



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

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE RESÍDUOS VEGETAIS DE
Inga edulis Mart E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE
CONTAMINANTES ORGÂNICOS

ANDREZA MIRANDA BARATA DA SILVA

ITACOATIARA – AM
2023

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

ANDREZA MIRANDA BARATA DA SILVA

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE RESÍDUOS VEGETAIS DE *Inga edulis Mart* E SUA
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos, área de concentração em Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Recursos Amazônicos, linha de pesquisa: prospecção química, biológica e desenvolvimento de substâncias bioativas.

ORIENTADOR: PROF. DR. PAULO JOSÉ DE SOUSA MAIA

COORIENTADOR: PROF. DR. GUSTAVO FRIGI PEROTTI

ITACOATIARA – AM

2023

Ficha Catalográfica

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

S586m Silva, Andreza Miranda Barata da
Modificação química de resíduos vegetais de *Inga edulis* Mart e sua aplicação na remoção de contaminantes orgânicos / Andreza Miranda Barata da Silva, Paulo Maia. 2023
60 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Paulo José de Sousa Maia
Coorientador: Gustavo Frigi Perotti
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Adsorção. 2. Azul de metileno. 3. Rodamina b. 4. Bioadsorvente. 5. Ingá. I. Maia, Paulo. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título



Andreza Miranda Barata da Silva

Modificação química de resíduos vegetais de *Inga edulis* Mart e sua aplicação na remoção de contaminantes orgânicos

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 31.03.23.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
gov.br PAULO JOSE DE SOUSA MAIA
Data: 02/04/2023 12:35:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
gov.br ELSON ALMEIDA DE SOUZA
Data: 03/04/2023 10:03:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Elson Almeida de Souza

Prof. Dr. Flávio Augusto de Freitas

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, que apesar de todas as dificuldades, me ajudou na realização do meu sonho.

A minha esposa, Eberlanny Rolim que me deu o apoio necessário para a conclusão dessa jornada.

Ao meu professor orientador Dr. Paulo José de Sousa Maia e ao meu Coorientador Dr. Gustavo Frigi Perotti, pelo empenho dedicado ao meu projeto de pesquisa.

Aos amigos de trabalho e parceiros de pesquisa, em especial à Gustavo de Gusmão e Joel Santos, por toda a ajuda e apoio durante este período.

A FAPEAM pela concessão de bolsa.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização da minha pesquisa.

RESUMO

No presente trabalho realizou-se a modificação, caracterização e aplicação dos testes de adsorção das cascas do *Ingá edulis Mart* na adsorção na forma in natura e modificada em meio básico ($\text{NaOH } 3 \text{ mol L}^{-1}$) para realizar a adsorção dos corantes azul de metileno e rodamina b. Esse material foi aplicado para o estudo de adsorção em meio aquoso onde foram encontradas as melhores condições dos principais parâmetros. A influência de vários fatores, como pH da solução, tempo de contato, massa adsorvente e concentração de corante, foi estudada por experimentos em batelada. O tempo ótimo de contato para atingir o equilíbrio foi de 20 min para *Ingá edulis Mart* in natura e modificado em azul de metileno e 40 min para *Ingá edulis Mart* in natura e modificado em rodamina b. A dose ótima de adsorvente foi de 200 mg em ambos os corantes. O estudo da cinética de adsorção revelou que o processo de adsorção foi melhor ajustado ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem e pela isoterma de Langmuir em todas as configurações dos sistema estudados. Os resultados obtidos mostram que os biossorventes provenientes das cascas do *Ingá edulis Mart* podem ser aplicados como adsorvente de baixo custo para remoção de azul de metileno e rodamina b de efluentes, uma vez que apresentou boa capacidade de adsorção com o valor máximo de adsorção Q_m de $25,62 \text{ mg g}^{-1}$ para Rb e $30,47 \text{ mg g}^{-1}$ para AM para a adsorção após a modificação. Os Estudos termodinâmicos nesta pesquisa mostraram uma adsorção espontânea, favorável e endotérmica.

Palavras-chave: Adsorção; azul de metileno; rodamina b; bioadsorventes; Ingá.

ABSTRACT

In the present work, the modification, characterization, and application of the adsorption tests of the *Ingá edulis Mart* peels were carried out in the adsorption in natura and modified form in basic medium ($\text{NaOH } 3 \text{ mol L}^{-1}$) to perform the adsorption of methylene blue dyes and rhodamine b. This material was applied for the study of adsorption in aqueous medium where the best conditions of the main parameters were found. The influence of several factors, such as solution pH, contact time, adsorbent mass, and dye concentration, was studied by batch experiments. The optimum contact time to reach equilibrium was 20 min for *Ingá edulis Mart* in natura and modified in methylene blue and 40 min for *Ingá edulis Mart* in natura and modified in rhodamine b. The optimal adsorbent dose was 200 mg for both dyes. The study of the adsorption kinetics revealed that the adsorption process was better adjusted to the pseudo-first order kinetic model and the Langmuir isotherm in all configurations of the studied systems. The results obtained show that the biosorbents from the bark of *Ingá edulis Mart* can be applied as a low-cost adsorbent for removing methylene blue and rhodamine b from effluents, since it showed good adsorption capacity with the maximum adsorption value Q_m of 25.62 mg g^{-1} for Rb and 30.47 mg g^{-1} for AM for adsorption after modification. Thermodynamic studies in this research showed a spontaneous, favorable, and endothermic adsorption.

Keywords: Adsorption; methylene blue; rhodamine b; bioadsorbents; Inga.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do corante azul de metileno modelado no ChemSketch.....	18
Figura 2: Estrutura molecular do corante Rodamina b modelado no ChemSketch.....	20
Figura 3: (A) Ingá edulis Mart, (B) adsorvente in natura e (C) modificado.	22
Figura 4: Determinação do ponto de carga zero em IG in natura usando 50 mg do adsorvente em 20 ml de solução nos pHs na faixa 2-13 e temperatura de 25 °C e tempo de contato de 60 minutos.....	27
Figura 5: Determinação do ponto de carga zero em IG modificado na concentração de 3M usando 50 mg do adsorvente em 20 ml de solução nos pHs na faixa 2-13 e temperatura de 25 °C e tempo de contato de 60 minutos.....	27
Figura 6: Efeito do pH em relação a eficiência de remoção do corante azul de metileno para os adsorventes (A) in natura e (B) modificado na temperatura de 25° C, tempo de contato de 60 minutos e concentração inicial de 9,5 mg L ⁻¹ para AM e de 37,65 mg L ⁻¹ para Rb.....	28
Figura 7: Efeito do pH em relação a eficiência de remoção do corante Rodamina b para os adsorventes (A) in natura e (B) modificado na temperatura de 25° C, tempo de contato de 60 minutos e concentração inicial de 9,5 mg L ⁻¹ para AM e de 37,65 mg L ⁻¹ para Rb.....	29
Figura 8: MEV da amostra IG antes da adsorção com ampliações de 250 vezes (a), 500 vezes (b) e 1000 vezes (c), respectivamente.	31
Figura 9: Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção de AM no IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: 25°C, pH 4,0, concentração do corante 9,5 mg ⁻¹ e tempo de contato de 60 minutos.....	32
Figura 10: Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção de Rb no IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: 25°C, pH 4,0, concentração do corante 37,65 mg L ⁻¹ e tempo de contato de 60 minutos.....	32
Figura 11: Efeito da concentração de corante na adsorção de AM no IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: 25°C, pH 4,0, 200 mg de adsorvente, faixa de concentração de 0,41- 21,46 mg L ⁻¹ e tempo de contato de 60 minutos.	33

Figura 12: Efeito da concentração de corante na adsorção de Rb no IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: 25°C, pH 4,0, 200 mg de adsorvente, faixa de concentração de 0,41- 21,46 mg L ⁻¹ e tempo de contato de 60 minutos.	34
Figura 13: Efeito da concentração de corante na adsorção de Rb no IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: 25°C, pH 4,0, 200 mg de adsorvente, faixa de concentração de 0,41- 21,46 mg L ⁻¹ e tempo de contato de 60 minutos.	35
Figura 14: Efeito de força iônica na Rb pelo adsorvente IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: 25°C, pH 4,0, 200 mg de adsorvente, concentração de 37,65 mg L ⁻¹ e tempo de contato de 180 minutos.....	35
Figura 15: Efeito da temperatura na adsorção de AM no IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: pH 4,0, 200 mg de adsorvente, concentração de 9,45 mg L ⁻¹ e tempo de contato de 10 minutos.	37
Figura 16: Efeito da temperatura na adsorção de Rb no IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: pH 4,0, 200 mg de adsorvente, concentração de 37,65 mg L ⁻¹ e tempo de contato de 10 minutos.	37
Figura 17: Cinética de adsorção de AM em IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: pH 4,0, 200 mg de adsorvente, concentração de 9,45 mg L ⁻¹ e tempo de contato de 60 minutos.....	38
Figura 18: Cinética de adsorção de Rb em IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: pH 4,0, 200 mg de adsorvente, concentração de 37,65 mg L ⁻¹ e tempo de contato de 70 minutos.....	39
Figura 19: Cinética de adsorção nas condições otimizadas: (pontos) reação de pseudo-primeira ordem para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C (linha contínua) em IG (A) in natura e (B) modificado com AM.....	40
Figura 20: Cinética de adsorção nas condições otimizadas: (pontos) reação de pseudo-primeira ordem para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C (linha contínua) em IG (A) in natura e (B) modificado com Rb.	40
Figura 21: Cinética de adsorção nas condições otimizadas: (pontos) reação de pseudo-segunda ordem para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C (linha contínua) em IG (A) in natura e (B) modificado com AM.....	41
Figura 22: Cinética de adsorção nas condições otimizadas: (pontos) reação de pseudo-segunda ordem para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C (linha contínua) em IG (A) in natura e (B) modificado com Rb.	41

Figura 23: Modelo de difusão intrapartícula nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C em IG (A) in natura e (B) modificado com AM.	42
Figura 24: Modelo de difusão intrapartícula nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C em IG (A) in natura e (B) modificado com Rb.	42
Figura 25: Isotermas de adsorção de AM em IG modificado a 25, 35, 45 e 55 °C. Ajuste do modelo de isoterma de adsorção de (A) Langmuir e (B) Freundlich em condições otimizadas.	45
Figura 26: Isotermas de adsorção de Rb em IG modificado a 25, 35, 45 e 55°C. Ajuste do modelo de isoterma de adsorção de (A) Langmuir e (B) Freundlich em condições otimizadas.	46
Figura 27: Equação de Van't Hoff para cálculos dos parâmetros termodinâmicos (A) AM em IG modificado ($R^2= 0,96483$) e (B) Rb em IG modificado ($R^2=0,965251$).	50
Figura 28: Porcentagens de remoção em ciclos de reutilização (adsorção/dessorção) de IG (A) in natura e (B) modificado após adsorção em AM em meio etanólico.	52
Figura 29: Porcentagens de remoção em ciclos de reutilização (adsorção/dessorção) de IG (A) in natura e (B) modificado após adsorção em Rb em meio etanólico.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Efeito do pH em relação a eficiência de remoção dos corantes nos adsorventes in natura e modificado na temperatura de 25° C, tempo de contato de 60 minutos e concentração inicial de 9,5 mg L ⁻¹ para AM e de 37,65 mg L ⁻¹ para Rb.....	29
Tabela 2: Capacidade máxima de adsorção para os adsorventes nos pHs com melhor eficiência de remoção na temperatura de 25° C, tempo de contato de 60 minutos e concentração inicial de 9,5 mg L ⁻¹ para AM e de 37,65 mg L ⁻¹ para Rb.....	30
Tabela 3: Parâmetros cinéticos para adsorção de AM no IG in natura; volume de solução 25 ml; massa adsorvente 200 mg e concentração de solução corante de 9,45 mg L ⁻¹ .	43
Tabela 4: Parâmetros cinéticos para adsorção de AM no IG modificado; volume de solução 25 ml; massa adsorvente 200 mg e concentração de solução corante de 9,45 mg L ⁻¹ .	43
Tabela 5: Parâmetros cinéticos para adsorção de Rb no IG in natura; volume de solução 25 ml; massa adsorvente 200 mg e concentração de solução corante de 37,65 mg L ⁻¹ .	44
Tabela 6: Parâmetros cinéticos para adsorção de Rb no IG modificado; volume de solução 25 ml; massa adsorvente 200 mg e concentração de solução corante de 37,65 mg L ⁻¹ .	44
Tabela 7: Fator de separação de IG nos corantes AM e Rb com concentração inicial de (0,320 mg L ⁻¹) para AM e (0,480 mg L ⁻¹) para Rb.....	47
Tabela 8: Parâmetros isotérmicos de Langmuir e Freundlich para adsorção de AM por IG modificado a 25, 35, 45 e 55°C; volume de solução 25 ml; massa adsorvente 200 mg, tempo de agitação 40 min.....	48
Tabela 9: Parâmetros isotérmicos de Langmuir e Freundlich para adsorção de Rb por IG modificado a 25, 35, 45 e 55°C; volume de solução 25 ml; massa adsorvente 200 mg, tempo de agitação 40 min.....	48
Tabela 10: Parâmetros do modelo isotérmico de Freundlich.	49
Tabela 11: Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de AM em IG modificado.....	51
Tabela 12: Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Rb em IG modificado.....	51

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

- %R – Porcentagem de remoção
- AM – Azul de metileno
- BET – Ensaio de área superficial
- DRX – Difração de raios-X
- Eq. - Equação
- FE-SEM - Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo
- IG – *Ingá edulis*
- MEV- Microscopia eletrônica de varredura
- NM - Nanômetro
- PCZ - Ponto de carga zero
- pHPCZ – pH do ponto de carga zero
- PPM - Partes por milhão
- R^2 – Coeficiente de correlação linear
- Rb – Rodamina b
- RPM - Rotações por minuto
- TGA- Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	13
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1.	ADSORÇÃO.....	15
2.2.	MODELOS DE ADSORÇÃO.....	16
2.2.1.	MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM.....	16
2.2.3.	MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA.....	17
2.3	CONTAMINANTES.....	18
2.3.1	AZUL DE METILENO.....	18
2.3.2	RODAMINA B.....	19
2.4.	<i>Ingá edulis</i> Mart.....	20
2.	OBJETIVOS.....	21
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	21
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1.	REAGENTES UTILIZADOS.....	22
3.2.	OBTENÇÃO DO BIOADSORVENTE.....	22
3.3.	MODIFICAÇÃO DO BIOADSORVENTE.....	22
3.4.	CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE.....	23
3.4.1.	DETERMINAÇÃO DO pH DO PONTO DE CARGA ZERO (pHPCZ).....	23
3.4.2.	DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS E SUPERFICIAIS.....	23
3.4.3.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	24
3.5.	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	24
3.6.	ESTUDOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	25
3.7.	ESTUDOS DE DESSORÇÃO.....	25
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE.....	26
4.1.1.	DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS E SUPERFICIAIS.....	26
4.1.2.	DETERMINAÇÃO DO pH DO PONTO DE CARGA ZERO (pHPCZ).....	26

4.1.3. EFEITO DO pH.....	28
4.1.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	31
4.2. DETERMINAÇÃO DA CONDIÇÃO ÓTIMA DE MASSA DE ADSORVENTE.....	31
4.3. DETERMINAÇÃO DA CONDIÇÃO ÓTIMA DE CONCENTRAÇÃO DO CORANTE.....	33
4.4. EFEITO DE FORÇA IÔNICA	35
4.5. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REMOÇÃO	36
4.6. ESTUDOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	38
4.6.1. MODELOS DE PSEUDO- PRIMEIRA ORDEM, PSEUDO SEGUNDA ORDEM E DIFUSÃO INTRA-PARTÍCULA.....	40
4.7. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	45
4.7.1. MODELO ISOTÉRMICO DE LANGMUIR.....	46
4.7.2. MODELO DE EQUAÇÃO DE FREUNDLICH	48
4.8. PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	49
4.9. DESSORÇÃO EM CICLOS	51
CONCLUSÕES	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

1. INTRODUÇÃO

A remoção de corantes de efluentes é de grande importância em todo o mundo, tanto para questões ambientais como de reutilização de água. Os efluentes da indústria de tintura constituem uma das águas residuais mais problemáticas a serem tratadas por suas altas exigências quanto as características químicas e biológicas de oxigênio, sólidos suspensos e conteúdo em compostos tóxicos, mas também por cor, que são o primeiro contaminante a ser reconhecido pelo olho humano. A cor afeta a natureza das águas e inibe a penetração da luz solar nos corpos hídricos, o que tem causado efeito na fotossíntese da vida aquática (AKSU, 2005).

Uma vez que os corantes têm geralmente uma origem sintética e estruturas moleculares aromáticas complexas que os tornam muito estáveis, são geralmente difíceis de serem biodegradados e/ou fotodegradados. Assim, os processos convencionais de tratamento biológico não são muito eficazes no tratamento de águas residuais de corantes; portanto, eles geralmente são tratados por processos físicos ou químicos (MIODRAG et al., 2014).

