.....	20
Tabela 2 – Área superficial, volume e tamanho médio de poros da casca e polpa da semente de M. oleífera.....	40
Tabela 3 – Análise química da casca e polpa da semente de M. oleífera.....	46
Tabela 4 – Planejamento experimental.	47
Tabela 5 – Parâmetros de ajuste dos modelos Pseudo Primeira Ordem (PPO) e Pseudo Segunda Ordem (PSO).....	55
Tabela 6 - Parâmetros de ajuste dos modelos Freundlich, Langmuir e Sips.	60
Tabela 7 – Parâmetros termodinâmicos.	61

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1. OBJETIVO GERAL	14
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL	15
3.2. INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA	17
3.3. ADSORÇÃO	19
3.3.1. Cinética de Adsorção	22
3.3.2. Modelos Cinéticos	23
3.3.2.1. Modelo de Pseudo-primeira ordem	23
3.3.2.2. Modelo de Pseudo-segunda ordem	23
3.3.3. Isoterma de Adsorção	24
3.3.3.1. Isoterma de Langmuir	24
3.3.3.2. Isoterma de Freundlich	25
3.3.3.3. Isoterma de Sips	25
3.3.4. Termodinâmica na adsorção	25
3.4. <i>Moringa oleifera</i>	26
3.5. CORANTES	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. MATERIAIS	29
4.2. SÍNTESE DO ADSORVENTE	29
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE <i>M. oleifera</i>	30
4.4. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	31
4.4.1. Planejamento Experimental	31
4.4.2. Análise Cinética	33
4.4.3. Análise do Equilíbrio e Termodinâmica	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1. CARACTERIZAÇÃO <i>M. oleifera</i>	36
5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	37

5.1.2. Análise de Brumauer-Emmett-Teller	39
5.1.4. Difratoograma de Raios-X.....	42
5.1.5. Avaliação de Fourier Transform Infrared Spectroscopy	43
5.2 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA.....	46
5.2.1. Análise do planejamento experimental	46
5.2.2. Gráficos de Pareto e Superfície de resposta.....	47
5.2.3. Cinética de Adsorção	54
5.2.4. Isoterma de Adsorção	57
5.2.5. Parâmetros Termodinâmicos	61
6. CONCLUSÃO.....	62
7. REFERENCIAS	62

1. INTRODUÇÃO

Conforme a Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecção (ABIT, 2018), a indústria têxtil tem uma participação de 5,7% do faturamento da Indústria de Transformação. Ela é o 2º maior setor que gera empregos, faturando US\$ 51,58 bilhões e confeccionando 8,9 bilhões de peças. Mundialmente é a 4ª maior produtora e consumidora de jeans e a 4ª maior produtora de malhas do mundo. O Departamento Intersindical de Estatística e Estudos Socioeconômicos (DIEESE, 2018) computou que em 2016 cerca de 4,8% dos estabelecimentos de pequenos negócios estavam vinculados ao comércio de vestuários no Brasil, e na região estes estabelecimentos representam 4,9%.

Nessa mesma linha, a indústria de alimentos representa 58% do setor de indústrias de transformação brasileiro, é a maior geradora de empregos (1,6 milhões) e teve um faturamento de R\$ 656 bilhões com uma participação de 9,6% do PIB brasileiro (ABIA, 2018). Ambos setores, devido a sua dimensão, demandam altas necessidades de recursos naturais. Um destes importantes recursos é a água, que está presente nos processos realizados dentro destas indústrias.

A água nas indústrias é utilizada no processamento, mistura, lavagem, acabamento e tingimento, logo, os efluentes gerados são ricos em corantes de diversas origens (DA SILVA et al., 2018). Guarani e Zaoni, (2000) relatam que os rejeitos de origem industrial, sejam líquidos ou sólidos, são potentes fontes de contaminação quando descartados sem devido tratamento. É estimado que são utilizadas 10 000 toneladas por ano de corante, das quais 1% a 2% serão descartados no ambiente na etapa de produção e outros 1% a 10%, na aplicação (FORGACS, CSERHÁTI; OROS, 2004).

Devido à baixa capacidade de fixação de alguns corantes, estes são em efluentes industriais devido ao mau gerenciamento dos resíduos (SANGUI BHATTACHARYA, 2002). Os corantes são responsáveis pela redução da penetração dos raios solares nos meios hídricos, reduzindo a taxa de fotossíntese das espécies ali presentes, causando um desequilíbrio na fauna e flora aquática (GOIS et al., 2016). A remoção destes corantes é difícil e complexa, uma vez que as moléculas de corante recalcitrantes são estáveis a agentes oxidantes e resistentes a digestão aeróbica (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010), devido a isso, esta remoção se torna uma barreira para a atividade industrial.

A remoção de corantes dos efluentes é o principal desafio das indústrias. Existem algumas alternativas para este tratamento como a utilização de reações diretas ou indiretas por métodos eletroquímicos, uso de membranas de nanofiltração, polímeros, fungos, bactérias e materiais adsorventes (DA SILVA et al., 2018). Para a determinação dos métodos de remoção de corantes em meios aquosos se deve realizar um estudo e determinada a melhor metodologia com critérios que levem em conta o custo, eficiência, disponibilidade e praticidade. Além disso é necessário uma análise para verificar se o lodo ou resíduo sólido gerado não é fonte de contaminação (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; IBANEZ et al., 2012; MÜNCHENET et al., 2015). A determinação do método de remoção está principalmente ligada ao material adsorvente que se pretende usar, suas características são de importante valia para o seu desempenho e praticabilidade.

A *M. oleífera* é uma espécie arbórea de origem indiana, esta espécie possui uma carga genética que lhe permite ser introduzida em regiões semiáridas, tropicais e locais de maior umidade. Essa característica proporcionou a sua difusão pelo mundo inteiro (MORTON, 1991). No Brasil ela foi introduzida em 1950 na região Nordeste, onde, nos dias atuais é utilizada como planta medicinal e ornamental (LORENZI; MATOS, 2002). As sementes desta espécie possuem proteínas catiônicas de alto peso molecular, que em contato com impurezas, presentes em meios aquosos, se ionizam e formam hidrólitos que desestabilizam as partículas dispersas (BORBA, 2001), além de sua estrutura física proporcionar uma grande área superficial e porosidade.

A *M. oleífera* é uma alternativa de nova alternativa de biosorvente com potencial para ser utilizado na remoção de corantes em meios aquosos. A casca de sementes de moringa (CSM) e polpa de sementes de moringa (PSM) podem ser utilizados como adsorvente (AD) destes corantes. Dessa forma, a caracterização e estudo da capacidade adsortiva de CSM e PSM em efluentes contaminados por corante Azul Brillhante (AB) se faz necessário para a busca de alternativas sustentáveis e viáveis da problemática.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho consiste em caracterizar morfológicamente e fisicamente a casca de semente de moringa (CSM) e polpa de semente de moringa (PSM), e determinar a capacidade adsortiva destes para o corante Azul Brilhante (AB).

2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO

Analisar química e fisicamente a estrutura de casca de semente de moringa (CSM) e polpa de semente de moringa (PSM) para as suas caracterizações e compreensão de seus potenciais adsortivos.

Determinar a capacidade de remoção do corante AB pelo CSM e PSM.

Analisar as condições de pH e massa de AD a partir do planejamento experimental.

Realização de estimativa de parâmetros cinéticos e de equilíbrio através de análises matemáticas.

Realização de isotermas de adsorção dos materiais estudados.

Realização de um estudo termodinâmico dos materiais estudados.

Análises químicas e físicas da estrutura dos materiais estudados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

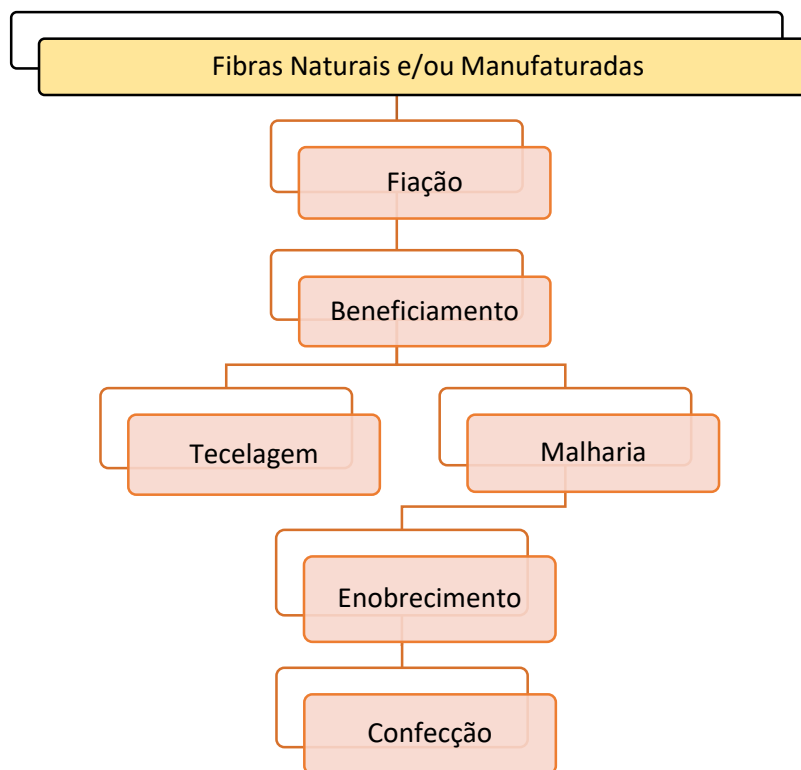
3.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL

Com o crescimento populacional, a demanda por alimentos e produtos industrializados está aumentando, o que impulsiona o crescimento do setor industrial. A indústria têxtil tem uma importante fatia no desenvolvimento econômico brasileiro e mundial. Sua atuação consiste na transformação de fibras naturais ou sintéticas em fios, que posteriormente se tornam a matéria prima de tecidos onde são transformado em diversos produtos (FREITAS, 2018).

A Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecção (2018) aponta que a atividade teve seu início no Brasil a quase 200 anos, impactando no desenvolvimento de outros setores secundários e na economia. Observa-se que, a partir de um olhar socioeconômico, este setor é responsável por 16.5% dos empregos, 1.5 milhão de empregados diretos, dos quais 75% são de mão de obra feminina, 5.7% do faturamento da Indústria de Transformação. É o 2º maior empregador da indústria de transformação (perdendo apenas para alimentos e bebidas) e o 2º maior gerador de primeiro emprego. O Brasil atualmente é o quarto maior produtor mundial do setor gerando um faturamento de US\$51.58 bilhões (ABIT, 2018).

Na cadeia produtiva de uma indústria têxtil podemos salientar cinco principais etapas: a fiação, beneficiamento, tecelagem ou malharia, enobrecimento e confecção (Figura 1). Primeiramente se obtém a matéria prima, seja ela de fibras naturais ou manufaturadas. Destas são feitos os fios na fiação. Estes fios podem passar para a etapa de beneficiamento e sofrer uma série de processos como tingimento, engomagem e retorção (BASTIAN; ROCCO, 2009), ou então passar para a etapa de tecelagem e malharia, onde o fio cru da fiação ou o fio beneficiado são transformados em tecidos de malha ou em tecidos planos. Após temos o enobrecimento, que consiste na preparação, tingimento, estamparia e acabamento dos tecidos, malhas ou itens confeccionados nas etapas anteriores. Em quase todas essas etapas são utilizados volumes de águas para transporte dos materiais e ou processos de tingimento e lavagem, gerando efluentes contaminados com resíduos industriais.

Figura 1 - Principais etapas da cadeia produtiva têxtil.



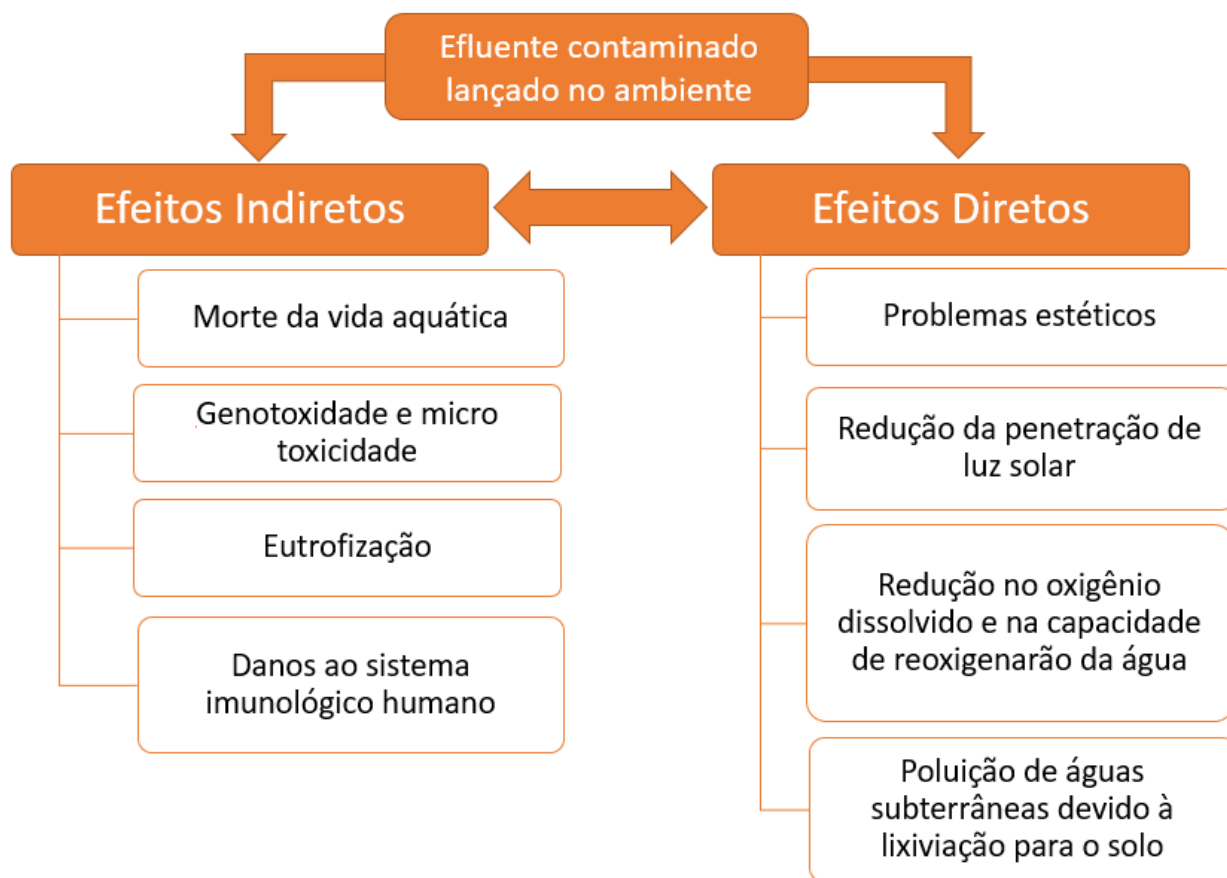
Fonte: Autor (2018).

Devido à utilização intensiva de recursos hídricos em suas etapas, a indústria têxtil produz altos volumes de efluentes contaminados com corantes. Cerca de 15 a 50% da concentração de corantes utilizada para tingir os tecidos é descartada (TAHA et al., 2015). Este setor chega a consumir 15% da água total que se destina para o uso de indústrias, chegando até 1000m³ de água por tonelada de tecido produzido (FORGIARINI; SOUZA, 2007). Segundo Kant (2012), uma fábrica de médio porte pode consumir diariamente 1.6 milhões de litros de água.

Cada efluente proveniente de indústrias têxteis tem suas características. Isso ocorre devido a diversidade de métodos que podem ser usados em seus processos, diferentes tipos de tecnologias e diferentes reagentes químicos existentes. Podemos encontrar em efluentes têxteis e alimentícios compostos inorgânicos como carbonato, sulfato, cloreto e hidróxido de sódio ou compostos orgânicos (aminas, gomas, graxas, sabões, ácidos acéticos, álcoois, detergentes, corantes, pectinas). Estes compostos podem conferir aos efluentes aumento da demanda química de oxigênio (DBO) e alteração de pH (SAHA et al., 2017), o aumento de sólidos em suspensão totais (SST) e

redução das concentrações de oxigênio dissolvido (OD) (GUARATINI; ZANONI, 2000) entre outros citados na Figura 2, além da presença de coloração proveniente do uso de corantes têxteis que não se fixam adequadamente às fibras (LEDAKOWICZ; SOLECKA; ZYLLA, 2001). Estes compostos tem uma difícil biodegradação (FREITAS et al., 2018).

Figura 2 - Principais efeitos causados por efluentes contaminados com corantes descartados no ambiente (Adaptado de RAMACHANDRA, T.V.; AHALYA, N.; KANAMADI, R.D., 2007; SRINIVASAN & VIRAGHAVAN, 2010; VERMA, A.K.; DASH, R.R.; BHUNIA, P., 2012)



Fonte: Autor (2018).

3.2. INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA

Um os principais pilares de qualquer economia é a produção alimentícia. Esta é responsável por abranger diversos setores da economia como agrícola, de serviços e o de produtos (DE CARVALHO; ARAÚJO, 2017). O Brasil é um dos maiores produtores de *commodities*, mostrando ser um grande potencial competitivo internacional na produção de matérias-primas agropecuárias (SIDONIO et al., 2013). A indústria alimentícia foi impulsionada por esta grande oferta de matéria-

prima brasileira. Este fato foi um dos principais responsáveis pelo surto industrial brasileiro, que ocorreu no século XIX após a primeira guerra mundial (FERREIRA; GIRALDELI, 2018).

A indústria de alimentos tem um papel fundamental na economia brasileira. No ano de 2018 o setor teve um crescimento no faturamento da ordem de 2.08%, chegando a 656 bilhões que junto com as exportações e vendas no mercado interno tem uma participação total de 9.6% do PIB. Foram gerados 13 mil novos empregos, sendo o Brasil o segundo maior exportador de alimentos industrializados, somando no ano de 2018 o valor de US\$ 35.1 bilhões (ABIA, 2019).

Quando pegamos um alimento, a coloração é uma das primeiras características reconhecidas pelos consumidores. Isso causa uma relação direta do produto com sua aceitação, devido à isso, o uso de corantes em alimentos tem como finalidade melhorar a coloração dos mesmos e causar um aumento de sua aceitabilidade (TONIAL; SILVA, 2008; VOGLER INGREDIENTS, 2009). Quando se fala de corantes alimentícios, podemos dividi-los em dois grupos permitidos pela legislação (o órgão regulamentador é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária): os corantes naturais, que são provenientes de um vegetal ou animal, e os corantes artificiais, que são obtidos sinteticamente

Estima-se que no mundo são produzidos entre 750 a 800 mil toneladas de corantes e pigmentos ao ano (MARMITT; PIROTTA; STÜLP, 2010). Desse valor cerca de 26 mil toneladas são consumidas no Brasil anualmente (CATANHO; MALPASS; DE JESUS MOTHEO, 2006). Existem discussões a respeito dos riscos à saúde causado pela toxicidade dos corantes sintéticos. Geralmente estas discussões levam em consideração o modo e o tempo de exposição aos corantes. Autores relacionam estes materiais com problemas como alergias, broncoconstrição, rinite, hiperatividade, tumores, danificação cromossômica, entre outros (GUARATINI; ZANONI, 2000; BEHNAJADY; MODIRSHAHLA; HAMZAVI, 2006). Além dos danos pelo consumo, as indústrias alimentícias geram efluentes contaminados com estes corantes que necessitam de tratamentos.

Um efluente gerado da indústria alimentícia é capaz de alterar as características química, física e biológicas de um curso d'água, podendo alterar o pH, aumentar a concentração de sólidos suspensos, e provocar a redução do oxigênio dissolvido (ANDRADE; SOUZA; COUTO, 1998; CATANHO; MALPASS; DE JESUS MOTHEO, 2006). Outro problema é a barreira, criada pela

presença de corantes, que reduz a penetração dos raios solares que afetam diretamente a fotossíntese de algas (HAMEED; AHMAD, 2009). Tudo isso causa o desequilíbrio no ecossistema já que essas algas servem como base alimentar de muitas espécies aquáticas. A partir destes fatores, se faz necessário um tratamento prévio dos efluentes contaminados com corantes, antes de seu descarte no meio ambiente (VEIT et al., 2018).

