

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – ICET  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
PARA RECURSOS AMAZÔNICOS - PPGCTRA

EBERLANNY MORAES ROLIM

REMOÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS DE EFLUENTES AQUOSOS USANDO  
*ONECARPUS BACABA MART* COMO BIOADSORVENTE

ITACOATIARA- AM

2023

EBERLANNY MORAES ROLIM

REMOÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS DE EFLUENTES AQUOSOS USANDO  
*ONECARPUS BACABA MART* COMO BIOADSORVENTE

Dissertação de Mestrado  
apresentado ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia para Recursos  
Amazônicos do Instituto de  
Ciências Exatas e Tecnologia da  
Universidade Federal do  
Amazonas PARA OBTENÇÃO  
DO TÍTULO DE MESTRE.

Orientador: Prof. Dr. Paulo José de Sousa Maia

Co- Orientador: Profa. Dra. Dominique Fernandes de Moura do  
Carmo

ITACOATIARA- AM

2023

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

R748r Rolim, Eberlanny Moraes  
Remoção de corantes sintéticos de efluentes aquosos usando  
Oenocarpus bacaba Mart. como bioadsorvente / Eberlanny Moraes  
Rolim, Paulo Maia. 2023  
70 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Paulo José de Sousa Maia  
Coorientadora: Dominique Fernandes de Moura do Carmo  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia para Recursos  
Amazônicos) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Adsorção . 2. Bacaba. 3. Isotermas. 4. Rodamina B. 5. Azul de metileno. I. Maia, Paulo. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título



# Eberlanny Moares Rolim

## Remoção de corantes sintéticos de efluentes aquosos usando *Onecarpus bacaba* Mart. como bioadsorvente

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas, como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos, área de concentração Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Recursos Amazônicos.

Aprovada em 30.03.23.

### BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** PAULO JOSE DE SOUSA MAIA  
Data: 30/03/2023 15:52:55-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Paulo José de Sousa Maia  
(Orientador/Presidente da banca)

Prof. Dr. Flávio Augusto de Freitas

Prof. Dr. Alex Martins Ramos

Dedico este trabalho a Deus, meus pais, minha irmã, meu filho, minha esposa, meus orientadores e meus amigos pela paciência e incentivo para a realização deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Beto e Eleise e minha irmã Éberlym por sempre me incentivarem a estudar e não desistir dos meus objetivos.

Ao meu filho Eberton Daniel pela paciência e por entender que todo esforço que fiz é para termos uma vida melhor.

A minha esposa Andreza Miranda por me ajudar em toda essa caminhada, tenho a melhor esposa do mundo.

Aos meus professores em especial meu Orientador prof. Dr. Paulo Maia e co-orientadora prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Dominique do Carmo por toda ajuda e dedicação a este trabalho.

Aos meus amigos em especial Woslon e Geovani, que mesmo longe sempre me ajudaram de várias formas para realização deste trabalho.

Ao Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia (ICET) pelo apoio na execução do projeto.

Ao Fundo de Amparo a Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pela oportunidade de concessão da bolsa de estudos.

## Resumo

Neste trabalho o produto vegetal *Onecarpus bacaba* Mart. *in natura* (OBMin) e modificada (OBMm) em meio alcalino NOH a 3 molar, foi utilizado como bioissorvente para remover os corantes Rodamina B (RB) e Azul de Metileno (AM) de efluentes sintéticos. As fibras *in natura* e modificadas apresentaram uma estrutura amorfa. A OBMi e OBMm foram caracterizadas por titulação de Boehm e determinação do ponto de carga zero (pHPCZ). A influência dos fatores, pH do sistema, tempo de contato, massa do adsorvente e a concentração do corante Azul de Metileno (AM) e Rodamina B (RB), foi estudada por experimentos realizados em batelada. A melhor quantidade de adsorvente foi de 200 mg O estudo preliminar da cinética de adsorção e dos modelos de isotermas revelou que o processo de adsorção foi mais bem ajustado por pseudo-primeira ordem e modelo de Langmuir, respectivamente. A capacidade máxima de adsorção foi mais bem apresentada para a OBMm tanto com AM como para RB. Os resultados obtidos mostram que o bioissorvente de OBM pode ser aplicado como um adsorvente de baixo custo para remoção de RB e AM de efluentes, uma vez que apresentou boa capacidade de adsorção quando comparado a outros bioissorventes, o adsorvente modificado apresentou uma melhora significativa em relação às fibras *in natura*, onde a porcentagem de remoção girava em torno de 40%, com a modificação tais valores chegaram a 80% de remoção.

Palavras-chave: Adsorção; bacaba; Isotermas; Rodamina b; Azul de metileno.

## Abstract

In this work the plant product *Onecarpus bacaba* Mart. in natura (OBMi) and modified (OBMm) in 3 molar NOH alkaline medium, was used as a biosorbent to remove Rhodamine B (RB) and Methylene Blue (AM) dyes from synthetic effluents. The in natura and modified fibers presented an amorphous structure. OBMi and OBMm were characterized by Boehm titration and determination of the point of zero charge (pHPCZ). The influence of the factors, pH of the system, contact time, mass of the adsorbent and the concentration of the dye Methylene Blue (AM) and Rhodamine B (RHB), was studied by experiments performed in batches. The best amount of adsorbent was 200 mg. The preliminary study of adsorption kinetics and isotherm models revealed that the adsorption process was best fitted by pseudo-first order and Langmuir model, respectively. The maximum adsorption capacity was better presented for OBMm with both AM and RB. The obtained results show that the OBM biosorbent can be applied as a low cost adsorbent for the removal of RB and AM from effluents, since it presented good adsorption capacity when compared to other biosorbents, the modified adsorbent presented a significant improvement in relation to in natura fibers, where the removal percentage was around 40%, with the modification these values reached 80% of fiber removal.

Keywords: Adsorption; bacaba; Isotherms; Rhodamine b; methylene blue.



## Lista de Abreviatura

AM: Azul de metileno

DRX: Difração de Raio X

IARC: Agência internacional de pesquisa em Câncer

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

OBM: *Onecarpus bacaba* Mart.

OBMin: *Onecarpus bacaba* Mart. In natura

OBMm: *Onecarpus bacaba* Mart. Modificada

PCZ: Ponto de carga zero

pHPCZ: pH do ponto de carga zero

RB: Rodamina B

## Lista de Figura

Figura 1: Estrutura molecular do corante azul de metileno modelado no ChemSketch.	17
Figura 2: Estrutura molecular Rodamina B modelado no ChemSketch.....	18
Figura 3: Curvas TGA de OBMi e OBMm em atmosfera de N <sub>2</sub> , taxa de aquecimento: 10 °C/min.....	32
Figura 4: MEV bacaba in natura.....	34
Figura 5: MEV bacaba modificada.....	34
Figura 6: Amostra após a adsorção de RB com aumentos de 250 vezes (a/d), 500 vezes (b/e) e 1000 vezes (c/f), respectivamente. ....	34
Figura 7: Padrões DRX de (a) OBMi e (b) OBMm (seco a 80°C por 24 h). ....	36
Figura 8: Determinação do ponto de carga zero em OBM usando 50 mg do adsorvente em 20 mL de solução nos pHs na faixa 2-12 e temperatura 25 °C.....	37
Figura 9: Efeito de força iônica de RB em OBM in natura (a) e modificada (b) (condições do experimento: dosagem de adsorvente = 200 mg, concentração = 9.77 mg L <sup>-1</sup> , volume de solução = 25 ml; tempo de contato = 3 h; temperatura: 298 K).....	40
Figura 10: Efeito de força iônica de AM em OBM in natura (a) e modificada (b) (condições do experimento: dosagem de adsorvente = 200 mg, concentração = 9.77 mg L <sup>-1</sup> , volume de solução = 25 ml; tempo de contato = 3 h; temperatura: 298 K).....	40
Figura 11: Efeito de força iônica de AM em OBM in natura (a) e modificada (b) (condições do experimento: dosagem de adsorvente = 200 mg, concentração = 9.77 mg L <sup>-1</sup> , volume de solução = 25 ml; tempo de contato = 3 h; temperatura: 298 K).....	41
Figura 12: Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção de AM na OBM in natura (a) e modificada (b). Condições: 25°C, pH 4 (in natura) pH 6 (modificada), concentração do 8,43 mg L <sup>-1</sup> e tempo de contato 60 minutos. ....	42
Figura 13: Cinética de adsorção de RB na OBM in natura (a) e modificada (b); pH 4 (in natura) pH 6 (modificada), a 25°C, volume da solução 25 mL; massa adsorvente 200 mg e concentração de solução corante de 9,77 mg L <sup>-1</sup> .....	43
Figura 14: Cinética de adsorção de MB na OBM in natura (a) e modificada (b); pH 4 (in natura) pH 6 (modificada), a 25°C, volume da solução 25 mL; massa adsorvente 200mg e concentração de solução corante de 9,77 mg L <sup>-1</sup> .....	44
Figura 15: Cinética de adsorção nas condições otimizadas: reação de pseudo-primeira ordem a 298,15 K para RB em OBM in natura (a) e modificada (b). ....	45
Figura 16: Cinética de adsorção nas condições otimizadas: reação de pseudo-primeira ordem a 298,15 k para AM em OBM in natura (a) e modificada (b). ....	46
Figura 17: Cinética de adsorção nas condições otimizadas: reação de pseudo-segunda ordem a 298,15 K para RB em OBM in natura (a) e modificada (b). ....	46
Figura 18: Cinética de adsorção nas condições otimizadas: reação de pseudo-segunda ordem a 298,15 K para MB em OBM in natura (a) e modificada (b). ....	47
Figura 19: Modelo de difusão intrapartícula a 298,15 K de OBM in natura (a) e modificada (b) em RB. ....	47
Figura 20: Modelo de difusão intrapartícula a 298,15 K de OBM in natura (a) e modificada (b) em AM. ....	48
Figura 21: Isotermas de adsorção combinadas de MB e RB em OBM in natura e modificada a 298,15 K.....	49

Figura 22: Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para OBM modificada em AM a 298,15 K. ....	51
Figura 23: Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para OBM modificada em RB a 298,15 K. ....	51
Figura 24: Percentagem de remoção em ciclos de reuso (adsorção/dessorção) de OBM in natura (a) e modificada (b) depois da adsorção de RB em etanol. ....	55
Figura 25: Percentagem de remoção em ciclos de reuso (adsorção/dessorção) de OBM in natura (a) e modificada (b) depois da adsorção de AM em etanol. ....	56

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Tecnologias de tratamento para a remoção de corantes envolvendo processos físicos e/ou químicos, vantagens e desvantagens. ....	20
Tabela 2: Percentual de remoção do corante. ....	38
Tabela 3: Parâmetros calculados das constantes isotérmicas para AM em OBM modificada a 298,15K.....	52
Tabela 4: Comparação da adsorção máxima de AM e RB em diferentes adsorventes...	53
Tabela 5: Comparação da adsorção máxima de AM e RB em diferentes adsorventes...	54

## Sumário

Resumo .....	5
Abstract.....	6
1. Introdução.....	13
2. Referencial Teórico .....	16
2.1- Contaminantes .....	16
2.2- Azul de Metileno .....	16
2.3 Rodamina B .....	17
2.4 Processos de remoção dos corantes .....	18
2.4.2 Processos Biológicos .....	19
2.4.3 Processos Físico-químicos.....	19
2.4.4 Processos de tratamento químicos e escala industrial .....	20
2.5 Adsorção .....	22
2.6 Adsorventes .....	22
2.7 Bacabas ( <i>Oenocarpus bacaba</i> Mart.).....	23
2.8 Modelos de adsorção.....	24
2.8.1 Pseudo primeira ordem .....	24
2.8.2 Pseudo segunda ordem .....	25
2.8.3 Isoterma de Langmuir.....	25
2.8.4 Isoterma de Freundlich .....	26
3. Objetivos.....	26
3.1 Objetivo Geral.....	26
3.2 Objetivos específicos .....	27
4. Materiais e Métodos .....	27
4.1 Equipamentos e reagentes .....	27
4.2 Obtenção do bioadsorvente .....	27
4.3 Modificação básica .....	27
5. Caracterização das fibras da bacaba .....	28
5.1 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	28
5.2 Determinação da área superficial (método BET).....	28
5.3 Grupos Funcionais de Superfície .....	28
5.4 Ponto de carga zero (PCZ) .....	29
5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	29
5.7 Determinação de condição ótima de massa do adsorvente .....	29
5.8 Efeito do pH.....	30

5.9 Efeito de força iônica .....	30
5.10 Estudos da cinética de adsorção .....	30
5.11 Isotermas de adsorção .....	31
5.12 Dessorção em Ciclos .....	31
6. Caracterização do adsorvente in natura e modificado .....	32
6.1 Análise termogravimétrica (TGA) .....	32
6.2 Determinação da área de superfície ( metodo BET).....	33
6.3 Microscopia eletrônica de varredura-MEV .....	33
6.4 Determinação de grupos funcionais e superficiais.....	35
6.5 Determinação de grupos funcionais e superficiais.....	35
6.6 Difração de raio X.....	36
6.7 Determinação do pH do ponto de carga zero .....	37
6.8 Efeito do pH na adsorção .....	38
6.9 Efeito de força iônica .....	39
6.10 Determinação da condição ótima de massa de adsorvente .....	41
6.11 Estudos de cinética de adsorção .....	43
6.12 Modelo de pseudo-primeira e segunda ordem .....	45
6.13 Modelo de difusão intrapartícula .....	47
6.14 Isotermas de adsorção .....	48
6.15 Modelo de equação de Langmuir e Freundlich.....	50
6.16 Parâmetros termodinâmicos.....	54
6.17 Estudos de dessorção .....	55
7. Considerações finais .....	56
8. Referência Bibliográfica.....	57

## 1. Introdução

A Declaração Universal dos Direitos da Água, redigida pela Organização das Nações Unidas (ONU), em 1992, defende-se que o futuro da humanidade depende da proteção da natureza e dos recursos naturais, e que a água é um dos elementos primitivos é indispensáveis para a manutenção e sobrevivência da vida na terra (sejam animais, plantas ou humanos). É um patrimônio natural no meio ambiente, influenciando a atmosfera, o clima, a vegetação, a cultura e a agricultura.

A poluição ambiental é identificada como um dos maiores problemas da sociedade moderna, colocando em risco a saúde da comunidade e comprometendo as gerações futuras (DE SÁ et al., 2013). E com isso surge outra preocupação, a qualidade da água, não só devido a sua escassez em algumas regiões, mas também devido à constantes processos constantes de poluição que podem envolver, metais pesados (BILAL, 2013; CHAO, 2014), corantes (RAFATULLAH et al., 2010; SHAKOOR, 2017), drogas (CUERDA-CORREA, 2010) e pesticidas (IGNATOWICZ, 2009), compostos químicos que causam graves desequilíbrios no ecossistema.

A portaria 2.914 de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde (Ministério da Saúde, 2011), regulamenta os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de portabilidade. A Portaria estabelece o valor máximo permitido (VMP) para 64 substâncias químicas, incluindo as inorgânicas (15), orgânicas (15), produtos secundários da desinfecção (7) e os agrotóxicos (27).

Várias agendas e iniciativas de sustentabilidade estão surgindo em resposta a estes tipos de desafios ambientais e sociais (BENNICH, 2021), sendo a Agenda 2030 a mais recente destas iniciativas trazendo como um dos objetivos melhorar a qualidade da água, reduzindo a poluição, eliminando despejo e minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, reduzindo à metade a proporção de águas residuais não tratadas, e aumentando substancialmente a reciclagem e reutilização segura em âmbito mundial (GHILARDI et al., 2016).

Com esses fatores, alguns estudos vêm gerando alternativas capazes de minimizar o volume de água empregado principalmente em processos industriais têxteis e, com o intuito de reduzir a toxicidade e combater a contaminação ambiental. Para

resolver este problema, diferentes formas de tratamento vêm sendo testadas e discutidas, dentre as principais destacam-se: coagulação (MERZOUK et al., 2011), adsorção (WASTI; AWAN, 2014), métodos fotocatalíticos (ROSA et al., 2015), ozonização (WIJANNARONG et al., 2013), uso de membranas (DASGUPTA et al., 2015) e eletrocoagulação (PI et al., 2014).

O carvão ativado tem sido o adsorvente mais usado comercialmente, pois tem uma grande área específica, características microporosas e uma alta capacidade de adsorção (WITEK-KROWIAK, 2012). Porém, há uma desvantagem, o carvão ativado é caro e comum custo de operação relativamente alto quando se trata de operações em larga escala, sendo ainda necessário a regeneração do material após cada ciclo de adsorção (BHATNAGAR, 2011; SCHWANTES, 2018). Uma das alternativas para substituir o carvão ativado são os materiais lignocelulósicos como bioadsorventes. (GHILARDI et al,2016).

Legislações ambientais mais rígidas, além de consumidores mais seletivos, têm conduzido as indústrias a buscarem soluções adequadas de destinação dos resíduos sólidos gerados em seus processos produtivos (SASAKI et al, 2014. A adsorção tornou-se, então, um dos métodos mais populares para esse fim, ganhando importância como um processo de separação e purificação, nas últimas décadas (VIDAL et al., 2020).

Particularmente, os corantes nos efluentes são facilmente detectados devido à sua coloração do ambiente (CHENG, 2017). Eles são amplamente utilizados nas indústrias têxteis e podem causar grave poluição da água. A regulamentação sobre o despejo dos efluentes se dá pelo Conselho Nacional de meio Ambiente (CONAMA) que traz na Resolução N° 430 de maio de 2011 onde os padrões para lançamento de efluentes, só se refere a parâmetros inorgânicos, sendo necessário criar políticas públicas que possam debater assuntos referentes aos despejos de compostos orgânicos em efluentes. O acúmulo de compostos orgânicos na natureza, em destaque os corantes afetam o equilíbrio ecológico e a saúde humana, uma vez que a maioria dos corantes são tóxicos, cancerígenos e não biodegradáveis (RAFATULLAH et al., 2010; GHILARDI et al., 2016).