Existem muitas variedades químicas de corantes sintéticos, por exemplo, ácidas, básicas e dispersas, com estruturas tais como corantes com complexo metálico azo, diazo e antraquinona. As taxas mais altas de toxicidade foram encontradas entre os corantes diretos básicos e diazais (DE ALENCAR SIMONI et al., 2002).

Os métodos mais usuais de tratamento de efluentes para a remoção de corantes sintéticos são: troca iônica, ultra filtração, processo de membrana (osmose reversa e eletro diálise), coagulação, precipitação química, redução e a adsorção (FARHAN AND SAMEEN, 2014; KANDISA AND SAIBABA KV, 2016; POSTAI et al., 2016)

Os processos que envolvem troca iônica e adsorção sobre carvão ativado, adsorvente comumente utilizado industrialmente, são relativamente caros, pois envolvem alto custo de equipamento e operação. Já o processo de separação através de membrana possui uso limitado devido ao seu elevado custo, complexidade do processo e, principalmente, no tratamento de efluentes que contenham elevadas concentrações de corantes (KANDISA AND SAIBABA KV, 2016).

Dentre esses métodos, a adsorção tem sido bastante utilizada, devido à sua eficiência, baixo consumo de energia, alta seletividade a nível molecular, fácil

operação e habilidade para separar vários compostos químicos (KANDISA AND SAIBABA KV, 2016). Os adsorventes podem ser de origem mineral, orgânica ou biológica e alguns exemplos são: carvão ativado, zeólitas, argilas, materiais poliméricos e adsorventes provenientes da indústria agroindústrias, os quais são considerados rejeitos (SHAFEEYAN et al., 2010).

A bioadsorção é uma técnica importante porque combina baixo custo com boa eficiência de remoção, além de ser menos agressivo ao meio ambiente no tratamento de águas residuais. É o processo pelo qual um adsorvente sólido pode se ligar de maneira física ou química a um componente solúvel em água, podendo remover assim o componente da fase fluida (SAMPAIO et al., 2015).

Um processo de adsorção eficiente não depende apenas do desempenho da adsorção de corantes dos adsorventes, mas também do fornecimento constante dos materiais para o processo (SAMPAIO et al., 2015). Dependendo da natureza do adsorvente e da origem dos corantes, podem ser realizadas diferentes interações, como a interação eletrostática e as forças de Van der Waals e a interação por meio de uma ligação química estabelecida entre o adsorvente e o adsorvato. Um dos parâmetros importantes no processo de adsorção é o custo do adsorvente. Por este motivo, é importante usar adsorventes de baixo custo. Subprodutos industriais e produtos de resíduos agrícolas constituem fontes importantes de baixo custo de material adsorvente.

Existem na literatura trabalhos descrevendo a utilização de materiais de baixo custo como bioadsorventes, dentre eles podemos destacar: casca de coco (SOUSA et al., 2007), resíduo de café (FERREIRA et al., 2017), fibra piaçava (MARQUES & DOTTO, 2017) e casca de arroz (SCHWARSTZHaupt et al., 2022). Muitos desses materiais são rejeitados pela indústria e não tem nenhuma aplicação ou quando são utilizados, são em poucas quantidades ou de forma errônea, tornando-se mais um problema ambiental.

Dessa forma, nesse trabalho sugerimos a utilização de adsorventes (in natura e modificado) que possam remover corantes, usando adsorventes com baixo custo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.ADSORÇÃO

Desde o início do século, essa metodologia vem sendo amplamente estudada e pode ser aplicada em diversas áreas, como industrial, tecnológica, biológica e de proteção ambiental (NASCIMENTO et al., 2020). Adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (NASCIMENTO et al., 2020). Esse método é baseado na capacidade de ligação entre o metal e o adsorvente, sendo que este último pode ser biomassa, bactérias, fungos e algas (DA SILVA et al., 2014).

A adsorção tem se destacado como uma técnica de separação, principalmente por ser um processo de alta seletividade, no âmbito molecular, demonstrando-se eficaz na remoção de sabor, odor, cor e de substâncias como contaminantes emergentes e subprodutos da desinfecção (CRITTENDEN et al., 2012). A mesma pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção que expressam a relação entre a quantidade do poluente que é adsorvido por unidade de massa do biossorvente e a concentração do poluente em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura (DA SILVA et al., 2014)

A eficiência de adsorção depende de vários fatores, como: área superficial, propriedades do adsorvente e do adsorbato, natureza do solvente, pH e temperatura do sistema (NASCIMENTO et al., 2020). Segundo Hill (2003) a adsorção envolve o acúmulo de espécies presentes em solução nas interfaces. Desta forma, ocorre a transferência de massa na qual os componentes da fase líquida são transferidos para a fase sólida (a superfície do adsorvente). Os adsorvatos são substâncias que são retiradas da fase líquida nas interfaces, enquanto os adsorventes são onde os adsorvatos se acumulam.

Dependendo da natureza das forças envolvidas, Nascimento et al., (2020) descreve que a adsorção pode ser classificada de acordo com sua força em dois tipos, adsorção física e química. No caso da fisissorção, a ligação do adsorbato à superfície

do adsorvente envolve interações relativamente fracas, que podem ser atribuídas às forças de van der Waals. A quimissorção apresenta ligações mais fortes do que se comparada com as ligações por adsorção física, pois são essencialmente novas ligações criadas pela troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente.

Com base no que foi informado, o método adsorativo, foi escolhido nesse trabalho por ser possível utilizar materiais de baixo custo e materiais que são descartados sem qualquer uso, contribuindo assim para proteger o ambiente. A adsorção é um fenômeno que ocorre naturalmente, mas algumas indústrias o aperfeiçoaram e o estão utilizando para que limpe o lixo tóxico ou o tratamento de água.

2.2.MODELOS DE ADSORÇÃO

Modelos cinéticos lineares são usados para ajustar os resultados experimentais, assim permitindo estudar a influência de vários fatores na cinética de adsorção, além de determinar as constantes cinéticas e a capacidade teórica de adsorção. Os modelos mais usados são o de Pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), Pseudo-segunda ordem (HO et al., 2000) e Difusão Intrapartícula (SRIVASTAVA et al., 1989; WEBER & MORRIS, 1963). O modelo que mais se adequa ao processo de adsorção em estudo deve apresentar uma relação linear próxima a um.

2.2.1. MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é apresentado por (LAGERGREN, 1898):

$$\frac{dc_s}{dt} = k_1(c_e - c_s) \quad \text{Eq. 01}$$

onde, C_e e C_s (mg g^{-1}) são as capacidades de adsorção em equilíbrio e em um instante de tempo. K (min^{-1}) é a constante de taxa da adsorção de Pseudo-primeira ordem.

A solução da Eq. 01 é obtida por meio de sua integração por separação de variáveis. Considera-se, como limites de integração, a variável “t” no intervalo de zero a “t” e a variável “cs” no intervalo de zero a “cs”. Integrando e isolando-se o termo “cs”, obtém-se:

$$C_s = C_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq.02}$$

2.2.2. MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é expresso por (HO et al., 2000):

$$\frac{dc_s}{dt} = k_2 (c_e - c_s)^2 \quad \text{Eq. 03}$$

onde, K_2 é a constante de taxa de adsorção ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), C_e é a concentração de corante adsorvidos no equilíbrio (mg g^{-1}), C_s é a concentração de corante na superfície do adsorvente em um tempo t (mg g^{-1}).

A solução da Eq. 03 é obtida por meio de sua integração por separação de variáveis. Considera-se, como limites de integração, a variável “t” no intervalo de zero a “t” e a variável “cs” no intervalo de zero a “cs”. Integrando e isolando-se o termo “cs”, obtém-se:

$$C_s = \frac{k_2 \cdot c_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot c_e \cdot t} \quad \text{Eq. 04}$$

2.2.3. MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA

O modelo proposto por Weber e Morris (1963) descreve que a remoção do adsorbato varia em função da raiz quadrada do tempo quando a difusão intrapartícula passa a ser o fator decisivo para o processo de adsorção. O modelo considera a ocorrência de adsorção em três estágios relativos à região linear: no primeiro a adsorção na superfície externa ocorre, a segunda é a fase em que a adsorção é gradual e com isso a difusão é limitada, no último estágio, a fase de equilíbrio final, a difusão

começa a reduzir a velocidade em função da baixa concentração de soluto e da menor quantidade de sítios disponíveis.

Este modelo é representado pela Eq. 05 no qual é possível obter a constante de difusão intrapartícula, k_{dif} , ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$) e é a constante relacionada à resistência de difusão (mg g^{-1}).

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad \text{Eq. 05}$$

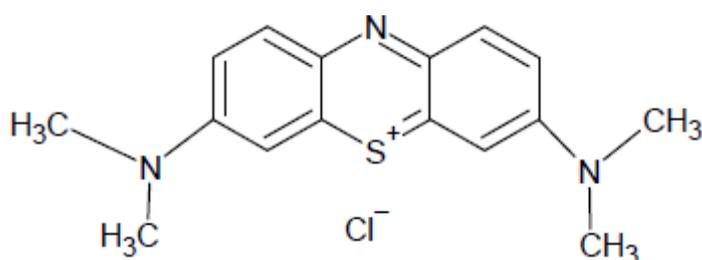
Os valores de k_{dif} e C podem ser obtidos através da inclinação e intersecção da curva do gráfico q_t em função de $t^{1/2}$, respectivamente. O emprego do modelo de difusão intra-partícula possibilita avaliar se a difusão é a etapa determinante da velocidade no processo de transferência de massa (WEBER e MORRIS, 1963). Este modelo indica que o processo de adsorção é controlado pela difusão intra-partícula se o seguimento de reta da representação gráfica interceptar a origem. Também é importante ressaltar que a Eq. 05 faz uma aproximação da cinética de difusão do soluto nos poros, sem considerar uma possível influência das dimensões dos poros no processo de adsorção (GUPTA et al., 2011).

2.3 CONTAMINANTES

2.3.1 AZUL DE METILENO

O azul de metileno 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 (Figura 1) lhe confere resistência a processos de biodegradação, assim como os demais compostos fenólicos substituídos (WANG, X. et al., 2014).

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



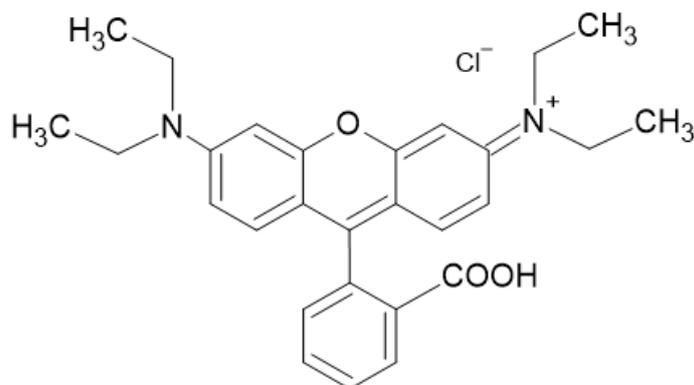
A substância é um corante catiônico frequentemente utilizado para colorir algodão, lã, tecido e seda. A indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica consome uma grande quantidade de corante AM para suas produções (DARDOURI & SGHAIER, 2017) em alguns estudos já foram provados que o AM pode ser utilizado para benefícios medicinais, isso quando usado corretamente e prescrito por um profissional habilitado (PRASHANT et al., 2010) Por exemplo, pode ser usado para tratar vasoplegia após a operação de transplante (KOFIDIS, T. et al., 2001), dosagem de tratamento da malária: 36-72 mg / kg durante 3 dias) (MEISSNER et al., 2006) e neutralização da heparina (SLOAND et al., 1989)

No entanto, 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). Segundo Hou et al (2022) comenta em seu trabalho que o AM devido à sua natureza hidrofílica, compostos aromáticos complexos e excelente estabilidade contra temperatura, luz e produtos químicos, não é possível degradar através de métodos tradicionais de tratamento de água e, portanto, causa poluição ambiental significativa, os corantes podem ter diversos impactos negativos para a biota aquática como a toxicidade, alterações da qualidade da água como afetando a penetração da luz solar, disrupção hormonal uma vez que alguns corantes possuem estruturas químicas semelhantes a hormônios naturais dos organismos e o acúmulo nos tecidos dos organismos aquáticos ao longo do tempo.

2.3.2 RODAMINA B

O cloreto de 9-(2-carboxifenil)-3,6-bis(dietilamino)xantílio, também conhecido comercialmente como Rodamina B, é um corante sintético, catiônico, classificado como xanteno de acordo com seu grupo cromóforo e como básico de acordo com seu método de aplicação (Figura 2) (SANTHI et al., 2014).

Figura 2: Estrutura molecular do corante Rodamina b modelado no ChemSketch.



O qual tem sido largamente utilizado nos setores de tecido, couro, papel e impressão. Esse corante possui uma propriedade fluorescente e por isso é também utilizado como sonda molecular (GONG et al., 2016). De acordo com a classificação da Agência Internacional de Pesquisa em Câncer - IARC (1987) a Rodamina B pertence ao Grupo 3, considerada como um produto químico carcinogênico, genotóxico e neurotóxico. Além disso, quando ingerido o corante é prejudicial aos seres humanos, pois o grupo carboxila da sua molécula interage com o DNA da espinha dorsal formando ligações de hidrogênio intermoleculares, afetando a função do DNA (CHENG; TSAI, 2017)

Apesar de sua toxicidade a Rb continua sendo utilizada, principalmente nas indústrias têxteis, devido à sua cor intensa e estável, e como agente de rastreamento na poluição da água por herbicidas, a partir da sua adição no produto. Estes fatores introduzem a Rb como contaminante no meio ambiente (CHENG; TSAI, 2017). Desta forma, quando o efluente industrial contendo Rb é descarregado para ambiente, deve ser tratado para remover este corante de sua composição.

2.4. *Ingá edulis* Mart

A família Fabaceae (Leguminosae) possui uma distribuição ampla no Brasil, apresentando cerca de 200 gêneros e 1.500 espécies (SOUZA & LORENZI, 2005) é classificada em quatro subfamílias: Caesalpinoideae, Cercideae, Faboideae e Mimosoideae (CARAMORI et al, 2008). Entre os gêneros presentes na família Fabaceae, destaca-se o Ingá, que pertence à subfamília Mimosoideae onde possui mais

de 300 espécies (LORENZI, 2002). A espécie utilizada neste trabalho é o *Inga edulis Mart*, nativo da América Latina Tropical e está distribuído por toda a Amazônia, América Central e países das Índias Ocidentais, como México, Cuba, Guatemala, Honduras, Venezuela, Colômbia, Equador, Peru, Bolívia, Chile, Paraguai, Argentina e Brasil (SOUZA et al., 1996; MUHANA, 2003).

Inga edulis Mart é uma árvore frondosa de porte elevado, típica da região Amazônica (RODRIGUES, CAETANO N.; CAETANO, 2007). De acordo com Falcão e Clement (2000), o ingá-cipó como é conhecida popularmente possui o crescimento rápido, chegando a atingir entre 15 e 20 metros de altura em locais abertos e até 40 metros na floresta, possui folhas do tipo alternas, compostas, com nectários extraflorais, inflorescência racemosa, flores vistosas, bissexuadas, actino ou zigomorfas (JOLY, 2002).

2. OBJETIVOS

2.1.OBJETIVO GERAL

Avaliar os fenômenos de adsorção em um sistema sintético, constituído de corante rodamina b e azul de metileno em meio aquoso, utilizando as fibras da casca de *Inga edulis Mart* in natura e modificado.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter os bioadsorventes nas especificações;
- Caracterizar os bioadsorventes utilizando a técnica de titulação de Boehm;
- Definir o Ponto de Carga Zero (PCZ) para o bioadsorvente;
- Estudar a adsorção variando-se a concentração do corante, massa de adsorvente e tempo de contato (equilíbrio cinético), temperatura (termodinâmica) e pH.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados foram: Ácido clorídrico (Nuclear), Bicarbonato de sódio (Dinâmica), Carbonato de sódio (Dinâmica), Hidróxido de sódio (SYNTH), corante AM (NEON) e corante Rb (MERCK S/A).

3.2. OBTENÇÃO DO BIOADSORVENTE

As cascas de *Ingá edulis Mart* (IG) foram coletadas na área urbana de Itacoatiara (Amazonas, Brasil). As cascas foram lavadas, secas em estufa com circulação de ar a 80 °C por 24 horas e trituradas em moinho de facas modelo ACB Labor. Posteriormente, o material foi peneirado em uma peneira de malha 100 (150 µm), o adsorvente pode ser observado na Figura 3 como cascas, depois de trituradas in natura e após a modificação.

Figura 3: (A) *Ingá edulis Mart*, (B) adsorvente in natura e (C) modificado.



3.3. MODIFICAÇÃO DO BIOADSORVENTE

Para a modificação básica, o adsorvente foi colocado em contato com uma solução aquosa de NaOH 3M, o sistema foi deixado em repouso por 1 hora. 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 8 – 10. Em seguida, o adsorvente modificado com NaOH foi seco em estufa a 70°C/4 h.