3.3. ADSORÇÃO

A adsorção consiste em um processo físico-químico em que temos uma espécie (adsorbato) que se fixa a uma superfície de outra espécie (AD) (ATKINS; DE PAULA, 2008; PICCIN, 2013). Os primeiros registros científicos encontrados foram feitos por C.W. Scheele em 1773, onde neles abordam o fenômeno de remoção na exposição de gases ao carvão. Seguidamente encontramos técnica de remoção reversível de cor e odor em água por carvão de madeira realizadas por Lowitz em 1785, Larvitz em 1792 e Kehl em 1793 observaram resultados similares utilizando carvão vegetal e animal respectivamente. Em 1881, pela primeira vez, Kayser introduziu o termo adsorção para descrever o acúmulo de compostos em superfícies, diferenciando de penetração intermolecular. Este foi o mesmo que postulou a característica básica da adsorção, que é o acúmulo de adsorbato em superfície de material (GUPTA; SUHAS, 2009).

Ruthven (1984), afirma que a adsorção ocorre como um resultado de forças, que não são balanceadas, na superfície de um sólido, onde as moléculas presentes em um fluido se atraem por estarem em contato por um tempo. O fenômeno de adsorção é de alta complexidade pois depende da superfície e natureza de um AD, adsorbato, condições da solução e da interação entre eles (SUZUKI, 1990). Do ponto de vista termodinâmico, a adsorção é em um fenômeno espontâneo que ocorre devido a redução da energia livre superficial e a desordem do sistema, ou seja, ocorre a perda de graus de liberdade das moléculas adsorvidas, sendo assim se dá a redução da entropia (ARDIZZONE; GABRIELLI; LAZZARI, 1993).

A adsorção é classificada quanto suas forças responsáveis, sendo dividida em dois tipos: adsorção física e adsorção química. Na adsorção física temos a situação em que o adsorbato se encontra aderido à superfície do AD sem nenhuma reação química (TSENG, 2007), ou seja, não existe nenhuma troca de elétrons. Devido à força de interação fraca, porém de alto alcance (GARCÍA BLANCO et al., 2012), este processo é reversível e podemos encontrar várias camadas

de adsorvatos sobre o AD. No fenômeno de adsorção química, existe uma interação química, onde os átomos ou moléculas do adsorvato se ligam ao AD por ligações químicas. Assim, observamos apenas uma camada de adsorvato e este processo é irreversível, devido à ocorrência de uma reação química, temos a liberação de energia (ATKINS; DE PAULA, 2008).

A remoção de corantes em efluentes industriais é realizada por diferentes métodos de tratamento de água, como a sedimentação (CHEREMISINOFF, 2001), oxidação (CUI et al., 2012; LABIDH et al., 2015), nanofiltração (LIU et al., 2017), tratamento biológico (BARRAGÁN; COSTA; MARQUEZ, 2007), processo avançado de oxidação (BANDALA et al., 2008), filtração (AVLONITIS et al., 2008), tratamento químico (ZHOU, Y.; LIANG, Z.; WANG, Y. 2008), oxidação (CUI et al., 2012; LABIDH et al., 2015). Na Tabela 1 podemos observar vários processos utilizados na remoção de elementos metálicos em efluentes e suas respectivas vantagens e desvantagens (AHMARUZZAMAN, 2009).

Tabela 1 – Métodos de adsorção e suas vantagens e desvantagens.

Métodos físicos e/ou químicos	Vantagens	Desvantagens
Oxidação	Processo rápido de remoção de poluentes tóxicos	Custo elevado de energia e formação de subprodutos
Troca de íons	Boa remoção de uma ampla gama de elementos metálicos	AD requer regeneração ou eliminação
Tecnologias de filtração de membrana	Boa remoção de contaminantes inorgânicos metálicos	Produção concentrada de lamas e alto custo
Adsorção	Flexibilidade e simplicidade de design, facilidade de operação e insensibilidade a poluentes tóxicos	Adsorventes requerem regeneração
Coagulação / floculação	Economicamente viável	Alta produção de lodo e formação de grandes partículas
Tratamento eletroquímico	Processo rápido e eficaz para certos íons metálicos	Custo elevado de energia e formação de subproduto
Ozonização		Meia-vida curta

	Aplicada em estado gasoso: alteração de volume	
Fotoquímico	Nenhuma produção de lodo	Formação de subproduto
Irradiação	Eficaz na escala laboratorial	Produção de gás como subproduto
Coagulação eletrocinética	Economicamente viável	Alta produção de lama
Fentons reagentes	Eficaz e capaz de tratar a variedade de resíduos e nenhum insumo de energia necessário para ativar peróxido de hidrogênio	Geração de lama
Tratamento biológico	Viável para a remoção de carga orgânica biodegradável	Alta geração de lodo

Fonte: (AHMARUZZAMAN, 2009)

A adsorção é um dos processos que tem demonstrado maior interesse no processo de tratamento de águas e efluentes, pois ela permite a separação de elementos contaminantes à um baixo custo energético. Para seu melhor aproveitamento se faz necessário o estudo para a sua melhor utilização com adsorventes de baixo custo, como é o caso de restos de frutas, cascas de cereais, resíduos agrícolas, etc. (MORAIS, 2007; CRINI; BADOT, 2008). O processo de adsorção pode encarecer o processo industrial, especialmente quando o material adsorvente possui alto valor agregado, como por exemplo o carvão ativado, que é amplamente difundido na adsorção de efluentes contaminados (DA SILVA et al., 2018; NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011). Surge então a necessidade do uso de materiais adsorventes de menor custo, como por exemplo biossorventes de resíduos agroindustriais e biomassa microbianas (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

Além da escolha do material AD, existem métodos para utiliza-los, muitos são os sistemas de adsorções que podem ser empregados, porém, os principais utilizados são o sistema de batelada agitada, o contínuo agitado e a coluna fixa. O sistema em batelada agitada é um sistema simples e barato. Neste, o AD é adicionado à solução contaminada em um tanque agitador, e mantido em agitação constante durante um determinado tempo para contato sedimentando o AD junto do

adsorbato (PICCIN, 2013). O sistema contínuo agitado segue o mesmo sistema do sistema em batelada, a diferença está na entrada e saída contínua de solução e AD no agitador. Já o sistema de coluna leito fixo utiliza um reator tubular com escoamento uniforme que é alimentado pela solução de forma contínua em um leito que contém o AD. Este vai se esgotando gradualmente com a passagem da solução até atingir uma concentração pré-determinada. Ao atingir esta concentração, se desliga o fluxo de solução e faz a troca do AD na coluna (PICCIN, 2013).

Devido à natureza da troca de íons de corantes em efluentes, a adsorção é o método mais utilizado quando comparado aos demais métodos de remoção, devido a sua eficiência e seletividade em relação aos métodos convencionais, que são de alto custo ou de alta complexidade, além de ser considerado um método versátil e de alta rentabilidade, especialmente quando obtemos um AD de baixo valor agregado (DEMIRBAS, 2009; KHAN et al., 2014; YAN et al., 2015). De forma geral, quando se faz um estudo do processo de adsorção em sistema descontínuo são estudados no seu comportamento em condição de equilíbrio, termodinâmica, cinética e mecanismos envolvidos, assim como a verificação dos fatores envolvidos nestes efeitos (CRINI; BADOT, 2008)

3.3.1. Cinética de Adsorção

É a transferência de massa de componentes presentes na fase líquida ou gasosa para um determinado AD, o qual ocorre uma migração pelos macroporos até regiões mais interiores do AD, esta representa a taxa de remoção do adsorbato presente na fase líquida ou gasosa em um determinado tempo (NASCIMENTO et al., 2014). A adsorção é concentrada basicamente na superfície externa do AD, devido a isso a cinética é mais rápida em um primeiro momento e logo após fica mais lenta, onde o processo ocorre na superfície mais interna do AD até atingir um equilíbrio (COELHO et al., 2014).

O estudo das cinéticas de adsorção é de fundamental importância para a compreensão do processo de adsorção. Está controla a eficiência do processo e nos fornece informações do comportamento da velocidade em que a adsorção ocorre e sobre os fatores que influenciam esse processo (DOTTO, 2010). Também é capaz de nos fornece informações sobre a interação que ocorre entre adsorbato/AD (CRINI; BADOT, 2008). Para a determinação da eficácia da adsorção é necessário entender o mecanismo de adsorção e os estudos de equilíbrio, que são obtidos pelo

estudo da cinética, que proporciona dados para avaliarmos a sua natureza e sua velocidade de adsorção, esta velocidade está ligada a interação AD/adsorbato (ANDIA, 2009).

3.3.2. Modelos Cinéticos

Estes modelos são utilizados para aferir as equações das taxas de cinética do mecanismo controlador da adsorção. São utilizadas funções matemáticas que demonstram a variação da concentração nas soluções relacionadas ao tempo em contato com o AD, além de fornecer informações sobre a interação que ocorre na interação AD/adsorbato (AKSU, 2005; CRINI; BADOT, 2008). Estas funções são descritas pelos modelos de pseudo-primeira ordem ou pseudo-segunda ordem (QIU et al., 2009).

3.3.2.1. Modelo de Pseudo-primeira ordem

Esta foi uma das primeiras equações de taxa para adsorção em sólidos foi a de Lagergren, 1898, conhecida como equação cinética de pseudo-primeira ordem e é baseada na lei de resfriamento de Newton. Este modelo é utilizado nos processos de adsorção do soluto de uma solução e está correlacionado com a capacidade de adsorção do sólido (ANDIA, 2009). Ele assume que a adsorção é consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do AD e a solução (QIU et al., 2009).

$$q_t = q_1(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

onde, k_1 (min^{-1}) representa a constante de velocidade da pseudo-primeira ordem, n é a ordem de adsorção em relação ao número de locais disponíveis na superfície do adsorvente, t representa o tempo (min), q_1 representa a capacidade de adsorção (mg g^{-1}).

3.3.2.2. Modelo de Pseudo-segunda ordem

Este modelo se baseia na capacidade de adsorção e descreve o comportamento da adsorção durante todo o tempo em que o AD fica em contato na solução. O modelo assume que a velocidade de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado de sítios disponíveis no material AD, acoplando na equação de pseudo-primeira ordem os mecanismos internos e externos de transferência de massa (ANDIA, 2009; HO; MCKAY, 1998 (a)). O modelo assume que a adsorção

é de natureza química, ou seja, envolve força de valência ou troca de elétrons (COELHO et al., 2014).

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} * k_2 * q_2^2 \quad (2)$$

onde, k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) representa a constante de velocidade da pseudo-segunda ordem, q_2 representa a capacidade de adsorção (mg g^{-1}).

3.3.3. Isoterma de Adsorção

São gráficos que proporcionam uma avaliação quantitativa, o que permite estudar a capacidade de adsorção e a força de ligação entre o adsorbato e um AD, descrevendo como ocorre a interação do poluente com o AD. As isotermas evidenciam a relação de equilíbrio entre a quantidade de AD e a concentração da solução. A conformação do gráfico de isoterma facilita a determinação do mecanismo de adsorção, assim sendo possível a determinação do tipo de adsorção existente entre o AD e o adsorbato (HONORATO et al., 2015; MARTINS et al., 2015).

Para a redução de corantes em uma solução aquosa com finalidade de desenvolver condições favoráveis para isso utilizando o processo de adsorção, precisamos estabelecer correlações apropriadas para termos a curva de equilíbrio. Para predições coerentes e confiáveis da adsorção e da comparação quantitativa do comportamento do processo sob diferentes sistemas, se faz necessário uma descrição matemática da capacidade de adsorção de equilíbrio (GIMBERT et al., 2008). Existem diversos modelos para ajustes de isoterma de adsorção, estes modelos têm por finalidade descrever o comportamento dos processos de adsorção (CRINI; BADOT, 2008). A seguir são listadas as isotermas de Langmuir e Freundlich.

3.3.3.1. Isoterma de Langmuir

Foi proposta em 1918 para a adsorção de fases em absorventes metálicos, este modelo estabelece algumas hipóteses: A afinidade iônica com vários sítios específicos, independente da quantidade de material adsorvido, considerando ainda que não existe uma interação entre moléculas adsorvidas em sítios próximos. Os sítios de adsorção são homogêneos energeticamente, assim se forma uma monocamada de adsorbado em cada sítio. Desta forma, quando uma molécula se liga a

um sítio, não ocorrerá nenhuma outra adsorção neste sítio (ELMOUBARKI et al., 2015; MELLO et al., 2011; NASCIMENTO et al., 2014).

3.3.3.2. Isoterma de Freundlich

Freundlich afirma que não se pode haver homogeneidade na superfície total do AD, também diz que a adsorção ocorre em locais com diferentes energias, assim como a formação de multicamadas de adsorbato (ELMOUBARKI et al., 2015).

3.3.3.3. Isoterma de Sips

Este modelo é a fusão dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, onde, quando há soluções de baixa concentração ocorre uma redução na adsorção. Quando há uma alta concentração na solução prevemos que ocorrerá uma adsorção em monocamadas que é caracterizada pela isoterma de Langmuir. Este modelo é empírico, ele leva em consideração uma superfície heterogênea do AD e da interação do adsorbato (MARIANO; COUCEIRO, 2015; RIBAS; CANAVESI; SILVA, 2012).

3.3.4. Termodinâmica na adsorção

Este é um dos mais importantes critérios para a definição da viabilidade do AD. Permite determinar se o processo é exotérmico, endotérmico ou espontâneo. Determina se o material possui alta afinidade com o adsorvente, além de oferecer informações sobre a heterogeneidade do AD (ELWAKEEL, 2009; OLIVEIRA; FRANCA, 2009; OLIVEIRA et al., 2014). A variação da energia livre de Gibbs ΔG , que corresponde à diferença entre a entalpia de adsorção (ΔH) e a entropia de adsorção (ΔS), está relacionada ao característica de um processo espontâneo de adsorção, ou seja, se esta adsorção é termodinamicamente favorável, logo, se a adsorção é espontânea teremos a viabilidade do AD. Se o ΔG observado maior que 0 é porque existe a adsorção de energia e as reações envolvidas não serão espontâneas. Este valor demonstra que a quantidade de produtos e reagentes é a mesma (COELHO et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2014).

A variação de entalpia (ΔH) e a variação de entropia (ΔS) são outros fatores envolvidos. A ΔH evidencia se o processo é endotérmico ou exotérmico e a ΔS está vinculada a ordem do sistema após a adsorção. A entalpia também fornece dados sobre a natureza envolvida no processo, no caso

está determina se ocorre uma adsorção física ou química (COELHO, 2014; OLIVEIRA; FRANCA, 2009)

3.4. *Moringa oleífera*

É uma espécie arbórea que tem sua origem no noroeste indiano e nas regiões montanhosas do Himalaya. Seus principais usos giram em torno de seus valores alimentícios, medicinais, industriais e no tratamento de água (FRANCO et al., 2017). A *M. oleífera* Lamarck foi introduzida em regiões semiáridas, tropicais e úmidas do mundo e é a espécie mais conhecida, distribuída e utilizada no mundo (HÖHN et al., 2018; LEONE et al., 2015). No Brasil ela foi introduzida em 1950, no nordeste onde até os dias atuais é utilizada como planta medicinal e ornamental (AUGUSTINI et al., 2015; CARVALHO et al., 2017).

A árvore se desenvolve em solos pobres e regiões mais secas, podendo chegar até 15 metros de altura e com um tronco que varia de 20 a 40 cm de diâmetro (FERREIRA et al., 2008). Ela é considerada uma planta de crescimento rápido com copa tipo guarda-chuva, que pode atingir até 12 metros (ALMEIDA et al., 2017). Flores brancas ou coloração creme que são muito atraentes para abelhas. Suas vagens são longas e na fase jovem apresentam coloração verde clara que com o passar do desenvolvimento da planta apresentam coloração marrom (maturação fisiológica). Suas sementes podem ser redondas ou trianguladas com núcleo rodeado por tegumento que formam três asas (sistema de distribuição anemocoria) (HÖHN et al., 2018; KIILL; MARTINS; LIMA, 2012).

Os cotilédones de *Moringa oleífera* Lam. contêm substâncias antibacterianas que aumentam o seu efeito no tratamento biológico de águas (MATARUCO et al., 2019). Estudos realizados por pesquisadores evidenciam a utilização de sementes de *Moringa oleífera* Lam. na remoção de metais (LO MONACO et al., 2013; PRITCHARD et al., 2010; SÁNCHEZ-MARTÍN; GHEBREMICHAEL; BELTRÁN-HEREDIA, 2010) e corantes (DOS SANTOS et al., 2016; PECORA, 2017) em diferentes sistemas aquosos.

Esta capacidade adsortiva da moringa advém de uma proteína que em contato com impurezas na água faz com que suas macromoléculas ionizem e formem hidrólitos desestabilizando as partículas dispersas e causando um desequilíbrio eletrocinético na solução (BORBA, 2001). Com todas estas evidências da capacidade das sementes de *M. oleífera* Lam., na sua capacidade adsortiva de contaminantes de meios fluidos, e além disso, a atual necessidade de sistemas de

tratamento de efluentes mais eficiente, baratos e sustentáveis, a moringa é uma alternativa de grande importância e relevância para ser estudada.

3.5. CORANTES

Corantes são moléculas capazes de absorver radiação eletromagnética e em alguns casos possuem a capacidade de absorver luz em espectro visual (400-800nm) (ZILLE, 2005). O uso de corantes sintéticos está atrelado às indústrias têxteis, de fabricação de papel, cosmético e alimentícia. Muitos desses corantes, especialmente os têxteis e alimentícios, são considerados prejudiciais ao meio ambiente e apresentam baixos níveis de degradabilidade (GUPTA et al., 2015). O problema do descarte de efluentes contaminados sem tratamento prévio vai além de alterações do aspecto estético dos meios fluidos. Estes efluentes degradam e prejudicam o meio aquático o qual entram em contato (DA SILVA ANTUNES et al., 2018). Além disso, alguns corantes, como os azocorantes e subprodutos, em altos níveis podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ et al., 2002).

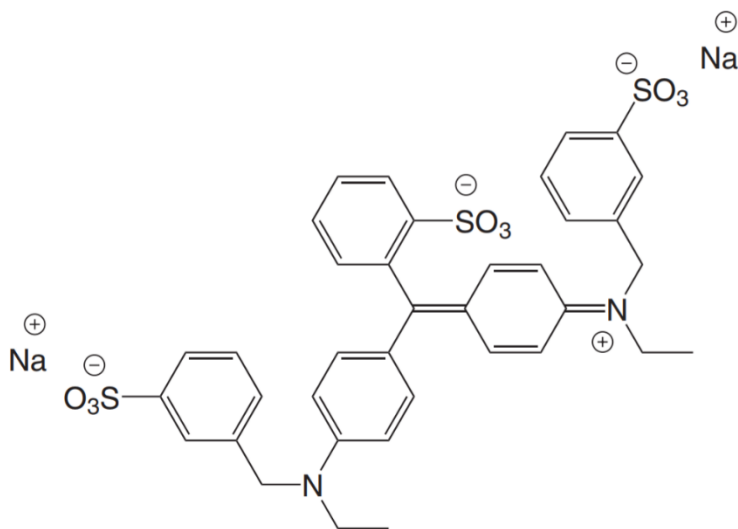
A indústria têxtil e alimentícios são as grandes líderes na utilização de corantes reativos (FREITAS, 2018). Estes compostos que possuem uma alta solubilidade em água contém grupos reativos capazes de realizar ligações covalentes (SINGLA; MEHTA; UPADHYAY, 2012). O descarte inadequado de efluentes contaminados com corantes foi responsável pelo estabelecimento de restrições para o descarte destes efluentes por parte dos governos da Ásia e Europa (MAHMOODI; HAYATI; ARAMI, 2010).

Segundo a resolução no 357, de 17 de março de 2005, alterada pela resolução 410/2009 e pela 430/2011 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente): “Art 14. As águas doces de classe 1 condições e padrões, corantes provenientes de fontes antrópicas: virtualmente ausentes; Art 15. Aplicam-se às águas doces de classe 2 as condições e padrões da classe 1 previstos no artigo anterior, à exceção do seguinte: I - não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais; Art. 16. As águas doces de classe 3 observarão as seguintes condições e padrões: não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.” (“Resolução n”, 2011) (CONAMA, 2005).