Dentre os corantes utilizados nas indústrias têxteis estão inclusos a Rodamina B (RB) e o Azul de metileno (AM). A RB é um corante catiônico identificado como cancerígeno III pela Agência Internacional para Pesquisa em Câncer (IARC) devido à



sua toxicidade e possível mutagenicidade carcinogênica (BELLO, 2018). OAM não apresenta alta toxicidade e por vezes é até utilizado como medicamento, é pode ainda apresentar efeitos nocivos aos organismos vivos pela sua presença na água por ser geralmente difícil de ser degradado (LI et al., 2020). Os seres humanos são afetados negativamente pelo corante AM de várias maneiras, incluindo frequência cardíaca acelerada, vômitos, cianose, icterícia, tetraplegia e necrose tecidual (ZEIN et al., 2022).

Diversos trabalhos têm investigado o uso de resíduos agroindustriais como bioadsorventes na remoção de contaminantes em poluentes ambientais. Algumas biomassas estudadas obtiveram resultados satisfatórios na adsorção da RB e do AM, tais como sombreiro (*Clitoria fairchildia*) (A DA SILVA et al., 2020), resíduos de coco verde (DE ALMEIDA, 2017), pseudocaule de bananeira e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de RhB (DOS REIS DARCIE, 2021), palha de arroz (CHIQUM et al, 2017), babaçu (LEAL et al, 2012), bagaço de cana para remoção de azul de metileno (W DA SILVA, 2012), casca da castanha de caju (SPAGNOLI et al, 2017), soja e eucalipto (A NASCIMENTO, 2021), pinus e bambu (MÜLLER et al, 2018).

Existem diversos processos de retirada dos poluentes dos efluentes, tais como a troca iônica, na qual não ocorre perda de sorvente; coagulação eletrocinética, técnica economicamente viável; e a filtração por membrana, técnica eficaz para todos os tipos de efluentes e corantes (MÜLLER et al, 2018) e a adsorção que possui alta capacidade de remoção para diversos tipos de corantes. O primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e longa vida. Este deve também estar disponível em grandes quantidades, a um baixo custo (KAUSAR, 2018).

O presente estudo foi realizado utilizando o produto natural Abacaba (*Oenocarpus bacaba* Mart.) (OBM), fruta nativa da Amazônia, distribuída pela Bacia Amazônica, com maior frequência no Amazonas e Pará, tendo como habitat a mata virgem alta de terra firme. Palmeira inerme, com tronco solitário, liso, reto, crescendo até 20 m de altura (FERREIRA, 2005)

Diante do que foi exposto, o objetivo deste estudo foi a remoção de Rodamina B e Azul de Metileno de efluentes de corantes sintéticos, aplicando as fibras de OBM in e modificadas como bioadsorventes, fornecendo informações sobre a caracterização dos bioadsorventes, o equilíbrio da remoção, adsorção cinética e como eles são

influenciados por variáveis de processos tais como temperatura, concentração de corante, carga adsorvente e pH da solução.

## 2. Referencial Teórico

### 2.1- Contaminantes

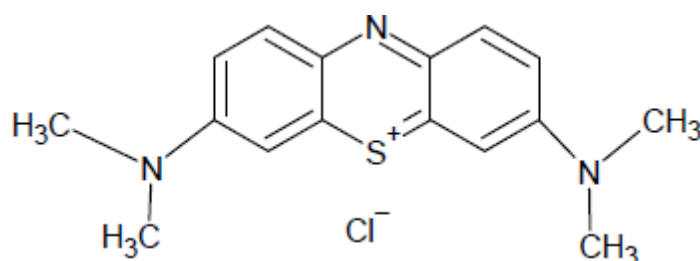
Muitos corantes são produzidos em grande escala e são amplamente utilizados nas indústrias, como em tingimento de tecidos, coloração de alimentos, cosméticos, bactérias, plásticos e até mesmo como drogas terapêuticas (ZANONINI; YAMANAKA, 2016). Os corantes são moléculas orgânicas insaturadas definidos como substâncias coloridas que possuem a capacidade de transferir cor para o substrato a que está sendo aplicado (GÜRSES et al., 2016).

Podem ser classificados quanto à sua estrutura química (corantes azóico, nitro, ftalocianina, antraquinona, diazo etc.) e quanto à forma de fixação que ocorre entre o corante e a fibra em meio aquoso (corantes reativos, catiônicos, aniônicos, dispersos e diretos) (KHARAT, 2015).

Um dos problemas gerados pelo lançamento de corantes principalmente vindo de indústrias têxteis no meio hídrico é a diminuição da capacidade da realização da fotossíntese, devido à presença de substâncias que dificultam a passagem da radiação solar (BRITO et al., 2018), além das propriedades mutagênicas (QADRI; FAIQ, 2020).

### 2.2- Azul de Metileno

O AM é um corante catiônico, e algumas de suas aplicações incluem, utilização na indústria têxtil (tingimento de algodão e lãs), como indicador redox, tinturas temporárias para cabelo, tingimentos de papéis etc. (VADIVELAN et al., 2005; XING Y et al, 2010). Corantes alcalinos são solúveis em água e produzem cátions coloridos em solução. Por isso, frequentemente refere-se a eles como corantes catiônicos (GUARATINI; ZANONI, 2000). A nomenclatura do corante azul de metileno segundo a IUPAC é cloreto de 3,7- bis-dimetilaminofenotiazin, de fórmula molecular  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ , e possui a seguinte estrutura representada na figura 1.



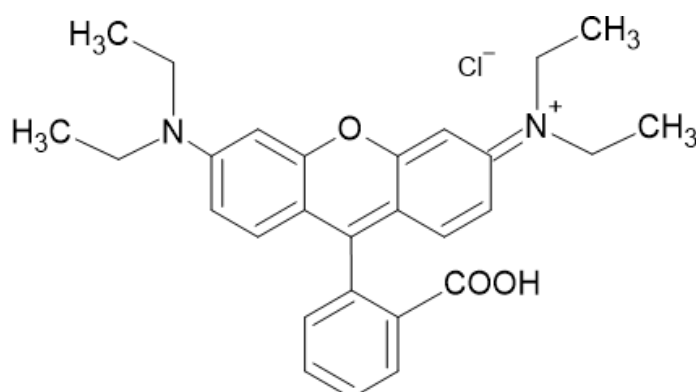
**Figura 1: Estrutura molecular do corante azul de metileno modelado no ChemSketch.**

O referido corante é classificado como uma fenotiazina, em relação ao seu grupo cromóforo, devido à presença de um anel contendo um átomo de nitrogênio e um de enxofre, além de dois anéis aromáticos, cada um ligado a um átomo de nitrogênio, o qual interage com dois grupos metila. Essa estrutura lhe confere resistência a processos de biodegradação, assim como os demais compostos fenólicos substituídos (CHOWDHURY et al., 2009).

A liberação de águas residuais parcialmente ou não tratadas carregadas de corante AM de qualquer uma das indústrias acima mencionadas pode causar muitos riscos à saúde (OLADOYE et al., 2022). Os seres humanos são afetados negativamente pelo corante AM de várias maneiras, incluindo frequência cardíaca acelerada, vômitos, cianose, icterícia, tetraplegia e necrose tecidual (ZEIN et al., 2022).

### 2.3 Rodamina B

A Rodamina B (RB), é um corante orgânico comum amplamente utilizado como marcador fluorescente dentro da água para monitorar a taxa e direção de transporte e fluxo devido à sua fácil detecção e ao baixo custo dos fluorômetros. Embora a RB representada na figura 2, tenha muitos benefícios em muitos processos industriais, é altamente tóxico e prejudicial ao meio ambiente e à saúde humana, mesmo em uma baixa concentração de menos de 1 ppm (SALLEH et al., 2011; MOSTAFA HOSSEINI ASL et al., 2018; LEDAKOWICZ E GONERA, 1999).



**Figura 2: Estrutura molecular Rodamina B modelado no ChemSketch.**

Seus efeitos na saúde e no meio ambiente são catastróficos. A RB é neurotóxica, cancerígenas afetam negativamente o desenvolvimento de organismos e geralmente são tóxicos para o meio ambiente. (JAIN, 2007; BERA, 2018). Sua descarga no meio ambiente, principalmente em corpos d'água, tem sido relatada como causadora de toxicidade crônica para humanos e animais, além de afetar os ecossistemas aquáticos por interferir na penetração da luz. (DIAO et al., 2017; NIDHEESH; RAJAN, 2016; YAN; BAI, 2013). Portanto, tecnologias capazes de degradação e mineralização efetivas são necessárias para tratar efluentes contendo tais compostos. (MALIK et al., 2018; GONG et al., 2017; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

#### 2.4 Processos de remoção dos corantes

Muitas técnicas foram adotadas para remover efetivamente esses poluentes de efluentes contaminados. Em que se podem citar os processos químicos, biológicos e físico-químicos para o tratamento de efluentes. (SURESH, 2015; UDAY; BANDYOPADHYAY; BHUNIA, 2016).

##### 2.4.1 Processos Químicos

Os processos químicos mais proeminentes na degradação do corante são a oxidação química e a oxidação avançada (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). A oxidação avançada envolve reações de oxidação rápidas através de radicais hidroxílicos (-OH), apropriados para oxidar e deteriorar os contaminantes orgânicos quando presentes no ar ou em águas poluídas (COLLINS; BOLTON, 2016).

O Processo de Oxidação Avançada (POA) ocorre em gerar um número suficiente de grupos hidroxila para oxidar os produtos complexos químicos orgânicos e inorgânicos encontrados em águas residuais têxteis. Outros processos com a oxidação avançada, também podem utilizar oxidação fotocatalítica, que é usado para ativar catalisadores de semicondutores e química de Fenton (reação entre os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A desvantagem do último método é que iodo de ferro produzido devido à floculação do reagente com moléculas de corante (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; HOLKAR et al., 2016).

A oxidação química utiliza  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidantes substâncias essas. É um forte formador de radical hidroxila não seletivo. O radical deste método tem a capacidade de quebrar ligações em cromóforos e vários grupos com elementos funcionais presentes nos corantes. No entanto, este processo não inclui a mesma eficiência de geração de radicais (HOLKAR et al., 2016).

#### **2.4.2 Processos Biológicos**

Segundo Queiroz et al., (2019) o tratamento biológico utiliza micro-organismos aeróbicos e anaeróbicos que convertem matéria orgânica em dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água, ou em gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ). Santoro et al., (2014) comenta em seu trabalho que embora seja considerado de baixo custo e eficiente em comparação a outras soluções orgânicas, ele tem suas limitações quando se trata de lidar com a presença de substâncias recalcitrantes. Além disso, sua capacidade de remoção de cor é ineficiente, favorecendo a formação de altas concentrações de metais pesados em muitos casos.

#### **2.4.3 Processos Físico-químicos**

Zanoni; Yamanaca (2016) comentam em seus estudos que a remoção de corantes em efluentes têxteis é comumente realizada por meio do tratamento de coagulação, que é capaz de eliminar partículas coloidais, turbidez e coloração. Contudo, é necessário empregar alta concentração de coagulantes químicos como  $\text{Al(III)}$  ou  $\text{Fe(III)}$ . O uso de  $\text{Fe(III)}$  na forma de alúmen não tem sido efetivo para a descoloração de efluentes contendo corantes azo, reativos e básicos.

Segundo Holkar et al. (2016) os métodos de coagulação e floculação mostram-se eficazes para remover a coloração de efluentes têxteis que contêm corantes dispersos. Entretanto, a eficiência desses métodos é relativamente baixa quando se trata de tratar efluentes com corantes reativos. Na maioria dos tratamentos exigindo a adição de produtos químicos como sulfato de alumínio para alcançar a descoloração. Contudo, o uso contínuo desses reagentes pode levar a problemas de saúde, incluindo o desenvolvimento de doenças como o Mal de Alzheimer (DOTTO et al., 2019; ESPARZA; GOMES; DOMINGO, 2019).

#### 2.4.4 Processos de tratamento químicos e escala industrial

Em escala industrial, todas as abordagens têm limitações. Por exemplo, o tratamento pode ser caro (dependendo do pH da solução), difícil de formar radicais (redox químico), formam lodo, impróprios para o tratamento de efluentes e corantes reativos (coagulação), caros e eficiência de difícil controle (fotocatálise), demorada, de baixo desempenho e alta pressão (troca iônica método) é caro e incompatível (separação por membrana) (CATES, 2017; KARCHER et al., 2002; DHIMAN et al., 2017). É possível observar na tabela 1.

**Tabela 1: Tecnologias de tratamento para a remoção de corantes envolvendo processos físicos e/ou químicos, vantagens e desvantagens.**

<b>Adsorção com Carvão Ativado</b>	Remove grande variedade de corantes	Regeneração de alto custo, possui baixa eficiência com classes de corantes específicas.
<b>Processos Avançados de Oxidação</b>	Rápido processo e sem geração de iodo.	Formação de subprodutos e a grande gasto energético e financeiro.

<b>Biodegradação</b>	Bem mais em conta financeiramente, o tratamento mais utilizado.	Processo extremamente lento, é necessário manutenção e nutrição do ambiente para ser possível a degradação.
<b>Separação por Membranas</b>	Seletividade alta, economia de energia e consegue remover todos os tipos de corantes.	Baixa taxa de fluxo, não de limpeza constante e troca das membranas, além de gerar lodo concentrado.

<b>Adsorção com Adsorventes Alternativos</b>	Possui um custo menor em seu processo, e tem facilidade de aplicação em boa parte de corantes.	Propensão e regeneração adequada do adsorvente, dependendo do tipo de adsorvente possui um processo lento.
--	--	--

Embora as pesquisas sobre a eliminação ou decréscimo de corantes tenham se intensificado, é da alçada de cada indústria determinar o método mais satisfatório e viável em termos de custo-benefício.

## 2.5 Adsorção

Atualmente, a busca de técnicas para a remoção de corantes têxteis, mais econômicas e que não afetem o meio ambiente vem crescendo, isso inclui técnicas físico-químicas que estão sendo estudadas. No entanto, a adsorção vem ganhando mais relevância no tratamento desse tipo de efluente. A escolha do adsorvente pode impactar no custo-benefício para as empresas, tornando a adsorção uma opção vantajosa em determinados casos. (MOUNI et al., 2018).

As grandes vantagens do processo de adsorção é a possibilidade de uma boa taxa de remoção de corantes tanto de soluções diluídas quanto de concentradas, simplicidade de operação, baixo custo quando comparado a outros métodos e biodegradabilidade dos adsorventes (MATOS, 2013). Segundo R Nascimento (2020), dependendo de qual natureza são as forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. Adsorção física é a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente tendo interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de van der Waals. A quimissorção possui ligações químicas bem mais fortes, por se tratar de novas ligações resultantes principalmente da troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente.

A adsorção é influenciada por diversos fatores, sendo os mais importantes a natureza do adsorvente, incluindo a área superficial, tamanho dos poros e densidade, e o adsorbato, incluindo o tamanho das moléculas, solubilidade e polaridade. No entanto, as condições operacionais são cruciais para uma adsorção reprodutível, e incluem pH, temperatura e tipo de solvente (NASCIMENTO et al., 2014).

## 2.6 Adsorventes

A técnica de adsorção por carvão ativado tem sido cada vez mais utilizada no tratamento de efluentes, visando à purificação de águas e compostos orgânicos. Essa técnica é especialmente eficaz para remover compostos que são difíceis de eliminar ou degradar (Gomes, 2018) Entretanto, o alto custo para adquirir e usar resulta em desvantagens em sua aplicação em larga escala.

Devido ao custo elevado da utilização do carvão ativado em escala industrial, o aumento pelos estudos em busca de fontes alternativas de adsorventes aumentou nas últimas décadas, o processo de biossorção tem se consolidado como uma das principais



alternativas para tratar e remover poluentes em soluções aquosas. A preferência por materiais abundantes na natureza e de baixo custo torna os biossorventes altamente desejados. A fonte de matéria-prima pode ser natural, biológica ou residual, como bagaço, cascas, sementes, escória e cinzas, que servem como excelentes bioadsorventes. (AZIMI, et al., 2017; JOSHI, 2017).

Muitas pesquisas indicam a viabilidade da utilização de adsorventes derivados de materiais biológicos como fungos, bactérias, algas, resíduos agrícolas e industriais. A substituição dos adsorventes comerciais pelos biossorventes se deve pelo baixo custo, evita contaminações posteriores, remediação *in situ* grande potencial na remoção de fármacos, metais, corantes e outras substâncias orgânicas (Rajapaksha, et al., 2019).

### 2.7 Bacabas (*Oenocarpus bacaba* Mart.)

É pensando em mais uma alternativa de bioadsorvente de baixo custo que o referido trabalho utilizou para teste a *Oenocarpus bacaba* Mart (OBM). As maiorias dessas espécies contribuem economicamente para o agronegócio de frutos, palmito e óleo comestível (SEIXAS et al., 2016). A OBM é conhecida por bacaba, bacaba-açú, bacaba- -verdadeira, bacaba-vermelha, bacabão, bacabeira e bacaba-de-azeite (LORENZI et al., 2004; LEITMAN et al., 2016).

Na região Norte as bacabeiras habitam os mais diversificados locais. Destaca-se como uma palmeira encontrada naturalmente em matas densas e secundárias de terra firme dos estados do Acre, Amazonas, Amapá, Pará e Rondônia (LEITMAN et al., 2013), mas também pode ser encontrada em áreas abertas, de solos bem drenados, de baixa altitude e com precipitação média anual de 1500 a 3000mm, podendo ocorrer também em área de várzea (PADILHA et al, 2022).