3.4.CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE

3.4.1. DETERMINAÇÃO DO pH DO PONTO DE CARGA ZERO (pHPCZ)

O pHPCZ foi determinado segundo os procedimentos de titulação descritos por Valdés et al., 2002. A metodologia diz que se deve colocar o adsorvente em contato com as soluções com os pHs ajustados e depois de 24 horas medir o pH. Fazendo-se o gráfico de ΔpH 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 (DA SILVA et al. 2006).

3.4.2. DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS E SUPERFICIAIS

As determinações dos grupos funcionais dos adsorventes foram realizadas por meio do método de neutralização seletiva, realizado segundo os procedimentos de titulação descritos por Valdés et al., 2002 e a neutralização por HCl segundo Boehm, 1966. Para isso, 0,5 g de adsorvente foram dispersos em 50 mL em cada uma das soluções NaHCO_3 0,05 M, Na_2CO_3 0,025 M, NaOH 0,05 M e HCl 0,05 M e agitada durante 24 h. Após 24 h, as amostras foram filtradas e tituladas com NaOH 0,1 M ou HCl 0,1 M, dependendo da acidez ou basicidade da solução de partida usada. O número de grupos na superfície do adsorvente foi analisado como se segue: NaHCO_3 (grupos carboxílicos), Na_2CO_3 (grupos carboxílicos e lactonas), NaOH (grupos carboxílicos, lactonas e grupos fenólicos) e HCl (sítios básicos) e sabendo que: · NaHCO_3 neutraliza ácidos carboxílicos; · Na_2CO_3 neutraliza grupos carboxílicos e lactônicos; · NaOH neutraliza grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos;

A diferença entre a quantia de NaOH 0.1 e 0.02 N determina os grupos carbonílicos; HCl neutraliza os grupos superficiais básicos. é possível quantificar os grupos superficiais em mmol g^{-1} .

3.4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias de microscópio eletrônico de varredura (MEV) de IG foram feitas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE-SEM) usando um modelo JEOL 7500F em várias ampliações. A amostra IG foi coberta com uma fina camada de ouro, usando o revestimento por pulverização, e foi analisada com o microscópio eletrônico de varredura. Foi utilizado um feixe de elétrons de 250 kV, que permitiu a obtenção de micrografias da estrutura física das superfícies adsorventes naturais.

3.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O efeito do pH na adsorção de corantes foi estudado em diferentes pHs na faixa de 2 -10. Inicialmente, foram preparadas as soluções de corantes utilizando tampões tris hidroximetil aminometano (tampão TRIS) (pH 9,0), ácido monocloraacético (pH 3,0) e não tamponado (pH 6,0). Quantidades de 50 mg de adsorvente foram postas em contato com 20 ml de soluções de Rb e AM de 300 mg / L (CR), respectivamente, numa agitação constante de 250 rpm por 60 minutos para garantir o equilíbrio. Posteriormente, todas as amostras foram centrifugadas durante 10 minutos a 3500 rpm e a concentração de cada corante foi calculada a partir da absorvância medida no sobrenadante ao seu comprimento de onda de absorção máximo correspondente (550 nm para Rb e 672 nm para AM). O percentual de corante removido (%R) pode ser determinado pela Eq. 06.

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq. 06}$$

Onde C_0 e C_t (mg L^{-1}) são as concentrações de corante inicial e no tempo t , respectivamente. Os ensaios foram realizados em duplicada afim de garantir a reprodutibilidade.

A capacidade de adsorção (q_e) foi calculada de acordo com a Eq. 07 abaixo.

$$q_e = ((C_0 - C_e) \times V) \div m \quad \text{Eq. 07}$$

Onde C_0 e C_e (mg L^{-1}) são as concentrações de corante inicial e de equilíbrio na fase líquida, respectivamente, $V(L)$ é o volume de solução e $m(g)$ é a quantidade de adsorvente.

A cinética de adsorção foi avaliada pelas isotermas de Langmuir e Freundlich. Os experimentos cinéticos foram realizados agitando 50 mg de adsorvente com 20 ml de soluções 100 mg L^{-1} de AM e Rb, individualmente, com a mesma velocidade constante (250 rpm) e à temperatura e pH ótimos (o pH da solução ótimo foi selecionado a partir dos estudos de efeito de pH). As amostras foram retiradas em intervalos de tempo adequados (15, 30, 60, 90, 120 e 160 min), e a absorbância no sobrenadante foi medida, determinando a concentração do corante / capacidade de adsorção.

3.6. ESTUDOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção de equilíbrio foram obtidas contactando 200 mg de adsorvente com 25 ml de soluções de AM ou Rb de diferentes concentrações iniciais ($50\text{-}300 \text{ mg L}^{-1}$), no tempo de agitação de 60 minutos, e temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C. A concentração do corante na solução e a capacidade de adsorção foram determinadas como descrito acima. A mistura e a solução de corante foram analisadas analisando o comprimento máximo de absorção dos corantes utilizados.

3.7. ESTUDOS DE DESSORÇÃO

Estudos de dessorção foram realizados para elucidar o mecanismo e determinar a capacidade de recuperação do adsorvente. Para isso, utilizou-se 50 ml de corante 20 mg L^{-1} , em contato com 40 mg de adsorvente para o tempo de equilíbrio. Após a centrifugação, a solução de corante sobrenadante foi descartada e o adsorvente foi separado e depois agitado com 100 ml de água destilada dupla com diferentes valores de pH (2,0 - 8,0) para o tempo de adsorção predeterminado de equilíbrio. A solução de corante foi separada por centrifugação e estimada como antes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE

4.1.1. DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS E SUPERFICIAIS

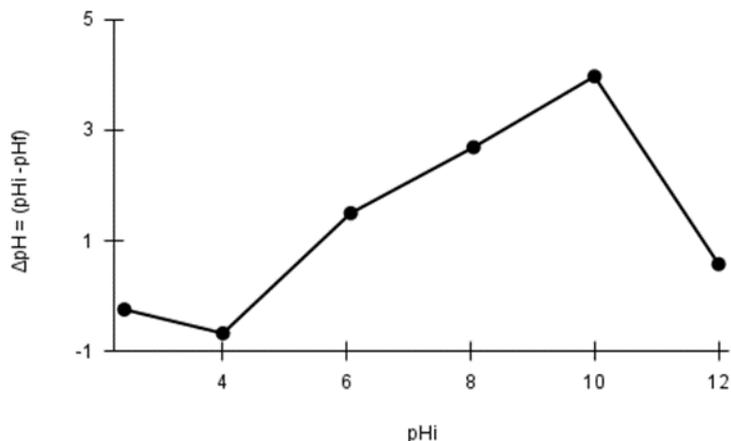
Os grupos funcionais presentes na superfície química do adsorvente foram quantificados aplicando-se a titulação de Boehm e observou-se nas fibras de IG in natura uma prevalência de sítios básicos ($2,40 \text{ mM g}^{-1}$), em comparação com o grupo funcional ácido ($0,930 \text{ mM g}^{-1}$). A maior quantidade de sítios básicos mostra que a superfície é pobre em grupos OH, que resulta em maior capacidade de adsorção de corantes aniônicos. Grupos carboxílicos, carbonílicos e lactônicos não foram observados no IG in natura pela titulação de Boehm. Grupos carboxílicos também não foram observados nas sementes de noni (POSTAI et. al., 2016). (DING et. al., 2014) também utilizaram a titulação de Boehm para quantificar os grupos superficiais em sementes de *Aleurites moluccana*. Contudo, eles observaram concentrações majoritárias de grupos fenólicos.

Com o IG modificado observou-se um aumento da prevalência de sítios básicos ($2,60 \text{ mM g}^{-1}$) indicando a queda de disponibilidade de sítios OH favorecendo mais ainda corantes aniônicos durante a etapa de adsorção, ainda nesse bioadsorvente as ausências de carboxílicos, carbonílicos e lactônicos ainda são observadas.

4.1.2. DETERMINAÇÃO DO pH DO PONTO DE CARGA ZERO (pHPCZ)

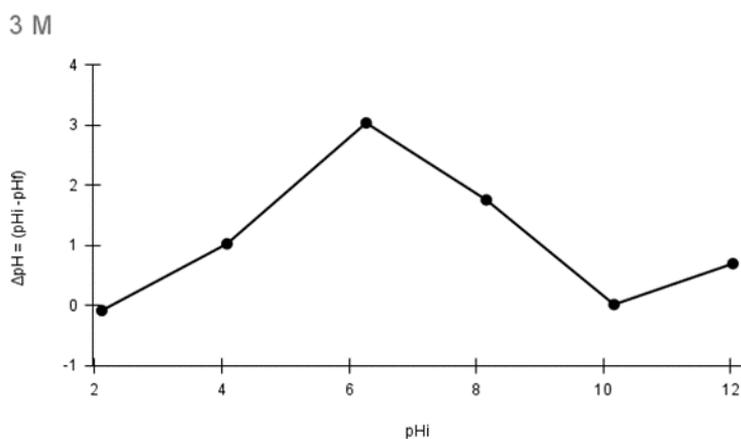
Os pontos de carga zero (PCZs) dos adsorventes IG in natura e modificado foram obtidos ao deixar o material em contato com soluções em diferentes pHs e o pH final foi obtido. O resultado desta análise pode ser observado nas Figura 4 e 5.

Figura 4: Determinação do ponto de carga zero em IG in natura usando 50 mg do adsorvente em 20 ml de solução nos pHs na faixa 2-13 e temperatura de 25 °C e tempo de contato de 60 minutos.



É possível observar na Figura 4 o plot de ΔpH vs pHi , onde o pHPCZ encontrado para o IG in natura foi em 4,5, indicando que os grupos ácidos predominam na superfície do adsorvente e são provenientes dos grupos lactônicos e carbonila. Em pHs superiores a 4,5 a superfície do adsorvente apresenta cargas negativas, mais adequadas para a adsorção de corantes catiônicos.

Figura 5: Determinação do ponto de carga zero em IG modificado na concentração de 3M usando 50 mg do adsorvente em 20 ml de solução nos pHs na faixa 2-13 e temperatura de 25 °C e tempo de contato de 60 minutos.



Na Figura 5 é apresentado o pHPCZ para a modificação, observa-se uma diferença no ponto de carga zero que vai para 2,2 (3M), para investigação mais aprofundada da influência do pH na adsorção de ambos os corantes foram realizados ensaios de efeito do pH onde observou-se o percentual de remoção dos corantes para diferentes pHs, que pode ser observado nas Figuras 6 e 7.

O pHPCZ de diferentes adsorventes depende de vários fatores como, por exemplo a natureza da cristalinidade, a existência de impurezas na superfície do adsorvente, temperatura, eficiência de adsorção de eletrólitos, grau de adsorção de íons H^+ e OH^- e, portanto, ele deve variar de adsorvente para adsorvente, inclusive de acordo com a modificação realizada (FUNGARO E BORRELY, 2012).

4.1.3. EFEITO DO pH

A influência do pH na adsorção dos corantes AM e Rb foram investigados variando-se o pH inicial das soluções e obtendo a eficiência de remoção. O percentual de remoção (%R) foi obtido para os pHs 2.0, 4.0, 6.0 e 8.0, como pode ser observado nas Figuras 6 e 7.

Figura 6: Efeito do pH em relação a eficiência de remoção do corante azul de metileno para os adsorventes (A) in natura e (B) modificado na temperatura de 25° C, tempo de contato de 60 minutos e concentração inicial de 9,5 mg L⁻¹ para AM e de 37,65 mg L⁻¹ para Rb.

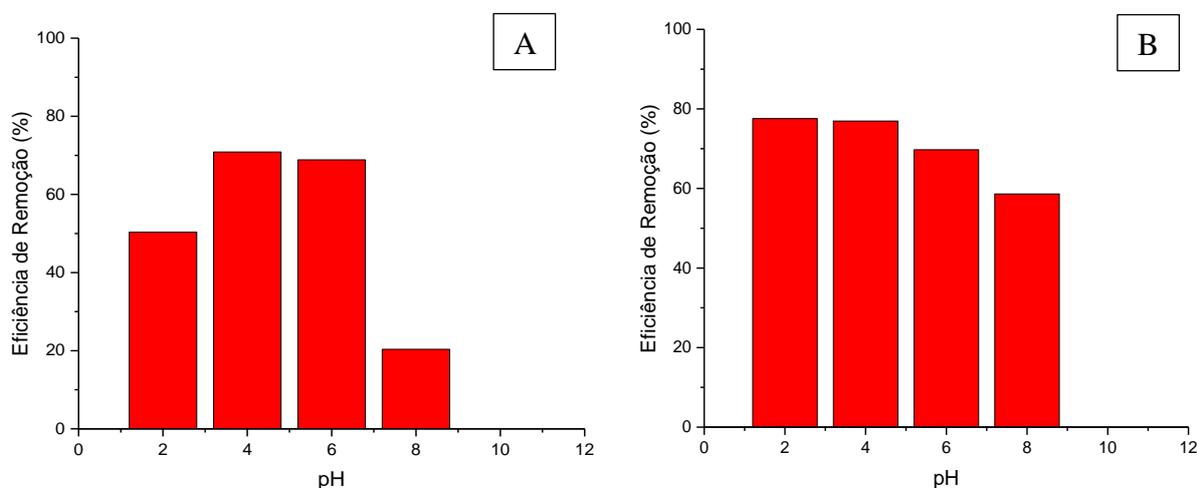
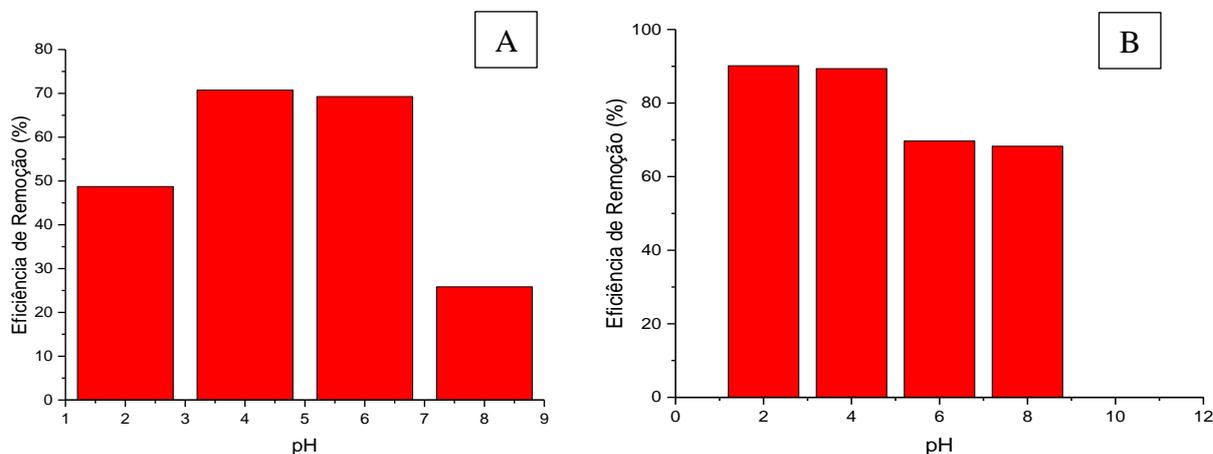


Figura 7: Efeito do pH em relação a eficiência de remoção do corante Rodamina b para os adsorventes (A) in natura e (B) modificado na temperatura de 25° C, tempo de contato de 60 minutos e concentração inicial de 9,5 mg L⁻¹ para AM e de 37,65 mg L⁻¹ para Rb.



O percentual de remoção (%R) nos pHs 2,0; 4,0; 6,0 e 8,0 é mostrado na Tabela 1 para melhor visualização.

Tabela 1: Efeito do pH em relação a eficiência de remoção dos corantes nos adsorventes in natura e modificado na temperatura de 25° C, tempo de contato de 60 minutos e concentração inicial de 9,5 mg L⁻¹ para AM e de 37,65 mg L⁻¹ para Rb.

pH	%R (AM)		%R (Rb)	
	IG in natura	IG modificado	IG in natura	IG modificado
2	50,35	77,57	48,73	90,17
4	70,87	76,96	70,74	89,36
6	68,87	69,74	69,27	69,68
8	20,38	58,64	25,84	68,28

Dos valores de remoção observados nos gráficos obtivemos confirmação dos pHs ideais para realização da adsorção (pH 4,0 in natura e 2,0 modificada em ambos os corantes) indicando que o mecanismo de absorção eletrostática ocorreu durante o

processo de adsorção. A capacidade máxima de adsorção alcançada, na temperatura de 25° C, e seus respectivos pHs podem ser observados na Tabela 2, sendo esse pH escolhido para as análises posteriores, havendo somente a modificação do pH do adsorvente modificado para o pH 4,0 uma vez que os gráficos de efeito do pH mostram uma variação pequena de melhora de adsorção entre os pHs 2 e 4.