Os efluentes contaminados com corantes são geralmente tratados através de métodos tradicionais, como a precipitação química e filtração, tratamento eletroquímico, oxidação ou a redução, troca iônica e evaporação. Entretanto, esses métodos contêm alguns inconvenientes como um elevado custo, a geração secundária de poluentes e, sobretudo, a ineficiência na remoção dos diversos tipos de corantes existentes (HAMEED; KRISHNI; SATA, 2009). Outro problema dos corantes sintéticos são sua característica recalcitrante, o que faz com que os métodos convencionais para sua adsorção seja, em sua maioria, tecnicamente complicados, ineficientes ou de alto custo (CRINI; BADOT, 2008; SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010). Surge então a técnica de adsorção, um método alternativo que está sendo bastante estudado devido sua simplicidade, eficiência na remoção, e redução de custos, especialmente quando adsorventes oriundos de biomassa são utilizados (MOHAMMED; SHITU; IBRAHIM, 2014).

O AB ($C_{37}H_{34}N_2O_9S_3Na_2$), também pode ser chamado de Acid blue 9, é um corante pertencente a classe dos triarilmetanos (VIANNA; TORRES; AZEVEDO, 2008) com o índice de cor de 42090. Este está de acordo com o critério da pureza das cores para ser utilizado na indústria alimentícia, segundo a comissão diretiva 95/45/EC. Ele é utilizado como aditivo de cor em materiais têxteis, alimentos, perfumarias e produtos de beleza (VIANNA; TORRES; AZEVEDO, 2008). Na Figura 3 observamos a sua estrutura química.

Figura 3 - Estrutura química azul brilhante.



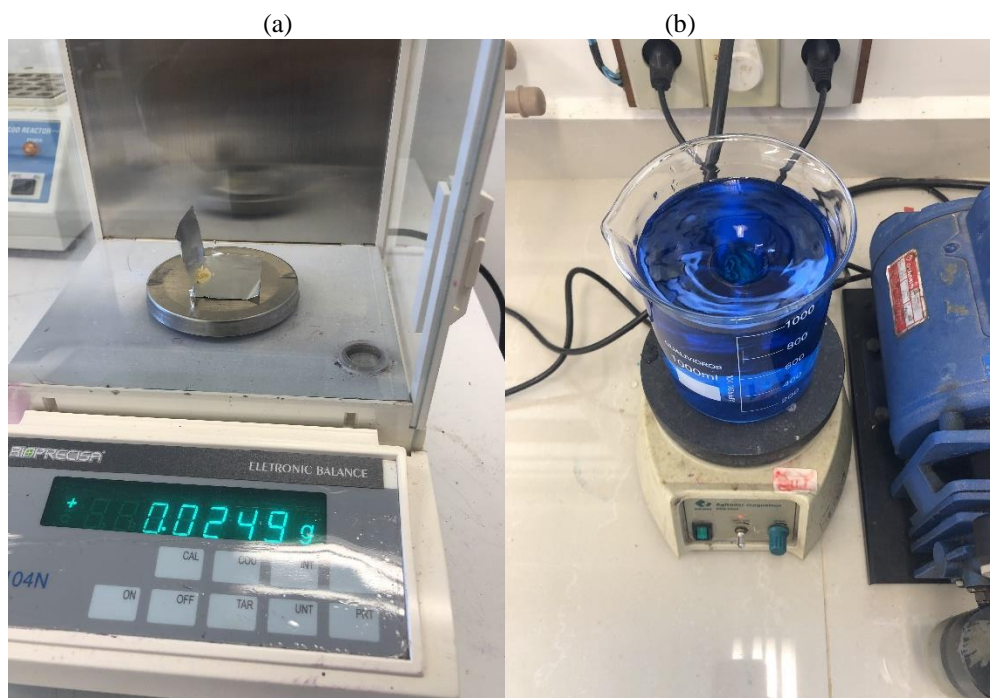
Fonte: Dotto, 2011.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Para o estudo uso de *M. oleífera* na adsorção do corante azul de brilhante, as sementes de moringa (*Moringa oleífera* Lam.) foram obtidas em produtor de sementes na Bahia pela empresa Moringa Sertaneja. Água deionizada foi utilizado no preparo das soluções de Azul de Brilhante (massa molar = 792,85 g mol⁻¹, λ_{max} = 626 nm, C.I. 42090) com pureza de 95% foi obtido através da Duas Rodas Industrial Ltda, BR. Na Figura 4 temos evidenciado a pesagem dos materiais adsorventes e a formulação da solução padrão.

Figura 4 – Aferição da massa das amostras (a) e Confecção da solução com corante (b).



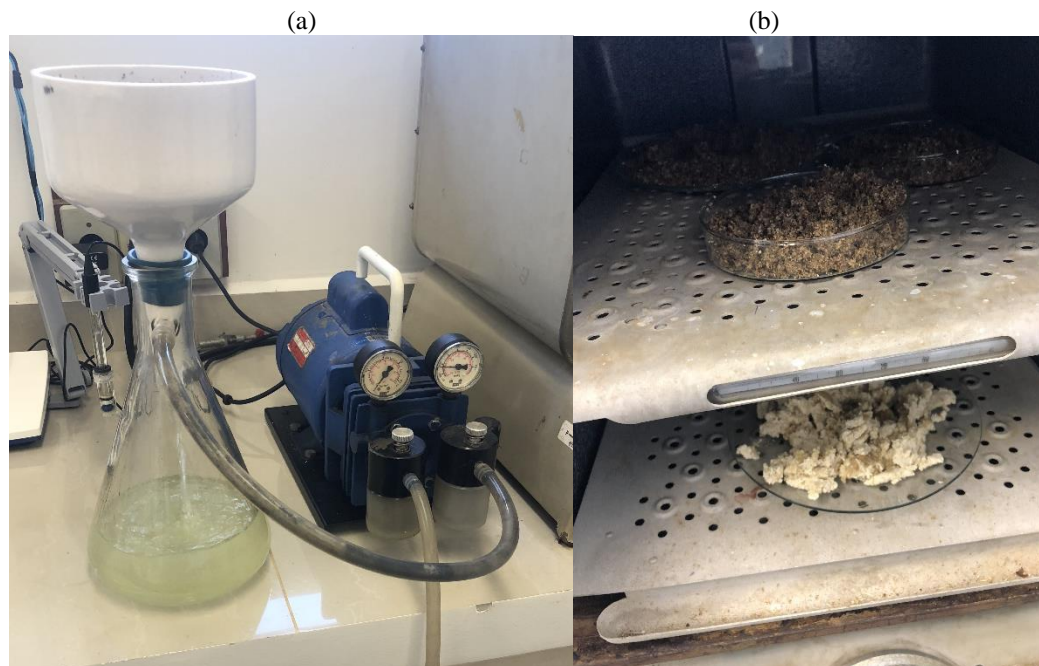
Fonte: Autor (2019).

4.2. SÍNTESE DO ADSORVENTE

A rota de preparação do AD consistiu-se na separação manual das CSM e PSM, para então serem lavadas separadamente com água deionizada e secadas à 60 °C durante 48 horas. Após a secagem, a CSM e PSM foram trituradas, com granulometria de 0.5 mm, peneira 35TY atingindo uma forma de pó. A remoção de óleo foi feita lavando os materiais com etanol utilizando uma

bomba de sucção a vácuo (Figura 5 (a)). Após se deu novamente o processo de lavagem com água deionizada e secagem, por 60 °C e 48 horas (Figura 5 (b)).

Figura 5 – Lavagem com bomba de sucção a vácuo (a) e secagem dos materiais (b) CSM superior e PSM inferior.



Fonte: Autor (2019).

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE *M. oleifera*

O equipamento Sigma 300 VP com filamento de emissão em campo equipado com colunas gêmeas, foi utilizado para observar a composição da CSM e PSM através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e uma tensão de 10 kV foi aplicada. A análise de Brumauer-Emmett-Teller (BET) ocorreu com a análise de adsorção e dessorção do nitrogênio, este método determina a área superficial utilizando nitrogênio a 300 °C e banho de 77,3K por 389,4 minutos utilizando o equipamento Autosorb-1 da Quantachrome (BANDOSZ, 2006). Este conceito da isoterma (de N₂) BET é baseado na quantidade de material adsorvido em monocamada (SUZUKI, 1990). A análise porosa (BJH) foi determinada pelo modelo de BET e os volumes de poros foram obtidos pelo método de Barrett, Joyner, Helenda (BJH) foi utilizado para a determinação da porosidade dos materiais, este utiliza nitrogênio a 300 °C e banho de 77,3K por 306,4 minutos.

O procedimento para determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi obtido a partir do método proposto por Regalbuto e Robles (2004), que consistiu em adicionar 20 mg do AD em 20 mL de água deionizada, sob 12 diferentes condições de pH inicial (1.0 a 12.0), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0.1 mols L^{-1} . Após 24 h de equilíbrio em banho termostático sob agitação de 100 rpm, a 25 °C, as soluções foram centrifugadas durante 5 minutos, o sólido separado, e os valores de pH final das frações líquidas foram medidos. Os pontos da curva foram determinados por ΔpH ($pH_f - pH_i$).

As amostras também foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) usando um difratômetro Rigaku Miniflex modelo 300, operado com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), utilizando uma aceleração de voltagem de 30 kV e um tempo de contagem de 0,5 s por etapa (BRINDLEY; BROWN, 1980). Para a determinação dos grupos funcionais presentes nas micro e nanopartículas de CSM e PSM foi utilizado o Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). Para isso, foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu, modelo IR Prestige 21. Para o experimento foram adicionados as amostras KBr em uma proporção de 1:100 (m/m) formando pastilhas na prensa, após, foi feita a determinação espectroscópica na região do infravermelho de 4500 a 500 cm^{-1} .

4.4. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

4.4.1. Planejamento Experimental

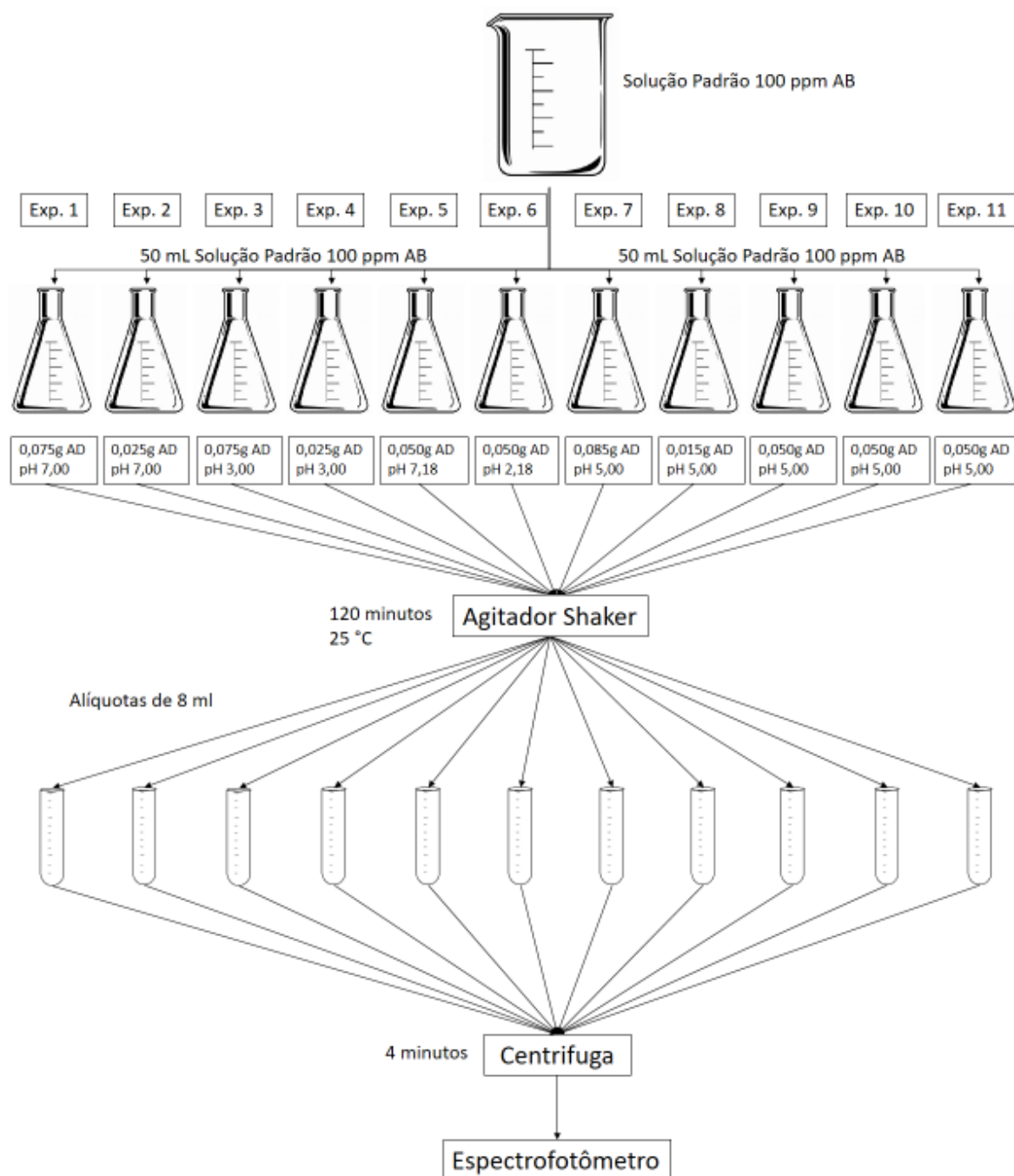
Para determinar qual a influência do pH e a massas de CSM e PSM na adsorção, e consequentemente, maximizar os valores de remoção (R%) (Eq. 3) e capacidade de adsorção (q_e , $mg\ g^{-1}$) (Eq. 4), foi feito um planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional 2^2 com 2 fatores (pH e massa de AD), onde, foram utilizados um conjunto de 66 erlenmeyers com os valores de pH utilizados de 2,18; 3,00; 5,00; 7,00 e 7,82, as massas de CSM e PSM trabalhadas foram de 0,015; 0,025; 0,050; 0,075 e 0,085 g, totalizando dois ensaios com 11 tratamentos com 3 repetições (Figura 6).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{m} \quad (3)$$

$$R(\%) = \left(\frac{C_o - C_f}{C_o} \right) * 100\% \quad (4)$$

Onde C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial de corante na solução; C_f (mg L^{-1}) é a concentração final de corante na solução; C_e (mg L^{-1}) é a concentração de corante na solução no equilíbrio; V é o volume da solução em litros; e m é a massa de adsorvente utilizada em gramas.

Figura 6 – Diagrama de condução do planejamento experimental.



Fonte: Autor (2019).

Uma solução padrão de 1 litro foi preparada, esta foi adicionado o corante AB na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Para todos os testes foram utilizados 50 ml da solução padrão em cada erlenmeyer e adicionados seus respectivos valores de dosagem e pH (Figura 7), após foram postos em um agitador tipo banho Dubnoff, modelo SL -157, termostatizado à 134 rpm e $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 120 minutos. Após, foram retirados os erlenmeyers e selecionada uma alíquota de 8 mL que foi disposta para centrifugação por 4 minutos para a separação do AD da solução, então foi feita a leitura da absorbância no espectrofotômetro Spectrophotometer SP 11105. Os dados obtidos foram analisados com auxílio do software Statistic 7.0 (Statsoft, USA), onde a variância e a predição do modelo foram determinadas pelo coeficiente de determinação (R^2) e pelo teste de Fischer (MYRES; MONTGOMERY, 2002).

Figura 7 – Ensaio do planejamento experimental.



Fonte: Autor (2019).

4.4.2. Análise Cinética

Para a formulação das cinéticas de adsorção da CSM e PSM, foram utilizadas as concentrações de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 e $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de AB em água deionizada. O pH das soluções padrão foi ajustado para pH 2,18 adicionando algumas gotas de ácido clorídrico diluído ou hidróxido de sódio e então foi adicionado em cada erlenmeyer 0,025 g dos adsorventes CSM e PSM. Logo após os erlenmeyers foram acomodados em agitador Shaker a uma rotação de 134 rpm e em uma temperatura de 25°C (Figura 8). Em todas as cinéticas foram retirados os erlenmeyers nos tempos de 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Foi selecionado uma alíquota de 8 ml dos erlenmeyers com as soluções e os materiais adsorventes e então foram centrifugadas durante 4 minutos para a precipitação do AD. Após isso foi possível determinar a concentração residual de

corante presente na fase líquida por espectrometria, utilizando um espectrômetro do tipo Biospectro SP-22 (Brasil) em um comprimento de onda de 626 nm. Com a absorção determinamos a concentração de corante (q_e , mg g⁻¹) nas respectivas soluções estudadas, representado na Equação 3, em seguida foi calculada a remoção (%) pela Equação 4 e a capacidade de adsorção tomada em cada tempo (q_t , mg g⁻¹), foi determinada pela Equação 5.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) * V}{m} \quad (5)$$

C_t (mg L⁻¹) é a concentração de corante na solução em um tempo t .

Figura 8 – Ensaio da determinação de cinética de adsorção.



Fonte: Autor (2019).

Os dados cinéticos obtidos foram ajustados nos modelos de Pseudo-primeira ordem (Eq. 1) (LAGERGREN, 1898), Pseudo-segunda ordem (Eq. 2) (HO; MCKAY, 1998(b)). Através do coeficiente de determinação (R^2), do coeficiente de determinação ajustado (R^2 adj) e do erro médio relativo (ARE%) foi possível determinar qual melhor modelo melhor descrevia a cinética de adsorção.

4.4.3. Análise do Equilíbrio e Termodinâmica

As isotermas de adsorção foram realizadas em um conjunto de 144 Frascos Erlenmeyer contendo 50 ml de soluções de AB nas concentrações de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 e 5,0 mg L⁻¹, junto foram colocados 0,025 g de CSM e PSM. O pH foi ajustado para 2.18 adicionando algumas gotas de ácido clorídrico diluído ou hidróxido de sódio. Esse estudo foi conduzido em agitador Shaker à nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C durante 120 minutos. Ao final desse processo, foram retiradas alíquotas de cada um dos Erlenmeyers, estas foram centrifugadas e determinada a absorção de corante presente no meio líquido em um espectrômetro. Com isso, a quantidade de absorção de AB pela superfície de CSM e PSM, q_e (mmol / g), foi determinada através da equação 1, a remoção (%) foi determinada através da equação 2.

Os dados das isotermas de equilíbrio foram ajustados nos modelos de Freundlich (Eq. 6) (FREUNDLICH, 1906), Lagmuir (Eq. 7), (LANGMUIR, 1918) e Sips (Eq. 8) (SISP, 1948). Mais uma vez foram considerados os valores do coeficiente de determinação (R²), do coeficiente de determinação ajustado (R² adj) e do erro médio relativo (ARE%) para determinar qual o melhor modelo descreve as isotermas de adsorção.

$$q_e = \frac{q_m * k_L * C_e}{1 + (k_L * C_e)} \quad (6)$$

$$q_e = k_F * (C_e)^{\frac{1}{n_F}} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_{m_s} * (k_s * C_e)^{m_s}}{1 + (k_s * C_e)^{m_s}} \quad (8)$$

onde q_e (mg g⁻¹) é a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de *M. oleifera* no equilíbrio, q_m (mg g⁻¹) é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, k_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L mg⁻¹), C_e (mg L⁻¹) é a concentração do adsorvato em equilíbrio na solução, k_F [(mg g⁻¹)(mg L⁻¹)^{-1/n_F}] é a constante de Freundlich, n_F é o expoente de Freundlich que representa a afinidade do adsorvente pelo adsorvato, k_s (L mg⁻¹)^{m_s} é a constante de Sips, e m_s representa o grau de heterogeneidade do sistema. Se n for menor que 1, o sistema é heterogêneo, se $n=1$ a adsorção segue o modelo de Langmuir, se n for maior ou menor que 1, indica que ocorreu a formação de mais uma camada do adsorvato sobre o adsorvente.