Os cachos são coletados no sistema extrativo e ocasionalmente comercializados em mercados de rua. Os frutos são roxos-redondos com cerca de 1,5 cm de diâmetro. Seu processamento com água produz uma bebida oleaginosa e mucilagínosa com uma cor branco-amarelada. Esta bebida também é conhecida como bacaba-vinho ou bacaba-leite e tem um sabor agradável, semelhante ao mundialmente conhecido açaí (*Euterpe oleracea*) (FINCO et al., 2012; PUERARI et al., 2015).

Segundo Puerari et al., (2015) os frutos amadurecem no período de dezembro até abril, e assim, são colhidos no sistema extrativista por comunidades indígenas e

ribeirinhas e conseguinte usados na alimentação ou como fonte renda. A bacaba apresenta grande potencial econômico e alimentar. Sua palmeira é muito utilizada pelo homem no suprimento de diversas necessidades, como fonte energética na dieta alimentar, como também na construção de casas, utensílios caseiros ou como arborização regional (DE CÓL et al., 2018).

Atualmente a utilização dos resíduos agroindustriais como adsorventes para a recuperação de efluentes industriais é uma prática viável (CHENG, 2017). Neste contexto, a utilização das fibras da bacaba como adsorvente para tratar efluentes contaminados é um campo de atuação viável, devido à abundância e o baixo custo deste material (BUENO et al., 2008).

## 2.8 Modelos de adsorção

Adsorção física é um processo no qual, a interação adsorvente adsorvato se dá por meio de interações intermoleculares, sendo possível regenerar o ambos adsorvente e adsorvato após o processo de adsorção, esta seguirá as ligações de hidrogênio, polaridade, forças de Vander Waals e interações dipolo-dipolo etc. Além disso, pode existir a adsorção química, se caracteriza por meio de ligações químicas devido a troca de elétrons, o adsorvato é quimicamente ligado a superfície, não sendo possível regeneração ao final do processo (ABD et al., 2020).

### 2.8.1 Pseudo primeira ordem

Este modelo é válido para tempos longos de adsorção, quando o sistema se encontra perto do equilíbrio, o qual tem se mostrado válido apenas na etapa inicial da adsorção. A equação 01 apresenta por este modelo está descrita a seguir ( HAMEED et al., 2008).

$$q_t = q_e (1 - e^{-kt}) \quad [\text{Eq. 1}]$$

Onde  $q_t$  é a capacidade de adsorção em um determinado tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $t$  é tempo (min),  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $k$  é a taxa de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ ). Porém, este modelo apresenta certa limitação, já que depende das condições experimentais, bem como da cobertura da superfície do adsorvente (HAMEED et al., 2008).

### 2.8.2 Pseudo segunda ordem

O modelo de pseudo segunda ordem, é superior ao modelo demonstrado anteriormente, admitindo que a taxa de adsorção do adsorbato no adsorvente em relação aos sítios ativos é de segunda ordem (MOUSSOUT et al., 2018; HAMEED et al., 2008), demonstrada pela equação a seguir, em sua forma não linear.

$$qt = \frac{q_e^2 k_2 t}{q_e k_2 + 1} \quad [\text{Eq. 2}]$$

Sendo  $k_2$  a taxa de adsorção do modelo de segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). Muitos processos de adsorção são modelados através desta equação, apresentando um bom ajuste ( $r^2 = 0,9999$ ), sendo, portanto, superior ao modelo de pseudo primeira ordem. Além disso, as constantes de cada modelo ( $k_1$  e  $k_2$ ) utilizam uma escala de fator com tempo que aumenta com a diminuição da concentração inicial ( $C_0$ ) (HAMEED et al., 2008).

### 2.8.3 Isoterma de Langmuir

Existem modelos de representação do processo de adsorção bastante utilizados. Isotermas de Langmuir é uma das mais utilizadas e apresenta os seguintes pressupostos:

- Existe um numero definido de sítios ativos;
- Os sítios tem energia equivalente, e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- A adsorção ocorre em uma monocamada;
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

$$q = \frac{q_{\max} K_l C_e}{1 + K_l C_e} \quad [\text{Eq. 3}]$$

Em que:

**q**: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

**q<sub>max</sub>**: capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

**K<sub>l</sub>**: constante de interação adsorbato/adsorvente ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Quando uma solução é posta em contato com o adsorvente e o sistema atinge o equilíbrio, esse estado de equilíbrio nada mais é do que a igualdade da velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos/ dessorvidos na superfície do adsorvente (NASCIMNETO et al., 2020).

#### 2.8.4 Isoterma de Freundlich

Outro modelo aplicado é o de Freundlich, “ equação 4” foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas (R NASCIMENTO, 2020). Esse modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (MCKAY, 1996; CIOLA, 1981).

A equação pode ser expressa tomando o logaritmo de cada lado, tornando-a:

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad [\text{Eq. 4}]$$

Em que:

**q**: quantidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

**$C_e$** : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

**1/n**: constante relacionada a heterogeneidade da superfície;

**$K_f$** : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg.g}^{-1} (\text{mg.L}^{-1})^{-1/n}$ )

### 3. Objetivos

#### 3.1 Objetivo Geral

Estudar os fenômenos de adsorção em um sistema sintético, constituído dos corantes AM e RB utilizando as fibras de *Oenocarpus bacaba* Mart in natura e modificada como bioadsorvente.

### 3.2 Objetivos específicos

- ✓ Produzir bioadsorvente a partir das fibras de *Oenocarpus bacaba* Mart.
- ✓ Caracterizar o bioadsorvente utilizando técnicas como: Titulação de Boehm, Ponto de carga zero, Infravermelho, Fluorescência, Difração de raios X do pó e Análise termogravimétrica.
- ✓ Estudo de adsorção unitária variando-se concentração do corante, massa de adsorvente e tempo de contato (equilíbrio cinético), temperatura (termodinâmica) e pH.

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1 Equipamentos e reagentes

Os reagentes utilizados foram: Ácido clorídrico (Nuclear), Etanol (Dinâmica) Bicarbonato de sódio (Dinâmica), Carbonato de sódio (Dinâmica), Hidróxido de sódio (SYNTH), corante RhB (MERCK S/A), corante MB (SYNTH).

### 4.2 Obtenção do bioadsorvente

As fibras da abacaba (*Oenocarpus bacaba* Mart) foram obtidas na área rural de Itacoatiara (Amazonas, Brasil). As fibras foram lavadas, secas em estufa com circulação de ar a 60 ° C por 24 horas e separadas manualmente da semente, lavadas novamente e trituradas em moinho de facas modelo ACB Labor. Posteriormente, o material foi peneirado em uma peneira de malha 100 (150 µm).

### 4.3 Modificação básica

O adsorvente passou por um prévio tratamento onde foi submetido a sucessivas lavagens com água destilada. Após a lavagem o material foi seco em estufa a 60°C e em seguida definiu-se a faixa de granulometria do adsorvente. Para a ativação básica, pesou-

se 10 g de adsorvente e colocou-se em contato com uma solução aquosa de NaOH na concentração molar  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , e por fim o sistema foi deixado em repouso por 24 horas. Decorrido o tempo, descartou-se o sobrenadante e o adsorvente tratado com NaOH foi submetido a lavagem com água destilada até que o pH do sobrenadante se encontrasse numa faixa entre 7 – 8. Em seguida, o adsorvente modificado com NaOH foi seco em estufa a  $60^\circ\text{C}/24\text{h}$ .

## 5. Caracterização das fibras da bacaba

### 5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises foram realizadas em uma cápsula de alumina utilizando aproximadamente 15 mg de material, a qual foi submetida a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  entre 0 e  $800^\circ\text{C}$  sob atmosfera de nitrogênio em um instrumento SHIMATZU; modelo TGA-51, com vazão de  $20 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ .

### 5.2 Determinação da área superficial (método BET)

A adsorção física do nitrogênio em baixas temperaturas ( $-196,15^\circ\text{C}$ ) foi utilizada para medir a área superficial pelo método de Brunauer-Emmett-Teller em um equipamento Micrometrics ASAP 2010 e o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para calcular o volume dos poros.

### 5.3 Grupos Funcionais de Superfície

Análises para quantificar grupos funcionais orgânicos presentes na superfície de OBM foram realizadas por titulação de Boehm (Oliveira et al. 2008a), onde 200 mg do adsorvente foram dispersos em 25 mL de  $\text{NaHCO}_3$  ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ), soluções de NaOH ( $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e HCl ( $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ) contidas em Erlenmeyer e agitadas por 24 h. Além disso, esta análise pode ajudar a entender melhor o processo de adsorção. As amostras foram filtradas em papel filtro e os excessos de

ácido e base foram determinados por titulação em triplicata (desvio padrão  $\pm 0,1$ ) utilizando NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Os grupos de superfície presentes foram analisados da seguinte forma: NaHCO<sub>3</sub> (grupos carboxílicos), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (grupos carboxílicos e lactonas), NaOH (grupos carboxílicos, lactonas e grupos fenólicos) e HCl (sítios básicos) (Sampaio, 2015).

#### 5.4 Ponto de carga zero (PCZ)

O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi determinado segundo os procedimentos de titulação descritos por Valdez et al., 2002. O adsorvente foi colocado em contato com as soluções de diferentes pHs ajustados e depois de 24 horas mediu-se o pH. Fazendo-se o gráfico de  $\Delta\text{pH}$  versus pH inicial, o PCZ corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão (GUILARDUCI et al., 2006). Com base nesse resultado e a carga do corante a ser utilizado, determinou-se o pH onde os experimentos seguintes serão realizados, o ensaio foi realizado para as fibras in natura e modificadas com NaOH.

#### 5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos biossorventes (in natura e modificadas) foram obtidas com o instrumento Jeol modelo 7500F, localizado na Universidade do Estado de São Paulo (UNESP) – Campus Araraquara. As amostras, antes de serem analisadas, foram previamente depositadas sobre uma plataforma de alumínio, e, em seguida, recobertas com uma fina camada de ouro. As análises foram realizadas varrendo um feixe de elétrons de 250 kV para obter as imagens, o ensaio foi realizado para as fibras in natura e modificadas com NaOH.

#### 5.7 Determinação de condição ótima de massa do adsorvente

O efeito da quantidade de adsorvente no percentual de remoção da RB e AM foram realizados na faixa de 25 mg a 600 mg mantendo o pH ótimo encontrado na etapa de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  (in natura e modificada), temperatura de  $25^\circ \text{C}$ , volume de solução de 25 mL, tempo de contato de 60 minutos e concentração do corante de  $8,43 \text{ mg L}^{-1}$  para ambos os corantes.

### 5.8 Efeito do pH

A influência do pH inicial na adsorção da Rb e AM nos biossorventes (Abacaba in natura e Abacada modificado) foi investigada usando quatro pHs diferentes (2,4, 6,4 e 10). As análises foram realizadas utilizando 200 mg de cada adsorvente em contato com 25 mL das soluções aquosas de RB e AM a  $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , por duas horas e a temperatura controlada para 25°C. Após duas horas, as dispersões foram centrifugadas a 3500 rpm por 10 min. As concentrações de RB e AM no sobrenadante foram medidas.

### 5.9 Efeito de força iônica

A influência da força iônica na adsorção de RB e AM nos biossorventes (Abacaba in natura e Abacada modificado) foi investigada utilizando soluções aquosas dos dois diferentes sais: cloreto de sódio e cloreto de cálcio. As análises foram realizadas utilizando 200 mg de cada biossorvente em contato com 25 mL das soluções aquosas de a RhB e MB a  $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , com a temperatura controlada a 25°C, em quatro concentrações diferentes de cada sal, como 0,005 mol L<sup>-1</sup>, 0,01 mol L<sup>-1</sup>, 0,015 mol L<sup>-1</sup> e 0,02 mol L<sup>-1</sup>. Após duas horas, as dispersões foram centrifugadas a 3500 rpm por 10 min. As concentrações de RB e AM no sobrenadante foram medidas.

### 5.10 Estudos da cinética de adsorção

Os experimentos cinéticos foram conduzidos em triplicatas (desvio padrão  $\pm 0,1$ ), utilizando-se 25 mL de solução de RB e AM, com concentração de 9,77 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg de OBM, em pH 4,0 in natura e 6,0 modificada. A mistura foi colocada sob agitação num agitador com temperatura controlada a 25 °C e 60 minutos de tempo de contato. O sobrenadante e a solução de corante foram então novamente analisados para o comprimento máximo de absorção do corante ( $\lambda = 554 \text{ nm}$  RB e  $\lambda = 672 \text{ nm}$  AM).

A quantidade de RB e AM adsorvida em função do tempo foi calculada de acordo com a equação 5.

$$q = \frac{(C_i - C_t) \times v}{m} \quad [\text{Eq. 5}]$$



Onde  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de corante adsorvido no momento  $t$ ,  $C_i$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração inicial de R6G,  $C_t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração do corante na solução aquosa no tempo  $t$ ,  $V$  (L) é o volume total da solução de corante usada e  $m$  (g) é a massa do adsorvente utilizado.

### 5.11 Isotermas de adsorção

Os experimentos isotérmicos foram conduzidos em triplicatas (desvio padrão  $\pm 0,1$ ), utilizando-se 25 mL de solução de RB e AM com intervalo de concentração entre 0,000479 - 23,95  $\text{g L}^{-1}$ , 200 mg CF, em em pH 4,0 in natura e 6,0 modificada. A mistura foi colocada sob agitação em um agitador com temperatura controlada ( $25^\circ\text{C} - 55^\circ\text{C}$ ) e 60 minutos de contato. O sobrenadante e a solução de corante foram então novamente analisados para o comprimento máximo de absorção do corante ( $\lambda = 554 \text{ nm}$  Rb e  $\lambda = 672 \text{ nm}$  AM). A quantidade de corante adsorvida em função da concentração de equilíbrio foi expressa de acordo com a equação 6.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times v}{m} \quad [\text{Eq. 6}]$$

Onde  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de corante adsorvido em função da concentração de equilíbrio  $C_e$ ,  $C_i$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração inicial de corante,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração de equilíbrio do corante em solução aquosa,  $V$  (L) é o volume total da solução de corante utilizada e  $m$  (g) é a massa do adsorvente utilizado.

### 5.12 Dessorção em Ciclos

A regeneração é um aspecto muito importante do estudo de adsorção. Portanto, estudos de dessorção foram realizados para determinar a capacidade de recuperação do adsorvente. Para isso, 25 mL da solução aquosa de corante ( $9,77 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram usados pela primeira vez em contato com 200 mg de OBM in natura e modificada por 60 minutos sob agitação. A amostra coletada após os processos de adsorção foi seca a  $90^\circ\text{C}$  por 12h e colocada em contato com 25 mL de etanol a pH 4,0 in natura e 6,0

modificada sob agitação por 10 minutos. O adsorvente foi separado por centrifugação e o sobrenadante analisado por espectroscopia ultravioleta-visível para estimar a quantidade de corante desorvido. Estas experiências (adsorção/dessorção) foram realizadas três vezes (3 ciclos).

## 6. Caracterização do adsorvente in natura e modificado

### 6.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada antes do processo de adsorção e utilizada para avaliar a estabilidade térmica do OBM in natura representada com a sigla (OBMi) e OBM modificada representada com a sigla (OBMm), nas temperaturas de adsorção utilizadas neste estudo. A figura 3 mostra a curva TGA dos biossorventes OBMi e OBMm, onde pode ser observada a existência de quatro estágios distintos de perda de peso em função da temperatura.

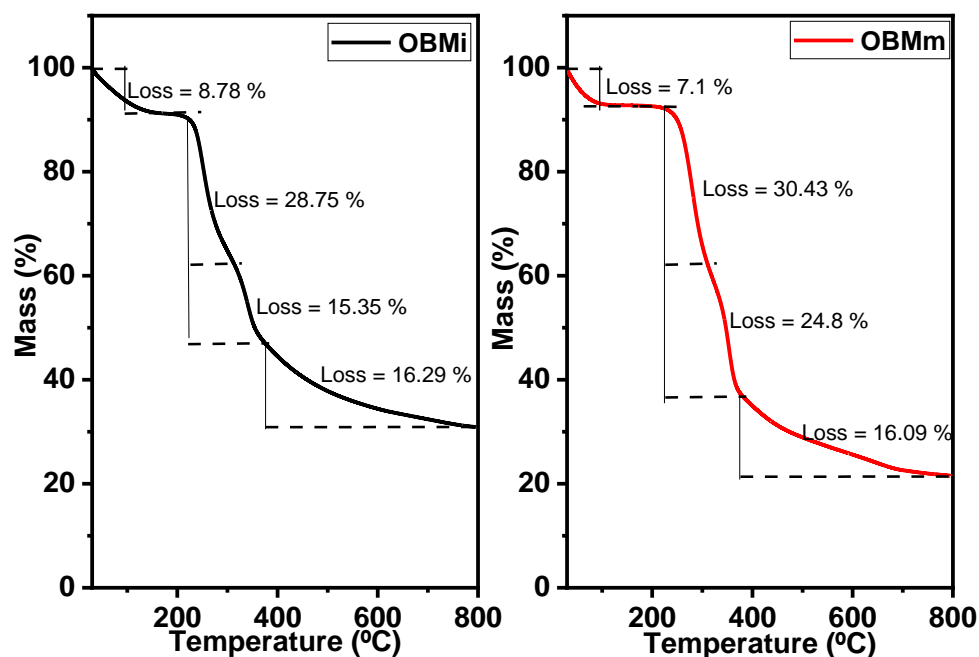


Figura 3: Curvas TGA de OBMi e OBMm em atmosfera de N<sub>2</sub>, taxa de aquecimento: 10 °C/min.