Tabela 2: Capacidade máxima de adsorção para os adsorventes nos pHs com melhor eficiência de remoção na temperatura de 25° C, tempo de contato de 60 minutos e concentração inicial de 9,5 mg L⁻¹ para AM e de 37,65 mg L⁻¹ para Rb.

Adsorvente	pH	Capacidade máxima de adsorção (mg L⁻¹)
IG in natura AM	4	8,34
IG in natura Rb	4	13,57
IG modificado AM	2	8,10
IG modificado Rb	2	10,75

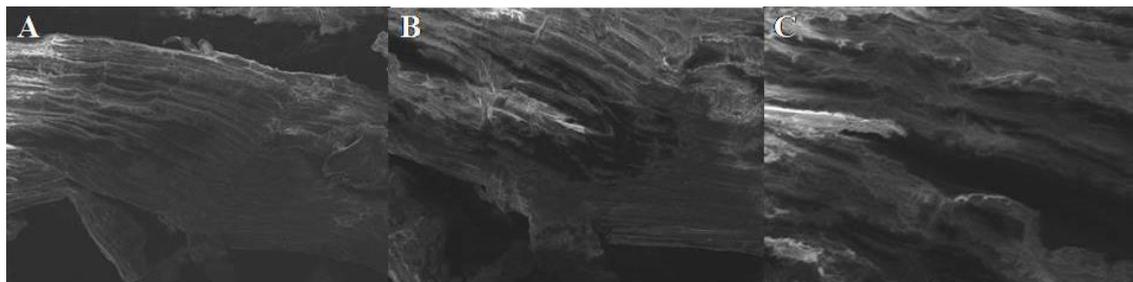
Esses comportamentos observados podem ser explicados pelo PCZ do material obtido anteriormente, bem como a natureza molecular dos corantes. Em pH 8.0 a quantidade adsorvida de ambos os corantes foi menor, como consequência da diminuição da carga negativa no adsorvente (TEMESGEN et. al., 2018). Assim, quando o pH da solução era inferior ao PCZ do IG, 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 (POSTAI et. al., 2016).

Por outro lado, quando o pH da solução foi superior ao PCZ, a superfície do IG provavelmente teria uma carga líquida negativa, o que favoreceu a adsorção do corante catiônico. Os resultados indicam que o principal mecanismo de adsorção é a interação eletrostática entre a superfície negativa do adsorvente e as partes positivas da molécula de corante. Assim, para os estudos posteriores utilizamos o pH igual a 4,0 para ambos os corantes e adsorventes.

4.1.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias MEV do adsorbente IG em ampliações $\times 250$, $\times 500$ e $\times 1000$ são fornecidas na Figura 08.

Figura 8: MEV da amostra IG antes da adsorção com ampliações de 250 vezes (a), 500 vezes (b) e 1000 vezes (c), respectivamente.



Nas amostras de IG in natura apresentaram-se sulcos irregulares e sulcos em redes fibrosas que são consideradas essenciais para a adsorção de corantes na superfície do biossorbente e, eventualmente, nos sítios ativos pois fornecem maior área superficial com sítios ativos disponíveis para a adsorção do corante.

4.2. DETERMINAÇÃO DA CONDIÇÃO ÓTIMA DE MASSA DE ADSORVENTE

O efeito da dose de adsorbente na remoção do corante foi estudado variando a dose de adsorbente (25-500 mg para AM e 25-400 mg para Rb) na solução de teste mantendo a concentração inicial de corante ($9,5 \text{ mg L}^{-1}$ para AM e $37,65 \text{ mg L}^{-1}$ para Rb), temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 4,0. Os experimentos foram realizados no tempo de contato igual a 60 minutos. Os resultados experimentais estão apresentados nas Figuras 9 e 10.

Figura 9: Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção de AM no IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: 25°C, pH 4,0, concentração do corante 9,5 mg⁻¹ e tempo de contato de 60 minutos.

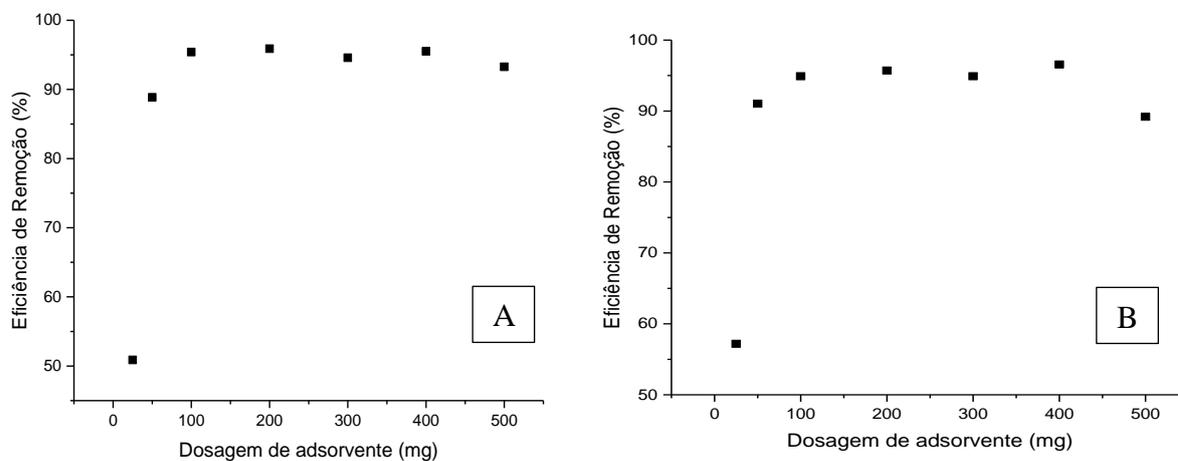
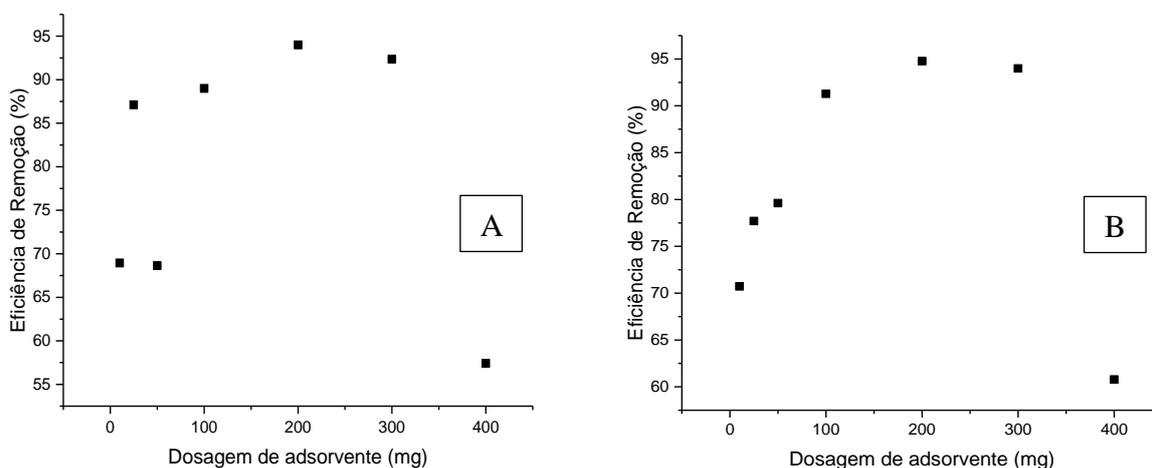


Figura 10: Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção de Rb no IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: 25°C, pH 4,0, concentração do corante 37,65 mg L⁻¹ e tempo de contato de 60 minutos.



Quando a dose de adsorvente aumenta de 0,025 g para 0,2 g, a porcentagem de remoção de AM in natura também aumentou de 50,90% para 95,90% e modificado de 57,19% para 97,80%. Para o corante Rb in natura o aumento foi de 68,94% para 93,94% e modificado de 70,72% para 98,76% na mesma faixa de massa. 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 para que ocorra a adsorção (TEMESGEN et. al., 2018). Dessa forma verificou-se que a massa mínima de IG necessária para a remoção de ambos os corantes é de 200 mg.

Contudo, ao aumentar a dose de IG de 200 mg até 500 mg o percentual de remoção diminui, provavelmente devido a aglomeração de adsorvente formado durante o processo de adsorção, acarretando na diminuição dos sítios livres para a adsorção. Esse fenômeno também pode ser explicado, com base no fato de que, com menor dose de adsorvente, o 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).

4.3. DETERMINAÇÃO DA CONDIÇÃO ÓTIMA DE CONCENTRAÇÃO DO CORANTE

O efeito da concentração dos corantes na remoção por meio dos adsorventes foi avaliado variando a concentração dos corantes em uma faixa de (0,41- 21,46 mg L⁻¹ para AM e 0,25 – 38,62 mg L⁻¹ para Rb) e mantendo a massa constante (200 mg em todos os casos como visto na etapa de determinação da melhor quantidade de massa), temperatura de 25 °C e pH 4,0. Os experimentos foram realizados no tempo de contato igual a 60 minutos. Os resultados experimentais estão apresentados nas Figuras 11 e 12.

Figura 11: Efeito da concentração de corante na adsorção de AM no IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: 25°C, pH 4,0, 200 mg de adsorvente, faixa de concentração de 0,41- 21,46 mg L⁻¹ e tempo de contato de 60 minutos.

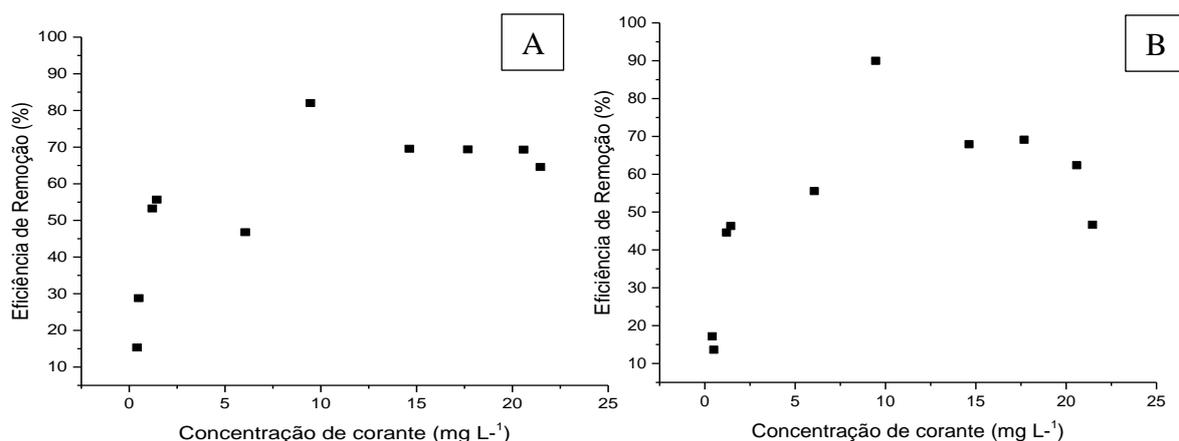
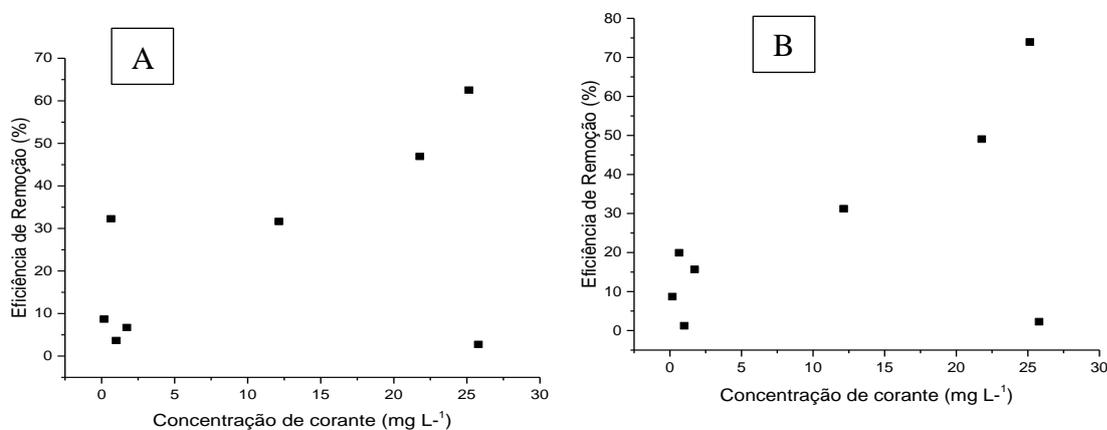


Figura 12: Efeito da concentração de corante na adsorção de Rb no IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: 25°C, pH 4,0, 200 mg de adsorvente, faixa de concentração de 0,41- 21,46 mg L⁻¹ e tempo de contato de 60 minutos.



Quanto a concentração de corante em solução, na faixa de concentração 0,41 mg L⁻¹ – 21,46 mg L⁻¹ para o AM, tanto o adsorvente in natura quanto o modificado apresentaram uma remoção maior na concentração de 9,45 mg L⁻¹, sendo a remoção de 82% in natura e 90% da modificada nesta mesma concentração. Na faixa de 0,25 – 38,62 mg L⁻¹ para Rb, o mesmo valor de concentração também se apresenta para ambas as formas do adsorvente, sendo de 37,65 mg L⁻¹ a concentração que apresentou a melhor capacidade de remoção de 62,5% in natura e 73,9% para modificada.

Ao aumentar a concentração de corante o percentual de remoção aumenta até certo ponto, provavelmente devido a rápida diminuição dos sítios livres para a adsorção. Com o aumento da concentração do corante, há menor aumento proporcional na adsorção, resultante de poucos locais remanescentes não saturados durante a adsorção. Sendo então as concentrações encontradas com maior remoção utilizadas para os demais testes.

4.4.EFEITO DE FORÇA IÔNICA

É de conhecimento que a força iônica pode afetar as interações eletrostáticas entre os adsorventes e os adsorvatos até certo ponto, os eletrólitos podem afetar o comportamento da adsorção ao competir com os corantes pela superfície do adsorvente. O efeito da força iônica na adsorção de AM e Rb em IG in natura e modificado é mostrado nas Figuras 13 e 14.

Figura 13: Efeito da concentração de corante na adsorção de Rb no IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: 25°C, pH 4,0, 200 mg de adsorvente, faixa de concentração de 0,41- 21,46 mg L⁻¹ e tempo de contato de 60 minutos.

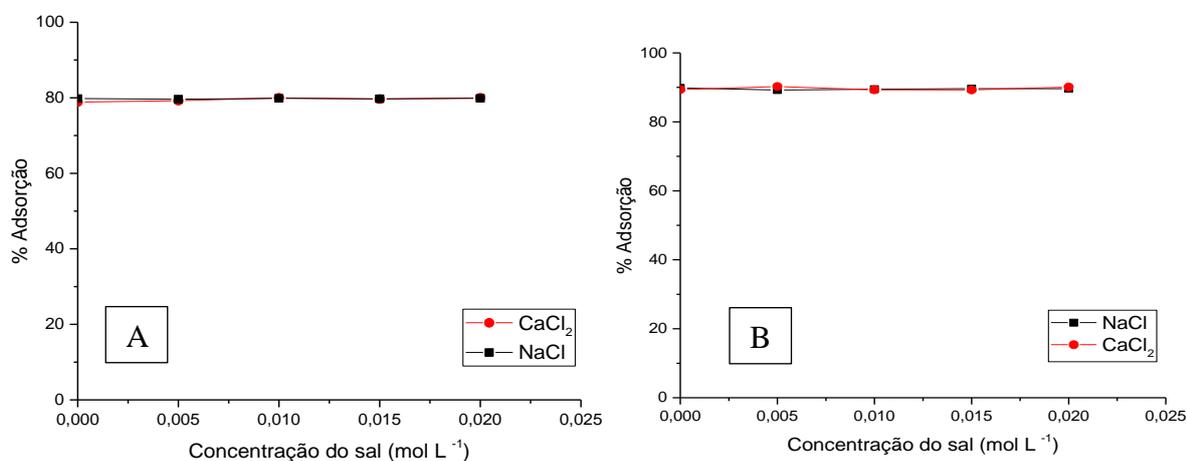
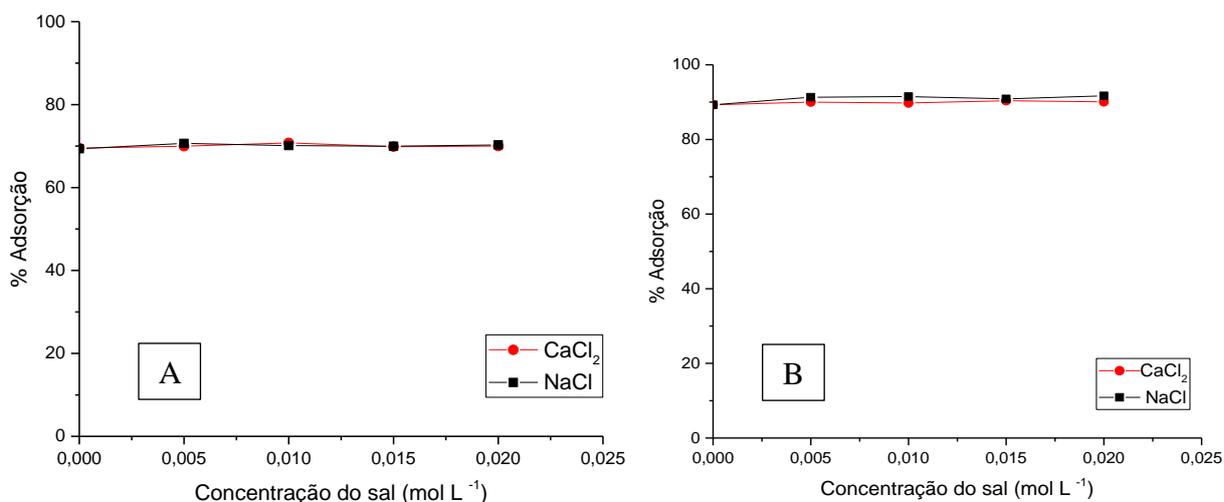


Figura 14: Efeito de força iônica na Rb pelo adsorvente IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: 25°C, pH 4,0, 200 mg de adsorvente, concentração de 37,65 mg L⁻¹ e tempo de contato de 180 minutos.