O valor da energia livre de Gibbs (ΔG^0 , kJ mol⁻¹) é a diferença entre a variação de entalpia (ΔH^0 , kJ mol⁻¹) e variação de entropia (ΔS^0 , kJ mol⁻¹ K⁻¹) em uma temperatura constante e foram

estimados pelas Equações 9 e 10 (TRAN et al., 2017), a equação de Van't Hoff (Eq. 11) estabelece uma relação de $\ln K$, entropia e entalpia da adsorção (OLIVEIRA; FRANCA, 2009):

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_C) \quad (9)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (10)$$

$$\ln(K_C) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (11)$$

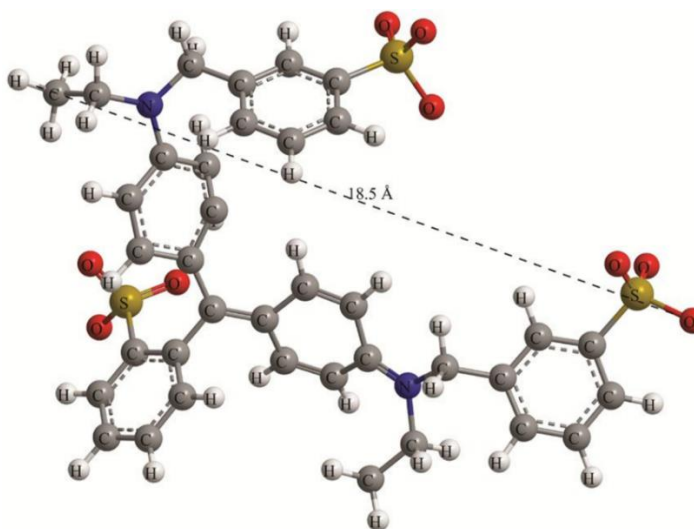
onde, K_C é a constante termodinâmica de equilíbrio (sem dimensão) (baseada nos parâmetros do melhor modelo de isoterma) TRAN et al., 2017, T é a temperatura (K) e R é a constante dos gases $8,31 \times 10^{-3} \text{ kJmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO *M. oleifera*

Como podemos observar na estrutura do corante representado na Figura 9, encontramos agrupamentos $(\text{SO}_3)^-$. Estes são responsáveis por caracterizar os corantes como aniônicos (GUPTA; SUHAS, 2009). Para o corante AB, podemos observar sua típica ligação dos corantes trifenilmetanos (três radicais arila ligados a um átomo central de carbono) (PRADO; GODOY, 2003). Estas determinações são necessárias para o entendimento do processo de adsorção, já que elas influenciam diretamente na afinidade do AD (AKSU, 2005; CESTARI et al., 2004).

Figura 9 – Estrutura química do corante azul brilhante.

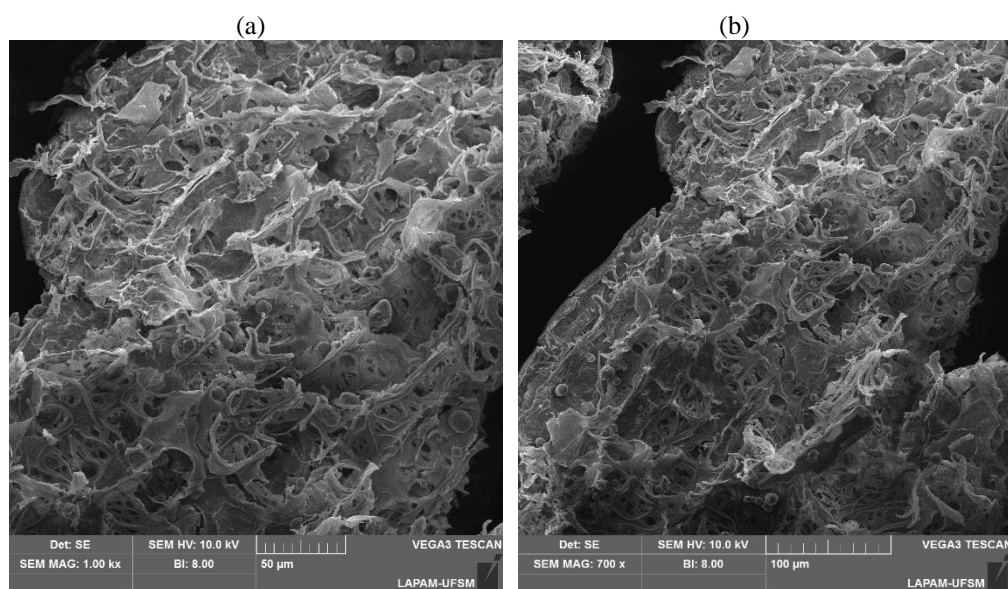


Fonte: Dotto, 2012.

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

O fenômeno de adsorção pode depender das características da superfície do AD estudado, ou seja, materiais mais porosos ou de maior área superficial e tentem a ter maior número cavidades para abrigar moléculas. As análises obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura estão evidenciadas na Figura 10 e Figura 11. Podemos observar na CMS (Figura 10) que existem matrizes de distribuição heterogênea da porosidade, assim, possuindo maiores desuniformidade visual de superfície, poros e tamanho de poros quando comparado as imagens da PSM (Figura 11). A Figura 11 (b) evidencia uma superfície, no geral, mais rugosa e irregular, com alguns sulcos e protuberâncias. Estas características se justificam por se tratar de um material *in natura*, cujo materiais que apresentam uma grande diversidade de componentes que formam suas estruturas. Podemos observar deformações nas estruturas, estas deformações são os poros que podem interferir na capacidade de adsorção, podendo gerar condições favoráveis.

Figura 10 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da casca de *M. oleífera* nos aumentos 700x (a), 1000x (b) e 5000x (c).



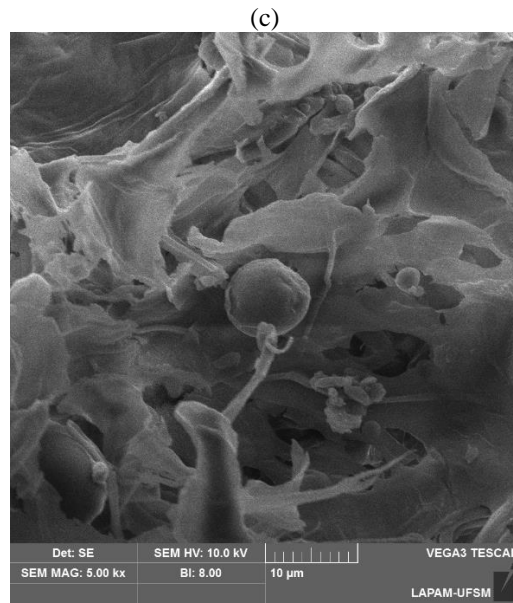
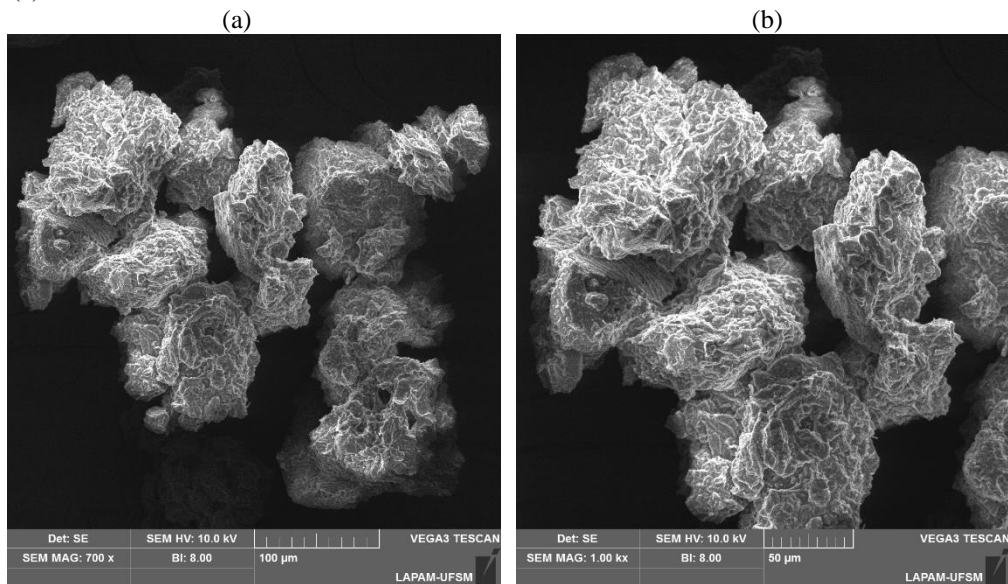
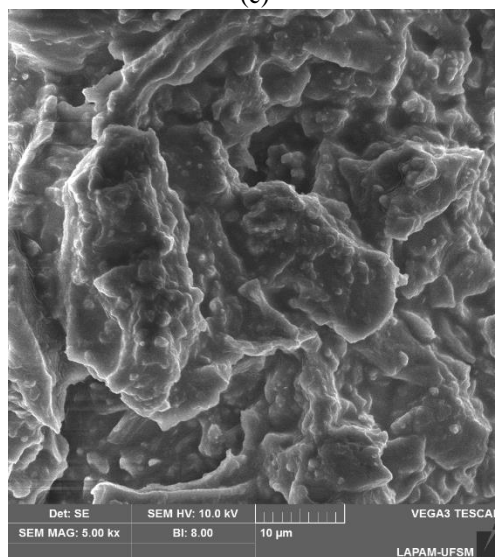


Figura 11 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da polpa de *M. oleifera* nos aumentos 700x (a), 1000x (b) e 5000x (c).



(c)



Fonte: Autor (2019).

Observando as imagens obtidas, podemos verificar que a CSM possui uma superfície com maior porosidade quando comparado com a PSM. Este resultado é coerente, já que, quando se pensa em casca, este deve apresentar uma propriedade estrutural capaz de prover características para o crescimento da semente no ambiente. Estas características podem ser a troca de oxigênio, água entre o meio externo e interno através da porosidade natural desta camada (SILVA, 2008).

5.1.2. Análise de Brumauer-Emmett-Teller

Pela Tabela 2 podemos visualizar a comparação entre os adsorventes nos parâmetros área superficial total (S_{BET}), microporosidade (S_{mi}), área superficial externa (S_{ext}), volume de microporos (V_{mi}), volume poros BJH (V_{BJH}) e volume total (V_{Total}) e diâmetro médio de poros (D_p). Pelos dados evidenciados na Tabela 2. Podemos observar também a disparidade entre os resultados em CSM e PSM. Em todos os parâmetros pela análise de BET, os valores reforçam o potencial do uso de moringa no processo de adsorção. Na PSM se aferiu que a área não-porosa representa uma grande parte da sua superfície, não sendo possível a contabilização de micróporos. Entretanto, se observou um pequeno volume de poros ($0,0010 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), o que evidencia a presença desses poros pelo método de BJH. Este dado evidencia a existência de porosidade na PSM, com tamanhos entre 1,7 e 300 nm segundo o método de BJH. Já a CSM mostrou resultados superiores em todos os parâmetros avaliados. Estes resultados indicam maior extensão de área superficial, maior expressão em microporosidade e volume de poros comparados a PSM.

Tabela 2 – Área superficial, volume e tamanho médio de poros da casca e polpa da semente de *M. oleífera*.

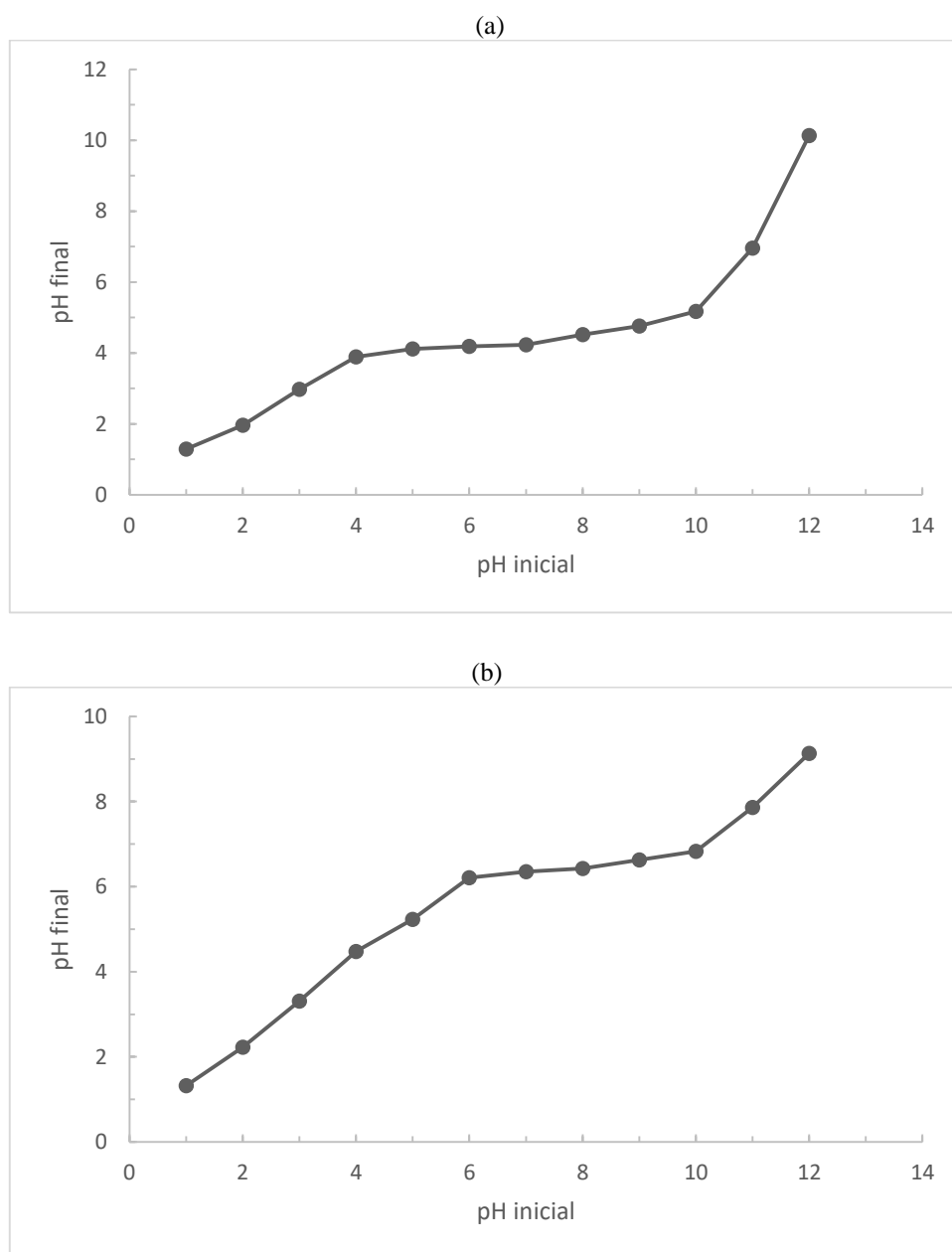
	S_{BET} $m^2 g^{-1}$	S_{mi} $m^2 g^{-1}$	S_{ext} $m^2 g^{-1}$	V_{mi} $cm^3 g^{-1}$	V_{BJH} $cm^3 g^{-1}$	V_{total} $cm^3 g^{-1}$	D_P Nm
PSM	0,3925	-	0,3925	-	0,001	0,0013	4,330
CSM	318,4	285,6	32,81	0,1086	0,0405	0,1774	1,084

Fonte: Autor (2019).

5.1.3. Ponto de Carga Zero

Na avaliação do pH_{PCZ} foi observado que o pH em que a CSM possui cargas neutras na sua superfície foi no pH 4,36 e na PSM este valor foi na faixa de pH 6,49, segundo a média do valores obtidos na Figura 12. Este parâmetro físico-químico está relacionado com a protonação e desprotonação de sítios ativos na superfície do material. Os grupos funcionais das biomassas de moringa, tais como aminas e ácidos carboxílicos podem ganhar ou perder prótons, o que acarreta uma variação da carga superficial junto da variação do pH. Com os resultados obtidos, podemos estabelecer que nas condições de soluções ácidas, as cargas da superfície dos materiais tendem a ser positivas devido aos sítios da superfície sofrerem protonação e quando em contato com soluções alcalinas as cargas tendem a caráter negativo pois os grupos ionizáveis perderam seus prótons e a superfície adquire esta característica (CASTILLA, 2004), atraindo assim as moléculas de corantes aniônicos como o AB.

Figura 12 – Valores do pH inicial versus pH final dos experimentos do ponto de carga zero com casca da semente de moringa (a) e polpa da semente de moringa (b).



Fonte: Autor (2019).

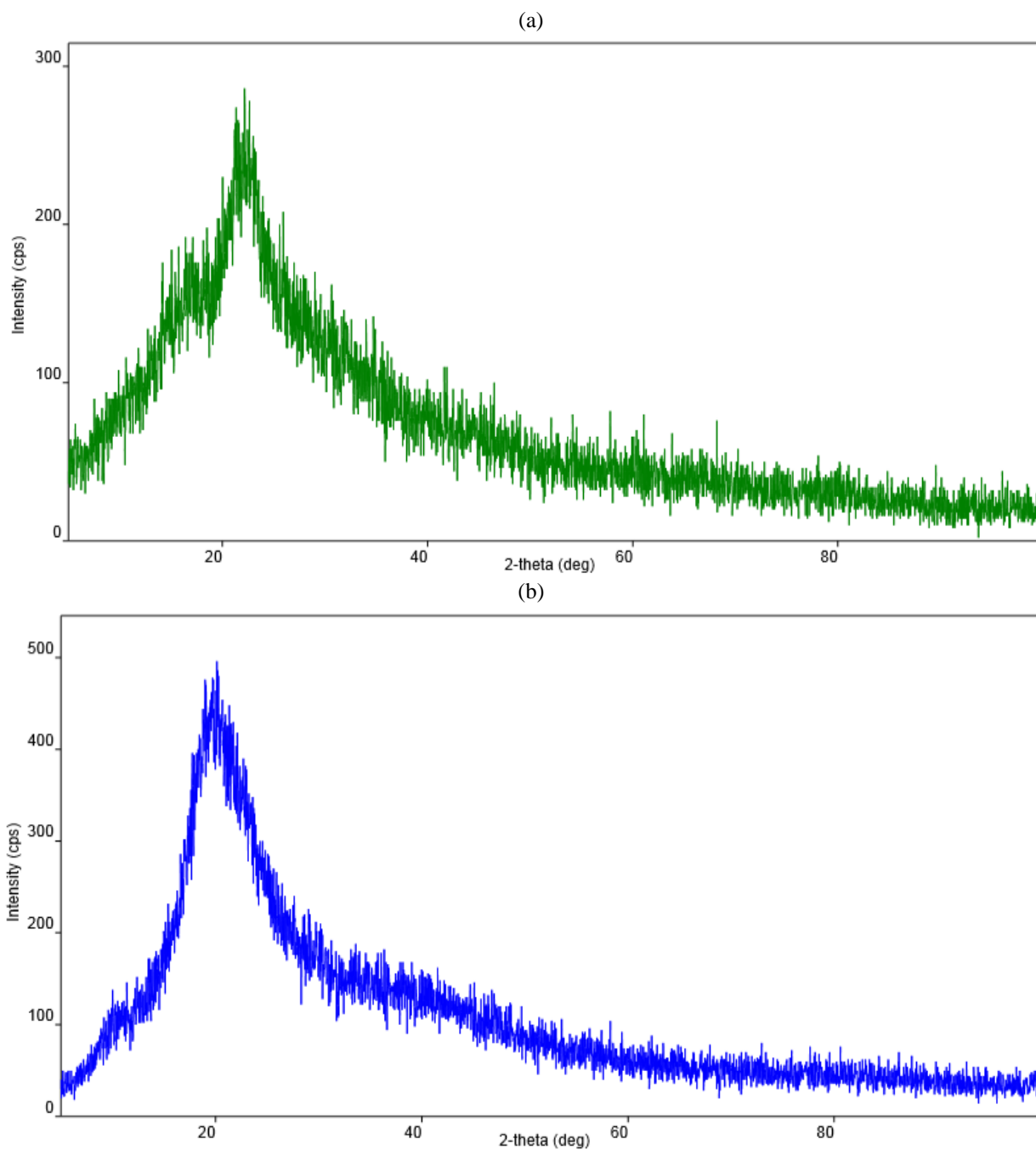
Quando observamos estes valores juntos dos dados do planejamento experimental, é evidenciado uma lógica, já que a redução do pH da solução acarretou em uma troca iônica entre os adsorventes e o AB, uma vez que o AD adquiriu uma superfície carregada positivamente e o AB é um corante aniônico, ou seja, se encontrava carregado negativamente. Logo a adsorção ocorreu, pois, no pH 2.18 o corante é dissolvido e os agrupamentos sulfonados são dissociados e formam

aníons. Após, com a presença de H^+ , os amino grupos da moringa são protonados, assim, se dando o processo de bioSORÇÃO causada pela atração eletrostática dos íons de cargas opostas, resultados corroborados com os dados de Crini et al. (2008).