A perda de massa do segundo estágio representa a degradação da hemicelulose e da celulose, e a perda máxima de massa de  $\approx 51,9\%$  ocorrem nesta etapa. Os picos DTG

em 215,4 e 300,1 °C referem-se à hemicelulólise que ocorre em dois estágios. O primeiro pico, que atinge o máximo a 215 °C, pode ser atribuído à quebra das ligações glicosídicas entre as unidades de hemicelulose e à decomposição das estruturas das cadeias laterais, enquanto o segundo pico é atribuído à abertura das unidades de hemicelulose (GIUDICIANNI, 2013). O pico em 322,6 °C corresponde à degradação da celulose que ocorre na faixa de temperatura de 315 a 400 °C (PASANGULAPATI et al., 2012; MANZATO et al., 2017). O estágio final de decomposição ocorre na faixa de temperatura de 384 a 560°C e representa uma perda de peso residual (cerca de 35,7%).

## 6.2 Determinação da área de superfície ( método BET)

A área de superfície do bioadsorvente OBMi e OBMm está diretamente ligada à sua capacidade de adsorção. O método de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> e tratamento dos dados de acordo com a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) permitiu obter a área superficial do bioadsorvente OBMi e OBMm. O volume e área dos microporos foram 0.000576 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e 0.2113 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para OBMi e 0.122012 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e 0.5311 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para OBMm, respectivamente. Os valores indicam que as reações química as quais ocorreram na superfície do bioadsorvente, após a modificação química em meio básico, aumentaram a área superficial do OBMm, significativamente, em comparação a área superficial do OBMi.

Comparando a outros trabalhos onde área superfície foi analisada, a casca do pinhão para remoção do azul de metileno (STADLER et al., 2018) apresentou uma área de superfície 0,17 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>

## 6.3 Microscopia eletrônica de varredura-MEV

As micrografias do adsorvente in natura e modificado em ampliações de × 250, × 500 e × 1000 são dados nas figuras 4 e 5. As micrografias apresentam sulcos e sulcos irregulares em redes fibrosas que são considerados essenciais para a adsorção de corantes à superfície do bioadsorvente e eventualmente indicam a presença de sítios ativos. Além disso, as imagens MEV da OBMm mostram como característica fibras no formato alongado. A micrografia eletrônica de varredura na figura 6 referente ao adsorvente modificado indica alterações nas microestruturas de superfície e morfologia do bioadsorvente. Após a modificação do adsorvente a superfície tornou-se menos irregular.

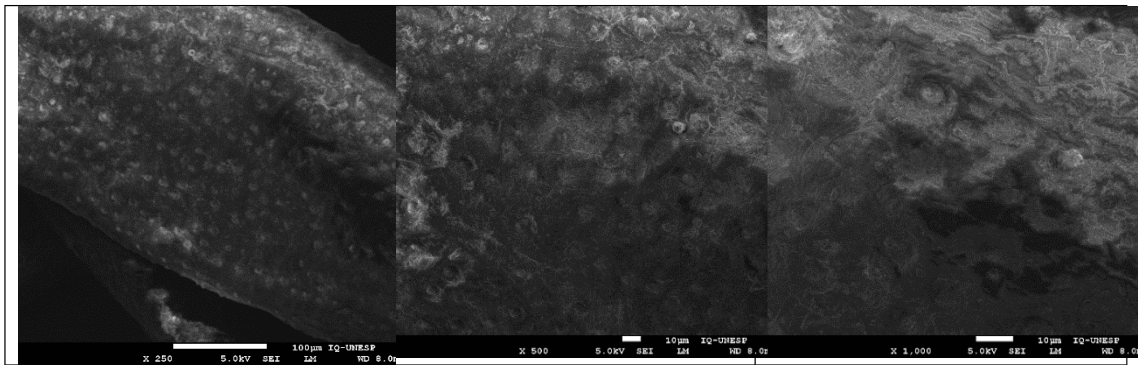


Figura 4: MEV bacaba in natura.

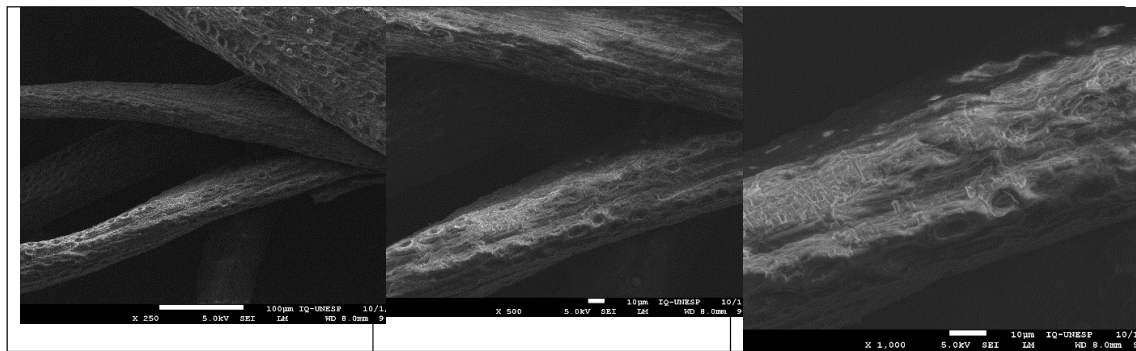


Figura 5: MEV bacaba modificada.

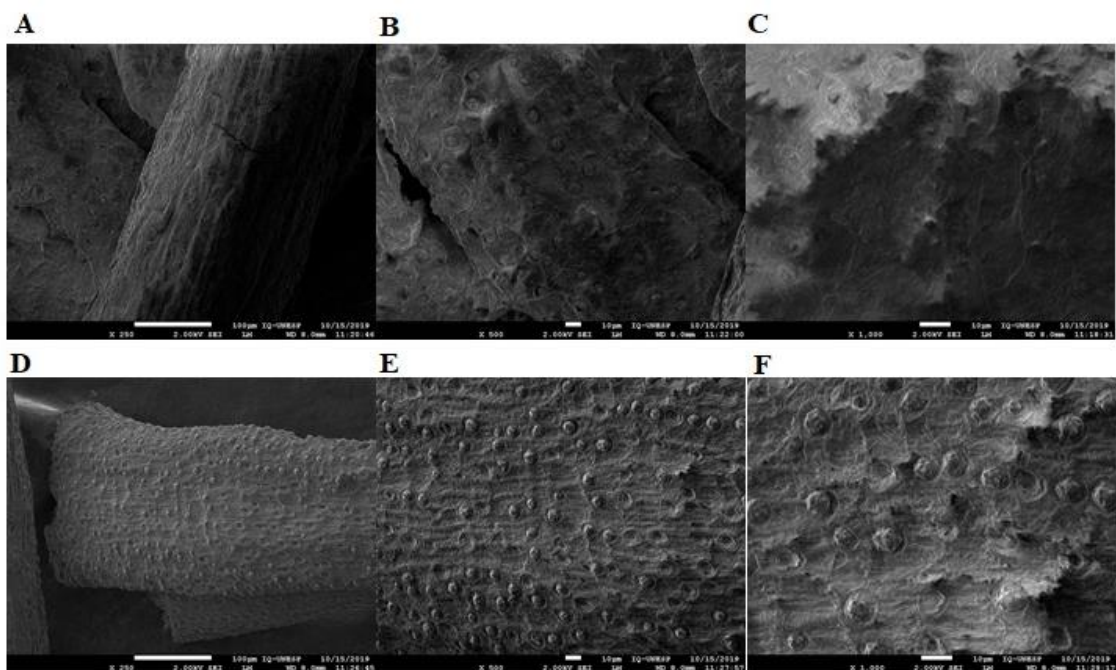


Figura 6: Amostra após a adsorção de RB com aumentos de 250 vezes (a/d), 500 vezes (b/e) e 1000 vezes (c/f), respectivamente.

As Figuras 4 e 5 mostram as micrografias da OBM in natura e modificada. Nelas pode se observar que há pouca diferença na morfologia das superfícies das amostras, no entanto, tal diferença sugere um aumento dos poros. O é possível observar na figura 6 que o tratamento do adsorvente com hidróxido de sódio pode ter proporcionado um aumento na proporção de superfícies ativas, bem como, a eliminação de componentes solúveis presentes no mesmo, tais como taninos, resinas, açúcares redutores, entre outros, que consequentemente contribuíram na adsorção dos corantes (MARTÍN-LARA et al, 2010).

#### 6.4 Determinação de grupos funcionais e superficiais

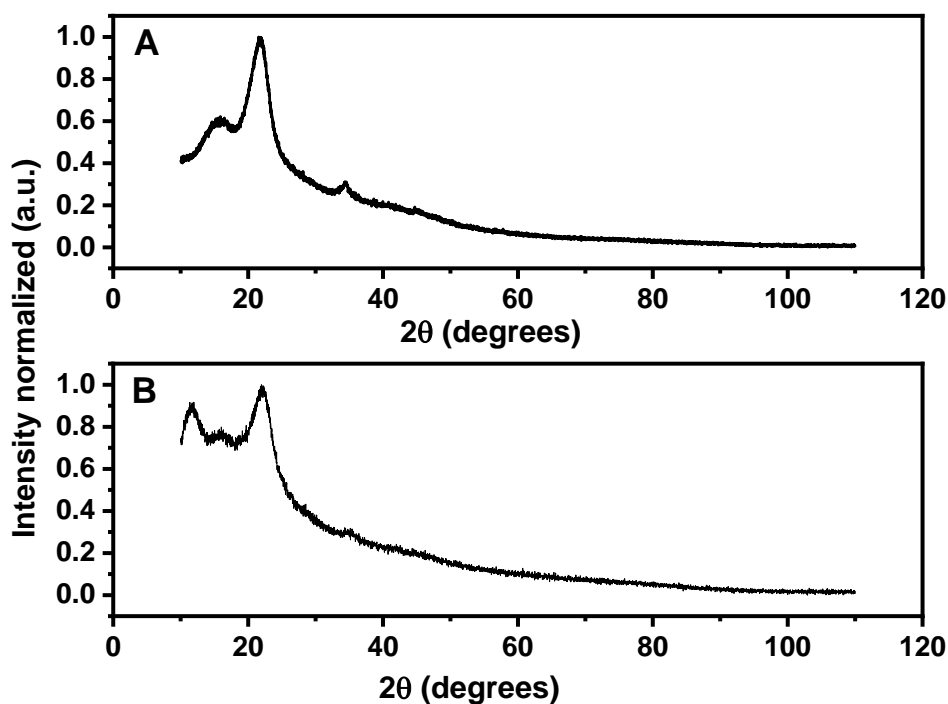
Observou-se uma prevalência de sítios ácidos no adsorvente in natura e modificado, particularmente lactonas ( $2,22 \text{ mM g}^{-1}$  in natura/  $4,45 \text{ mM g}^{-1}$  modificada), carbonílicos ( $3,63 \text{ mM g}^{-1}$  in natura/  $6,34 \text{ mM g}^{-1}$  modificada), carboxílicos ( $2,32 \text{ mM g}^{-1}$  in natura/  $3,46 \text{ mM g}^{-1}$  modificada) e fenólicos ( $0,45 \text{ mM g}^{-1}$  in natura/  $0,97 \text{ mM g}^{-1}$  modificada) em comparação com o grupo funcional básico ( $1,03 \text{ mM g}^{-1}$  in natura/  $0,14 \text{ mM g}^{-1}$  modificada). A maior quantidade de sítios ácidos mostra que a superfície é rica em grupos OH, que resulta em maior afinidade e capacidade de adsorção de corantes catiônicos. (LOPEZ-RAMON et al, 1999)

#### 6.5 Determinação de grupos funcionais e superficiais

Observou-se uma prevalência de sítios ácidos no adsorvente in natura e modificado, particularmente lactonas ( $2,22 \text{ mM g}^{-1}$  in natura/  $4,45 \text{ mM g}^{-1}$  modificada), carbonílicos ( $3,63 \text{ mM g}^{-1}$  in natura/  $6,34 \text{ mM g}^{-1}$  modificada), carboxílicos ( $2,32 \text{ mM g}^{-1}$  in natura/  $3,46 \text{ mM g}^{-1}$  modificada) e fenólicos ( $0,45 \text{ mM g}^{-1}$  in natura/  $0,97 \text{ mM g}^{-1}$  modificada) em comparação com o grupo funcional básico ( $1,03 \text{ mM g}^{-1}$  in natura/  $0,14 \text{ mM g}^{-1}$  modificada). A maior quantidade de sítios ácidos mostra que a superfície é rica em grupos OH, que resulta em maior afinidade e capacidade de adsorção de corantes catiônicos (LOPEZ-RAMON et al., 1999).

## 6.6 Difração de raio X

A Figura 7 mostra o XRD da vagem seca; pode-se observar que ela apresenta um perfil de difração de celulose nativa (GIUDICIANNI et al., 2013), o que está de acordo com a análise FTIR que apresenta uma banda em  $1430\text{ cm}^{-1}$  característica da celulose tipo I e com o DTG que mostra um pico a  $322,6\text{ °C}$  indicando a degradação da celulose.

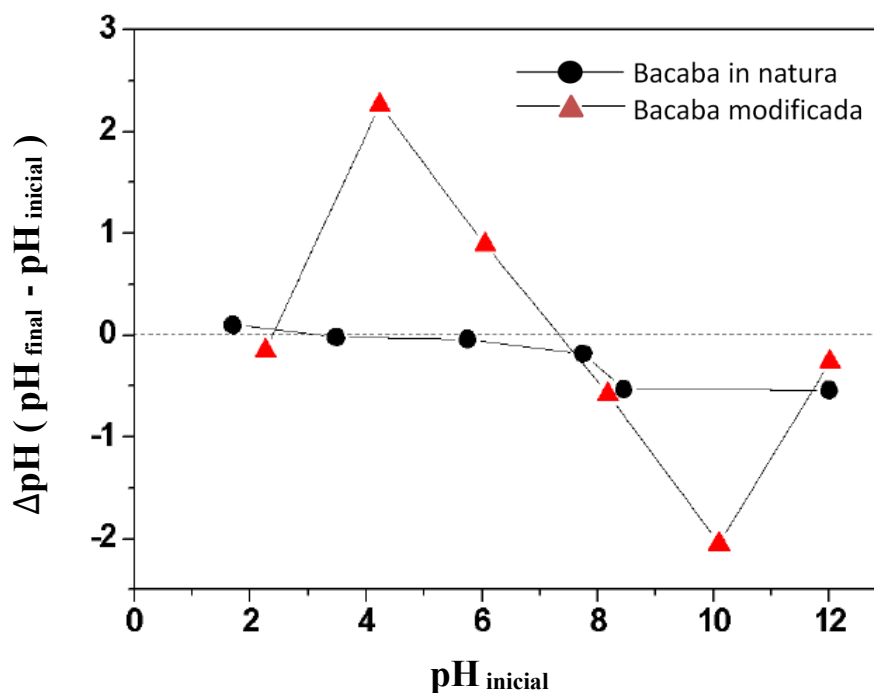


**Figura 7:** Padrões DRX de (a) OBMi e (b) OBMm (seco a  $80\text{ °C}$  por 24 h).

Também nesta figura, quatro picos cristalinos são mostrados; é possível calcular o índice de cristalinidade (CrI) pelo método de Segal (Segal et al. 1959) e o CrI obtido foi de 45,2%. A explicação para isso é que além da celulose, o OBMi/OBMm possui áreas amorfas, a lignina e a hemicelulose também são amorfas, reduzindo a cristalinidade da vagem seca (PASANGULAPATI et al. 2012). Além disso, a Fig. 2 e a Tabela 1 mostram a deconvolução dos picos usados para calcular o valor de  $Z$ ; também, o primeiro pico em  $15,31^\circ$  e o segundo em  $16,56^\circ$  foram usados para calcular  $d_1$  e  $d_2$ , respectivamente. Como o valor de  $Z$  encontrado é negativo ( $Z = -52,5$ ), conclui-se que a vagem seca (CF) é predominantemente do tipo  $I\beta$ , o que já era esperado visto que a

maioria das plantas superiores estudadas é predominantemente do tipo I $\beta$  (POLETTO et al., 2014).

### 6.7 Determinação do pH do ponto de carga zero



**Figura 8:** Determinação do ponto de carga zero em OBM usando 50 mg do adsorvente em 20 mL de solução nos pHs na faixa 2-12 e temperatura 25 °C.

É possível observar na figura 8 que o PCZ encontrado para a OBM in natura foi em 4,34 e 6,06 modificado, indicando que os grupos ácidos predominam na superfície do adsorvente e são provenientes dos grupos lactônicos e carbonila. Em pHs inferiores a 4,34 e 6,06 respectivamente a superfície do adsorvente apresenta cargas positivas, mais adequado para a adsorção de corantes aniônicos. O PCZ está próximo aos valores encontrados em outros trabalhos com bioadsorventes como nas sementes de Noni (*Morinda citrifolia*) que foi de 5.31 (SAMPALHO et al., 2015) e sementes de Aleurites Moluccana, 5.84 (POSTAI et al., 2016), rabanete, com pH 3.4 (MAGRIOTIS et al., 2014) e o bolo do óleo de *Jatropha* que tem pH 5.0 (MUTHUSAMY et al., 2014).

## 6.8 Efeito do pH na adsorção

A influência do pH na adsorção dos corantes na OBM in natura e modificada quimicamente foi investigada variando-se o pH das soluções dos corantes RB e AM. O percentual de remoção (%R) nos pHs 2,0; 4,0; 6,0 e 10,0 pode ser observado na Tabela 1, os resultados indicam que o mecanismo de absorção eletrostática ocorreu durante o processo de adsorção.