Observa-se que a força iônica interfere pouco na eficiência de adsorção dos corantes pelos adsorventes IG in natura e modificado. O teste de adsorção avaliando o fator da força iônica foi realizado, pois é comum na indústria têxtil a utilização de banhos de sais para aumentar a fixação do corante nas fibras. As interações eletrostáticas entre a superfície do adsorvente os íons dos corantes foram atrativos, portanto 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. As Figuras 13 e 14 mostram que a porcentagem de adsorção aumenta com o aumento da concentração de sal de forma leve, assim, a interação eletrostática também aumenta, mostrando que a presença de aditivos iônicos não prejudicou a adsorção dos corantes em todas as situações.

4.5. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REMOÇÃO

Na análise do efeito da temperatura no processo de adsorção as amostras foram deixadas em sob agitação de 120 rpm durante 1h nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C, determinadas de forma aleatória, os resultados para a adsorção no tempo de 10 minutos forneceu os resultados apresentados nas Figuras 15 e 16.

Figura 15: Efeito da temperatura na adsorção de AM no IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: pH 4,0, 200 mg de adsorvente, concentração de 9,45 mg L⁻¹ e tempo de contato de 10 minutos.

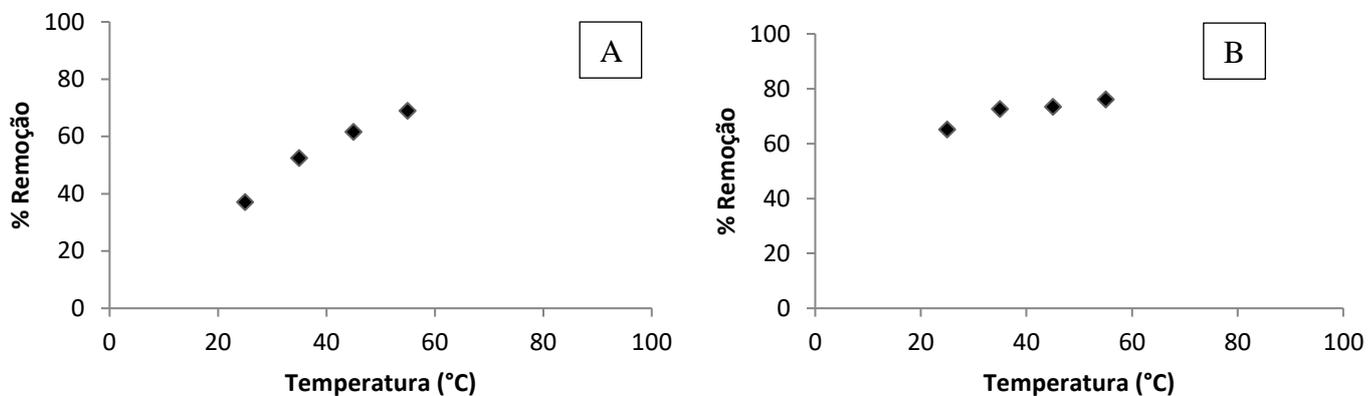
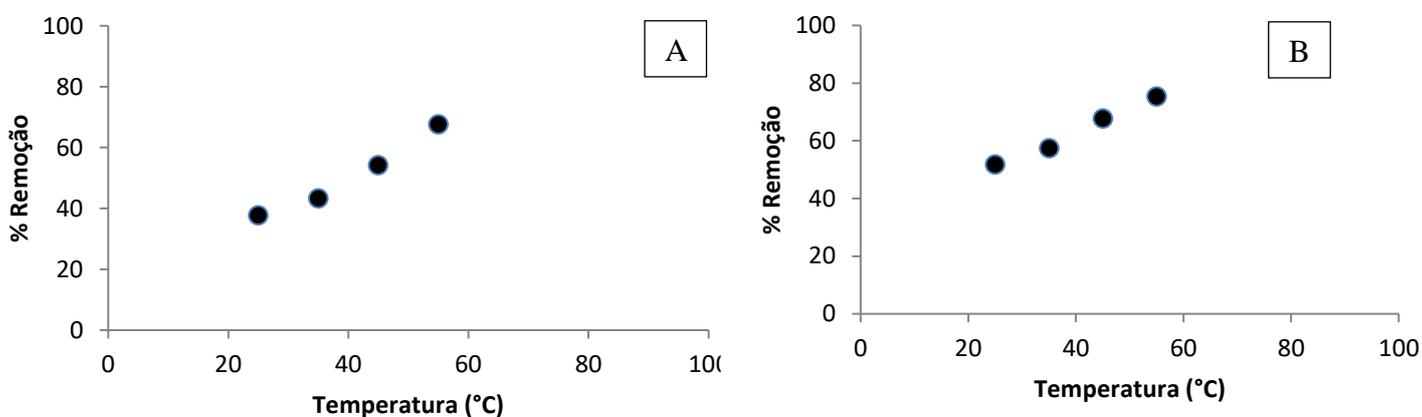


Figura 16: Efeito da temperatura na adsorção de Rb no IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: pH 4,0, 200 mg de adsorvente, concentração de 37,65 mg L⁻¹ e tempo de contato de 10 minutos.



A temperatura é um dos parâmetros que mais influenciam nas relações de equilíbrio, uma vez que afeta a agitação das moléculas do sistema, interferindo também nas forças de atração e repulsão entre o corante e o adsorvente. O aumento da temperatura aumenta a velocidade de difusão das moléculas de soluto como consequência da diminuição da viscosidade da solução. O aumento da temperatura favorece o aumento na difusão das moléculas na camada periférica externa e nos poros

internos das partículas do adsorvente. Dessa forma, uma mudança na temperatura provoca uma alteração na capacidade de adsorção de um adsorvente pelo corante.

Analisando os dados apresentados nas Figuras, observa-se que, na faixa de temperatura e condições estudadas, para temperaturas acima de 45 °C, um aumento neste parâmetro resulta em um aumento na quantidade de corante adsorvido. Por outro lado, quando a temperatura é diminuída para 25 °C, a capacidade de adsorção dos corantes foi menor, esse comportamento pode ser observado para ambos os corantes e estados do adsorvente. Dessa forma, a quantidade máxima removida pelo adsorvente ocorreu na temperatura de 55 °C.

4.6. ESTUDOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo de adsorção foi realizado adicionando-se uma quantidade conhecida de IG in natura e modificada (200 mg), examinou-se 9,45 mg L⁻¹ de solução de corante AM e 37,65 mg L⁻¹ de solução de corante Rb em tempos diferentes, como mostrado nas Figuras 17 e 18.

Figura 17: Cinética de adsorção de AM em IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: pH 4,0, 200 mg de adsorvente, concentração de 9,45 mg L⁻¹ e tempo de contato de 60 minutos.

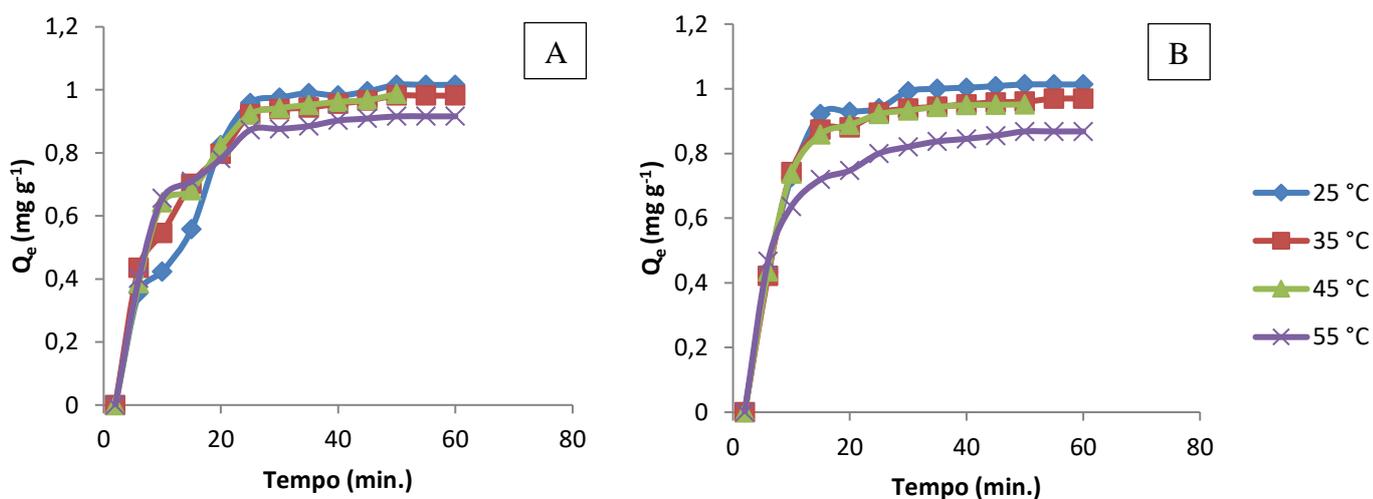
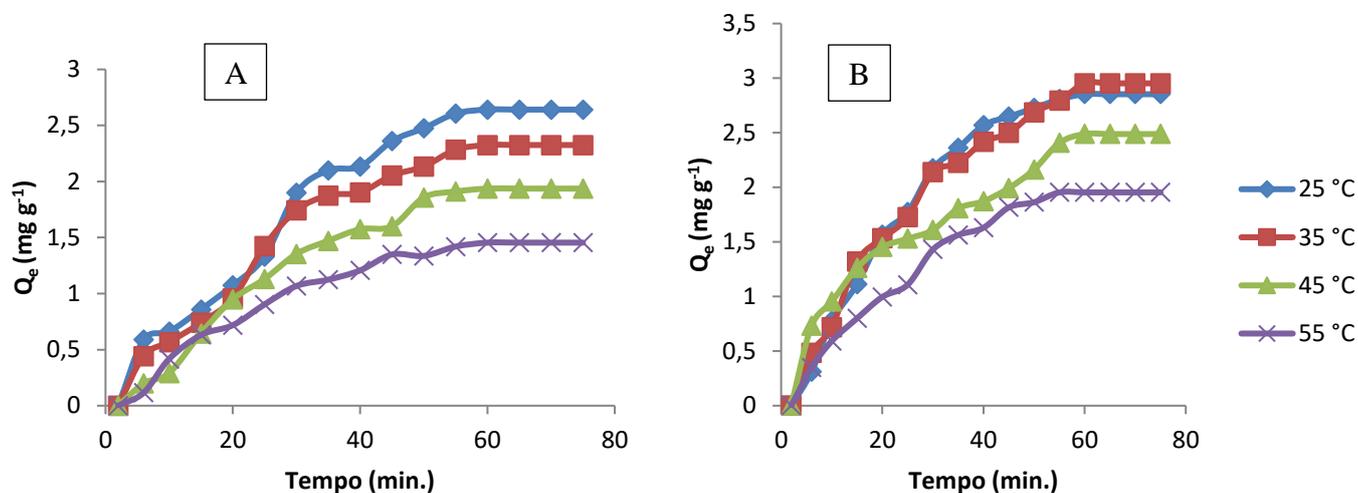


Figura 18: Cinética de adsorção de Rb em IG (A) in natura e (B) modificado. Condições: pH 4,0, 200 mg de adsorvente, concentração de 37,65 mg L⁻¹ e tempo de contato de 70 minutos.



Observando as Figuras, obtém-se que a porcentagem de remoção dos corantes AM e Rb são diretamente proporcionais ao tempo de contato. O resultado mostrou que a taxa de adsorção dos corantes em AM foi rápida para ambos os adsorventes ocorrendo equilíbrio em torno de 20 minutos após o início da adsorção, para a Rb em ambos os adsorventes é possível observar um decréscimo desse tempo levando em torno de 50 minutos para alcançar o equilíbrio, em todos os casos a adsorção se tornou mais lenta perto do equilíbrio, sendo a região onde a velocidade de adsorção é igual a velocidade de desorção. 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 nos adsorventes os modelos de sorção de taxa de pseudo-primeira ordem, modelo de sorção de taxa de pseudo-segunda ordem e modelo de difusão intrapartícula foram utilizados.

4.6.1. MODELOS DE PSEUDO- PRIMEIRA ORDEM, PESEUDO SEGUNDA ORDEM E DIFUSÃO INTRA-PARTÍCULA

Para investigar de forma mais detalhada o processo de adsorção dos corantes nos adsorventes, o modelo de sorção de taxa de pseudo-primeira ordem foi aplicado no formato das equações não lineares que foram utilizadas para determinar as constantes cinéticas de sorção. Os resultados obtidos podem ser observados nas Figuras 19 e 20.

Figura 19: Cinética de adsorção nas condições otimizadas: (pontos) reação de pseudo-primeira ordem para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C (linha contínua) em IG (A) in natura e (B) modificado com AM.

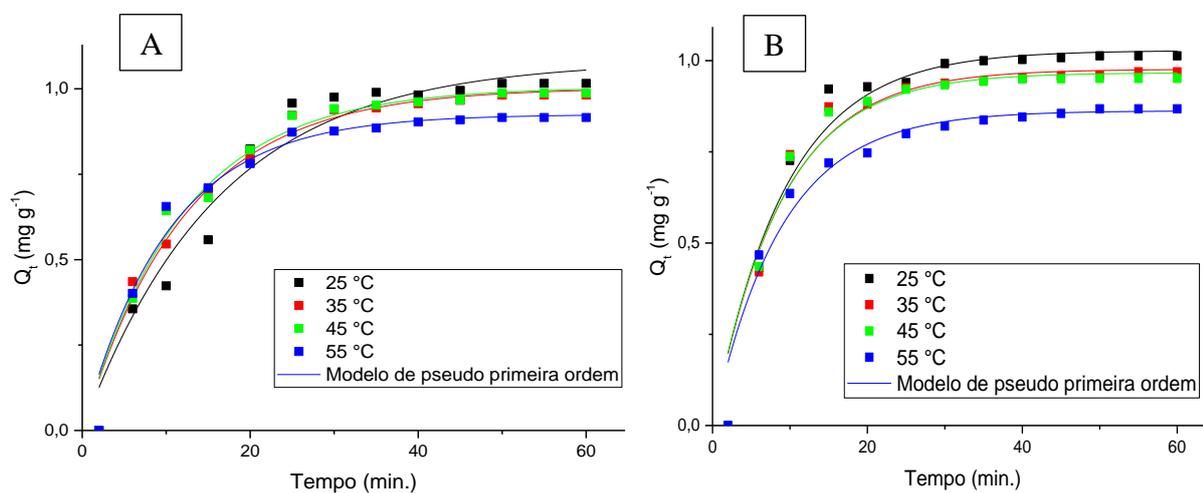
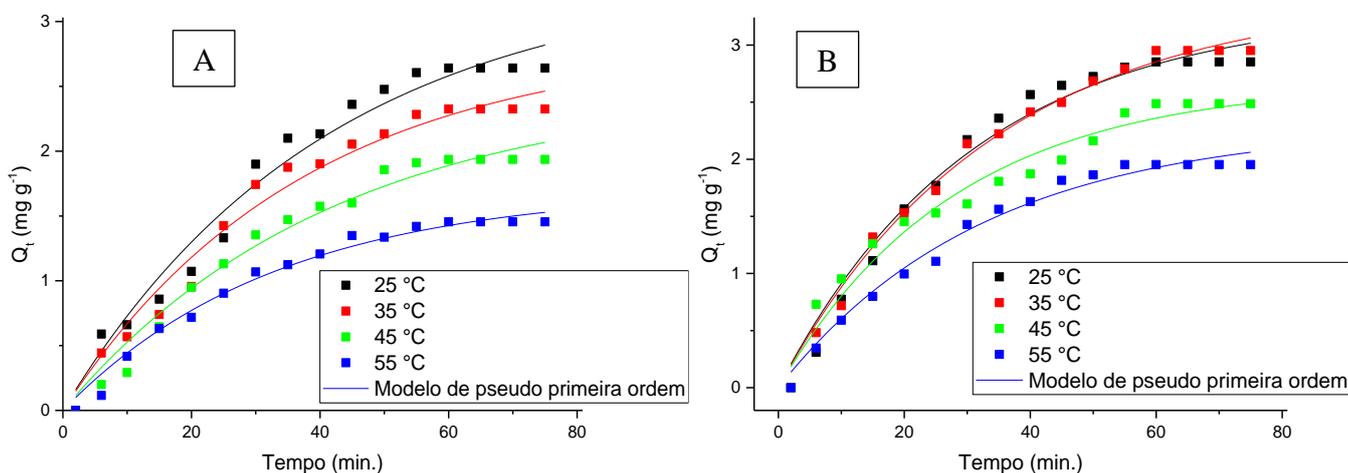


Figura 20: Cinética de adsorção nas condições otimizadas: (pontos) reação de pseudo-primeira ordem para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C (linha contínua) em IG (A) in natura e (B) modificado com Rb.