5.1.4. Difratoograma de Raios-X

A Figura 13 mostra as análises de DRX da CSM (a) e PSM (b) trituradas. Devido a elevada quantidade de proteínas e óleos presentes na composição química dos materiais, cerca de 96% da massa total (ABDULKARIM et al., 2005; ANWAR; RASHID, 2007), o padrão de raios-x tem comportamento de sinal mal resolvido, tendo por si uma predominância de aspecto amorfo do material. Este resultado se explica, pois tanto a CSM quanto a PSM possuem grande variedade de substâncias na sua constituição como: estruturas lipídicas, proteínas, cinzas, carboidratos, etc., levando assim aos resultados observados. Analisando ambas os difratogramas podemos observar um pico largo em cerca de 20° a 40° , estes picos são pouco definidos e com abundantes ruídos. A obtenção destes picos provavelmente está relacionada com a difração constituinte da proteína envolta aos outros componentes estruturais que apresentam o padrão amorfo, ou seja, devido à natureza amorfa gerada pela grande variabilidade de componentes existentes nas biomassas (proteínas, açúcares e carboidratos) o aspecto observado no padrão do raio X se na forma obtida nestes ensaios (ARAUJO et al., 2010; KEALEY, 2000; NDABIGENGESERE; NARASIAH; TALBOT, 1995; FIFIELD).

Figura 13 – Difratoograma de Raios-X das casca de semente de *M. oleífera* (a) e polpa de semente de *M. oleífera* (b).

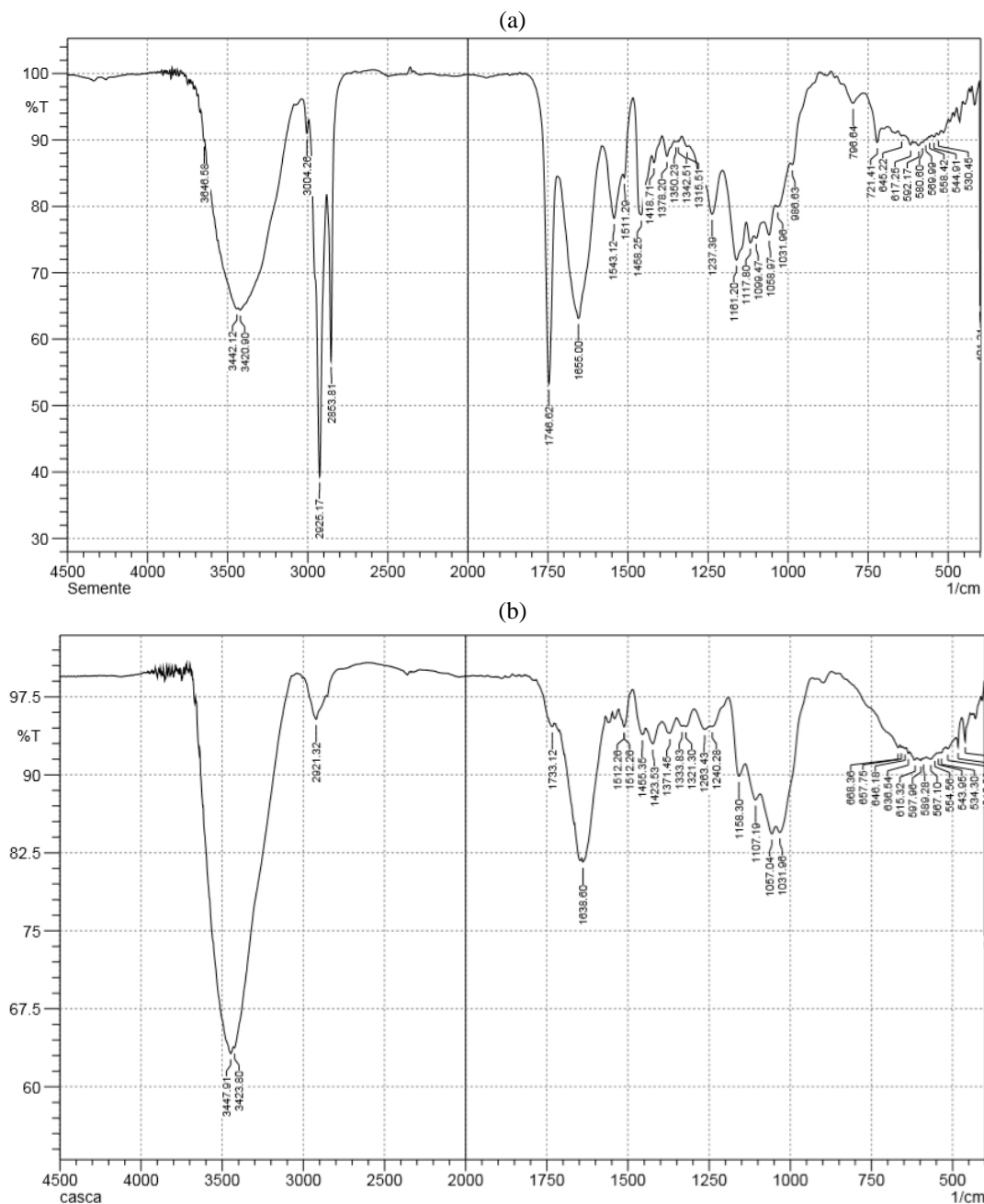


Fonte: Autor (2019).

5.1.5. Avaliação de Fourier Transform Infrared Spectroscopy

A Figura 14 expressa os espectros de infravermelho da CSM (a) e PSM (b), obtidas na região entre 500 e 4500 cm^{-1} .

Figura 14 – Espectro do infravermelho da polpa de sementes de *M. oleifera* (a) e casca de sementes de *M. oleifera* (b).



Fonte: Autor (2019).

Segundo os espectros obtidos, podemos observar que as bandas entre 1000,00 e 3650,00 cm^{-1} evidenciam a presença de grupos como: hidroxilas, carboxilas, carbonilas e amins, estes são os principais constituintes da biomassa de moringa (HJERESSEN et al., 2001). Nos picos que estão entre 3650,00 e 3420,90 cm^{-1} podemos relacionar ao estiramento das ligações de O–H (hidroxila) nas proteínas, ácidos graxos, carboidratos e lignina. Como as biomassas de moringa possuem altos

teores de proteína, ocorre o estiramento das ligações N–H de amidas, na região de $3400,00\text{ cm}^{-1}$ (STUART, 2004). O pico intenso em $2925,17$ e $2853,81\text{ cm}^{-1}$, principalmente na PSM, correspondem ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C–H dos grupos CH_2 . Foi observado uma elevada intensidade das ondas neste espectro. Este resultado pode ser atribuído ao componente lipídico, que está em proporções parecidas com as de proteínas na moringa (BRITO; DAMASCENO; GALLÃO, 2006). Na região de $1800,00$ a $1500,00\text{ cm}^{-1}$, encontramos os picos $1746,62$; $1733,12$; $1655,00$ e $1638,60\text{ cm}^{-1}$. Nestes, temos o grupo do nitrogênio que é relacionado a carbonila de amidas primárias que se localizam na porção proteica da biomassa. Nos picos $1543,12$; $1512,28$ e $1511,29\text{ cm}^{-1}$, que também estão relacionados ao grupo do nitrogênio, são referente à interação entre deformação angular N–H e estiramento simétrico e assimétrico da ligação C–N no grupo C–N–H de amida secundária e dos grupos carboxilatos (COO^-) (KWAAMBWA; MAIKOKERA, 2008). Na faixa entre $1458,25$ e $1315,51\text{ cm}^{-1}$ os picos são caracterizados pela presença dos grupos de ácidos carboxílicos. Estes estão vinculados a deformação angular de $-(\text{CH}_2)_n-$ e CH_3 , deformação do plano de ligação O–H, deformação axial de C–O e de grupos $-\text{CSNH}-$. Em $1263,43$ a $1237,39\text{ cm}^{-1}$ existe uma banda que também é resposta da interação entre vibração de torção dos grupos N–H e alongação de ligações C–N. No espectro de $500,00$ a $1000,00\text{ cm}^{-1}$ não tivemos grandes alterações de picos. Nestes temos a presença de grupos de enxofre. Os picos na faixa de $1000,00\text{ cm}^{-1}$ estão relacionados às vibrações do estiramento das ligações C–O e Na–O, especialmente na CSM. Observamos na PSM três bandas sobrepostas à banda de OH ($3646,58$; $3442,12$ e $3420,90\text{ cm}^{-1}$) são devido a um alongamento da ligação de NH (ARAÚJO et al., 2010; REDDY et al., 2011)

De forma geral quando observamos os picos da CSM (Figura 14a) e PSM (Figura 14b), encontramos similaridade, pois as regiões onde se concentram os picos de CSM e PSM são as mesmas, o que observamos é que a PSM tem uma maior amplitude nos picos devido a sua composição química com maior teor de proteínas e óleos, como é o caso região do espectro $1750,00\text{ cm}^{-1}$ que evidencia a presença de carbonila de amidas na porção proteica da biomassa. Os presentes resultados corroboram com resultados obtidos por Almeida (2010) e Coldebella et al. (2015).

Os dados de obtidos na Figura 13 e 14 corroboram com os dados evidenciados na Tabela 3, uma vez que nela está representada uma análise química das sementes. Ela mostra que ambo a

CSM e PSM possuem teores de proteína e óleos em sua composição, sendo a PSM a que possui maiores valores destes componentes, como foi observado nas análises das Figuras 13 e 14.

Tabela 3 – Análise química da casca e polpa da semente de *M. oleífera*.

Análises	CSM	PSM
	Produto Integral (g%)	
Umidade	12,33	7,42
Cinzas	1,92	3,18
Proteína	5,94	33,31
Fibra Bruta	61,5	2,55
Extrato etéreo	0,76	37,85
Extrativos não nitrogenados	17,55	15,69
Cálcio (mg/100gA)	354,8	19,55
Fósforo (mg/100gA)	37,06	274,24

Fonte: Autor (2019).

Conforme citado em literaturas, os grupos funcionais presentes na biomassa de CSM e PSM (amina, carboxilas, hidroxila, aldeídos, cetonas, fosfatos e sulfatos) são agentes envolvidos na capacidade de bioadsorção destes materiais (DA SILVA et al., 2018; DE SOUSA MOURA; MARQUES; FREITAS, 2018; FOO; HAMEED, 2010; REDDY et al., 2011). Devido a condição ácida a qual se submeteu o experimento, os átomos de hidrogênio foram responsáveis pela protonação dos grupos amina e hidroxila da superfície dos adsorventes, juntamente ocorreu a dissolução dos corantes que se tiveram seu agrupamento sulfonado na forma de $D-SO_3^-$. Então ocorre a bioadsorção devido a uma interação eletrostática entre os grupos amina e hidroxila do adsorvente e os grupos sulfonados do corante. Outros autores também detectaram mecanismos de interação similares (AKSU, 2005; SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010).

5.2 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA

5.2.1. Análise do planejamento experimental

Na Tabela 4 são apresentados os resultados dos ensaios de otimização da adsorção. A otimização se deu com a massas de AD e alteração do pH da solução. Para realizar esta otimização foi montado uma matriz rotacional composta 2^2 . Neste quadro está representado a matriz de triagem com os valores reais e suas respostas.

Tabela 4 – Planejamento experimental.

Experimento	pH	Massas de AD (g)	CSM		PSM	
			R%	qt (mg g ⁻¹)	R%	qt (mg g ⁻¹)
1	7 (1)	0,075 (1)	5,38	3,44	51,23	32,82
2	7 (1)	0,025 (-1)	1,74	3,35	28,67	55,10
3	3 (-1)	0,075 (1)	38,13	24,42	59,24	37,94
4	3 (-1)	0,025 (-1)	30,85	59,30	53,42	102,65
5	7,82 (1,41)	0,05 (0)	1,01	0,97	46,87	45,03
6	2,18 (-1,41)	0,05 (0)	57,05	54,82	84,71	81,39
7	5 (0)	0,085 (1,41)	16,30	9,21	43,95	24,84
8	5 (0)	0,015 (-1,41)	1,74	5,59	14,84	47,55
9	5 (0)	0,05 (0)	9,02	8,67	36,68	35,24
10	5 (0)	0,05 (0)	5,38	5,17	31,58	30,34
11	5 (0)	0,05 (0)	9,75	9,37	34,49	33,14

Fonte: Autor (2019).

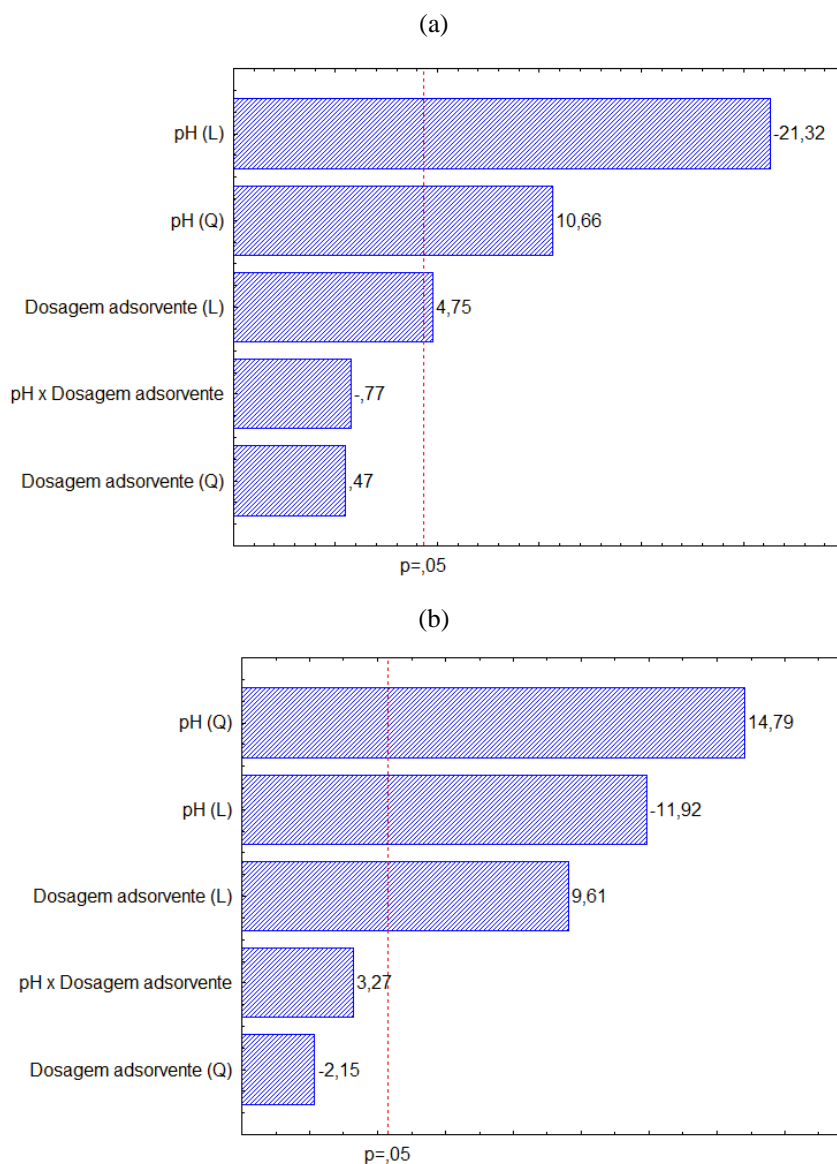
Conforme os dados dos onze experimentos utilizados no delineamento experimental, evidenciados na Tabela 4, podemos observar que, na presença de menores valores de pH observa-se aumento na remoção e na capacidade de adsorção. Porém, observamos que houve variação nas respostas, com a redução do pH tivemos um aumento na remoção e capacidade de adsorção, assim, conforme estes resultados concluímos que o pH ideal para realizar o ensaio seria o pH 2,18. Para garantir a reprodutibilidade do delineamento experimental devemos observar os experimentos 9, 10 e 11, estes são os pontos centrais do planejamento, como os valores foram semelhantes temos assim a confiabilidade dos experimentos realizados.

5.2.2. Gráficos de Pareto e Superfície de resposta

Conforme os resultados, foram gerados gráficos de Pareto da remoção (R%) e da capacidade de adsorção (qe) de AB por CSM (Figura 15a e 17a) e PSM (Imagem 15b e 17b), com finalidade de observar se as variáveis independentes (linear e quadráticas) e suas interações entre elas foram significativas. Os valores positivos nos mostram que as variáveis independentes são proporcionais a respostas, ou seja, com o aumento da variável teremos um aumento da resposta, e os valores negativos são inversamente proporcionais as variáveis dependentes, ou seja, com a redução da variável temos um aumento da resposta ou vice versa. No gráfico a linha vermelha ($p = 0,05$) representa a significância dos valores, assim, quando uma variável independente é significativa, sua coluna deve ultrapassar esta linha.

A Figura 15 representa os gráficos de Pareto da R% de CSM (a) e PSM (b). Em ambos os materiais estudados o efeito linear do pH (pH(L)), efeito quadrático do pH (pH(Q)) e efeito linear da massas de AD foram significativos ($p < 0,05$). O sinal negativo pH(L) nos mostra que a eficiência da R% aumentou em níveis de pH ácido. Podemos observar que o fator linear de massas de AD foi significativo, porém, com baixo nível de significância, logo, este não é responsivo, nas doses testadas, na R em CSM. Já na PSM podemos observar que a significância deste fator é maior e tem maior expressão na R.

Figura 15 - Gráfico de Pareto para a remoção do corante azul brilhante por casca de semente de *M. oleífera* (a) e polpa de semente de *M. oleífera* (b).



Fonte: Autor (2019).

Os coeficientes de determinação, para a resposta remoção de AB, foram de 0,981 e de 0,974 para CSM e PSM, respectivamente, indicando um bom ajuste. Excluindo as variáveis não significativas, podemos obter as equações de R da CSM (Eq. 12) e da PSM (Eq. 13):

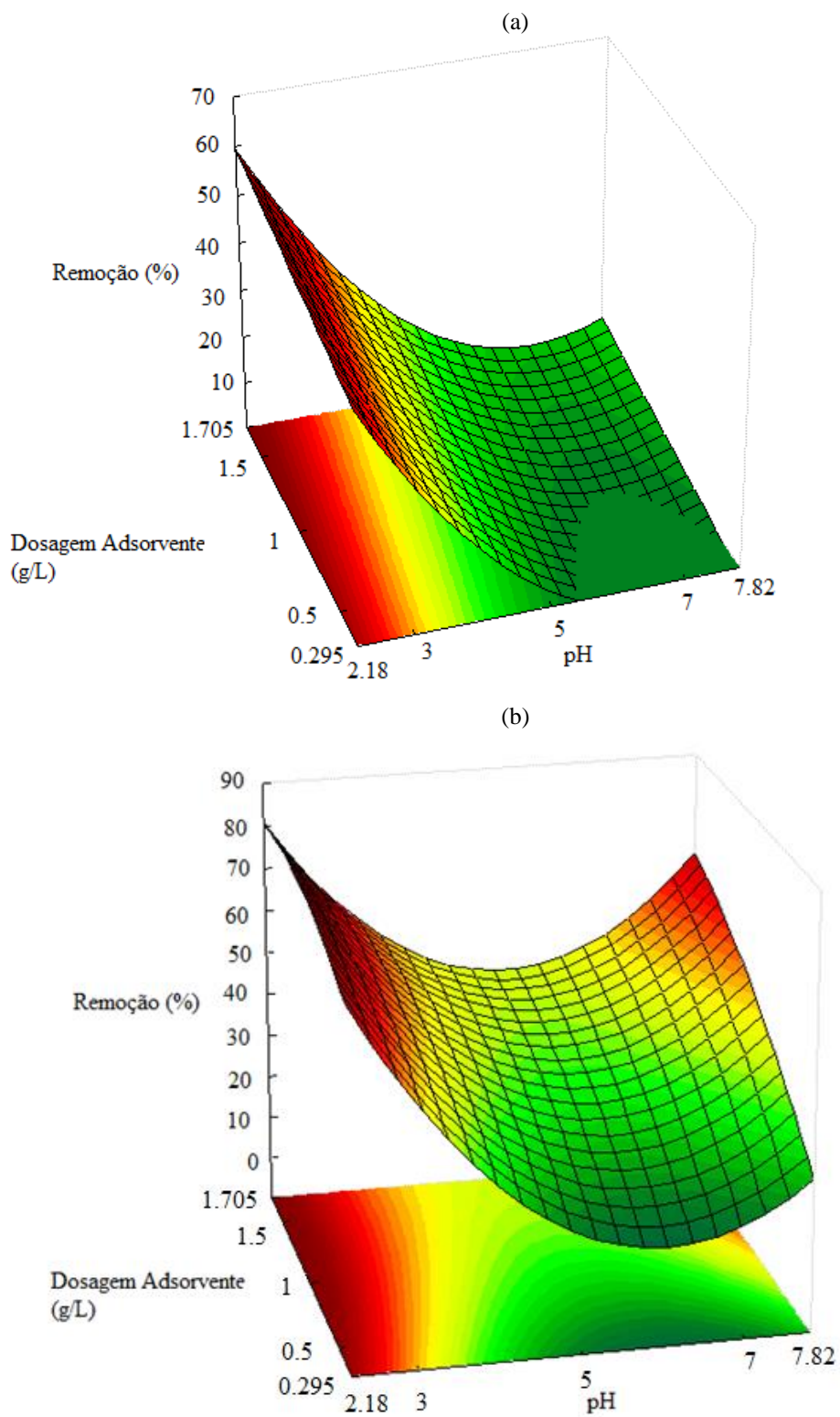
$$R = 8,49 - 17,66 * X1 + 10,40 * X1^2 + 3,94 * X2 \quad (12)$$

$$R = 32,08 - 10,79 * X1 + 16,66 * X1^2 + 8,70 * X2 \quad (13)$$

X1 é pH e X2 massa de adsorvente.