**Tabela 2: Percentual de remoção do corante.**

pH	Percentual de Remoção - AM (%)		Percentual de Remoção -Rb (%)	
	OBM in natura	OBM modificada	OBM in natura	OBM modificada
2	20,88	29,75	21,56	29,76
4	44,57	74,21	44,86	72,33
6	36,47	96,25	36,47	91,84
10	20,82	90,96	19,96	90,68

A capacidade máxima de adsorção alcançada foi nos pHs 4,0 in natura e 6,0 modificada para ambos os corantes, sendo esse pH escolhido para as análises posteriores. Esse comportamento pode ser explicado pelo PCZ do material, bem como a natureza molecular dos corantes. Em pH 2,0 para ambas as formas dos adsorventes e corantes a quantidade adsorvida de corante foi menor, como consequência da diminuição da carga negativa no adsorvente (TEMESGEN et. al., 2018). Assim, quando o pH da solução era inferior ao PCZ da OBM in natura e modificada, a superfície do adsorvente provavelmente tinha uma carga líquida positiva e, portanto, a adsorção de corante catiônico foi levemente inferior por causa das forças repulsivas entre a superfície positiva do adsorvente e as moléculas catiônicas do corante (POSTAI et. al., 2016).

Por outro lado, quando o pH da solução foi superior ao PCZ, a superfície do adsorvente provavelmente apresentaria uma carga líquida negativa, o que favoreceu a adsorção do corante catiônico. Contudo, acima do pH 4,0 in natura e 6,0 modificada além da força de atração eletrostática entre o grupo amino do corante RhB e o grupo do corante AM e a superfície negativa do adsorvente.

As interações eletrostáticas entre a superfície do adsorvente e os íons adsorvidos foram atrativas. Portanto, um aumento da força iônica resultará em uma diminuição da capacidade de adsorção e, conseqüentemente, quando as interações eletrostáticas forem repulsivas, haverá um aumento da capacidade de adsorção diretamente proporcional



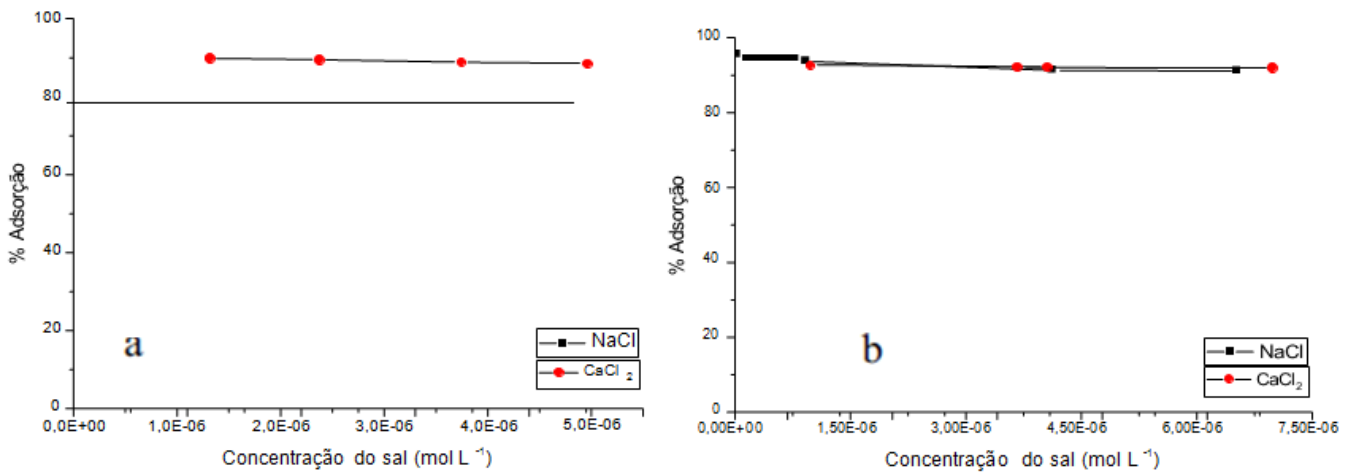
com o aumento da força iônica (AL-DEGS et al., 2008). Assim, para os estudos posteriores foi utilizado o pH 4,0 in natura e pH 6,0 modificada.

Na tabela 2, é possível observar que o percentual de adsorção aumentou sob o OBMi aumentou com o aumento da força iônica, sugerindo interações eletrostáticas significativas, corroborando com Al-Kandari (2018) que indicou que a RB estava ionizada, uma vez que para este biossorvente o pH = 4 foi utilizado e a partícula carregada negativamente interagiu com a parte positiva do corante (localizada na extremidade básica, amina) e a adsorção sob OBMm aumentou marginalmente, também indicando interações eletrostática, no entanto a partícula se encontrava positiva no pH = 6.4, indicando interação eletrostática com a extremidade negativa (localizada na extremidade ácida, grupamento carboxilato).

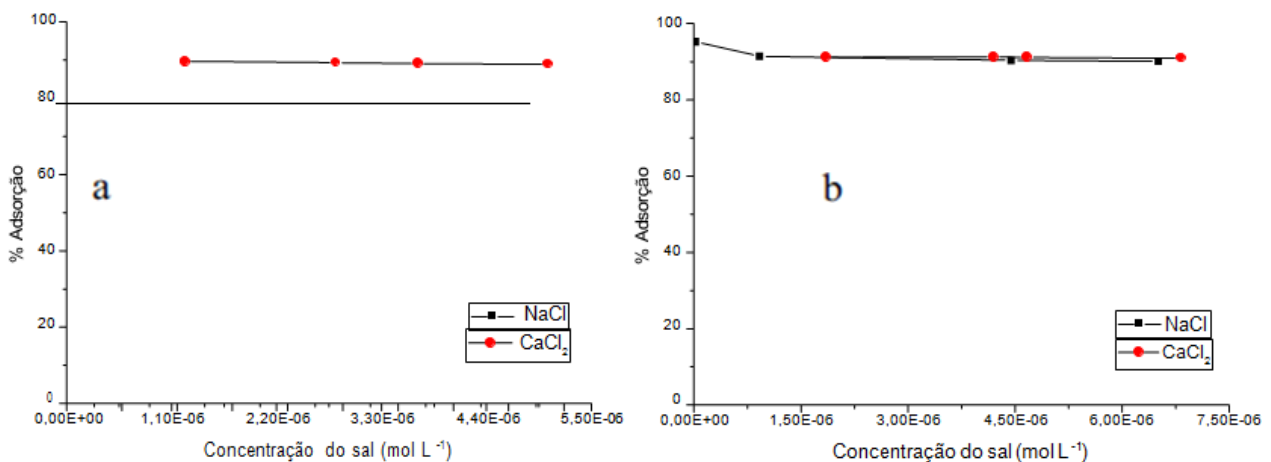
Em relação ao AM, a OBMi também interagiu eletrostaticamente, uma vez que no pH utilizado (pH = 4) o AM está carregado positivamente e a partícula está carregada negativamente, além de apresentar uma eficiência de adsorção maior com o aumento da força iônica. Em contrapartida, as análises indicam interações íon-dipolo entre MB e OBMm, uma vez que no pH dos ensaios (pH = 6.4) o AM está em sua forma molecular e, além disso, a eficiência de remoção não teve aumento significativo com o aumento da força iônica.

#### 6.9 Efeito de força iônica

É bem conhecido que a força iônica pode afetar a força eletrostática presente nas interações entre adsorventes e adsorbatos, os eletrólitos podem afetar o comportamento de adsorção ao competir com o adsorbato na superfície do adsorvente. O efeito da força iônica na adsorção de moléculas de RB e AM em OBM in natura e modificada é mostrada nas Figuras 9 e 10.



**Figura 9:** Efeito de força iônica de RB em OBM in natura (a) e modificada (b) (condições do experimento: dosagem de adsorvente = 200 mg, concentração = 9.77 mg L<sup>-1</sup>, volume de solução = 25 ml; tempo de contato = 3 h; temperatura: 298 K).



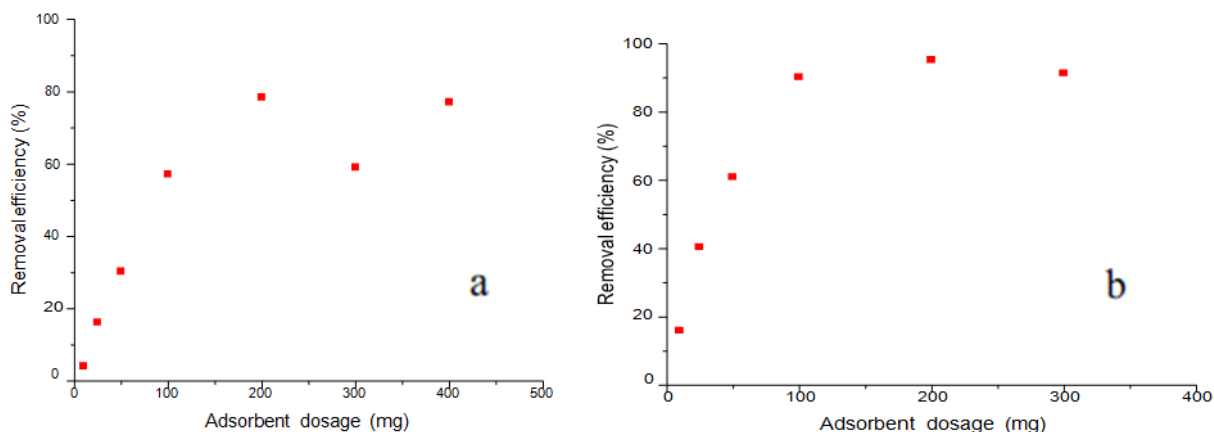
**Figura 10:** Efeito de força iônica de AM em OBM in natura (a) e modificada (b) (condições do experimento: dosagem de adsorvente = 200 mg, concentração = 9.77 mg L<sup>-1</sup>, volume de solução = 25 ml; tempo de contato = 3 h; temperatura: 298 K).

Interações eletrostáticas entre a superfície do adsorvente e os íons adsorvato foram atrativos, assim um aumento na força iônica resultará em uma diminuição na capacidade de adsorção, e conseqüentemente, quando as interações eletrostáticas forem repulsivas, haverá um aumento da capacidade de adsorção diretamente proporcional ao

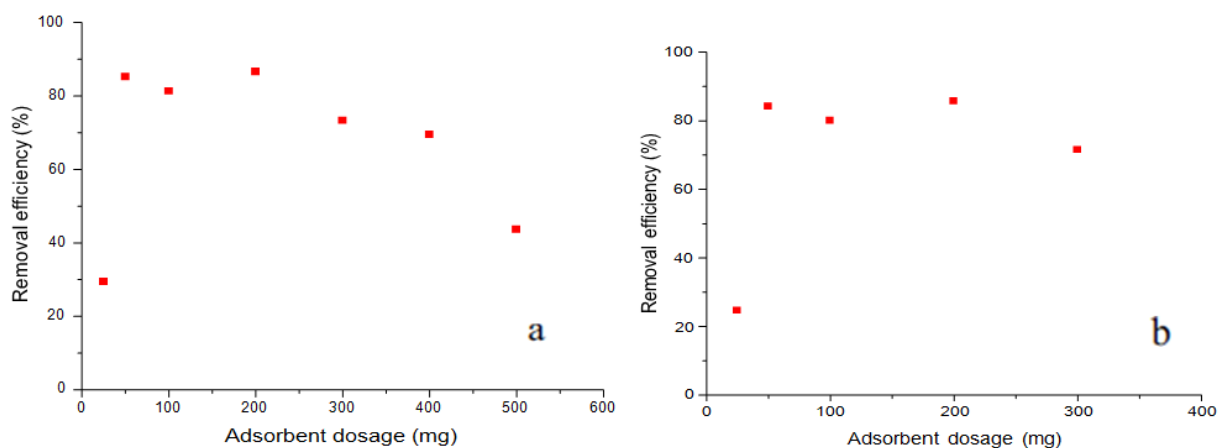
aumento da força iônica (AL-DEGS et al. 2008). As Figuras 8 e 9 mostram que a % de adsorção sofre um pequeno decréscimo com o aumento da concentração de sal para ambos os corantes o adsorvente modificado assumi esse comportamento, assim, a interação eletrostática também diminui, para o adsorvente in natura não ocorre mudança significativa na porcentagem de adsorção com o aumento da concentração dos sais.

#### 6.10 Determinação da condição ótima de massa de adsorvente

O efeito da dose de adsorvente na remoção do corante foi estudado variando a dose de adsorvente (25-600 mg) na solução de teste mantendo a concentração inicial de corante ( $9.77 \text{ mg L}^{-1}$ ), temperatura ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e pH (4,0 in natura e 6,0 modificada). Os experimentos foram realizados no tempo de contato igual (60 min). Os resultados experimentais foram apresentados nas figuras 11 e 12.



**Figura 11: Efeito de força iônica de AM em OBM in natura (a) e modificada (b) (condições do experimento: dosagem de adsorvente = 200 mg, concentração =  $9.77 \text{ mg L}^{-1}$ , volume de solução = 25 ml; tempo de contato = 3 h; temperatura: 298 K).**



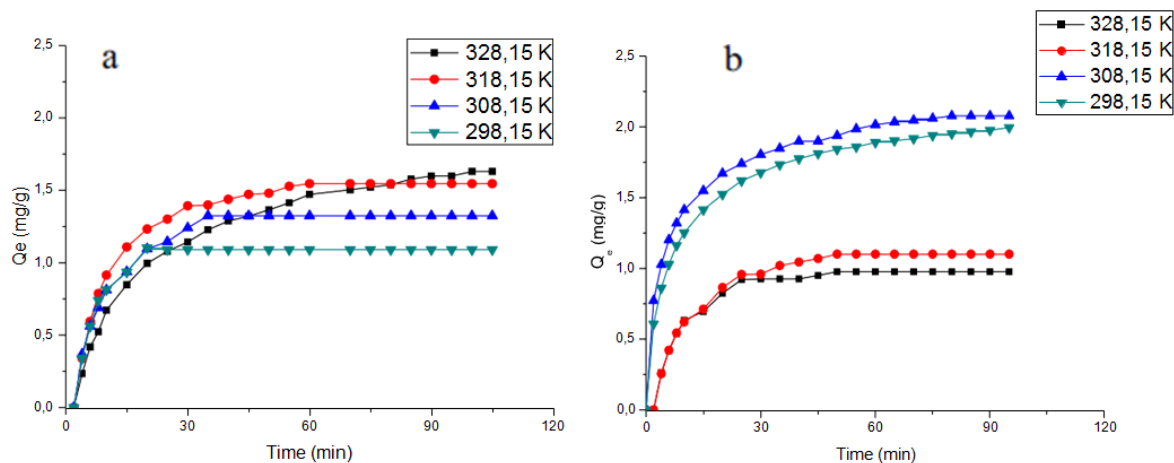
**Figura 12: Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção de AM na OBM in natura (a) e modificada (b). Condições: 25°C, pH 4 (in natura) pH 6 (modificada), concentração do 8,43 mg L<sup>-1</sup> e tempo de contato 60 minutos.**

Quando a dose de adsorvente aumenta de 0,025 g para 0.2 g, a porcentagem de remoção de corante também aumentou em torno de 40% para o adsorvente in natura e modificada de ambos os corantes. Esse aumento da adsorção com o aumento na dose de adsorvente é atribuído ao aumento da superfície de sorção disponível e à disponibilidade de mais sítios de absorção (TEMESGEN et. al., 2018). Dessa forma verificou-se que a massa mínima de OBM in natura e modificada necessária para a remoção dos corantes RB e AM é de 200 mg.

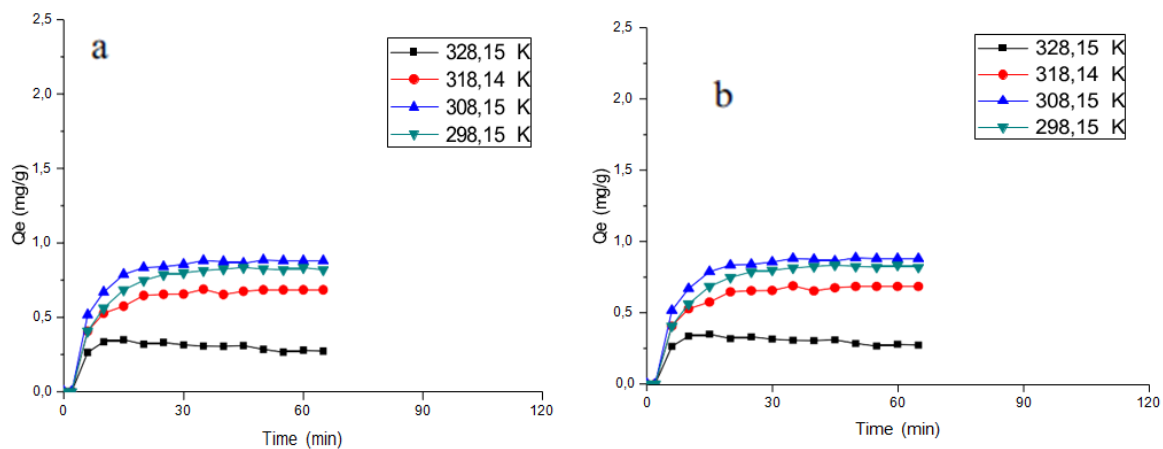
Contudo, ao aumentar a dose de adsorvente de 200 mg até 500 mg o percentual de remoção diminuiu na mesma proporção do aumento anterior com uma exceção à OBM in natura com RB que obteve uma remoção bem aproximada da massa de 200 mg, provavelmente devido ao produto polimerizado formado por condensação durante o processo de adsorção do corante, acarretando em uma possível diminuição dos sítios livres para que ocorra a adsorção. Esse fenômeno também pode ser explicado, com base no fato de que, com menor dose de adsorvente, o adsorbato (corante) é mais facilmente acessível e, por isso, a remoção por unidade de peso do adsorvente é maior. Com o aumento da dose de adsorvente, há menor aumento proporcional na adsorção, resultante de muitos locais remanescentes não saturados durante a adsorção (DAMMY, et Al., 2013).

### 6.11 Estudos de cinética de adsorção

O estudo de adsorção foi realizado adicionando-se uma quantidade conhecida de OBM (200 mg in natura e modificada) em diferentes temperaturas, examinou-se 9,77 mg L<sup>-1</sup> de solução de corante RB e AM em tempos diferentes, como mostrado nas figuras 13 e 14.