O modelo de sorção de taxa de pseudo-segunda ordem foi aplicado no formato das equações não lineares que foram utilizadas para determinar as constantes cinéticas de sorção. Os resultados obtidos podem ser observados nas Figuras 21 e 22.

Figura 21: Cinética de adsorção nas condições otimizadas: (pontos) reação de pseudo-segunda ordem para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C (linha contínua) em IG (A) in natura e (B) modificado com AM.

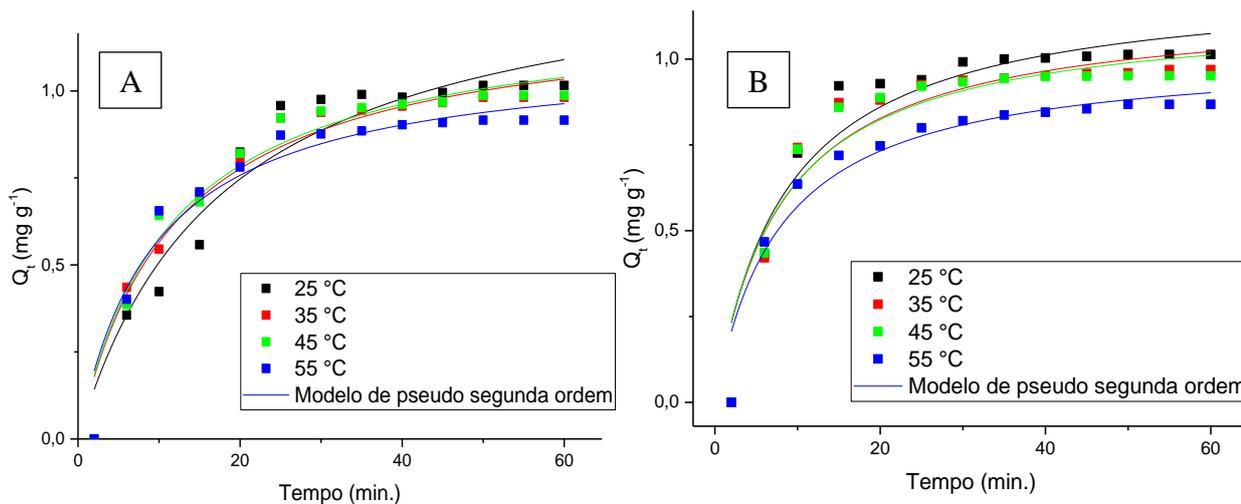
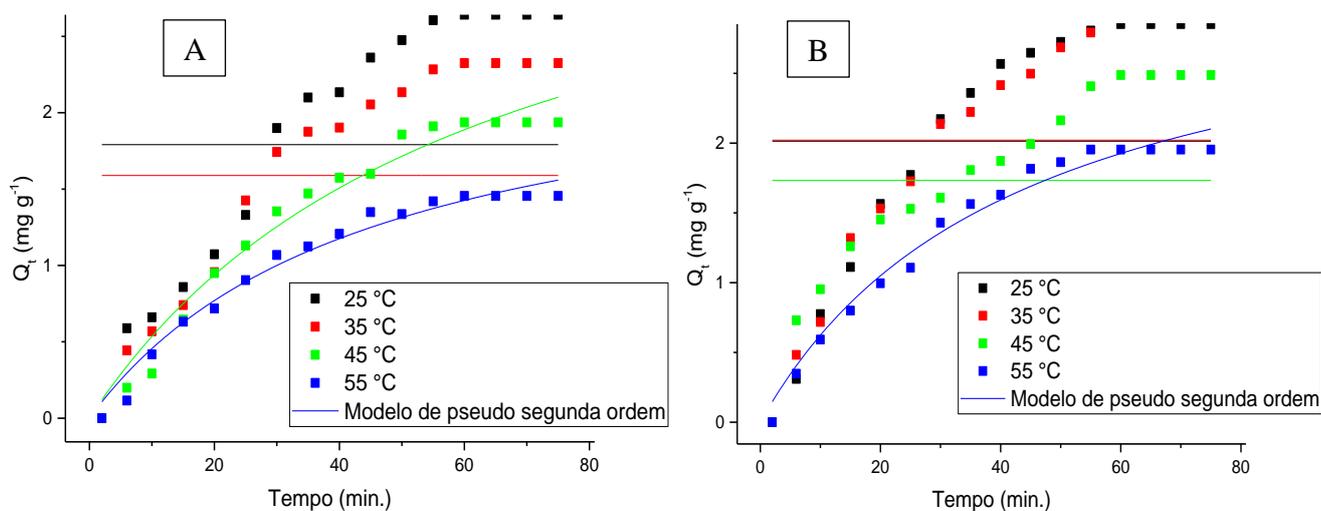


Figura 22: Cinética de adsorção nas condições otimizadas: (pontos) reação de pseudo-segunda ordem para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C (linha contínua) em IG (A) in natura e (B) modificado com Rb.



Além disso, para explicar o mecanismo de adsorção no processo de biossorção do IG in natura e modificado, também foi utilizado o modelo difusão intrapartícula. Este modelo está relacionado com a difusão do corante na superfície do adsorvente, e o ajuste do gráfico de Q_t vs $t^{0.5}$ é mostrado nas Figuras 23 e 24.

Figura 23: Modelo de difusão intrapartícula nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C em IG (A) in natura e (B) modificado com AM.

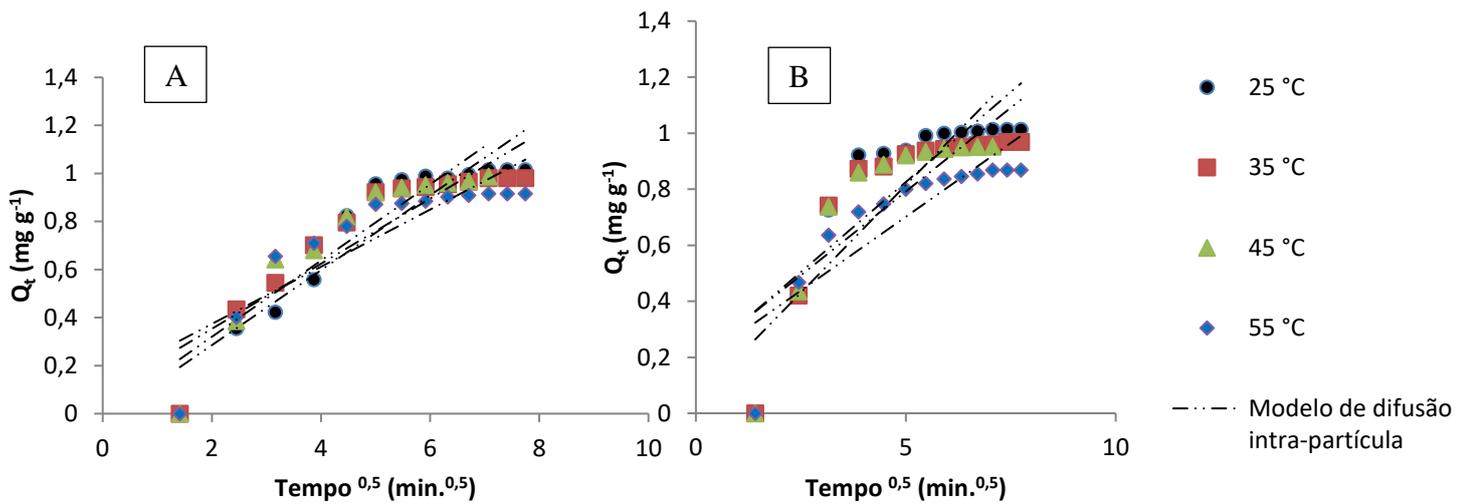
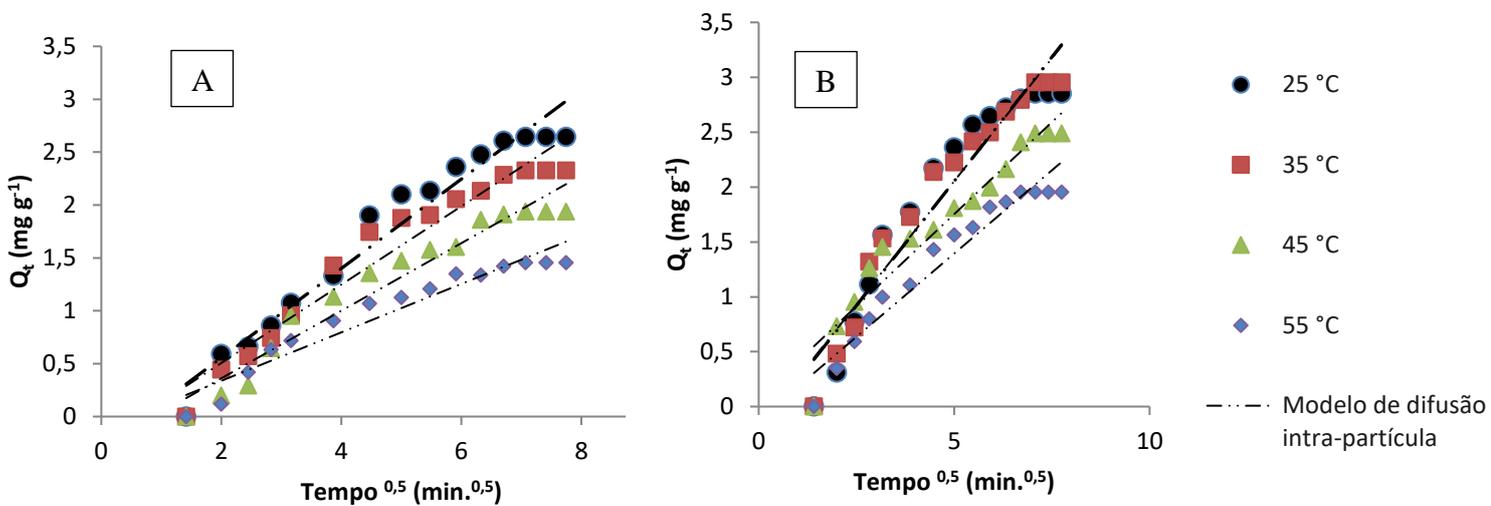


Figura 24: Modelo de difusão intrapartícula nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C em IG (A) in natura e (B) modificado com Rb.



Os parâmetros cinéticos obtidos a partir deste modelo estão listados nas Tabelas 3, 4, 5 e 6. Está claro nas Figuras de difusão que a parcela não passou pela origem em nenhum dos casos e apresentou duas regiões lineares, indicando que a difusão intrapartícula não é a etapa que controla o processo de adsorção dos corantes em IG in natura e modificado. Além disso, os modelos cinéticos de difusão intrapartícula resultaram em coeficientes de correlação pobres, indicando que a adsorção dos corantes nos adsorventes não é controlada pela difusão nos poros.

Tabela 3: Parâmetros cinéticos para adsorção de AM no IG in natura; volume de solução 25 ml; massa adsorvente 200 mg e concentração de solução corante de 9,45 mg L⁻¹.

Temperatura (°C)	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem			Difusão intra-partícula		
	R ²	K ₁	q _e	R ²	K ₂	q _e	R ²	K _{INT}	C
25	0,9596	0,06	1,08	0,9411	0,04	1,41	0,8480	0,17	-0,20
35	0,9724	0,08	1,00	0,9544	0,07	1,24	0,8084	0,15	-0,06
45	0,9668	0,08	1,01	0,9493	0,07	1,24	0,7970	0,15	-0,06
55	0,9607	0,10	0,93	0,9360	0,10	0,06	0,7445	0,13	0,01

Tabela 4: Parâmetros cinéticos para adsorção de AM no IG modificado; volume de solução 25 ml; massa adsorvente 200 mg e concentração de solução corante de 9,45 mg L⁻¹.

Temperatura (°C)	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem			Difusão intra-partícula		
	R ²	K ₁	q _e	R ²	K ₂	q _e	R ²	K _{INT}	C
25	0,9488	0,11	1,01	0,9108	0,10	1,23	0,7091	0,13	0,18
35	0,938	0,11	0,98	0,9028	0,11	1,16	0,6893	0,12	0,19
45	0,9395	0,11	0,97	0,9059	0,13	1,14	0,6770	0,12	0,20
55	0,9448	0,11	0,86	0,9259	0,12	1,02	0,7312	0,11	0,17

Tabela 5: Parâmetros cinéticos para adsorção de Rb no IG in natura; volume de solução 25 ml; massa adsorvente 200 mg e concentração de solução corante de 37,65 mg L⁻¹.

Temperatura (°C)	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem			Difusão intra-partícula		
	R ²	K ₁	q _e	R ²	K ₂	q _e	R ²	K _{INT}	C
25	0,9741	0,02	3,35	0,9583	0,0021	1,79	0,9609	0,40	-0,51
35	0,9767	0,03	2,84	0,9652	0,004	1,59	0,9594	0,35	-0,44
45	0,9766	0,02	2,48	0,9696	0,0042	3,82	0,9656	0,30	-0,46
55	0,9832	0,03	1,71	0,9755	0,01	2,49	0,9614	0,22	-0,26

Tabela 6: Parâmetros cinéticos para adsorção de Rb no IG modificado; volume de solução 25 ml; massa adsorvente 200 mg e concentração de solução corante de 37,65 mg L⁻¹.

Temperatura (°C)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Difusão intra-partícula		
	R ²	K ₁	q _e	R ²	K ₂	q _e	R ²	K _{INT}	C
25	0,9801	0,03	3,31	0,9641	0,0020	2,01	0,9485	0,43	-0,48
35	0,9909	0,03	3,44	0,9515	0,0051	2,02	0,9749	0,43	-0,47
45	0,9682	0,04	2,68	0,9486	0,0063	1,73	0,9708	0,33	-0,15
55	0,9864	0,03	2,29	0,9530	0,0070	3,30	0,9642	0,29	-0,30

De acordo com os resultados obtidos pelos modelos, observou-se que o modelo de Pseudo-primeira ordem apresentou resultados melhores quando comparado aos modelos de Pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Assim como um bom R², observa-se uma proximidade nos valores de q_{exp} e q_{cal}, podendo assim propor que o modelo de Pseudo-primeira ordem é o que melhor representa o comportamento cinético

dos sistemas. Os percentuais de erro entre as capacidades de adsorção experimental e calculada para os corantes AM e Rb são, respectivamente, 0,3% e 1,4%. O modelo de pseudo-primeira ordem avalia se a cinética de adsorção do corante é prioritariamente controlada por difusão externa, e independe da concentração do adsorbato, caracterizando a adsorção pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente.

4.7. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A razão entre a quantidade de corante adsorvido na superfície do biossorvente a uma temperatura constante e a sua concentração na solução de equilíbrio é denominada isoterma de adsorção. Os resultados são apresentados na Figura 25A e a Figura 25B que mostram o ajuste dos modelos de isoterma aos dados experimentais para a adsorção de AM e Rb em IG modificado. Essas isotermas são úteis para estimar a quantidade total de adsorvente necessária para adsorver uma quantidade necessária de solução de adsorbato (SELÇUK, et. Al., 2017). A isoterma é caracterizada por um grande aumento na quantidade adsorvida em baixas concentrações, diminuindo em torno de uma concentração de equilíbrio, e seguida por uma tendência à formação de um platô quando a concentração é maior.

Para projetar um sistema de adsorção para remover os corantes de soluções aquosas, é importante estabelecer a correlação mais apropriada para as curvas de equilíbrio. Neste estudo, os dados de equilíbrio observados para a adsorção de AM e Rb em IG modificado a 25, 35, 45 e 55°C foram explicados pelos modelos de isotermas: Langmuir e Freundlich, plotados nas Figuras 25 e 26. O melhor ajuste para cada modelo isotérmico foi avaliado em termos do coeficiente de distribuição (R^2) que pode ser observado nas Tabelas 7 e 8.