Ao reorganizar as variáveis não significativas, os valores de R^2 não sofreram grandes alterações, eles passaram a ser 0.980 e 0.944 para CSM e PSM, respectivamente, indicando assim um bom ajuste do modelo aos dados experimentais. Para a previsão do modelo foi utilizado o a análise de variância e o teste F de Fischer. Os valores de F calculado para as equações da remoção foi de 115.7 e 39.88 para CSM e PSM, respectivamente, enquanto que o F tabelado encontrado foi de 4.35 para ambos os materiais, assim é possível gerar a superfície de resposta do modelo representadas pela Figura 16, dividida na remoção de CSM (a) e PSM (b).

Figura 16 - Superfície de resposta para a remoção do corante azul brilhante por casca de semente de *M. oleífera* (a) e polpa de semente de *M. oleífera* (b).



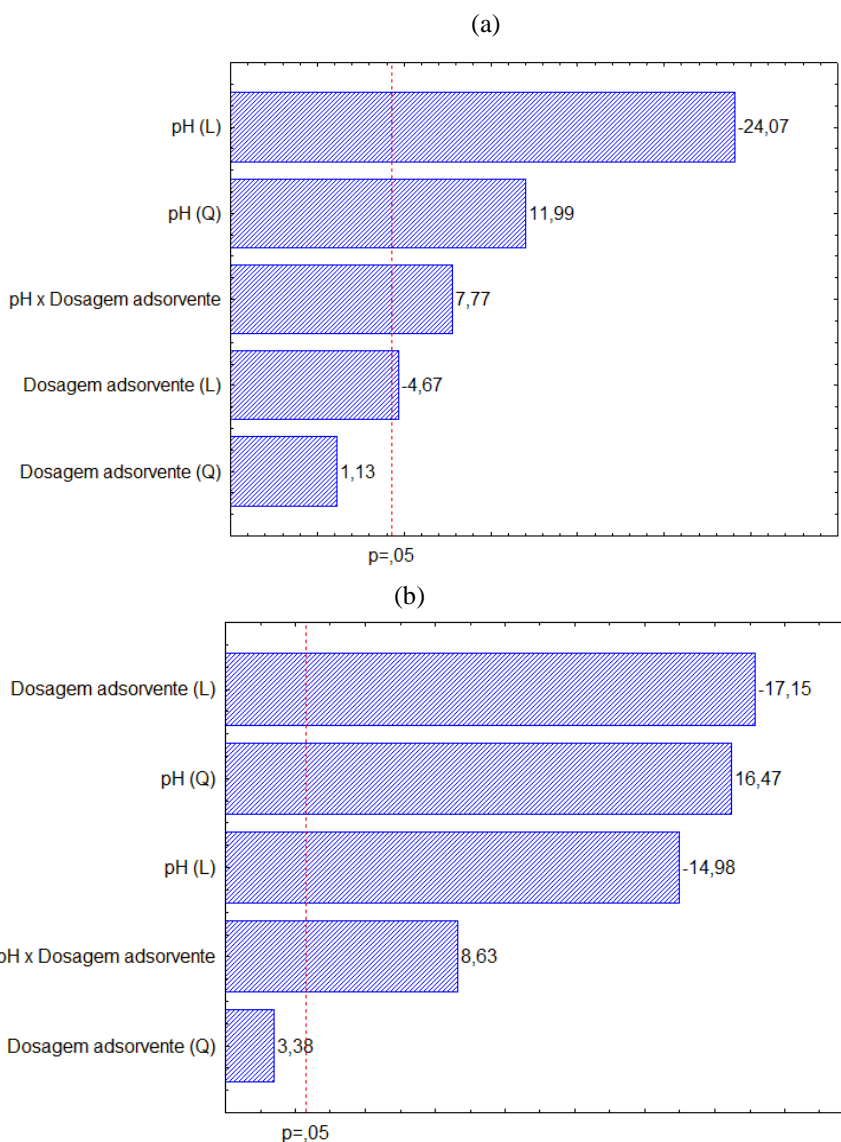
Fonte: Autor (2019).

Pela superfície da resposta R é possível observar que ela é amplamente influenciada pelo pH. Como é característico de corantes aniônicos, faixas de pH mais ácidos favorecem a remoção. Desse modo, maiores remoções são encontradas em pH mais baixos para a CSM e PSM. Podemos observar que na PSM a massa de AD apresentou aumento no valor de R em pH mais elevado, o mesmo efeito não foi observado na CSM.

Conforme os dados de remoção podemos observar que nas condições trabalhadas a CSM removeu 60% e a PSM removeu 80% de AB da solução. Para um material sem nenhum tipo de tratamento prévio, estes valores são de alta eficiência, existem trabalhos que citam valores de remoção de AB, como o trabalho de Dotto et al. (2011) que mostra valores de remoção de 35% em carvão ativado, 15% em terra ativada e terra diatomácea, 30% em quitina e quitosana em pH próximo a 2,18, Namasivayam et al. (2001) conseguiu remover 75% com casca de arroz, Esquerdo et al. (2015) encontrou valores de remoção de 70% em mistura de microestruturas e quitina em flocos e 70% em mistura de microestruturas e quitina em pó. Como podemos ver, a CSM e a PSM tiveram valores de remoção idênticos e/ou superiores a outros materiais estudados na literatura, vale ressaltar que a PSM foi o material que teve maior remoção de AB.

Observa-se na Figura 17 os gráficos de Pareto da q_e de CSM (a) e PSM (b). Podemos observar que ambos materiais tiveram o mesmo comportamento, onde, o pH(L), pH(Q), pH x massa de AD e massa de AD (Q) foram significativos ($p < 0,05$). Os efeitos lineares foram negativos, com isso temos o indicativo de que o pH e a massa de AD afetaram a resposta de forma inversamente proporcional, ou seja, com o aumento de seus níveis obtivemos uma redução do q_e .

Figura 17 - Gráfico de Pareto para a capacidade de adsorção do corante azul brilhante por casca da semente de *M. oleífera* (a) e polpa da semente de *M. oleífera* (b).



Fonte: Autor (2019).

Os coeficientes de determinação para a resposta q_e de AB, foram de 0,941 e de 0,913 para CSM e PSM, respectivamente, indicando um bom ajuste. Reavaliando as variáveis não significativas da equação do modelo teremos as equações para CRM (Eq. 14) e PSM (Eq. 15), onde não houve uma mudança significativa no valor de R^2 , que passaram a ser 0,939 e 0,902 para CSM e PSM, respectivamente.

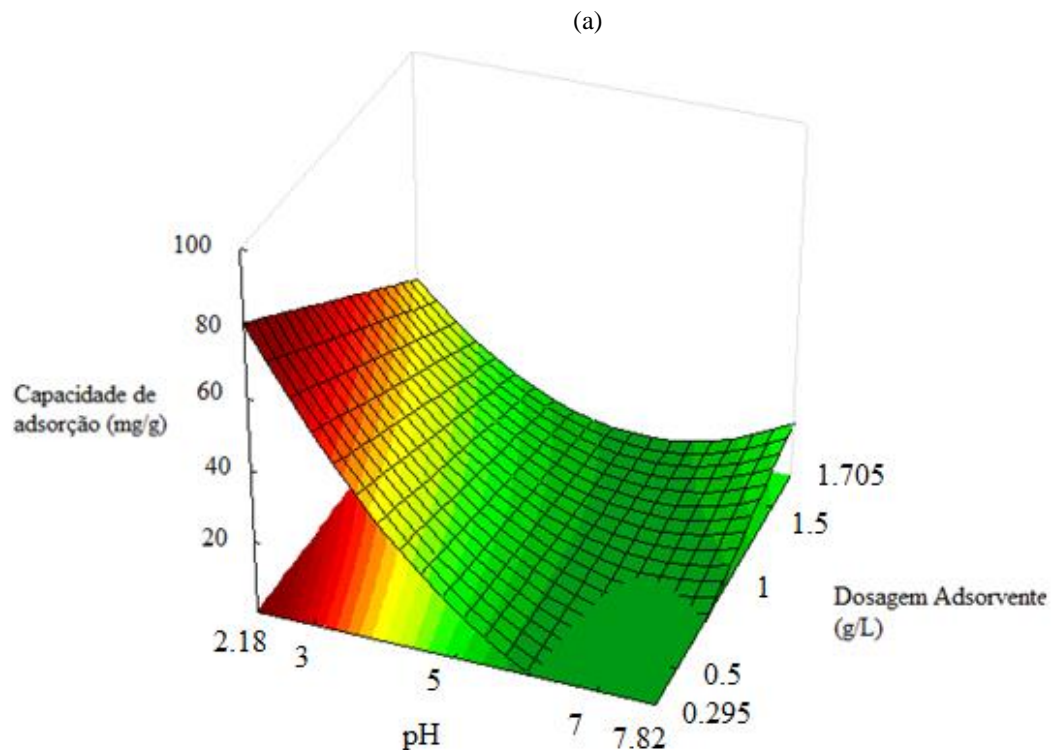
$$Q_e = 8,73 - 19,16 * X_1 + 11,07 * X_1^2 - 3,72 * X_2 + 8,74 * X_1 * X_2 \quad (14)$$

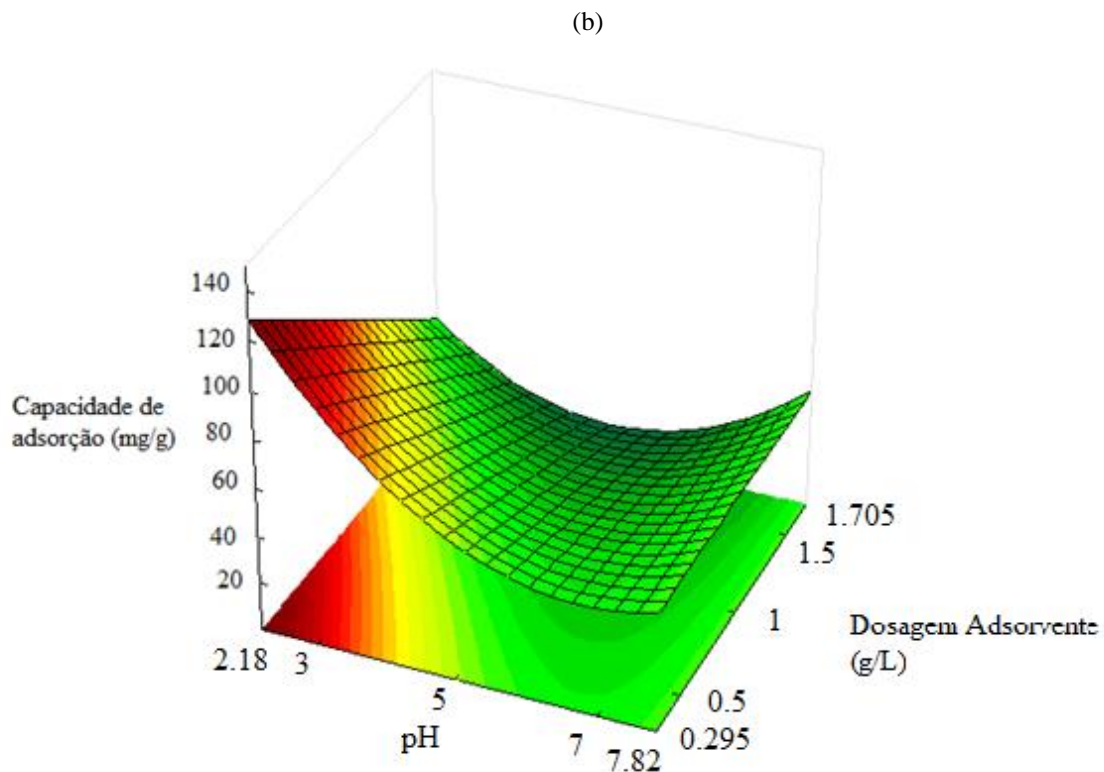
$$Q_e = 36,17 - 13,03 * X_1 + 16,08 * X_1^2 - 14,92 * X_2 + 10,61 * X_1 * X_2 \quad (15)$$

X1 é pH e X2 massa de adsorvente.

Novamente foi utilizado o teste de Fisher para o ajuste do modelo, encontramos então os valores de F calculado para as equações da remoção foi de 9.18 e 15.55 para CSM e PSM, respectivamente, assim obtivemos o valor de F tabelado foi de 5.05 para ambos os materiais. Assim é possível gerar as superfícies de resposta do modelo (Figura 18).

Figura 18 - Superfície de resposta para a capacidade adsorptiva do corante azul brilhante por casca de semente de M. oleífera (a) e polpa de semente de M. oleífera (b).





Fonte: Autor (2019).

Através da análise do gráfico de superfície de resposta da q_e , conclui-se que os melhores valores para capacidade de adsorção da CSM e PSM ocorreram nos menores valores de pH, como podemos observar pelo gráfico de superfície de resposta. Já o fator massa de AD não acarretou em uma influenciou no valor de q_e .

As q_e de CSM e PSM ficaram em torno de 85 e 162 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente, no pH 2,18 em uma solução de 1,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 0,05 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente. Na literatura, Sá (2013), obteve q_e de 50 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de azul brilhante utilizando hidrocalumita, Cervelin (2010), testou utilizou biomassa de *Salvinia sp.* pré tratada com meio básico e ácido, este encontrou capacidade de adsorção de 4,2 e 10,4 em pH 2,0. A CSM e PSM apresentaram um desempenho promissor na q_e do AB, especialmente a PSM que teve valor de q_e em torno de 162 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

5.2.3. Cinética de Adsorção

Considerando as capacidades de CSM e PSM, as respostas de R% e q_e e os aspectos técnicos e estatísticos, as condições ótimas para adsorção do AB foram na dose AD de 0,5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e

pH 2,18. Após a estipulação destes parâmetros, os estudos cinéticos de adsorção e isothermas foram realizados seguindo estes parâmetros.

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem foram aplicados nas médias obtidas nos ensaios, com objetivo de melhorar a representação da cinética de adsorção. Podemos observar que cada modelo gerou parâmetros distintos, representados por, coeficientes de determinação (R^2) e o erro médio relativo (EMR%), que estão evidenciados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros de ajuste dos modelos Pseudo Primeira Ordem (PPO) e Pseudo Segunda Ordem (PSO).

Modelo de isoterma	Concentrações					
	50	100	150	200	300	500
CSM						
PPO						
R^2	0,984	0,987	0,99	0,952	0,982	0,99
R^2_{adj}	0,982	0,986	0,98	0,946	0,946	0,989
q^1	36,01	78,91	142,29	171,85	224,47	245,95
k^1	0,035	0,1639	0,065	0,061	0,051	0,055
EMR(%)	15,16	3,24	4,08	8,37	5,01	6,56
PSO						
R^2	0,985	0,983	0,995	0,983	0,993	0,983
R^2_{adj}	0,983	0,981	0,99	0,981	0,991	0,981
q^2	46,43	85,28	164,61	198,63	269,3	292,77
k^2	0,0007	0,00327	0,00048	0,00038	0,00021	0,00022
EMR(%)	11,2	1,314	2,07	6,19	4,83	4,1
Modelo de isoterma	Concentrações					
	50	100	150	200	300	500
PSM						
PPO						
R^2	0,986	0,991	0,989	0,978	0,95	0,9295
R^2_{adj}	0,984	0,99	0,985	0,976	0,944	0,92
q^1	60,41	146,45	230,14	312,04	427,37	498,55
k^1	0,259	0,1056	0,1295	0,1625	0,222	0,1567
EMR(%)	3,21	3,05	3,05	4,45	6,13	7,74
PSO						
R^2	0,998	0,994	0,995	0,998	0,987	0,979
R^2_{adj}	0,998	0,993	0,994	0,998	0,985	0,977
q^2	63,88	162,34	251,24	337,62	459,53	545,61
k^2	0,0078	0,00094	0,00081	0,00079	0,00081	0,00044
EMR(%)	1,01	2,52	2,52	1,1	2,911	3,98

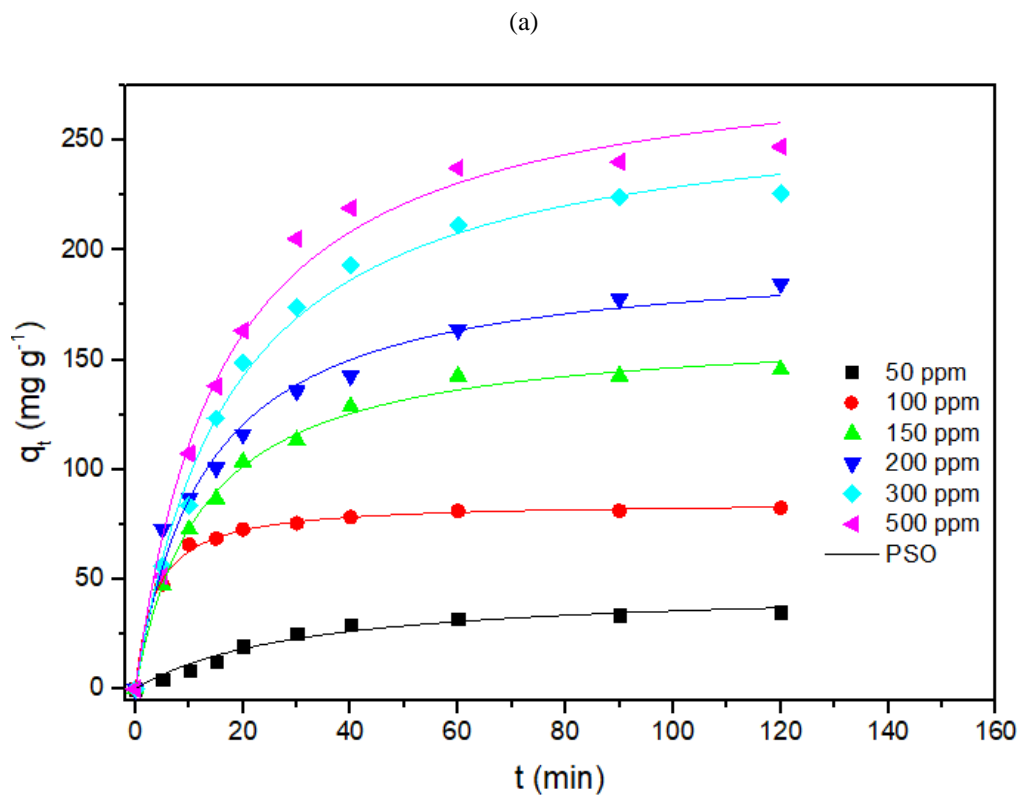
Fonte: Autor (2019).