**Figura 13: Cinética de adsorção de RB na OBM in natura (a) e modificada (b); pH 4 (in natura) pH 6 (modificada), a 25°C, volume da solução 25 mL; massa adsorvente 200 mg e concentração de solução corante de 9,77 mg L<sup>-1</sup>.**



**Figura 14: Cinética de adsorção de MB na OBM in natura (a) e modificada (b); pH 4 (in natura) pH 6 (modificada), a 25°C, volume da solução 25 mL; massa adsorvente 200mg e concentração de solução corante de 9,77 mg L<sup>-1</sup>.**

Com base nos resultados, observou-se que a porcentagem de remoção dos corantes é diretamente proporcional ao tempo de contato. O resultado mostrou que a taxa de adsorção de ambos os corantes em OBM in natura foi rápida e depois se tornou mais lenta perto do equilíbrio, ocorrendo uma exceção para a adsorção de azul de metileno no adsorvente modificado que apresentou o equilíbrio após 50 minutos de adsorção, sendo onde a velocidade de adsorção é igual a velocidade de dessorção. É possível observar que, em 10 min de tempo de contato, a adsorção do corante foi de aproximadamente 50%, caracterizando uma cinética de adsorção rápida. Aos 20 min de contato, a adsorção estava removendo da solução mais de 70% dos corantes.

Os resultados indicaram que o grande número de sítios vagos na superfície estava disponível para adsorção durante o estágio inicial. Perto do equilíbrio, os locais de superfície vagos remanescentes eram difíceis de serem ocupados devido à lenta difusão de poros das moléculas de soluto no sólido.

Para investigar ainda mais a adsorção dos corantes, o modelo de sorção de taxa de pseudo-primeira ordem (Eq. 7), modelo de sorção de taxa de pseudo-segunda ordem (Eq. 8) e modelo de difusão intra-partícula (Eq. 9) nas equações não lineares a 25°C foram usadas para determinar as constantes cinéticas de sorção.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad [\text{Eq. 7}]$$

Onde  $q_t$  e  $q_e$  são a quantidade de corante adsorvido no tempo  $t$  e no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente, e  $k_1$  é a constante de taxa do processo de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad [\text{Eq. 8}]$$

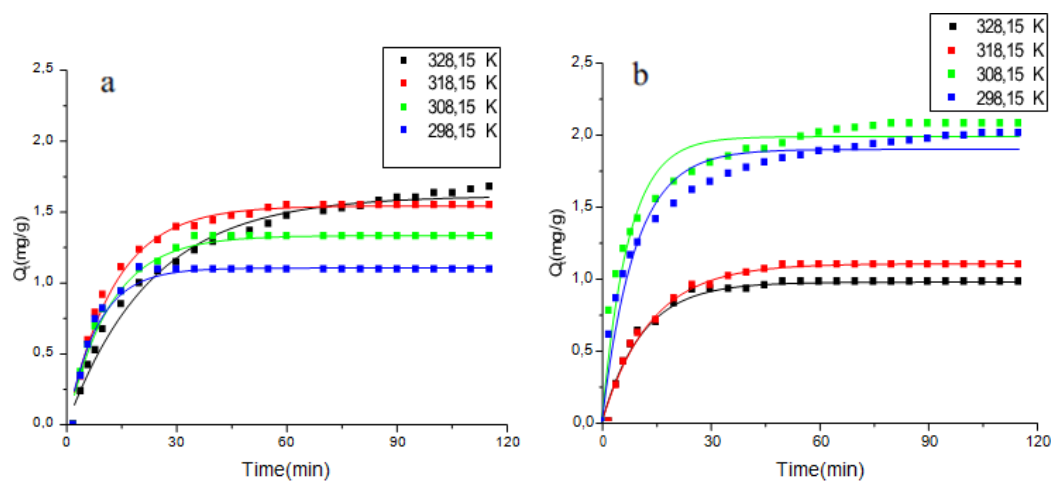
Onde  $q_t$  e  $q_e$  são a quantidade de corante adsorvida no tempo  $t$  e no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_2$  é a constante de taxa de adsorção ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

$$q_t = K_{int}t^{0.5} \quad [\text{Eq. 9}]$$

Onde  $q_t$  é a quantidade de corante adsorvida no tempo  $t$ ,  $k_{int}$  é a taxa de difusão intrapartícula constante ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{0.5}$ ) e  $C$  é o intercepto. Portanto,  $k_{int}$  poderia ser estimado a partir da inclinação da porção linear da parcela da quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) contra a raiz quadrada do tempo.

### 6.12 Modelo de pseudo-primeira e segunda ordem

Figura 15 e 16 são apresentados os gráficos de  $Q_t$  vs  $t$  para os modelos de pseudo-primeira ordem e nas Figuras 17 e 18 pseudo-segunda ordem. Das duas parcelas, os parâmetros cinéticos da adsorção dos corantes foram determinados. O coeficiente linear para a pseudo-primeira ordem em ambos os corantes RB e AM e in natura e modificada apresentaram melhor ajuste em comparação com o modelo de pseudo-segunda ordem. Estes resultados demonstram que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem descreve melhor o processo de adsorção dos corantes em OBM in natura e modificada.



**Figura 15: Cinética de adsorção nas condições otimizadas: reação de pseudo-primeira ordem a 298,15 K para RB em OBM in natura (a) e modificada (b).**

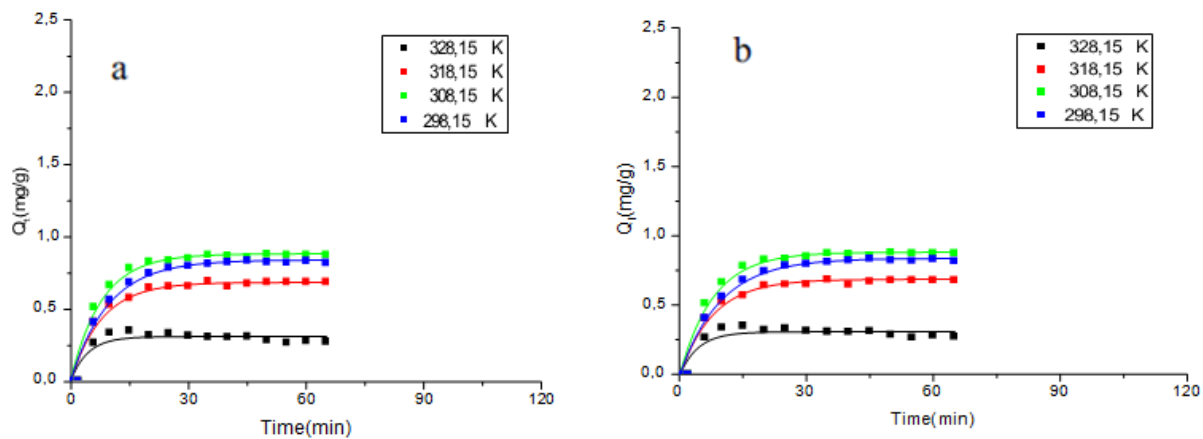


Figura 16: Cinética de adsorção nas condições otimizadas: reação de pseudo-primeira ordem a 298,15 K para AM em OBM in natura (a) e modificada (b).

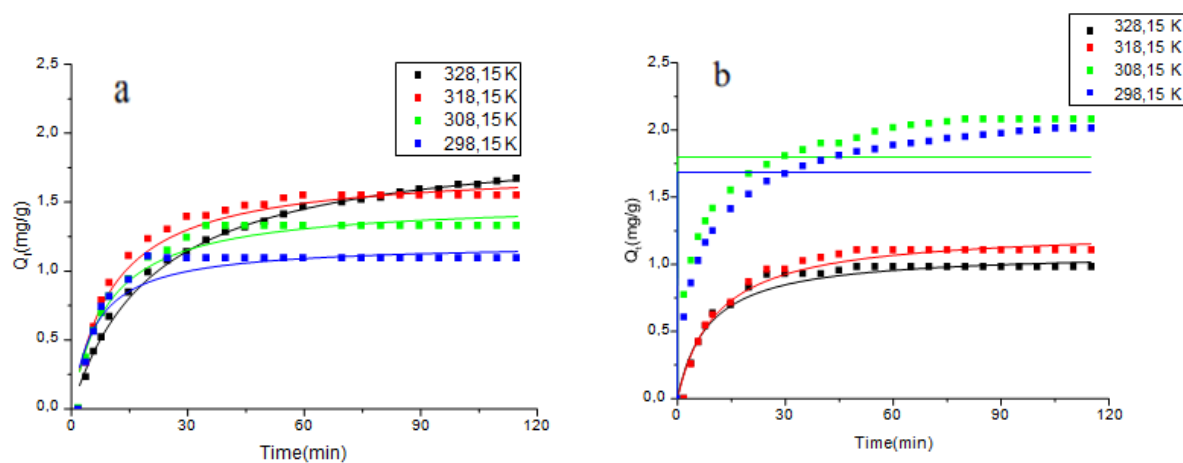
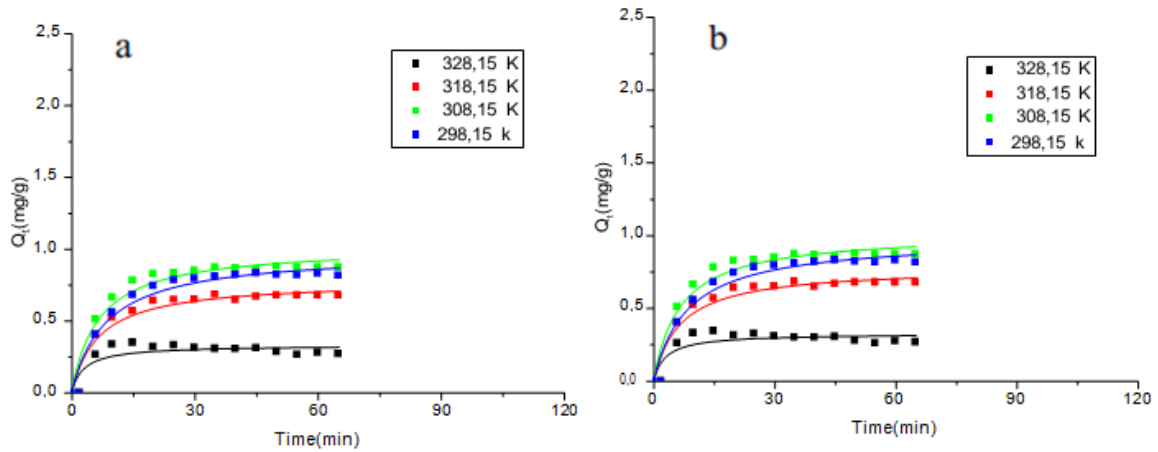


Figura 17: Cinética de adsorção nas condições otimizadas: reação de pseudo-segunda ordem a 298,15 K para RB em OBM in natura (a) e modificada (b).

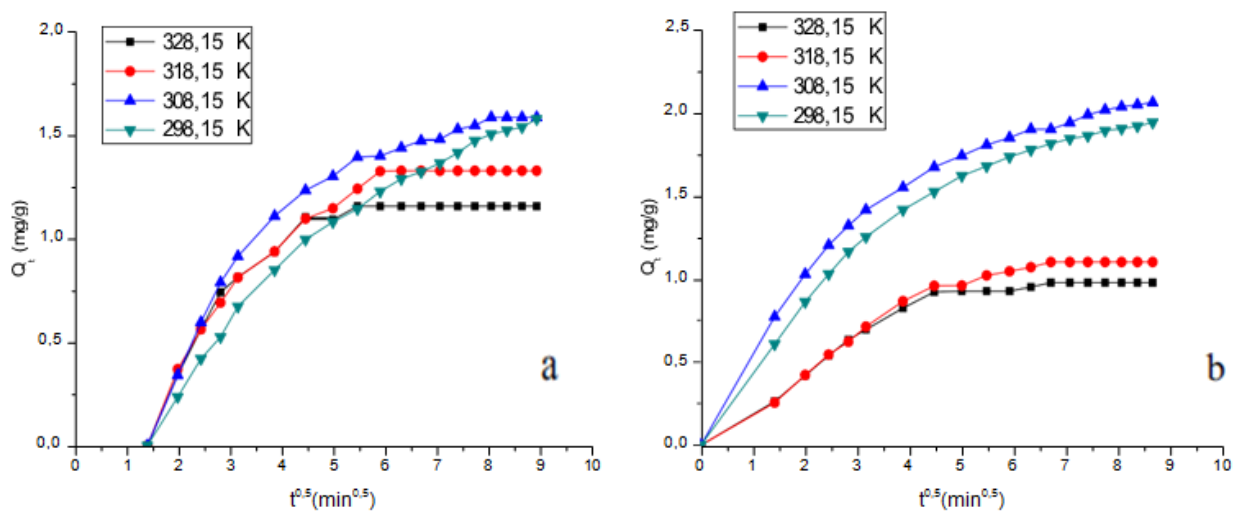




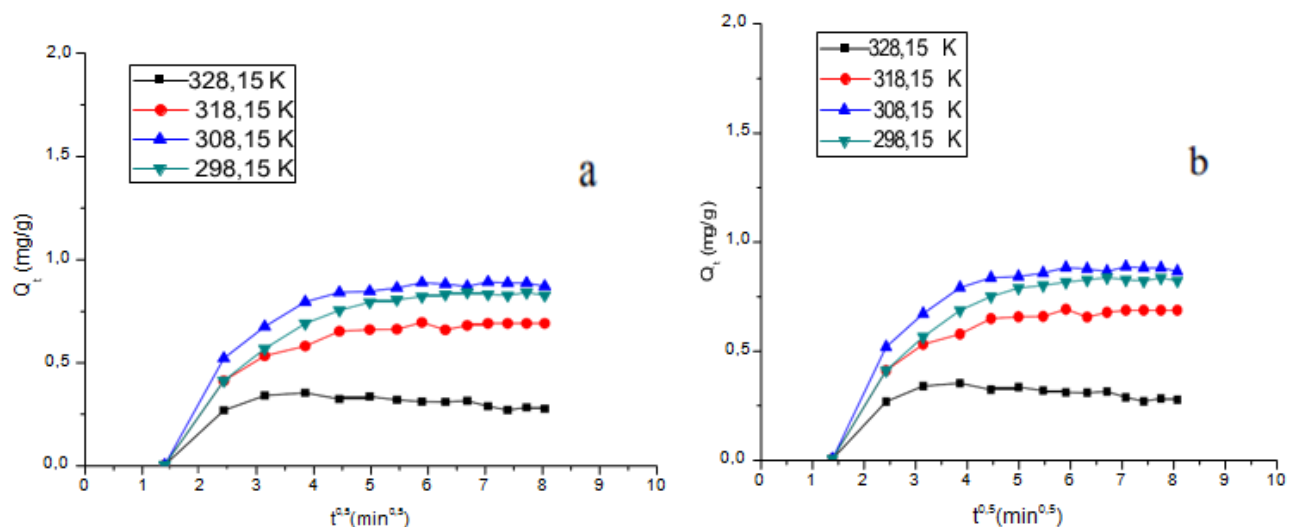
**Figura 18: Cinética de adsorção nas condições otimizadas: reação de pseudo-segunda ordem a 298,15 K para MB em OBM in natura (a) e modificada (b).**

### 6.13 Modelo de difusão intrapartícula

Além disso, para explicar o mecanismo de adsorção no processo de biossorção da OBM in natura e modificada, também foi utilizado o modelo difusão-intrapartícula. Este modelo está relacionado com a difusão do adsorbato na superfície do biossorvente, e o ajuste do gráfico de  $Q_t$  vs  $t^{0.5}$  é mostrado nas Figuras 19 e 20.



**Figura 19: Modelo de difusão intrapartícula a 298,15 K de OBM in natura (a) e modificada (b) em RB.**



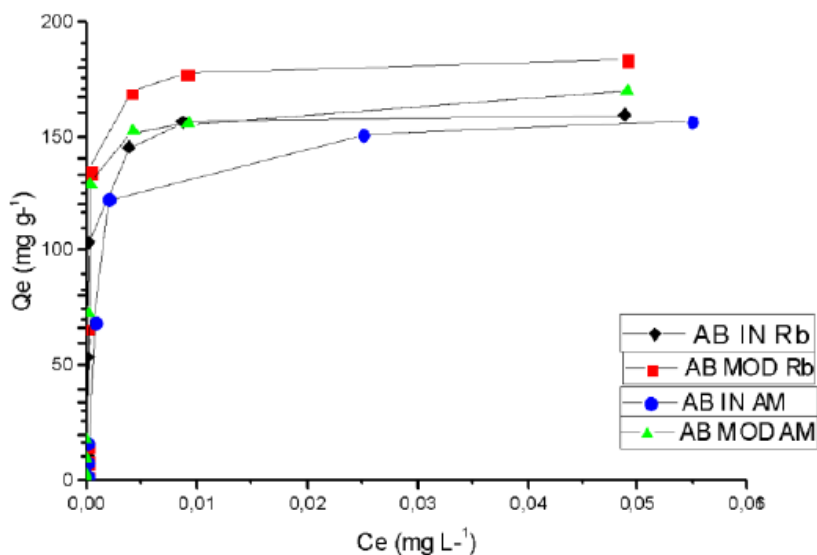
**Figura 20: Modelo de difusão intrapartícula a 298,15 K de OBM in natura (a) e modificada (b) em AM.**

Está claro nas Figuras que a parcela não passou pela origem e apresentou duas regiões lineares, indicando que a difusão intrapartícula não é a etapa que controla o processo de adsorção de ambos os corantes na OBM in natura e modificada. Além disso, os modelos cinéticos de difusão intraparticular resultaram em coeficientes de correlação pobres, indicando que a adsorção dos corantes em ambos os adsorventes não é controlada pela difusão nos poros.