Figura 25: Isotermas de adsorção de AM em IG modificado a 25, 35, 45 e 55 °C. Ajuste do modelo de isoterma de adsorção de (A) Langmuir e (B) Freundlich em condições otimizadas.

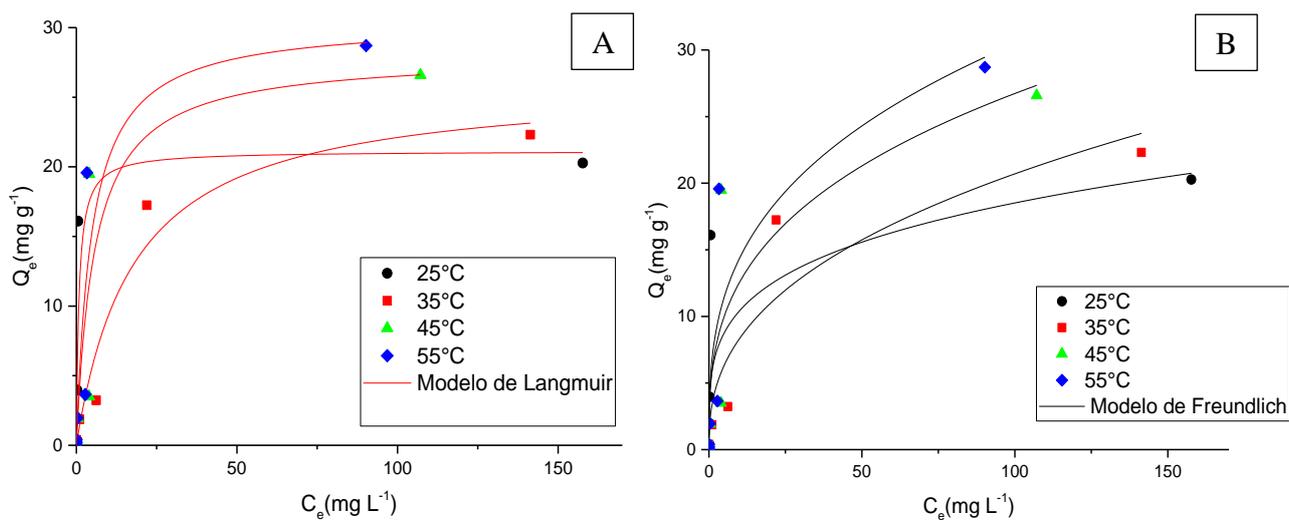
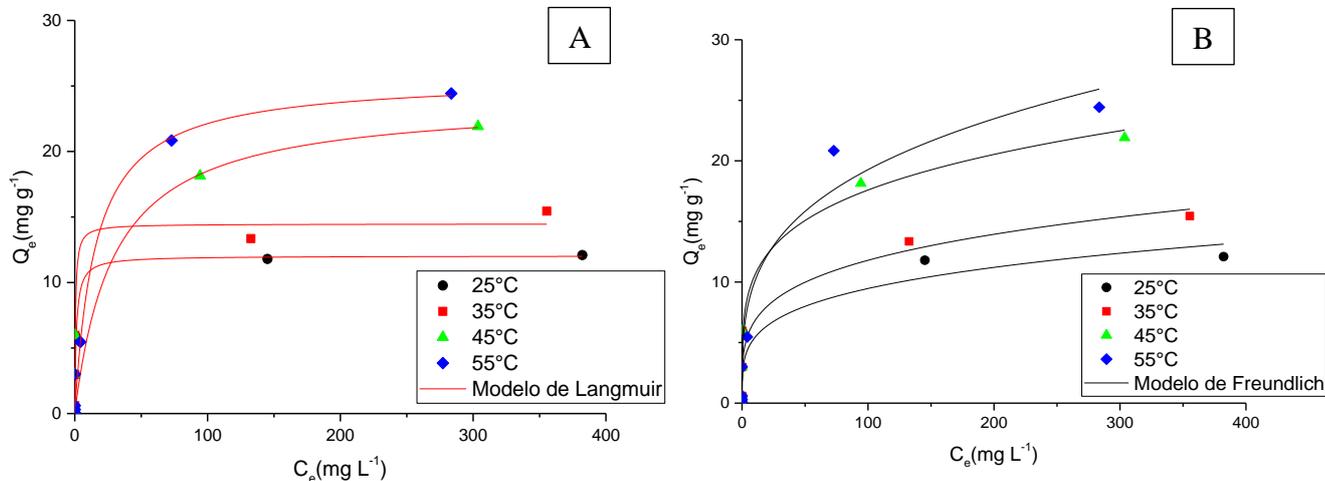


Figura 26: Isotermas de adsorção de Rb em IG modificado a 25, 35, 45 e 55°C. Ajuste do modelo de isoterma de adsorção de (A) Langmuir e (B) Freundlich em condições otimizadas.



4.7.1. MODELO ISOTÉRMICO DE LANGMUIR

O modelo isotérmico semi-empírico proposto por Langmuir é aplicável para a adsorção física de monocamadas em uma superfície homogênea e está relacionado à capacidade máxima de adsorção em monocamadas. Em sua derivação, a isoterma de

Langmuir refere-se à adsorção homogênea, em que cada molécula possui constantes entálpicas e energia de ativação de sorção. O modelo é representado pela seguinte Eq. 8 não linearizada (TEMKIN, PYZHEV, 1940):

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde Q_e e C_e são as quantidades de corante adsorvido (mg g^{-1}) e concentração de equilíbrio (mg L^{-1}), respectivamente, Q_m é o máximo de adsorção de corante (mg g^{-1}), e K_L (L mg^{-1}) é a constante de Langmuir relativa à capacidade e intensidade de adsorção. Valores de Q_m , K_L e coeficiente de regressão R^2 estão listados nas Tabelas 8 e 9. O maior valor de Q_m foi de ($30,45 \text{ mg g}^{-1}$) para AM à 55°C e de ($25,62 \text{ mg g}^{-1}$) para Rb também à 55°C indicando uma moderada interação adsorvente-adsorvido (ANNADURAI, et. Al., 2001).

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de constante adimensional, comumente conhecida como fator de separação (R_L), expressa por Webber e Chakkravorti (TEMKIN, PYZHEV, 1940) (LANGMUIR, 1918), como a Eq. 09 representada como:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq. 09}$$

Onde K_L (L mg^{-1}) é apresentado na Tabela 7 neste trabalho e C_0 que indica a concentração inicial de adsorbato é de ($0,320 \text{ mg L}^{-1}$) para AM e ($0,480 \text{ mg L}^{-1}$) para Rb. Assim, o menor valor de R_L significa que a adsorção é mais favorável.

Tabela 7: Fator de separação de IG nos corantes AM e Rb com concentração inicial de ($0,320 \text{ mg L}^{-1}$) para AM e ($0,480 \text{ mg L}^{-1}$) para Rb.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	R_L (AM)	R_L (Rb)
25	0,72	0,71
35	0,98	0,54
45	0,95	0,98
55	0,94	0,97

Numa breve simplificação, o valor de R_L indica que a natureza da adsorção é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$). O valor de R_L na presente investigação permanece entre a faixa de 0,7 – 0,9 e indicando que a adsorção tem sido favorável.

Tabela 8: Parâmetros isotérmicos de Langmuir e Freundlich para adsorção de AM por IG modificado a 25, 35, 45 e 55°C; volume de solução 25 ml; massa adsorvente 200 mg, tempo de agitação 40 min.

Parâmetros	25°C		35°C		45°C		55°C	
	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich
Q_m (mg g ⁻¹)	21,14	—	26,07	—	28,03	—	30,47	—
K_L (L mg ⁻¹)	1,20	—	0,06	—	0,17	—	0,21	—
K_f ((mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ⁿ)	—	5,86	—	3,35	—	5,90	—	6,77
n_f	—	4,00	—	2,53	—	3,05	—	3,06
R^2	0,7252	0,5465	0,9504	0,8734	0,7866	0,7444	0,8381	0,7919

Tabela 9: Parâmetros isotérmicos de Langmuir e Freundlich para adsorção de Rb por IG modificado a 25, 35, 45 e 55°C; volume de solução 25 ml; massa adsorvente 200 mg, tempo de agitação 40 min.

Parâmetros	25°C		35°C		45°C		55°C	
	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich
Q_m (mg g ⁻¹)	12,03	—	14,47	—	23,95	—	25,62	—
K_L (L mg ⁻¹)	0,84	—	1,80	—	0,03	—	0,06	—
K_f ((mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ⁿ)	—	3,07	—	3,88	—	6,3002	—	5,20
n_f	—	4,10	—	4,15	—	4,4843	—	3,52
R^2	0,8641	0,8132	0,9153	0,8910	0,8927	0,8627	0,9825	0,9590

4.7.2. MODELO DE EQUAÇÃO DE FREUNDLICH

O modelo de isoterma de Freundlich é puramente uma fórmula empírica para a análise de adsorção de equilíbrio de solutos em adsorventes microporosos heterogêneos. Descreve a adsorção não ideal e reversível, não restrita à formação de monocamada. Este modelo empírico pode ser aplicado à adsorção multicamadas, com distribuição não

uniforme do calor de adsorção e afinidades sobre a superfície heterogênea. A equação não linearizada 10 do modelo de Freundlich é:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. 10}$$

Onde C_e (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio de corante em solução, Q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção de corante para IG em equilíbrio, K_F é a constante de equilíbrio de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1})^{-1/n}$), enquanto $1/n$ (adimensional) é uma função da força de adsorção no processo de adsorção e indica o tipo de isoterma.

Os valores de K_F e n foram obtidos do Q_e vs C_e e são apresentados nas Tabelas 8 e 9. Se o valor de $1/n$ estiver entre ($0 < 1/n < 1$), mostrou que a isoterma é favorável, se $1/n = 0$, indica que a isoterma é irreversível e se $1/n > 1$ é desfavorável. Neste estudo, o $1/n$ é apresentado na Tabela 10, que demonstrou que as isotermas são favoráveis.

Tabela 10: Parâmetros do modelo isotérmico de Freundlich.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$1/n$ (AM)	$1/n$ (Rb)
25	0,25	0,24
35	0,40	0,24
45	0,33	0,22
55	0,33	0,28

O valor n_f indica o grau de não linearidade entre as duas fases como segue. Se $n_f = 1$, então a adsorção é linear, se $n_f < 1$, então a adsorção é um processo químico; se $n_f > 1$, a adsorção é um processo físico. As constantes de Freundlich K_F e n_f foram de 6,77 e 3,06 respectivamente para AM e de 5,20 e 3,51 respectivamente para Rb (ambos à 55°C), portanto, o valor de $n_f > 1$ para ambos os corantes indica que a adsorção é o processo físico e o comportamento homogêneo da superfície.

4.8. PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

O gráfico de $\ln K$ vs $1/T$ é linear (Figura 27). Os valores de ΔH^0 e ΔS^0 foram calculados a partir da inclinação e do intercepto, respectivamente (Tabela 11 e 12). A investigação termodinâmica é necessária para determinar se o processo de adsorção é

favorável. Assim, a energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) determinam a mudança de calor no processo de adsorção do corante. Esses parâmetros são calculados pelas seguintes equações:

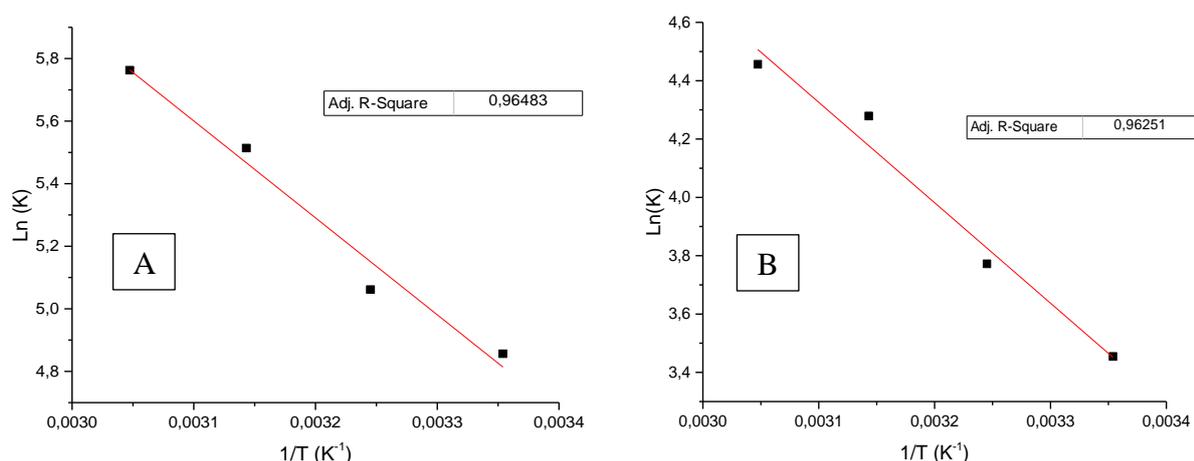
$$K_e = \frac{C_{Ads}}{C_e} \quad \text{Eq. 11}$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Eq. 12}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq. 13}$$

Onde K_e é a constante de equilíbrio, C_{Ads} é a quantidade de corante adsorvente (mg g^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio do corante na solução (mg L^{-1}), R é a constante universal de gás ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura (K). ΔH (Jmol^{-1}) e ΔS ($\text{Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) foram calculados a partir da inclinação e intercepção de $\ln K_e$ vs $1/T$.

Figura 27: Equação de Van't Hoff para cálculos dos parâmetros termodinâmicos (A) AM em IG modificado ($R^2=0,96483$) e (B) Rb em IG modificado ($R^2=0,96251$).



O valor negativo de ΔG° indica que o processo de adsorção dos corantes é espontâneo e favorável, e quanto mais negativo for o valor de ΔG° , mais favorável será o processo energeticamente. Os valores negativos de ΔG° refletem a natureza espontânea do processo de adsorção. As Tabelas 11 e 12 também mostram que o aumento da temperatura leva ao aumento dos valores negativos de ΔG° , implicando que

o processo de adsorção dos corantes nas superfícies de IG é mais favorável a temperaturas mais altas. Os valores de ΔH° foram positivos para ambos os corantes, indicando que o processo é endotérmico por natureza. Em geral, a adsorção pode ser atribuída à adsorção física ou química. Além disso, os valores das Tabelas 11 e 12 sugerem que a adsorção do corante em IG pode ser devido à ligação física de forma fraca. Assim, o processo de adsorção dos corantes em IG é governado pela entalpia.

Analisando as Tabelas, portanto, pode-se verificar a natureza endotérmica da adsorção pelo valor positivo de ΔH . De acordo com Cardoso et al. (2011), valores de ΔH na faixa de 40 a 800 kJ mol⁻¹ são característicos de processos que envolvem quimiossorção, o que não se observa no presente trabalho, ficando o valor da entalpia abaixo de 30 kJ mol⁻¹ para ambos os corantes. Os valores negativos de ΔG mostram que a adsorção do corante foi um processo espontâneo e favorável. Além disso, pode-se verificar que a desordem do sistema aumentou durante a adsorção.

Tabela 11: Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de AM em IG modificado.

Temp. (°C)	ΔG° (J mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	R ²
25	-11931,98			
35	-13196,29	25,76	126,46	0,965
45	-14460,60			
55	-15724,91			

Tabela 12: Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Rb em IG modificado.

Temp. (°C)	ΔG° (J mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	R ²
25	-8556,40			
35	-9803,25	28,62	124,69	0,965
45	-11050,10			
55	-12296,95			

4.9. DESSORÇÃO EM CICLOS

As Figuras 28 e 29 apresentam os percentuais de remoção adsorção/dessorção em cada ciclo de reuso.

Figura 28: Porcentagens de remoção em ciclos de reutilização (adsorção/dessorção) de IG (A) in natura e (B) modificado após adsorção em AM em meio etanólico.