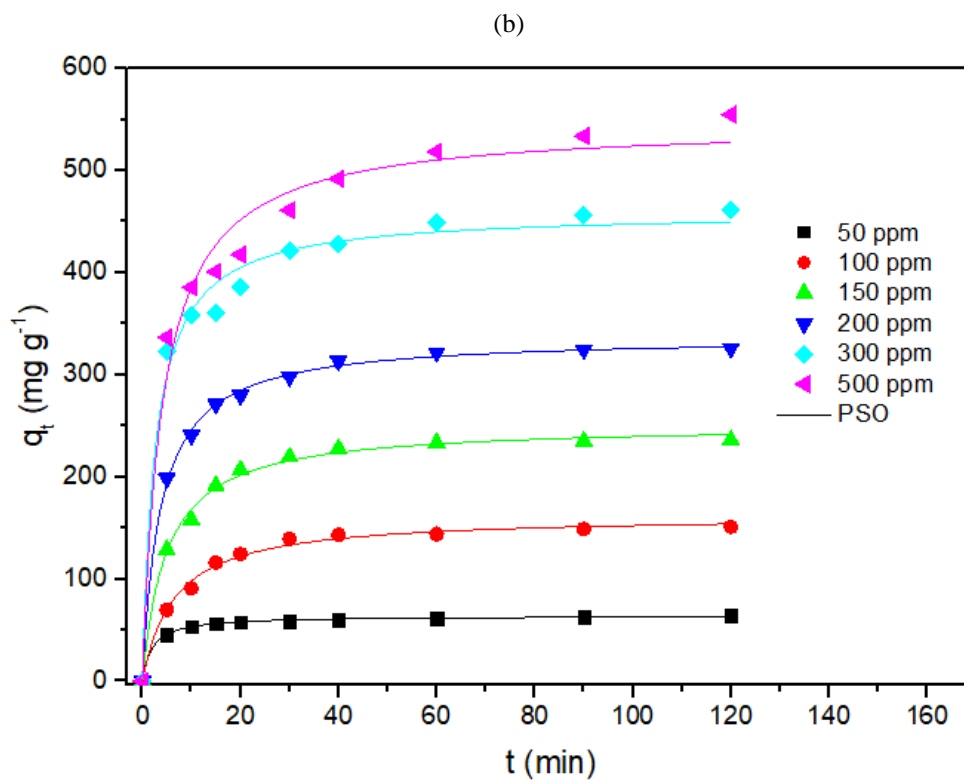
Podemos observar que em todas as concentrações estudadas, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor ajustou os dados ($R^2 > 0,95$ e $EMR < 5\%$). Este modelo assume que na sua

equação estão contabilizados os mecanismos internos e externos de transferência de massa (SKODRAS et al., 2008).

Na Figura 19 temos as cinéticas ajustadas no modelo de pseudo-segunda ordem para a CSM (a) e PSM (b), onde, nos expressam graficamente a os dados de capacidade de adsorção em função do tempo. Tanto para a CSM quanto para a PSM podemos observar pelas cinéticas que a adsorção foi rápida, com diferentes comportamentos adsortivos dos materiais. Quando comparamos os materiais estudados, a CSM possui menor capacidade de adsorção, chegando no máximo ao valor de $292,77 \text{ mg g}^{-1}$ na concentração de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$. Já a PSM apresentou remoção de $545,61 \text{ mg g}^{-1}$ na mesma concentração. Os valores teóricos gerados pela Tabela 5 no PSO foram numericamente próximos aos valores experimentais obtidos, este fato reafirma que o modelo teve um bom ajuste das cinéticas.

Figura 19 – Cinética ajustada no modelo Pseudo-segunda ordem (PSO) para casca de semente de moringa (a) e polpa de semente de moringa (b).



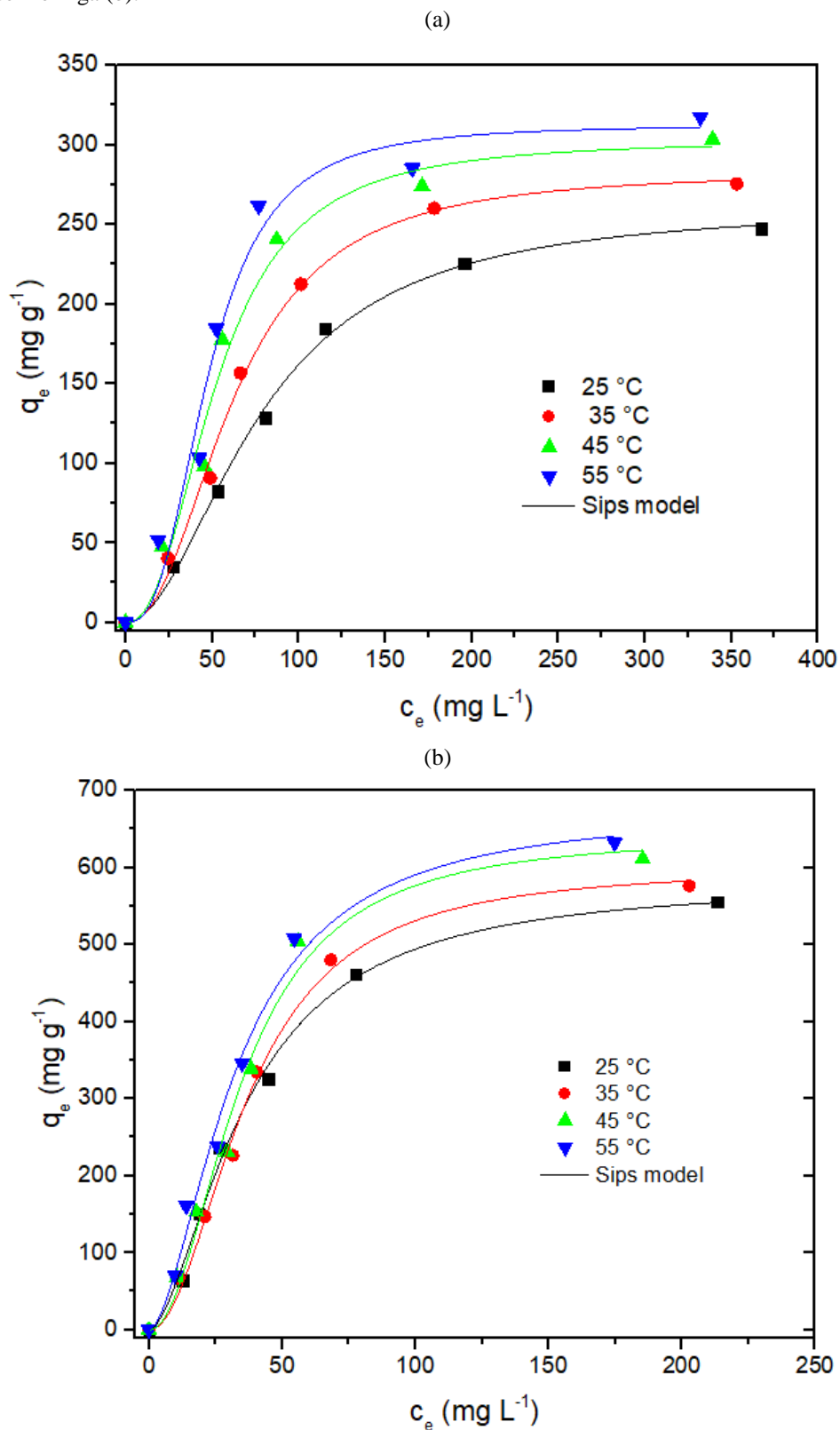


Fonte: Autor (2019).

5.2.4. Isoterma de Adsorção

Para o estudo das isotermas de adsorção as temperaturas para sua elaboração foram de 25, 34, 45 e 55 °C. Na Figura 20 nos evidenciam as isotermas de equilíbrio em todas as temperaturas estudadas e seus respectivos adsorventes CSM (a) e PSM (b).

Figura 20 – Isotermas de equilíbrio de adsorção do corante azul brilhante em casca de semente de moringa (a) e polpa de semente de moringa (b).



Fonte: Autor (2019).

Segunda a Figura 20 observamos que nas curvas de equilíbrio, ajustada pelo modelo de Sips, encontramos que na etapa inicial tiveram um comportamento em que a capacidade de adsorção aumentou de forma exponencial (este efeito nos mostra que os adsorventes possuem grande afinidade com o corante, devido à alta quantidade de sítios disponíveis). Após este crescimento nos deparamos com um platô, representando a máxima capacidade de saturação em multicamadas. Assim, este resultado nos confirma a formação de camadas do corante AB sob a superfície das partículas de CSM e PSM. Podemos observar também que tanto para a CSM quanto para a PSM, o aumento da temperatura acarretou um aumento da capacidade de adsorção. Este fato ocorreu devido à adsorção do AB por CSM e PSM em uma solução ácida ter como característica um processo endotérmico.

Com finalidade de obtenção de uma correlação mais adequada das curvas de equilíbrio e estimar das isotermas, três modelos foram utilizados para o ajuste dos dados experimentais, o modelo de Freundlich, Langmuir e Sips. A Tabela 6 nos mostra os parâmetros e qualidade dos ajustes para os valores de adsorção nas temperaturas estudadas. Segundo os maiores valores do coeficiente de determinação (R^2) e menores valores do erro médio relativo (EMR) evidenciados na Tabela 6, nos mostram que o modelo de Isoterma de Sips (Figura 20) foi o modelo que melhor representou os dados experimentais de equilíbrio. Desta forma, o modelo de Isoterma de Sips é o modelo que melhor representa os dados experimentais de equilíbrio na adsorção do corante AB em CSM e PSM, nos evidenciando uma adsorção em superfície heterogênea.

Tabela 6 - Parâmetros de ajuste dos modelos Freundlich, Langmuir e Sips.

Modelo de isoterma	Temperaturas (°C)							
	25	35	45	55	25	35	45	55
	CSM				PSM			
Freundlich								
k_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) _F ^{-1/n}	12,970	19,49	26,2	31,68	46,87	44,92	48,66	53,31
1/n _F	1,940	0,5	2,29	2,42	2,1	2,02	2,01	2,03
EMR (%)	24,300	29,38	29,59	29,64	30,57	30,96	31,97	30,05
R ²	0,921	0,891	0,882	0,86	0,912	0,894	0,8833	0,905
R ² _{adj}	0,905	0,87	0,86	0,84	0,894	0,873	0,86	0,887
Langmuir								
q _m (mg g ⁻¹)	367,170	388,9	402,570	408,490	748,370	807,87	859,07	870,730
k _L (L mg ⁻¹)	0,007	0,009	0,011	0,013	0,016	0,015	0,0159	0,018
R _L (C ₀ = mg L ⁻¹)								
EMR (%)	15,660	19,89	20,080	19,870	19,230	20,62	21,45	18,740
R ²	0,968	0,952	0,941	0,929	0,971	0,954	0,943	0,962
R ² _{adj}	0,962	0,942	0,930	0,915	0,965	0,94	0,932	0,955
Sips								
q _{MS} (mg g ⁻¹)	261,500	283,35	302,93	312,61	581,74	600,31	642,36	675,75
k _S (L mg ⁻¹)	0,012	0,0159	0,019	0,021	0,0277	0,027	0,028	0,031
m _s	0,960	2,25	2,35	2,69	1,69	2,05	2,05	1,74
EMR (%)	3,710	6,32	11,48	14,52	6,85	6,91	10,16	7,39
R ²	0,998	0,996	0,982	0,975	0,996	0,995	0,987	0,989
R ² _{adj}	0,997	0,994	0,973	0,962	0,995	0,993	0,98	0,984

Fonte: Autor (2019).

No estudo realizado, obtivamos que as máximas capacidades de adsorções de AB foram 312,61 e 675,75 mg g⁻¹ em CSM e PSM, respectivamente, na temperatura de 55 °C no modelo de Sips. A capacidade máxima de adsorção depende de diferentes fatores, como por exemplo, a química do corante, variáveis do processo, características do AD e condições da solução (CRINI; BADOT, 2008). O valor de $n_s = 1/m_s$, pode variar de 0 a 1, quando o $n_s = 1$ o sistema é homogêneo e segue o modelo de Langmuir, porém, quando o $n_s \neq 1$ se assume que o sistema é heterogêneo, forma multicamadas de adsorvato sobre o AD e segue o modelo de Freundlich (AHMET, 2007; FOO; HAMEED, 2010), logo, pelos valores observados na Tabela 6 podemos confirmar que a adsorção se dá em multicamadas.

5.2.5. Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos podem expressar as características adsorptivas dos materiais, podemos citar a energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS). Na Tabela 7 nos mostra o comportamento termodinâmico do AB mensurado através dos parâmetros termodinâmicos citados.

Tabela 7 – Parâmetros termodinâmicos.

Temperaturas (°C)	ΔG (kJ mol ⁻¹)		ΔH (kJ mol ⁻¹)		ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	
	CSM	PSM	CSM	PSM	CSM	PSM
25	-19940,7	-23994,2	19,571	7,01	0,133	0,103
35	-21528,1	-24806,5				
45	-22864,3	-25876,8				
55	-23929,4	-27093,6				

Fonte: Autor (2019).

Segundo a Tabela 7 observamos que os valores de ΔG variaram de -27093,6 a -19940,7 kJ mol⁻¹. Estes valores nos indicam que a adsorção do AB por CSM e PSM foi um processo espontâneo e favorável. Almeida et al. (2017) ressalta que quanto mais negativos os valores de ΔG , mais energeticamente favorável se dá o processo. Valores reduzidos de ΔG também indicam uma maior força motriz no processo de adsorção (ARIVOLI et al., 2009). Podemos observar também que com o aumento das temperaturas a adsorção ocorre de forma facilitada. O valor positivo de ΔH (19,57 e 7,01 kJ mol⁻¹ para CSM e PSM, respectivamente), nos indica que temos uma adsorção de natureza endotérmica e nos sugere uma adsorção física (KUO, C.; WU, C.; WU, J., 2008). Conforme Nascimento et al. (2014) embora tenhamos conceitos distintos de adsorção física e química, estes não são independentes, podendo ocorrer ambos simultaneamente. Devido ao ΔS apresentar um valor positivo (0,133 e 0,103 kJ mol⁻¹ para CSM e PSM, respectivamente), demonstrando que ocorreu um rearranjo das moléculas e ocorreu um aumento na interface sólido/fluído com o aumento da temperatura, ou seja, com o aumento da temperatura tende a aumentar a quantidade de íons na superfície dos adsorventes (BARBOSA et al., 2018; GUIMARÃES; MOTHÉ; LEÃO, 2017). De Almeida et al. (2017), encontrou resultados parecidos nos parâmetros termodinâmicos em estudos da capacidade de adsorção de carvão ativado de casca de coco verde.

6. CONCLUSÃO

Neste estudo foi verificada a possibilidade da utilização de casca de semente de moringa e polpa de semente de moringa na adsorção do corante AB. Analisando os materiais estudados, os mesmos possuem superfícies propícias para a adsorção de materiais, onde, principalmente a CSM possui maior heterogeneidade superficial quando comparado com a PSM. Porém, a PSM apresentou maiores índices de proteína e óleos, que também estão envolvidos no processo de adsorção. As condições ótimas do processo para a adsorção do AB foi no pH 2,18 e dosagem de 0,5 g L⁻¹ de AD. Nestas condições a capacidade de adsorção do AB em CSM foi de 164,61 mg g⁻¹ e em PSM de 251,24 mg g⁻¹ em uma concentração de 1,5 mg L⁻¹ de corante.

Na cinética de adsorção, o modelo que melhor representou foi o PPO, a adsorção do corante AB por CSM e PSM ocorreu de natureza química em que os mecanismos internos e externos realizam transferência de massa, adsorvendo assim o corante estudado. Para o ajuste da curva de equilíbrio da isoterma de adsorção, o modelo de Sips foi o que se melhor adequou, os resultados gerados por este modelo nos evidenciam que a adsorção ocorre em multicamadas.

Podemos verificar pelos parâmetros termodinâmicos que a adsorção é de natureza endotérmica e indica que existe um aumento na interface sólido-fluido com o aumento da temperatura. O presente trabalho evidencia que a CSM e PSM podem ser alternativas para a adsorção do corante AB em meio aquoso.

7. REFERÊNCIAS

ABDULKARIM, S. M.; LONG, K.; LAI, O. M.; MUHAMMAD, S. K. S.; GHAZALI, H. M. Some physico-chemical properties of *Moringa oleifera* seed oil extracted using solvent and aqueous enzymatic methods. **Feed Chemistry**, v. 93, p. 253-263, 2005.

ABIA - **Associação Brasileira da Indústria de Alimentos**. ABIA divulga balanço do setor de alimentos e bebidas 2018. Disponível em: https://www.abia.org.br/vsn/tmp_2.aspx?id=394. Acesso em: 29 mar. 2019.

ABIT – **Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecções**. Perfil do setor, 2018. Disponível em: <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 05 de mar. 2018.

AHMARUZZAMAN, M. Role of fly ash in the removal of organic pollutants from wastewater. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 3, p. 1494-1511, 2009.

AHMET, G. **Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite : Adsorption equilibrium and kinetics.** v. 146, p. 362–371, 2007.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 997-1026, 2005.

ALMEIDA, C. B. L.; CONDE, C.; CARVALHO, R. C. D.; DE ALMEIDA, E. S. Estudo prospectivo da moringa na indústria de cosméticos. **Cadernos de Prospecção**, v. 10, n. 4, p. 905, 2017.

ALMEIDA, I. L. S. **Avaliação da capacidade de adsorção da torta de Moringa Oleifera para BTEX em amostras aquosas.** 2010.

ANDIA, J. P. M. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção.** Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 43-58 p. 2009.

ANDRADE, R. C. B.; SOUZA, M. F. L.; COUTO, E. da C. G. Influência de efluentes têxteis e alimentícios sobre o metabolismo e propriedades físicas e químicas do rio Piauitinga (Sergipe). **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 424-427, 1998.

ANWAR, F.; RASHID, U. Physico-chemical characteristics of *Moringa oleifera* seeds and seeds oil from a wild provenance of Pakistan. **J. Bor.**, v. 39, p. 1443-1453, 2007.

ARAÚJO, C. S. T. **Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré-concentração de Ag (I) utilizando a *Moringa oleifera* Lam.** 2009.

AGUSTINI, M. B.; WENDT, L.; PAULUS, C.; MALAVASI, M. M. Maturidade fisiológica de sementes de *Moringa oleifera* (Lam). *Revista Inova Ciência & Tecnologia/Innovative Science & Technology Journal*, v. 1, n. 1, p. 11-17, 2015.

ARAUJO, C. S. T., V. N. ALVES, H. C. REZENDE, I. L. S. ALMEIDA, R. M. N. DE ASSUNCAO, C. R. T. TARLEY, M. G. SEGATELLI and N. M. M. COELHO Characterization and use of *Moringa oleifera* seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. **Water Sci Technol**, v. 62, p. 2198-2203, 2010.

ARDIZZONE, S.; GABRIELLI, G.; LAZZARI, P. Adsorption of Methylene Blue at Solid/Liquid and Water/Air Interfaces. **Colloids Surface**, v. 76, p. 149-157, 1993.

ARIVOLI, S.; THEUNKUZHALI, M.; DEVAPRASATH, P. M. Adsorption of Rodhamine B by acid activated carbon-kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. **Orbital**, v. 1, n. 2, p. 138-155, 2009.

ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Físico-química.** v. 1. LTC: Rio de Janeiro, 2008.

AVLONITIS, S.; POULIOS, I.; SOTIRIOU, D.; PAPPAS, M.; MOUTESIDIS, K. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. **Desalination**, v. 211, n. 1-3, p. 259-267, 2008.

BANDALA, E. R.; PELÁEZ, M. A.; GARCÍA-LÓPEZ, A. J.; SALGADO, M. D. J.; MOELLER, G. Photocatalytic decolourisation of syntetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 2, p. 169-176, 2008.

BANDOSZ, T. J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation**. New York: Academic Press, 2006.

BARBOSA, T. R.; FOLETTO, E. L.; DOTTO, G. L.; JAHN, S. L. Preparation of mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as synthesis precursors and its use as potential adsorbent to remove organic dye from aqueous solutions. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 416-423, 2018.

BARRAGÁN, B. E.; COSTA, S. C.; MARQUEZ, M. C. Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solid media. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 1, p. 73-81, 2007

BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. São Paulo: CETESB: SINDITÊXTIL, 2009.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; HAMZAVI, R. Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. **Journal of hazardous materials**, v. 133, n. 1-3, p. 226-232, 2006.

BLANCO, A. G.; VALLONE, A. F.; GIL, A.; SAPAG, K. A comparative study of various microporous materials to store hydrogen by physical adsorption. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 19, p. 14870-14880, 2012.

BORBA, L. R. **Viabilidade do uso de *Moringa oleífera* Lam. No tratamento simplificado de água para pequenas comunidades**. Universidade Federal da Paraíba – UFPB, Paraíba, 2001. 92 p.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification**, **Mineralogical Society**, London, 1980.

BRITO, E. S.; DAMASCENO, L. F.; GALLÃO, M. I. Avaliação química e estrutural da semente de moringa. **Revista Ciência Agronômica**, v. 37, p. 106-109, 2006.