Pode-se concluir que a melhor equação ajustada para a adsorção dos corantes em OBM in natura e modificada é pseudo-primeira ordem. A cinética de pseudo-primeira ordem sugeriu que a taxa global de processo de adsorção dos corantes é prioritariamente controlada por difusão externa, e independe da concentração do adsorvato, caracterizando um processo de fisissorção. ( J DA SILVA et al, 2018) Além disso, o modelo de pseudo-primeira ordem caracteriza-se por não ocorrer a troca de elétrons entre o corante e o adsorvente. Este modelo considera que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios livres (MIMURA et al, 2010).

#### 6.14 Isotermas de adsorção

A razão entre a quantidade de corante adsorvida na superfície do bioadsorvente e sua concentração na solução de equilíbrio a uma certa temperatura é chamada de isoterma de adsorção. Os resultados são mostrados na figura 21, que mostra o ajuste do modelo de isoterma aos dados experimentais para a adsorção de RB e AM em OBM natural e modificado. Essas isotermas podem ser usadas para estimar a quantidade total de adsorvente necessária para adsorver a quantidade desejada de contaminante em solução. Na isoterma de adsorção favorável é característico um grande aumento na adsorção em baixas concentrações seguido por uma diminuição perto das concentrações de equilíbrio e, em seguida, tende a chegar na estabilização em concentrações mais altas. (SELÇUK, et. al., 2017).



**Figura 21: Isotermas de adsorção combinadas de MB e RB em OBM in natura e modificada a 298,15 K.**

Para projetar um sistema para remover os corantes das soluções aquosas, é fundamental estabelecer a correlação mais apropriada para as curvas de equilíbrio. Neste estudo, os dados de equilíbrio observados para a adsorção de RB em OBM in natura a 298,15K foram explicados pelos modelos de isotermas: Langmuir e Freundlich, Figura 21, uma vez que a temperatura de 298,15K e o adsorvente modificado apresentaram melhores resultados os parâmetros a seguir serão obtidos utilizando essas condições.

### 6.15 Modelo de equação de Langmuir e Freundlich

Para examinar melhor o fenômeno de adsorção dos contaminantes RB e AM no bioadsorvente OBMm em várias concentrações a 298,15 K, os dois modelos de isotermas de adsorção de Langmuir (LANGMUIR, 1918) e de Freundlich (FREUNDLICH, 1907), foram estudados. Esses modelos são mostrados nas Eqs. (10) e (11), na mesma ordem.

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + Q_m C_e} \quad [\text{Eq. 10}]$$

Onde  $q_e$  e  $C$  são a quantidade de RB e AM adsorvido por grama de OBMm ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente.  $Q_m$  é a absorção máxima da monocamada pelo adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ), e  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de Langmuir que relaciona a capacidade de adsorção.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad [\text{Eq. 11}]$$

Onde  $C_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a concentração de equilíbrio de RB e AM em solução,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção desses corantes em OBMm no equilíbrio,  $K_F$  é a constante de equilíbrio de Freundlich ( $(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^n$ ), e  $n$  são as constantes da equação Freundlich, relacionadas à capacidade de adsorção e densidade, respectivamente. Além disso,  $1/n$  (adimensional) é uma função da força de adsorção no processo de adsorção e indica o tipo de isoterma.

Os gráficos da isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich são mostrados na figura 22 e 23, respectivamente, e os ajustes do modelo são resumidos na Tabela 3.

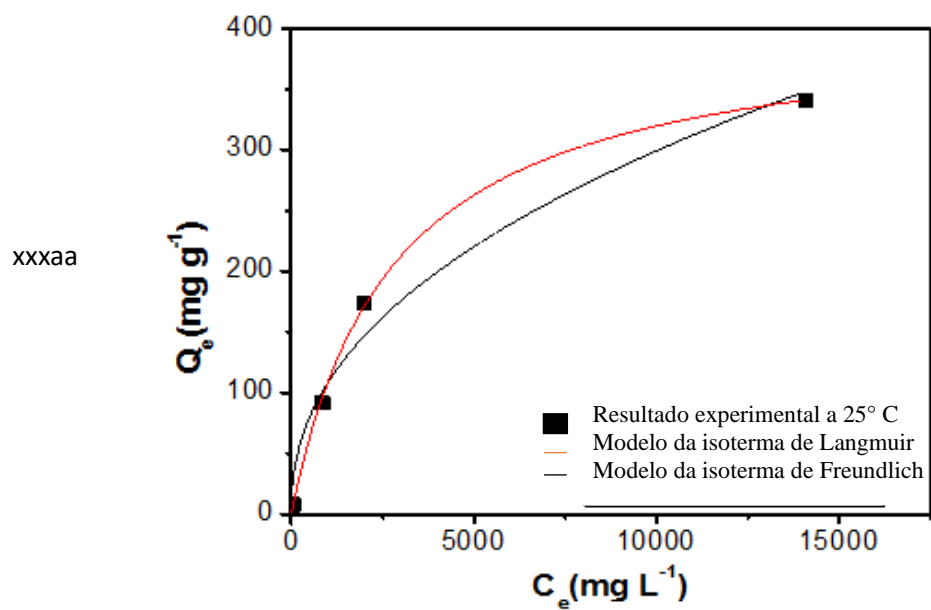


Figura 22: Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para OBM modificada em AM a 298,15 K.

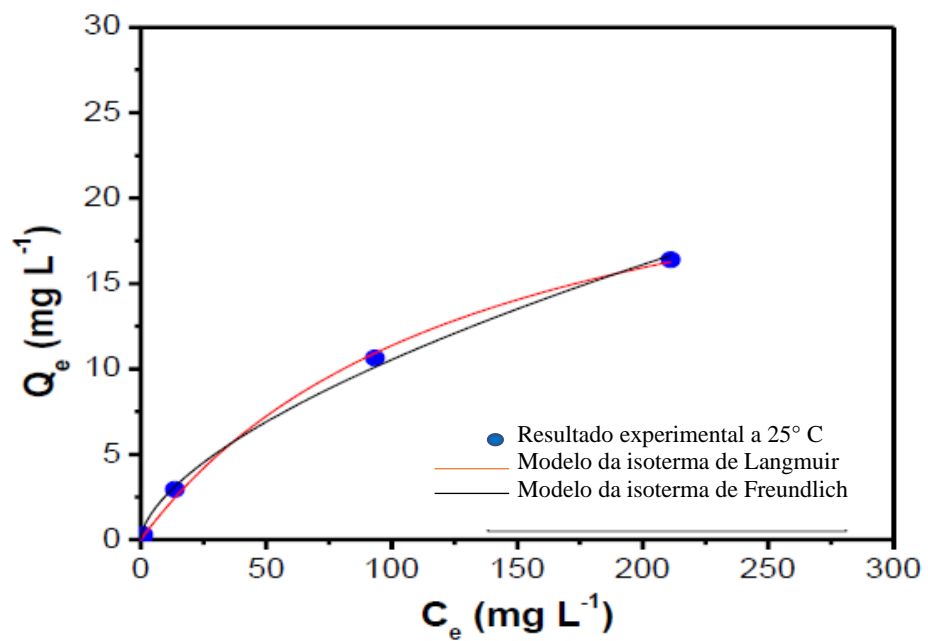


Figura 23: Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para OBM modificada em RB a 298,15 K.

**Tabela 3: Parâmetros calculados das constantes isotérmicas para AM em OBM modificada a 298,15K.**

<b>Bioadsorventes</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Modelo de Langmuir</b>	<b>Modelo de Freundlich</b>
OBMm/RhB	<b>Q<sub>m</sub></b> (mg g <sup>-1</sup> )	26.60	--
	<b>K<sub>L</sub></b> (L mg <sup>-1</sup> )	0.00746	--
	<b>K<sub>F</sub></b> ((mg g <sup>-1</sup> )(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup> )	--	0.630
	<b>N</b>	--	1.635
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.999	0.997
OBMm/MB	<b>Q<sub>m</sub></b> (mg g <sup>-1</sup> )	407.98	--
	<b>K<sub>L</sub></b> (L mg <sup>-1</sup> )	0.00036	--
	<b>K<sub>F</sub></b> ((mg g <sup>-1</sup> )(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup> )	--	5.086
	<b>N</b>	--	2.260
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.999	0.986

As figuras 22 e 23 mostram as isotermas de adsorção de Langmuir (a) e Freundlich (b) da RB e AM em OBMm a 25 °C. Os resultados indicam que em ambos os sistemas de biossorção é bem ajustada pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Desses dois modelos, o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) da isoterma de Langmuir foi de 0,999 para RhB:OBMm e MB:OBMm, sugerindo que a adsorção em equilíbrio ajustou-se melhor a Langmuir do que ao modelo de isoterma de Freundlich, de modo que o corante pode ser adsorvido na superfície do adsorvente na forma de cobertura de monocamada. (KANG, 2020).

O alto valor de  $K_F$  indicou que o adsorvente adsorveu a solução do corante facilmente. O valor  $n$  indica o grau de não linearidade entre as duas fases. Para valores de  $n = 1$  o processo adsorptivo é linear, em casos quando  $n < 1$ , então a adsorção é uma reação química e se  $n > 1$ , a adsorção é um processo físico (OLIVEIRA, 2018). Para a adsorção dos corantes RB e AM em OBMm os valores de  $n$  foram 1.635 e 2.260,

respectivamente, indicando que a adsorção é um processo físico. Além disso,  $n$  é uma medida do desvio da isoterma da linearidade e é um fator de heterogeneidade. O valor  $n$  define isotermas do tipo S, L e C na classificação de isoterma de adsorção de Giles. Se  $n < 1$  indica tipo S,  $n = 1$  indica tipo C, se  $n > 1$  indica tipo L. (GÜNDÜZ, & BAYRAK, 2017; SARAYDIN et al.; 2018)

Para ambos os sistemas de adsorção, o valor de  $n > 1$  (Tabela 2), portanto o processo é físico e o modelo de isoterma de adsorção de Giles é o do tipo L. Além disso, se o valor de  $1/n$  estiver entre 0 e 1, mostra que a isoterma é favorável, se  $1/n = 0$ , indica que a isoterma é irreversível e se  $1/n > 1$ , é desfavorável. Neste estudo,  $1/n$  para OBMm:RhB e OBMm:MB é igual a 0.61 e 0.44, respectivamente, portanto a isoterma para ambos, é favorável.

A capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) para a RB e AM em OBMm, determinada a partir do modelo de Langmuir, é de 26.60 mg g<sup>-1</sup> e 407.98 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, o que é melhor do que outros bioadsorventes preparados a partir de frutos de dendê ( $Q_m = 69,86$  mg g<sup>-1</sup>) (AUTA, 2012), folhas de chá preto ( $Q_m = 53,12$  mg g<sup>-1</sup>) (HUSSAIN & ALAM, 2012), mostrando o notável desempenho de adsorção do OBMm, principalmente, para MB. A Tabela 2 e Tabela 3 apresentam a comparação da capacidade de adsorção do RB e AM sob OBMm com outros adsorventes apresentado na literatura.

**Tabela 4: Comparação da adsorção máxima de AM e RB em diferentes adsorventes.**

Bioadsorvente	$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
OBMm	487.29 <sup>a</sup>	Esse trabalho
OBMm	181.66 <sup>b</sup>	Esse trabalho
<i>Moringa oleifera</i> seeds	136.99 <sup>a</sup>	[LEONE et al., 2016]
Dragon fruit peels	195.2 <sup>a</sup>	[JAWAD et al., 2021]
Grass waste	364.2 <sup>a</sup>	[HAMEED, 2009]
Banana stem	101.01 <sup>a</sup>	[NOELINE et al., 2005]

## 6.16 Parâmetros termodinâmicos

Um valor negativo de  $\Delta G^\circ$  informa que o processo de adsorção do corante é espontâneo e favorável, e quanto mais negativo o valor de  $\Delta G^\circ$ , mais energeticamente favorável é o processo. Valores negativos de  $\Delta G^\circ$  refletem a natureza espontânea do processo de adsorção. As Tabelas 5 e 6 mostram que o aumento da temperatura leva a um aumento dos valores negativos de  $\Delta G^\circ$ , o que indica que o processo de adsorção do corante na superfície do IG é mais favorável em temperaturas mais altas. Os valores de  $\Delta H^\circ$  para ambos os corantes são positivos, indicando que o processo é de natureza endotérmica. Normalmente, a adsorção pode ser atribuída à adsorção física ou química. Além disso, os valores das Tabelas 5 e 6 sugerem que a adsorção dos corantes no IG pode ser devido a formas fracas de ligação física. Portanto, o processo de adsorção de corantes no IG é controlado por entalpia.

Portanto, analisando a tabela, a natureza endotérmica da adsorção pode ser verificada por valores positivos de  $\Delta H$ . Segundo Cardoso et al. (2011), valores de  $\Delta H$  na faixa de 40 a 800 kJ mol<sup>-1</sup> são característicos de processos envolvendo quimissorção, o que não foi observado no presente trabalho, com valores de entalpia abaixo de 30 kJ mol<sup>-1</sup> para ambos os corantes. Valores negativos de  $\Delta G$  indicam que a adsorção de corante é um processo favorável espontâneo. Além disso, pode-se observar que a desordem do sistema aumenta durante o processo de adsorção.

**Tabela 5: Comparação da adsorção máxima de AM e RB em diferentes adsorventes.**

<b>Temp. (K)</b>	<b><math>\Delta G^0(\text{J mol}^{-1})</math></b>	<b><math>\Delta H^0(\text{kJ mol}^{-1})</math></b>	<b><math>\Delta S^0(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})</math></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>298,15</b>	-8697,657	47,78	0,1894	0,8195
<b>308,15</b>	-10592,085			
<b>318,15</b>	-12486,513			
<b>328,15</b>	-14380,941			

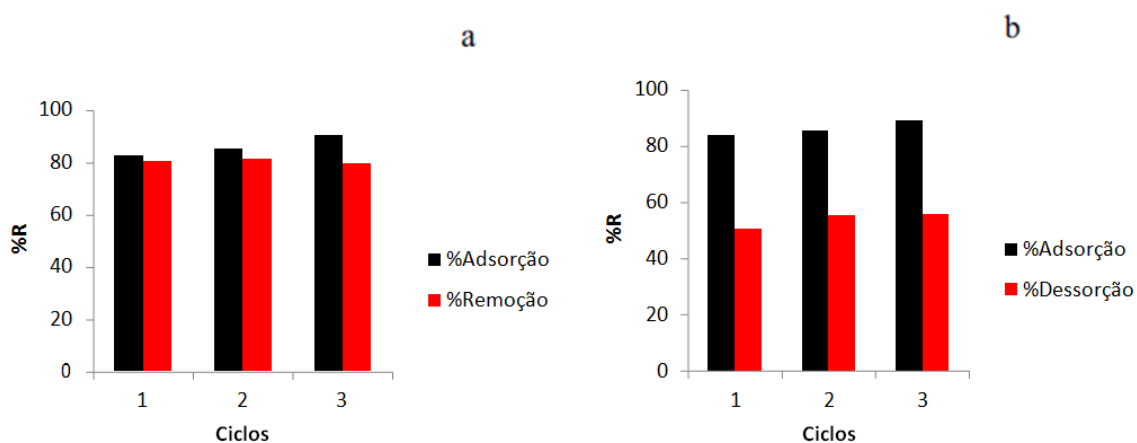


**Tabela 6:** Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de RB em OBMm.

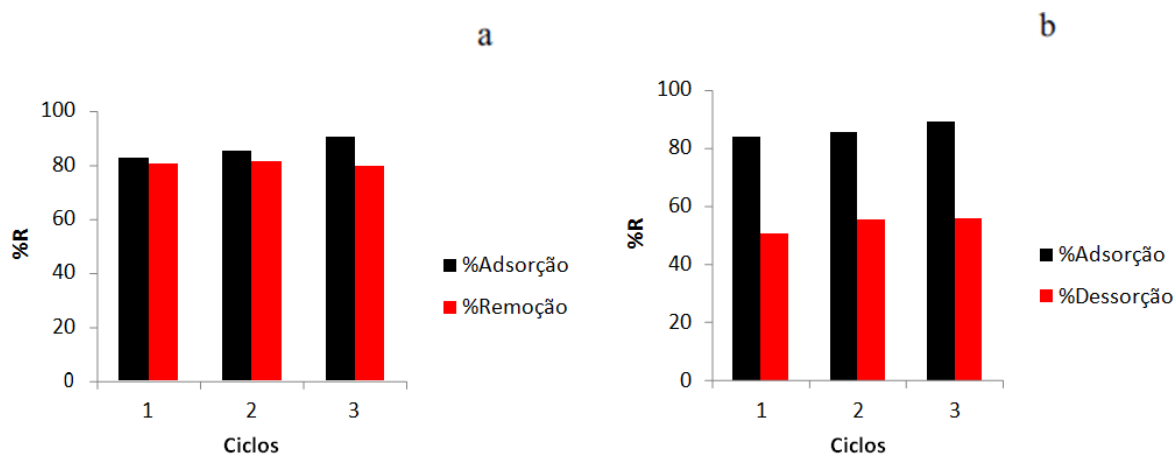
Temp. (K)	$\Delta G^0$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
298,15	-8556,40	3,39	0,0473	0,7146
308,15	-9803,25			
318,15	-11050,10			
328,15	-12296,95			

### 6.17 Estudos de dessorção

As Figuras 24 e 25 apresentam as porcentagens de remoção adsorção/dessorção em cada ciclo. Os dados mostram que a 298 K, a capacidade de adsorção dos corantes em OBM in natura e modificada aumentou de 86,46 para 90,87, e 95,24% (OBM in natura RB) ,86,23 para 89,98 e 93,44% (OBM modificada RB), 82,71 para 84,98 e 90,20% (OBM in natura AM) e 83,65 para 85,24 e 89,14% (OBM modificada AM), no 1º, 2º e 3º ciclo, respectivamente, em 10 min de tempo de contato. Para a propriedade de dessorção, pode-se observar situação semelhante, ou seja, a porcentagem de dessorção aumentou após esses 2 ciclos (15,58% e 21,78%).