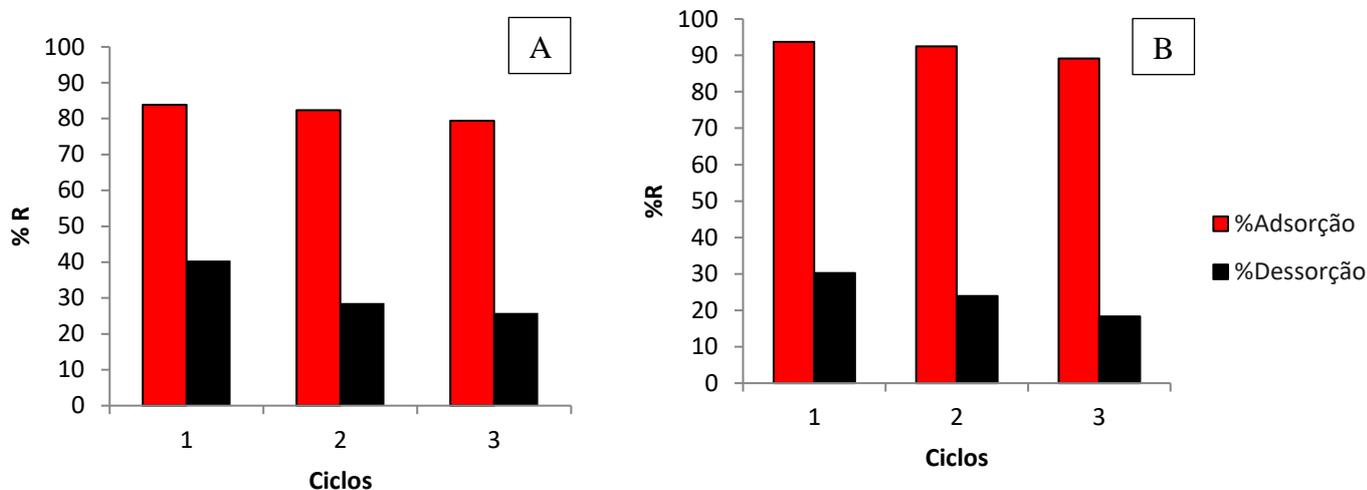
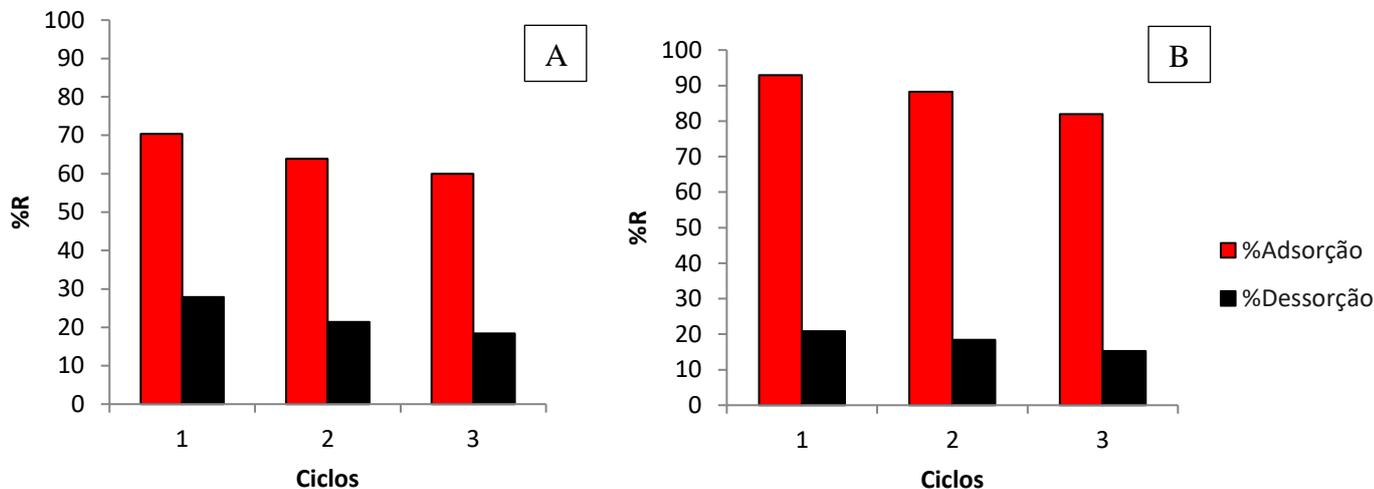


Figura 29: Porcentagens de remoção em ciclos de reutilização (adsorção/dessorção) de IG (A) in natura e (B) modificado após adsorção em Rb em meio etanólico.



Pode-se observar na Figura 28 que o IG in natura com AM teve adsorção de 83,83% para o primeiro ciclo, 82,36% para o segundo ciclo e 79,38% para o terceiro ciclo. Na dessorção, o IG in natura teve 40,47% para o primeiro ciclo, 28,59% para o segundo ciclo e 25,84% para o terceiro ciclo. A adsorção do modificado com AM foi de 93,69% para o primeiro ciclo, 92,52% para o segundo ciclo e 89,16% para o terceiro

ciclo; e na dessorção foi de 30,22%, 23,93% e 18,28% para o primeiro, segundo e terceiro ciclos, respectivamente.

A adsorção de IG in natura com Rb foi de 70,36% para o primeiro ciclo, 63,87% para o segundo ciclo e 59,97% para o terceiro ciclo; e na dessorção foi de 27,86%, 21,39% e 18,39% para o primeiro, segundo e terceiro ciclos, respectivamente. O IG modificado com Rb teve adsorção de 92,97% para o primeiro ciclo, 88,28% para o segundo ciclo e 81,94% para o terceiro ciclo. Na dessorção, o IG in natura teve 20,82% para o primeiro ciclo, 18,38% para o segundo ciclo e 15,28% para o terceiro ciclo.

É possível notar comportamento semelhante entre os adsorventes ao longo dos ciclos de adsorção e dessorção, com uma capacidade alta de adsorção inicialmente devido aos sítios ativos livres. No entanto com o passar dos ciclos esta capacidade diminui, em consequência da dessorção que ao passar dos ciclos também se apresenta de forma menor.

CONCLUSÕES

O presente trabalho de pesquisa destacou a modificação, caracterização e aplicação de bioadsorventes para a remoção de corantes orgânicos de efluentes. A partir dos dados obtidos concluiu-se que a modificação básica do adsorvente foi satisfatória nas diferentes temperaturas chegando a aumentos de 10 a 20% de remoção de corantes se comparado com o adsorvente in natura. Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção em diferentes condições de pH, massa do adsorvente, tempo e concentração inicial da solução do corante qualificam os bioadsorvente utilizados como sendo eficazes no processo de adsorção do corante azul de metileno e rodamina b. As melhores condições de remoção foram obtidas em pH 4,0 com dosagens de adsorvente de 200 mg em todas as configurações adsorvente/adsorbato estudadas.

Os resultados obtidos mostram que o adsorvente obtido das cascas de *Inga edulis Mart* in natura e modificadas podem ser aplicadas como um adsorvente de baixo custo para remoção de azul de metileno e rodamina b de efluentes, uma vez que apresentaram uma boa capacidade de adsorção quando comparado a outros bioadsorventes. Como um produto residual, ele fornece uma solução para o gerenciamento de resíduos sólidos e em conjunto resolve o problema de seu descarte. O IG apresentou carga superficial neutra em pH 4,0 (PZC) in natura e 2,0 quando modificado. O processo de adsorção dos corantes indicou um bom ajuste ao modelo isotérmico de Langmuir em todas as temperaturas estudadas mostrando uma cinética de pseudo-primeira ordem em todos os casos. Os Estudos termodinâmicos nesta pesquisa mostraram uma adsorção espontânea, favorável e endotérmica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.* 40(3-4): 997-1026. [doi:10.1016/j.procbio.2004.04.008]

ALENCAR, W.S.; ACAYANKA, E.; LIMA, E.C.; ROYER, B.; ALVES, C.N, Application of *Mangifera indica* (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism, *Chem. Eng. J.* 209 (2012) 577–588, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.053

ANNADURAI G., R.S. Juang, D.J. Lee, Adsorption of rhodamine 6G from aqueous solutions on activated carbon, *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 36 (2001) 715–725. doi:10.1081/ESE-100103755.

BOEHM, H. P. Functional Groups on the Surfaces of Solids, *Angewa*, Volume 5, Issue 6, June 1966, Pages 533–544

BRASIL. AGÊNCIA INTERNACIONAL DE PESQUISA SOBRE O CÂNCER – IARC. Lista de Classificação, v. 1 – 122, 1987.

CARAMORI, Samantha Salomão; SOUZA, A. A.; FERNANDES, K. F. Caracterização bioquímica de frutos de *Inga alba* (Sw.) Willd. e *Inga cylindrica* Mart.(Fabaceae). *Revista Saúde e Ambiente*, v. 9, n. 2, p. 16-23, 2009.

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.

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.

CHOUDHURY, Bhabesh Kumar; GOGOI, Sonit Kumar. Reduced graphene oxide and Ag/AgCl composite (RGO–Ag/AgCl) for photocatalytic degradation of RhB using WLED. *Nano-Structures & Nano-Objects*, v. 26, p. 100704, 2021.

CRITTENDEN, John C. et al. MWH's water treatment: principles and design. John Wiley & Sons, 2012.

DA SILVA, Jéssika Lorena Bandeira Cruz et al. Biossorção de metais pesados: uma revisão. REVISTA SAÚDE & CIÊNCIA, v. 3, n. 3, p. 137-149, 2014.

DARDOURI, Sana; SGHAIER, Jalila. Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution using different agricultural wastes as adsorbents. Korean Journal of Chemical Engineering, v. 34, n. 4, p. 1037-1043, 2017.

DE ALENCAR SIMONI, De Andrade JC, Gregório Faigle JF, De Alencar Simoni J (2002) Um experimento com propostas múltiplas para um laboratório de química geral. Quim Nova 25:1034–1039. doi: 10.1590/S0100-40422002000600023

DING, L. B. Zou, W. Gao, Q. Liu, Z. Wang, Y. Guo, X. Wang, Y. Liu, Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 446 (2014) 1–7. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.01.030.

FALCÃO, Martha de Aguiar; CLEMENT, Charles R. Fenologia e produtividade do Infá-Cipó (*Inga edulis*) na Amazônia Central. Acta amazônica, v. 30, p. 173-180, 2000.

FARHAN AM, Sameen AS (2014) Kinetic study of adsorption rhodamine 6G dye from aqueous solutions using bentonite clay. Am J Environ Eng 4:11–17. doi: 10.5923/j.ajee.20140401.03

FERREIRA, Erlano Nery et al. ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO CONGO UTILIZANDO RESÍDUO DO CAFÉ COMO ADSORVENTE. In: Anais da Mostra de Pesquisa em Ciência e Tecnologia 2017. Anais. Fortaleza (CE) DeVry Brasil - Damásio - Ibmec, 2019. Disponível em: <<https://www.even3.com.br/anais/mpct2017/45407-ADSORCAO-DO-CORANTE-VERMELHO-CONGO-UTILIZANDO-RESIDUO-DO-CAFE-COMO-ADSORVENTE>>. Acesso em: 16/03/2023 18:26

FUNGARO, D. A., & Borrely, S. I.. (2012). Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. Cerâmica, 58(Cerâmica, 2012 58(345)), 77–83. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132012000100013>

GONG, Yi-Jun et al. A unique approach toward near-infrared fluorescent probes for bioimaging with remarkably enhanced contrast. *Chemical science*, v. 7, n. 3, p. 2275-2285, 2016.

GUPTA, Susmita Sen; BHATTACHARYYA, Krishna G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. *Advances in colloid and interface science*, v. 162, n. 1-2, p. 39-58, 2011.

HILL, McGraw. *Metcalf & Eddy, Wastewater Engineering. Treatment and Reuse*, 4th ed., New York (USA), 2003.

HO, Y. S. et al. Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. *Adsorption science & technology*, v. 18, n. 7, p. 639-650, 2000.

HOU, Chentao; HU, Bo; ZHU, Jiaming. Photocatalytic degradation of methylene blue over TiO₂ pretreated with varying concentrations of NaOH. *Catalysts*, v. 8, n. 12, p. 575, 2018.

JOLY AB. *Botânica: introdução à taxonomia vegetal*. 13. ed. São Paulo: Editora Nacional, 2002.

KANDISA RV, Saibaba KV N (2016) Dye Removal by Adsorption: A Review. *J Bioremediation Biodegrad* 07:. doi: 10.4172/2155-6199.1000371

KOFIDIS, T. et al. Reversal of severe vasoplegia with single-dose methylene blue after heart transplantation. *The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery*, v. 122, n. 4, p. 823-824, 2001.

LAGERGREN, Stan. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004.

LORENZI, Harri. *Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil*. Instituto Plantarum, 2000.

MARQUES, B.S. & Dotto, Guilherme. (2017). Fibra de piaçava: adsorvente alternativo na remoção de azul de metileno e preto reativo 5 de soluções aquosas. 151-156. 10.5151/chemeng-cobeqic2017-026.

MEISSNER, Peter E. et al. Methylene blue for malaria in Africa: results from a dose-finding study in combination with chloroquine. *Malaria journal*, v. 5, n. 1, p. 1-5, 2006.

MIODRAG BELOSEVIC, M. G. E. D. Z. S. J. R. B. Production of activated carbon by H₃PO₄ activation treatment of corncob and its performance in removing nitrobenzene from water. *Environmental science & technology*, v. 33, n. 2, p. 482–489, 2014.

MUHANA, ADMA. Brasil: Índia Ocidental. *Revista USP*, n. 57, p. 38-49, 2003.

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

OLADOYE, Peter Olusakin et al. Methylene blue dye: Toxicity and potential technologies for elimination from (waste) water. *Results in Engineering*, p. 100678, 2022.

POSTAI, D.L. C.A. Demarchi, F. Zanatta, D.C.C. Melo, C.A. Rodrigues, Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent, *Alexandria Eng. J.* 55 (2016) 1713–1723. doi:10.1016/j.aej.2016.03.017.

PRASHANT, J.; GINIMUGE, R.; JYOTHI, S. D. Methylene blue: revisited. *Anaesthesiol. Clin. Pharmacol*, v. 26, p. 517-520, 2010.

RODRIGUES, Santana; CAETANO N, Diego G.; CAETANO, Creucí Maria. Espécies frutíferas do centro-sul do Estado de Rondônia, Amazônia brasileira. *Acta Agronómica*, v. 56, n. 2, p. 69-74, 2007.

SAMPAIO, C.G., FREITAS, F.A., SOUZA, F.T.C., BRITO, E.S., BECKER, H., TREVISAN, M.T.S., Characterization and Use of Noni (*Morinda citrifolia* L.) Seeds for the Removal of Hexavalent Chromium Ions from Aqueous Solutions, *International Journal of Civil & Environmental Engineering IJCEE-IJENS* Vol: 15 No: 02, 2015.

SANTHI, T.; PRASAD, Ashly Leena; MANONMANI, S. A comparative study of microwave and chemically treated *Acacia nilotica* leaf as an eco friendly adsorbent for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 7, n. 4, p. 494-503, 2014.

SCHWARSTZHAUPT Gamboa, V., Perin Gasparin, F., Julio Kinast, Éder, Valmir Benvenuti, E., & Allebrandt da Silva Ries, L. (2022). Aplicação da casca de arroz como adsorvente para remoção de cromo hexavalente de soluções aquosas. *Revista Eletrônica Científica Da UERGS*, 8(3), 206-217. <https://doi.org/10.21674/2448-0479.83.206-217>

SELÇUK N.Ç., Ş. Kubilay, A. Savran, A.R. Kul, Kinetics and Thermodynamic Studies of Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions onto *Paliurus spinachristi* Mill. Frutis and Seeds, *IOSR J. Appl. Chem. Ver. I. 10* (2017) 53–63. doi:10.9790/5736-1005015363.

SHAFEEYAN MS, Daud WMAW, Houshmand A, Shamiri A (2010) A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *J Anal Appl Pyrolysis* 89:143–151. doi: 10.1016/j.jaap.2010.07.006

SLOAND, Elaine M. et al. Methylene blue for neutralization of heparin. *Thrombosis research*, v. 54, n. 6, p. 677-686, 1989.

SOUSA FW, Moreira SA, Oliveira AG, Cavalcante RM, Nascimento RF, Rosa MF. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. *Quím Nova*, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500019>

SOUZA, A. et al. *Fruteiras da Amazônia*. Brasília, DF: EMBRAPA-SPI; Manaus: EMBRAPA-CPAA, 1996., 1996.

SOUZA, Vinicius Castro; LORENZI, Harri. *Botânica sistemática: guia ilustrado para identificação das famílias de Angiospermas da flora brasileira, baseado em APG II*. Instituto Plantarum, 2005.

SRIVASTAVA, S. K.; TYAGI, Renu; PANT, Nalini. Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. *Water Research*, v. 23, n. 9, p. 1161-1165, 1989.

TEMESGEN F., N. Gabbiye, O. Sahu, Biosorption of reactive red dye (RRD) on activated surface of banana and orange peels: Economical alternative for textile effluent, *Surfaces and Interfaces*. 12 (2018) 151–159. doi:10.1016/j.surfin.2018.04.007.

TEMKIN V., M.J.; Pyzhev, Recent Modifications to Langmuir Isotherms, *Acta Physicochim URSS*. 12 (1940) 217–225.

ULUSOY, Halil İbrahim. A versatile hydrogel including bentonite and galloyanine for trace Rhodamine B analysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 513, p. 110-116, 2017.

VALDÉS, H.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; ZAROR, C.A. *Langmuir* 2002. 18, 2111–2116

WANG, Xuejuan et al. Redefining the modular organization of the core Mediator complex. *Cell research*, v. 24, n. 7, p. 796-808, 2014.

WEBER, W.J. and Morris, J.C. (1963) Kinetics of Adsorption on Carbon from Solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, 31-39

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.