CARVALHO, A. A.; DE ASSUNÇÃO MONTENEGRO, A. A.; SANTOS, C. S.; SILVA, T. G. F. Zoneamento agrometeorológico da moringa para o Estado de Pernambuco em condições atuais e projeções futuras. **Journal of Environmental Analysis and Progress**, v. 2, n. 3, p. 194-202, 2017.

CASTILLA, M. C. **Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón**. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España, 2004.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; DE JESUS MOTHEO, A. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

CERVELIN, P. C. **Avaliação da remoção do corante comercial reativo Azul 5G utilizando macrófita *Salvinia* sp.** 2010.

CHEREMISINOFF, N. P. **Handbook of water and wastewater treatment technologies.** Butterworth-Heinemann. 2001.

COELHO, G. F.; GONÇALVES JUNIOR, A. C.; BRAGA DE SOUSA, R. F.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Science**, v.3, p. 291-317, 2014.

COLDEBELLA, P. F.; VALVERDE, K. C.; BORTOLOZZO, F. G.; NISHI, L.; REZENDE, D.; SILVA, M. F.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F.; SANTOS, O. A. A.; BERGAMASCO, R. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE SEMENTE DE *Moringa oleifera* LAM PARA REMOÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA EM AMOSTRAS AQUOSAS. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 7490-7497, 2015.

CONAMA: **CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE.** Resolução nº 357/2005 de 17 de Março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/conama>. 2005.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**. v. 33, n. 4, p. 339-447, 2008.

CUI, D.; GUO, Y. Q.; CHENG, H. Y.; LIANG, B.; KONG, F. Y.; LEE, H. S.; WANG, A. J. Azo dye removal in a membrane-free up-flow biocatalyzed electrolysis reactor coupled with an aerobic bio-contact oxidation reactor. **Journal of hazardous materials**, v. 239, p. 257-264, 2012.

DA SILVA, R. P.; DE FREITAS, K. C. S.; NOVA, S. P. V.; DE SOUZA, S. R.; CARDOSO, C. C. Adsorção de corantes têxteis utilizando a estrutura metal-orgânica [Cu₃ (BTC)₂ (H₂O)₃] n obtida por síntese eletroquímica. **Acta Brasiliensis**, v. 2, n. 1, p. 11-14, 2018.

DA SILVA ANTUNES, E. C. E.; PEREIRA, J. E. S.; DA SILVA FERREIRA, R. L.; DE MEDEIROS, M. D. F. D.; NETO, E. L. B. Remoção de corante textil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natural. **HOLOS**, v. 3, p. 81-97, 2018.

DA SILVA NETO, H. A., GARCIA, H. L., ARAUJO, R. G. O., GARCIA, C. A. B. Adsorção em coluna de leito fixo aplicada para a pré-concentração de cádmio em amostras de água. **Scientia Plena**, v. 14, n. 6, 2018.

DE ALMEIDA, E. S. C.; PINTO, B. C.; LIMA, A. S.; DE OLIVEIRA, M. A.; DA SILVA BEZERRA, A. C.; SOUZA, T. S. F.; SOUZA, C. G.; MACHADO, A. R. T. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CORANTE RODAMINA B EM CARVÃO ATIVADO OBTIDO DOS RESÍDUOS DO COCO VERDE. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1051-1058, 2017.

DE CARVALHO, J. M.; DE ARAÚJO, L. O. INOVAÇÃO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS E SUA INTERFACE COM O SETOR REGULADOR NO BRASIL. **Cadernos de Prospecção**, v. 10, n. 3, p. 405, 2017.

DE SOUSA MOURA, L. F.; MARQUES, J. J.; FREITAS, J. A. Adsorção de dióxido de carbono utilizando o biochar produzido a partir de sementes de mangaba (*Hancornia speciosa*). **Scientia Plena**, v. 14, n. 3, 2018.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. **Journal of Hazardous Materials**. v. 167, p. 1-9, 2009.

DIEESE – **Departamento Intersindical de Estatística e Estudos Socioeconômicos**; Anuário do Trabalho nos Pequenos Negócios 2016. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. São Paulo – SP, 2018, 9 ed., 542 p.

DOS SANTOS, B. S.; EYNG, E.; STIVAL BITTENCOURT, P. R.; MANTOVANI FRARE, L.; DE MORAES FLORES, É. L.; BUDKE COSTA, M. Electro-flocculation associated with the extract of *Moringa oleifera* Lam as natural coagulant for the removal of reactive blue 5G dye. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 38, n. 4, 2016.

DOTTO, G. L. **Biossorção de corantes alimentícios utilizando nanopartículas de *Spirulina platensis***. 2012.

DOTTO, G. L., VIEIRA, M. L. G., GONÇALVES, J., PINTO, L. A. D. A. **Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica**. 2011.

ELMOUBARKI, MAHJOUBI, F. Z.; TOUNSADI, H.; MOUSTADRAF, J.; ABDENNOURI, M.; ZOUHRI, A.; EL ALBANI, A.; BARKA, N. Adsorption of textile dyes on raw and decated Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Water Resources and Industry**, v. 9, p. 16-29, 2015.

ELWAKEEL, K. Z. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. **Journal of Hazardous Materials**. v. 167, p. 383–392, 2009.

ESQUERDO, V. M.; QUINTANA, T. M.; MARTINS, N. S. S.; FARIAS, B.; PINTO, L. ELABORAÇÃO DE MICROESTRUTURAS POROSAS A BASE DE QUITOSANA E QUITINA PARA A ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL BRILHANTE. In: **Anais XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**. São Carlos. 2015.

FAOZI, A. M.; NASR, B.; ABDELLATIF, G. Electrochemical degradation of anthraquinone dye Alizarin Red S by anodic oxidation on boron-doped diamond. **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 1, p. 86-89, 2009.

FERREIRA, P. M. P.; FARIAS, D. F.; OLIVEIRA, J. T. A.; CARVALHO, A. F. F. U. *Moringa oleifera*: Bioactive compounds and nutritional potential. **Rev. Nutr.** v. 21, p. 431-437, 2008.

FERREIRA, R. S.; GIRALDELI, A. L. Comportamento de algumas indústrias de alimentos no Brasil sobre fatores que influenciam a inovação de produtos. **Revista IPecege**, v. 4, n. 3, p. 40-48, 2018.

FIFIELD, F. W.; KEALEY, D. **Principles and Practice of Analytical Chemistry. 5ed. Blackwell Science**, Oxford, 2000.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems **Chemical Engineering Journal**, 2010.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environmental International**, v. 30, p. 953 – 971, 2004.

FORGIARINI, E.; SOUZA, A. A. U. Toxicity of textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP). **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 3, p. 1073-1078, 2007.

FRANCO, C. S.; BATISTA, M. D. A.; DE OLIVEIRA, L. F. C.; KOHN, G. P.; FIA, R. Coagulação com semente de moringa oleifera preparada por diferentes métodos em águas com turbidez de 20 a 100 UNT. **Revista Sanitária e Ambiental**, Lavras, v. 22, n. 4, p. 781-788, 2017.

FREITAS, M. P. A. **Biossorção de corante reativo utilizando biomassa residual de origem lignocelulósica e fúngica**. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution, **Z. Phys. Chem.** 57 (1906) 358–471.

GIMBERT, F.; MORIN-CRINI, N.; RENAULT, F.; BADOT, P. M.; CRINI, G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 34-46, 2008.

GOIS, F.A.; SOUZA, G.A.; OLIVEIRA, M.J.; LIMA, R.S.; KOSLOWSKI, L.A.D. Análise da qualidade da água quanto ao despejo industrial têxtil no Rio dos Índios. **Caderno Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 9, n. 5, p. 15-27, 2016.

GUARANI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes têxteis**. Química Nova, São Paulo, v. 23, p. 71-78, 2000.

GUIMARÃES, D.; MOTHÉ, R.; LEÃO, V. A. Termodinâmica de adsorção de sulfato pela resina estirênica Purolite A500 em condições levemente alcalinas. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 4, n. 1, p. 16-22, 2017.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**. v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009.

GUPTA, V. K.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; SADEGH, H.; SHAHRYARI-GHOSHEKANDI, R.; YARI, M.; YOUSEFI-NEJAT, O. Experimental study of surfaces of hydrogel polymers HEMA, HEMA-EEMA-MA, and PVA as adsorbent for removal of azo dyes from liquid phase. **Journal of Molecular Liquids**, v. 206, p. 129–136, 2015.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. **Journal of hazardous materials**, v. 164, n. 2-3, p. 870-875, 2009.

HAMEED, B.; KRISHNI, R. R.; SATA, S. A. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 1, p. 305-311, 2009.

HJERESSEN, D. L.; ANASTAS, P.; WARE, S.; KIRCHHOFF, M. Peer Reviewd: Green Chemistry Progress & Challenges. **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, n. 105A, 2001.

HO, Y.S.; MCKAY G. (a) Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 115-124, 1998.

HO, Y.S.; MCKAY G. (b) Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, **Process. Saf. Environ. Prot.** v. 76, p. 183-191, 1998.

HÖHN, D. O.; DA FONSECA, C.; AVILA, S. R.; GUEDES, A. F.; DE OLIVEIRA FERNANDES, L. A. Moringa Oleifera Lam, Características e Potenciais Usos. **Cadernos de Agroecologia**, v. 13, n. 2, p. 10-10, 2018.

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

KUO, C.; WU, C.; WU, J. Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. **Journal of colloid and interface science**, v. 327, n. 2, p. 308-315, 2008.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural science**, v. 4, n. 1, p. 22-26, 2012.

KHAN, M. A.; AHMAD, A.; UMAR, K.; NABI, S. A. Synthesis, characterization, and biological applications of nanocomposites for the removal of heavy metals and dyes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 1, p. 76-82, 2014.

KIILL, L. H. P.; MARTINS, C. T. de V. D.; LIMA, P. C. F. **Moringa oleifera: registro dos visitantes florais e potencial apícola para a região de Petrolina, PE.** Embrapa Semiárido-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E), 2012.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Química nova, v. 25, n. 1, p.78-82, 2002.

KWAAMBWA, H. M.; MAIKOKERA, R. Infrared and circular dichroism spectroscopic characterization of secondary structure components of a water treatment coagulant protein extracted from *Moringa oleifera* seeds. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, p. 1-8, 2008.

LABIADH, L.; OTURAN, M. A.; PANIZZA, M.; HAMADI, N. B.; AMMAR, S. Complete removal of AHPS synthetic dye from water using new electron-fenton oxidation catalyzed by natural pyrite as heterogeneous catalyst. **Journal of hazardous materials**, v. 297, p. 34-41, 2015.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* v.40, p. 1361-1403, 1918.

LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M.; ZYLLA, R. Biodegradation, decolourization and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. **Journal of Biotechnology**, v. 89, p. 175-184, 2001.

LAGERGREN, S. **About the theory of so-called adsorption of soluble substances**, *Kung. Svenska Vetenskap.* v. 24, p. 1-39, 1898.

LEONE, A.; FIORILLO, G.; CRISCUOLI, F.; RAVASENGUI, S. Nutritional characterization and phenolic profiling of *Moringa oleifera* leaves grown in Chad, Sahrawi Refugee Camps, and Haiti. **International Journal Molecular Sciences**, v. 16, p. 18923-18937, 2015.

LO MONACO, P. A. V. L.; DE MATOS, A. T.; DOS SANTOS PEREIRA, M.; JÚNIOR, V. E.; DA SILVA BATISTA, A. P.; BAKER, S. A. A. Efeito da adição de diferentes substâncias químicas no extrato de sementes de moringa utilizado como coagulante no tratamento de esgoto sanitário. **Engenharia Agrícola**, v. 33, n. 5, 2016.

LORENZI, H.; MATOS, A. **Plantas Medicinais no Brasil: nativas e exóticas cultivadas**. Edição. São Paulo: Nova Odessa, Instituto Plantarum, 2002.

MAHMOODI, N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M. Textile Dye Removal from Single and Ternary Systems Using Date Stones: Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, p. 4638-4649, 2010.

MARIANO, F. A.; COUCEIRO, P. R. Compósitos à base de carvão ativado de borra oleosa e óxidos de ferro para remoção de contaminantes em meio aquoso. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2202-2220, 2015.

MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STÜLP, S. **Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios**. *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.

MARTINS, W. A.; OLIVEIRA, A. M. B.; MORAIS, C. E. P.; COELHO, L. F. O.; MEDEIROS, J. F. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 1, p. 96-102, 2015.

MATARUCO, S. M. C.; ROYER, M. R.; BITTENCOURT, P. R. S.; PERES, W. V.; MATARUCO, G. H. CONTROLE DE COLIFORMES EM EFLUENTES COM A UTILIZAÇÃO DE ÓLEO DE *Eucalyptus citriodorus* OU EXTRATO DE SEMENTE DA *Moringa oleifera*. **Revista Conhecimento Online**, v. 1, p. 87-107, 2019.

MELLO, I. S.; CARVALHO, M. A.; FERREIRA, J. N.; COGO, J. M.; SILVA, R. A. R.; GUERRA, D. L. Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em

aplicações tecnológicas e adsorção – Uma pesquisa inovadora em universidades. **Revista Ciências Agro-Ambientais**, v. 9, n. 1, p. 141-152, 2011.

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. State of the art for the biosorption process - A review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 170, n. 6, p. 1389–1416, 2013.

MOHAMMED, M. A., SHITU, A.; IBRAHIM, A. Removal of methylene blue using low cost adsorbent: a review. **Research Journal of Chemical Sciences** ___ISSN, 2231, 606X, 2014.

MORAIS, W. D. A. **Estudos de sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reiculada**. Dissertação mestrado (Fíico-Química; Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MÜNCHEN, S.; ADAIME, M. B.; PERAZOLLI, L. A.; AMANTÉA, B. E.; ZAGHETE, M. A. **Jeans: a relação entre aspectos científicos, tecnológicos e sociais para o ensino de química**. Química Nova na Escola, v. 37, n. 3, p. 172–179, 2015.

MYRES, R.H.; MONTGOMERY, D.C. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**, John Wiley & Sons, New York, 2002.

NAMASIVAYAM, C.; KUMAR, M. D.; SELVI, K.; BEGUM, R. A.; VANATHI, T.; YAMUNA, R. T. ‘Waste’coir pith—a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. **Biomass and Bioenergy**, v. 21, n. 6, p. 477-483, 2001.

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

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. Active agentes and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*. **Water Research**, v. 29, p. 703-710, 1995.

NGAH, W. S. W.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites : A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1446–1456, 2011.

OLIVEIRA, L. H.; ARRAES, D. D.; GOMES, G. E.; LIMA, A. E. O.; RAMOS, P. H. Estudo da adsorção do corante Rodamina B em argila natural. **Anais do X Encontro Brasileiro sobre Adsorção**. Guarujá, 2014.

OLIVEIRA, L. H.; FRANCA, A. S. Estudo da cinética e da termodinâmica de adsorção da torta prensada de crambe (*Crambe Abyssinica*) em sua aplicação como biosorvente em soluções aquosas de corante. **Anais do VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Uberlândia, 2009.

PECORA, H. B. **Estudo da interação adsortiva entre *Saccharomyces cerevisiae*, *Moringa oleifera* e três classes de corantes texteis**. 2017.

PICCIN, J. S. **Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corante**. UFRGS. 2013.

PRITCHARD, M.; CRAVEN, T.; MKANDAWIRE, T.; EDMONDSON, A. S.; O'NEILL, J. G. A comparison between *Moringa oleifera* and chemical coagulants in the purification of drinking water—An alternative sustainable solution for developing countries. **Physics and Chemistry of the Earth**, Parts A/B/C, v. 35, n. 13-14, p. 798-805, 2010.

QIU, H.; PAN, L.L.; ZHANG, Q.J.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal Zhejiang University Science**, v. 10, p. 716-724, 2009.

RAMACHANDRA, T.V.; AHALYA, N.; KANAMADI, R.D. Biosorption: Techniques and Mechanisms. **CES Technical Report** v.110, 2007.

REDDY, D. H. K.; RAMANA, D. K. V.; SESHAIHAH, K.; REDDY, A. V. R. Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. **Desalination** v. 268 p. 150-157, 2011.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/carbon catalyst preparation**. University of Illinois, Chicago, 2004.

RIBAS, M. C.; CANAVESI, R.; SILVA, E. A. Estudo do equilíbrio e da dinâmica da biossorção do íon cádmio pela macrófila *Lemma Minor* em coluna de leito fixo. **Engevista**, v. 14, n. 2, p. 143-154, 2012.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. 2009. **Introdução à Química Ambiental**. 2ª ed. Bookman, Porto Alegre, 256 p.

SÁ, F. P. **Adsorção e fotodegradação de corantes, amarelo crepúsculo e azul brilhante, para tratamento de efluentes de indústrias alimentícias**. 2013.

SAHA, N.; RAHMAN, M. S.; AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W. Industrial metal pollution in water and probabilistic assessment of human health risk. **Journal of environmental management**, v. 185, p. 70-78, 2017.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GHEBREMICHAEL, K.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Comparison of single-step and two-step purified coagulants from *Moringa oleifera* seed for turbidity and DOC removal. **Bioresource technology**, v. 101, n. 15, p. 6259-6261, 2010.

SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. **Coloration Technology**, v. 118, n. 5, p. 256-269, 2002.

SIDONIO, L.; CAPANEMA, L.; GUIMARÃES, D.D.; CARNEIRO, J.V.A. **Inovação na indústria de alimentos: importância e dinâmica no complexo agroindustrial brasileiro**. BNDES Setorial 37, p. 333-370. 2013. Disponível em: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecime nt o/bnset/set3708.pdf Acesso em: 12 jun 2018.

SILVA, J. S. **Secagem e armazenagem de produtos agrícolas**. Viçosa: Editora Aprenda Fácil, 2008.

SINGLA, P.; MEHTA, R.; UPADHYAY, S. N. Clay modification by the use of organic cations. **Green and sustainable chemistry**, v. 2, n. 01, p. 21, 2012.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface, **J. Chem. Phys.** v. 16 ,p. 490–495, 1948.

SKODRAS, G.; DIAMANTOPOULOU, I. R.; PANTOLEONTOS, G.; SAKELLAROPOULOS, G.P. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. **Journal of Hazardous Materials**. 158: 1-13: 2008.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 1915-1929, 2010.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**, 1. Ed. John Wiley & Sons, Inc. 2004.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**, Kodansha, Tokyo, 1990.

TAHA, M.; ISMAIL, N. H.; LALANI, S.; FATMI, M. Q.; SIDDIQUI, S.; KHAN, K. M.; IMRAN, S.; CHOUDHARY, M. I. Synthesis of novel inhibitors of α -glucosidase based on the benzothiazole skeleton containing benzohydrazide moiety and their molecular docking studies. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 92, p. 387– 400, 2015.

TONIAL, I. B.; SILVA, E. L. **A química dos corantes: uma alternativa para o ensino de química**. O professor PDE e os desafios da escola pública paranaense, Paraná: v. 1, 2008

TRAN, H. N., YOU, S. J., HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.,; CHAO, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. **Water research**, v. 120, p. 88-116, 2017.

TSENG, R. Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation. **Journal of hazardous materials**, v. 147, n. 3, p. 1020-1027, 2007.

VEIT, M. T.; BEDIN, S.; PALÁCIO, S. M.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; GONÇALVES, G. C. Utilização do resíduo de erva-mate como material adsorvente do corante azul de metileno. **Eclética Química Journal**, v. 39, n. 1, p. 227-246, 2018.

VERMA, A.K.; DASH, R.R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, p. 154-168, 2012.

VIANNA, V. B.; TORRES, A. R.; AZEVEDO, E.B. **Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade**. Química Nova. v. 31, n. 6, p. 1353-1358, 2008.

VOGLER INGREDIENTS. **Corantes**. Food Ingredients Brasil, n. 2, 2009.

YAN, J. Polydopamine-coated electrospun poly (vinyl alcohol)/poly (acrylic acid) membranes as efficient dye adsorbent with good recyclability. **Journal of hazardous materials**, v. 283, p. 730-739, 2015.

ZHOU, Y.; LIANG, Z.; WANG, Y. Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate. **Desalination**, v. 255, n. 1-3, p. 301-311, 2008.

ZILLE, A. **Reações de laccase para aplicações de têxtil**. Tese de Doutorado em Engenharia Têxtil, área de conhecimento de Química Têxtil. Escola de Engenharia. Universidade do Minho, Portugal, 2005.