**Figura 24:** Percentagem de remoção em ciclos de reuso (adsorção/dessorção) de OBM in natura (a) e modificada (b) depois da adsorção de RB em etanol.



**Figura 25:** Percentagem de remoção em ciclos de reuso (adsorção/dessorção) de OBM in natura (a) e modificada (b) depois da adsorção de AM em etanol.

## 7. Considerações finais

Os resultados obtidos mostram que o biossorvente de *Onecarpus Bacaba Mart* (OBM) in natura e modificados podem ser aplicados como adsorventes de baixo custo para remoção de RB e AM de soluções aquosas, uma vez que apresentaram ótima capacidade de adsorção quando comparado a outros biossorventes. Como um produto residual, ele fornece uma solução para o gerenciamento de resíduos sólidos e resolve o problema de seu descarte. A OBM in natura apresentou carga superficial neutra em pH 4,0 e modificada pH 6,0 (PZC). O processo de adsorção de ambos os corantes indicou um bom ajuste ao modelo isotérmico de Langmuir a 25°C, mostrando uma cinética de pseudo-primeira ordem para as fibras in natura e modificadas. Os Estudos dos parâmetros termodinâmicos nesta pesquisa mostraram uma adsorção espontânea, favorável e endotérmica.

## 8. Referência Bibliográfica

DA SILVA, Andreza Miranda Barata et al. Removal of rhodamine 6G from synthetic effluents using *Clitoria fairchildiana* pods as low-cost biosorbent. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 2868-2880, 2020.

A NASCIMENTO, Andrei et al. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORVENTE DE RESÍDUOS DE *Glycine max* E SERRAGEM DE *Eucalyptus sp.* POR TÉCNICA DE ADSORÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO. **Salão Integrado de Ensino, Pesquisa e Extensão da Uergs (SIEPEX)**, v. 1, n. 10, 2021.

ABD, Ammar Ali et al. Carbon dioxide removal through physical adsorption using carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104142, 2020.

AL-DEGS, Yahya S. et al. Efeito do pH da solução, força iônica e temperatura no comportamento de adsorção de corantes reativos em carvão ativado. **Corantes e pigmentos**, v. 77, n. 1, pág. 16-23, 2008.

ASL, Seyed Mostafa Hosseini et al. Porous catalysts fabricated from coal fly ash as cost-effective alternatives for industrial applications: a review. **Fuel**, v. 217, p. 320-342, 2018.

AUTA, Manase. Fixed bed adsorption studies of Rhodamine B dye using oil palm empty fruits bunch activated carbon. 2012.

AZIMI, Arezoo et al. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review. **ChemBioEng Reviews**, v. 4, n. 1, p. 37-59, 2017.

BABUPONNUSAMI, Arjunan; MUTHUKUMAR, Karuppan. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.

BELLO, Kabiru et al. A study on adsorption behavior of newly synthesized banana pseudo-stem derived superabsorbent hydrogels for cationic and anionic dye removal from effluents. **Carbohydrate polymers**, v. 181, p. 605-615, 2018.

BENNICH, Therese et al. The bio-based economy, 2030 Agenda, and strong sustainability—A regional-scale assessment of sustainability goal interactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 283, p. 125174, 2021.

BERA, Kamal Kanti et al. Phase control synthesis of  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\alpha/\beta$  Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction with enhanced and synergistic photocatalytic activity on degradation of toxic dye, Rhodamine-B under natural sunlight. **Journal of Hazardous Materials**, v. 352, p. 182-191, 2018.

BHATNAGAR, Amit; SILLANPÄÄ, Mika. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 493-504, 2011.

BILAL, Muhammad et al. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—a review. **Journal of hazardous materials**, v. 263, p. 322-333, 2013.

BUENO, B. Y. M. et al. Biossorção de chumbo (II), cromo (III) e cobre (II) por *R. opacus*: Estudos de equilíbrio e cinética. **Engenharia mineral**, v. 21, n. 1, p. 65-75, 2008.

CARDOSO, N. F.; PINTO, R. B.; LIMA, E. C.; CALVETE, T.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; CUNHA, M. L.; FERNANDES, T. H. M.; PINTO, I. S. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. **Desalination**. v. 269, p. 92 – 103, 2011

CHAO, Huan-Ping; CHANG, Chung-Cheng; NIEVA, Aileen. Biosorption of heavy metals on Citrus maxima peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3408-3414, 2014.

CHENG, Yung-Yi; TSAI, Tung-Hu. Pharmacokinetics and biodistribution of the illegal food colorant rhodamine B in rats. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 65, n. 5, p. 1078-1085, 2017.

CHIQUIM, Milena Santiago et al. UTILIZAÇÃO DA PALHA DE ARROZ (*Oryza Sativa* L) IN NATURA COMO BIOSORVENTE PARA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO. **CRICTE**, 2017.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo: Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, 1981.

COLLINS, J., BOLTON, J.R. Advanced Oxidation Handbook. first ed. Denver: American Water Works Association, 2016.

CUERDA-CORREA, Eduardo M. et al. On the use of carbon blacks as potential low- cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water. **Journal of hazardous materials**, v. 177, n. 1-3, p. 1046-1053, 2010.

DASGUPTA, J.; SIKDER, J.; CHAKRABORTY, S.; CURCIO, S.; DRIOLI, E. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: a state of the art review. *Journal of Environmental Management*, v. 147, p. 55-72, 2015.

DE ALMEIDA, Estela Souza Costa et al. 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 CÓL, C. D. et al. Composição centesimal da polpa de bacaba (*Oenocarpus bacaba*) liofilizada. **SIMPÓSIO DE SEGURANÇA ALIMENTAR**, v. 6, p. 1-4, 2018.

DIAO, Zeng-Hui et al. Comparative study of Rhodamine B degradation by the systems pyrite/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and pyrite/persulfate: reactivity, stability, products and mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 184, p. 374-383, 2017.

DOS REIS DARCIE, Leticia et al. Utilização de biomassa lignocelulósica como potencial removedor de Rodamina B. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 7, p. 66756-66771, 2021.

DOTTO, J. et al. Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater. *Journal of Cleaner Production*, v. 208, p. 656–665, 2019.

EL SIKAILY, A. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by marine green alga *Ulva lactuca*. **Chemistry and Ecology**, v. 22, n. 2, p. 149-157, 2006.

ESPARZA, J. L.; GÓMEZ, M.; DOMINGO, J. L. Role of Melatonin in Aluminum-Related Neurodegenerative Disorders: a Review. *Biological Trace Element Research*, v. 188, n. 1, p. 60–67, 2019.

FERREIRA, M. Bacaba(*Oenocarpus bacaba* Mart.). **Embrapa Rondônia-Fôlder/Folheto/Cartilha (INFOTECA-E)**, 2005.

FREUNDLICH, HeRhBert. Ueber Kolloidfällung und adsorption. **Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide**, v. 1, p. 321-331, 1907.

GHILARDI, Hilariane Teixeira. OBJETIVO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL 6: UMA CONTRIBUIÇÃO PARA O FORTALECIMENTO DA SUSTENTABILIDADE DAS ÁGUAS. **GOVERNANÇA TRANSNACIONAL E SUSTENTABILIDADE**, p. 42.

GIUDICIANNI, Paola; CARDONE, Giuseppe; RAGUCCI, Raffaele. Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 213-222, 2013.

GOMES, Davi Vieira. Remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes de indústrias de pescados por processo adsorptivo utilizando carvão ativado. 2018.

GUARATINI, Cláudia CI; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes têxteis. **Químicanova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GÜNDÜZ, Figen; BAYRAK, Bahar. Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 243, p. 790-798, 2017.

HAMEED, B. H. Grass waste: A novel sorbent for the removal of basic dye from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 233-238, 2009.

HAMEED, B. H.; TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. **Chemical engineering journal**, v. 144, n. 2, p. 235-244, 2008.

HOLKAR, C. R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016.

IC, M. Stadler; VIANA, Adriano G. PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE PINHÃO PARA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO. 2018

IGNATOWICZ, Katarzyna. Selection of sorbent for removing pesticides during water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1-3, p. 953-957, 2009.

J DA SILVA, José Eduardo et al. Estudo de cinética e equilíbrio de adsorção empregando a casca do coco modificada quimicamente para a remoção de Pb (II) de banho sintético. **Rev. Virtual Quim**, v. 10, n. 5, 2018.

JAIN, Rajeev et al. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. **Journal of environmental management**, v. 85, n. 4, p. 956-964, 2007.

JAWAD, Ali H. et al. High surface area and mesoporous activated carbon from KOH-activated dragon fruit peels for methylene blue dye adsorption: Optimization and mechanism study. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 32, p. 281-290, 2021.

JOSHI, Naveen Chandra. A brief discussion on biosorption and biosorption technology. **J Pharm Chem Biol Sci**, v. 5, p. 330-336, 2018.

KANG, Zihan et al. Effect of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanosheets on the ultrasonic degradation of organic dyes: Roles of adsorption and piezocatalysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 261, p. 121125, 2020.

KAUSAR, Abida et al. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395-407, 2018.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LEAL, Paulo Vitor Brandão et al. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 3, n. 4, p. 166-171, 2012.

LEDAKOWICZ, Stanisław; GONERA, Monika. Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. **Water research**, v. 33, n. 11, p. 2511-2516, 1999.

LEONE, Alessandro et al. Moringa oleifera seeds and oil: Characteristics and uses for human health. **International journal of molecular sciences**, v. 17, n. 12, p. 2141, 2016.

LI, Jin et al. A novel graphene aerogel synthesized from cellulose with high performance for removing MB in water. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 41, p. 68-75, 2020.

LOPEZ-RAMON, María Victoria et al. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, v. 37, n. 8, p. 1215-1221, 1999.

LORENZI, Harri; MATOS, Francisco J. Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas. 2002.



MAGRIOTIS Z.M., S.S. Vieira, A.A. Saczk, N.A. V Santos, N.R. Stradiotto, Removal of dyes by lignocellulose adsorbents originating from biodiesel production, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 2199–2210.

MALIK, Sameena N. et al. Catalytic ozone pretreatment of complex textile effluent using Fe<sup>2+</sup> and zero valent iron nanoparticles. **Journal of hazardous materials**, v. 357, p. 363-375, 2018.

MANZATO, L. et al. New approach for extraction of cellulose from tucumã's endocarp and its structural characterization. **Journal of Molecular Structure**, v. 1143, p. 229-234, 2017.

MARTÍN-LARA, María Ángeles et al. Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing lead from aqueous solutions. **Desalination**, v. 256, n. 1-3, p. 58-63, 2010.

MATOS, Tassya Thaiza S. et al. Aplicação de subprodutos industriais na remoção de corantes reativos têxteis. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 5, p. 840-852, 2013.

MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MERZOUK, B.; BOUCHAIB, G.; MADANI, K.; VIAL, C.; SEKKI, A. Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation. A comparative study. *Desalination*, v. 272, p. 246-253, 2011.

MIMURA, Aparecida Maria Simões et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>. **Química Nova**, v. 33, p. 1279-1284, 2010.

MOUNI, L. et al. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, v. 153, n. November 2017, p. 38–45, 2018.

MÜLLER, Laura Cecilia et al. Adsorção do azul de metileno em serragem de *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, p. 687-695, 2019.

MUTHUSAMY, Shanmugaprakash et al. Biosorption of Cr (VI) and Zn (II) ions from aqueous solution onto the solid biodiesel waste residue: mechanistic, kinetic and thermodynamic studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 1, p. 593-608, 2014.

NASCIMENTO, R. F. do, et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NIDHEESH, P. V.; RAJAN, Raman. Removal of rhodamine B from a water medium using hydroxyl and sulphate radicals generated by iron loaded activated carbon. **RSC advances**, v. 6, n. 7, p. 5330-5340, 2016.

NOELINE, B. F.; MANOHAR, D. M.; ANIRUDHAN, T. S. Modelagem cinética e de equilíbrio da sorção de chumbo (II) a partir de água e efluentes por caule de banana polimerizada em um reator em batelada. **Tecnologia de Separação e Purificação**, v. 45, n. 2, p. 131-140, 2005.

OLIVEIRA, Fabiano Mendonça de; COELHO, Luciana Melo; MELO, Edmar Isaías de. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, 2018.

PASANGULAPATI, Vamsee et al. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. **Bioresource technology**, v. 114, p. 663-669, 2012.

PI, K.; XIAO, Q.; ZHANG, H.; XIA, M.; GERSON, A. R. Decolorization of synthetic Methyl Orange waste water by electrocoagulation with periodic reversal of electrodes and optimization by RSM. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 92, p. 796-806, 2014.

POLETTI, Matheus; ORNAGHI JUNIOR, Heitor L.; ZATTERA, Ademir J. Native cellulose: structure, characterization and thermal properties. **Materials**, v. 7, n. 9, p. 6105-6119, 2014.

POSTAI, Debora Luiza et al. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of Aleurites Moluccana, a low cost adsorbent. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 2, p. 1713-1723, 2016.

QUEIROZ, Marluce Teixeira Andrade et al. Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. **Gestão & Produção**, v. 26, 2019.

R NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020.

RAFATULLAH, Mohd et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 177, n. 1-3, p. 70-80, 2010.

RAJAPAKSHA, Anushka Upamali et al. Sorptive removal of pharmaceutical and personal care products from water and wastewater. In: **Pharmaceuticals and personal care products: waste management and treatment technology**. Butterworth-Heinemann, 2019. p. 213-238.

ROSA, J. M.; FILETI, A. M. F.; TAMBOURGI, E. B.; SANTANA, J. C. C. Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: the continuous reuse of textile wastewater effluent treated by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> homogeneous photocatalysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 90, p. 60-65, 2015.

SALLEH, Mohamad Amran Mohd et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, 2011.

SAMPAIO, Caroline de G. et al. Characterization and use of noni (*Morinda citrifolia*L.) seeds for the removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions. **Int J Civ Environ Eng IJCEE-IJENS**, v. 15, n. 2, p. 21-31, 2015.

SANTORO, Patricia Helena et al. In vitro sensitivity of antagonistic *Trichoderma atroviride* to herbicides. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 57, p. 238-243, 2014.

SARAYDIN, Dursun; IŞIKVER, Yasemin; KARADAĞ, Erdener. Adsorption of phenazine dyes using poly (hydroxamic acid) hydrogels from aqueous solutions. **Polymer Engineering & Science**, v. 58, n. 3, p. 310-318, 2018.

SASAKI, Andressa C.; DE LIMA, Liliane S.; QUINÁIA, Sueli P. Reaproveitamento de resíduo de moinha de carvão vegetal para adsorção de íons metálicos em meio aquoso. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 6, p. 1549-1563, 2014

SCHWANTES, Daniel et al. Chemical modifications on pinus bark for adsorption of toxic metals. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 1, p. 1271- 1278, 2018.

SELÇUK, N. C. et al. Kinetics and thermodynamic studies of adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto *Paliurus spina-christi* mill. Frutis and seeds. **IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)**, v. 10, n. 5, p. 53-63, 2017.

SHAKOOR, Sadia; NASAR, Abu. Adsorptive treatment of hazardous methylene blue dye from artificially contaminated water using *cucumis sativus* peel waste as a low-cost adsorbent. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 5, p. 152-159, 2017.

SPAGNOLI, Angela A.; GIANNAKOUDAKIS, Dimitrios A.; BASHKOVA, Svetlana. Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. **Journal of Molecular Liquids**, v. 229, p. 465-471, 2017.

SURESH, S. Treatment of Textile Dye Containing Effluents. **Current Environmental Engineering**, v. 1, n. 3, p. 162-184, 2015

TEMESGEN, Fikiru; GABBIYE, Nigus; SAHU, Omprakash. Biosorption of reactive red dye (RRD) on activated surface of banana and orange peels: economical alternative for textile effluent. **Surfaces and interfaces**, v. 12, p. 151-159, 2018.

UDAY, U. S. P.; BANDYOPADHYAY, T. K.; BHUNIA, B. Bioremediation and Detoxification Technology for Treatment of Dye(s) from Textile Effluent. *Textile Wastewater Treatment*, p. 75-92, 2016.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. Vasanth. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of colloid and interface science**, v. 286, n. 1, p. 90-100, 2005.

VIDAL, Carla Bastos et al. Capítulo 1 PRINCÍPIOS BÁSICOS. **Aspectos teóricos e aplicações ambientais**, p. 13.

W DA SILVA, Weber Lara Lima; DE OLIVEIRA, Silze Pires. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia plena**, v. 8, n. 9, 2012.

WASTI, A.; AWAN, M. A. Adsorption of textile dye onto modified immobilized activated alumina. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, v. 20, p. 26-31, 2014.

WIJANNARONG, S.; AROONSRIMORAKOT, S.; THAVIPOKE, P.; KUMSOPA, A.; SANGJAN, S. Removal of reactive dyes from textile dyeing industrial effluent by ozonation process. *APCBEE Procedia*, v. 5, p. 279-282, 2013

WITEK-KROWIAK, Anna. Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu<sup>2+</sup> ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 13-20, 2012.

XING, Yun; LIU, Dong; ZHANG, Li-Ping. Enhanced adsorption of Methylene Blue by EDTAD-modified sugarcane bagasse and photocatalytic regeneration of the adsorbent. **Desalination**, v. 259, n. 1-3, p. 187-191, 2010.

YAN, Peng; BAI, Dong. Rapid mineralization of rhodamine B Wastewater by microwave synergistic fenton-like oxidation process. In: **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications Ltd, 2013. p. 1384-1387

ZANONI, M. V. B.; YANAMAKA, H. Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 1ª Ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

ZEIN, Rahmiana et al. Enhancing sorption capacity of methylene blue dye using solid waste of lemongrass biosorbent by modification method. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 104480, 2022.