



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE POLPA DO AÇAÍ
(*EUTERPE OLERACEA MART.*) COMO BIOADSORVENTE NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES SINTÉTICOS

WYVIRLANY VALENTE LOBO
MESTRADO

Manaus/AM
Fevereiro/2023

WYVIRLANY VALENTE LOBO

APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE POLPA DO AÇAÍ
(*EUTERPE OLERACEA MART.*) COMO BIOADSORVENTE NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES SINTÉTICOS

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química –
PPGQ, da Universidade Federal do Amazonas
– UFAM exigida para o título de mestre em
Química com ênfase em Química de Materiais
e Interfaces.

DR. FLÁVIO AUGUSTO DE FREITAS

Orientador

Manaus/AM

Fevereiro/2023

Ficha Catalográfica

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

L799a Lobo, Wyvirlany Valente
Aplicação de resíduos da produção de polpa do açaí (Euterpe oleracea Mart.) como bioadsorvente no tratamento de efluentes sintéticos / Wyvirlany Valente Lobo . 2023
104 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Flávio Augusto de Freitas
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Tratamento de efluentes. 2. Resíduos agroindustriais. 3. Bioadsorventes. 4. Sementes de açaí. 5. Corantes. I. Freitas, Flávio Augusto de. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

*Aplicação de resíduos da produção de polpa do açai
(Euterpe oleracea Mart.) como bioadsorvente no tratamento
de efluentes sintéticos*

WYVIRLANY VALENTE LOBO

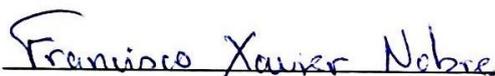
Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre (a) em Química.

Aprovada em, 13 de fevereiro de 2023.



FLÁVIO AUGUSTO DE FREITAS (PPGQ/UFAM)

Presidente/Orientadora



FRANCISCO XAVIER NOBRE (IFAM)

Membro Externo



PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO (PPGQ/UFAM)

Membro Interno

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 13 de fevereiro de 2023.

Dedico este trabalho primeiramente á Deus, pois sem Ele nada seria possível, á minha família, em especial a minha mãe que sempre me apoiou, ao meu namorado que esteve ao meu lado em todos os momentos, aos meus amigos e colegas de laboratório que me ajudaram e tornaram isso possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço á Deus por tudo, por toda força e sabedoria, pois Ele foi essencial em todas as minhas conquistas e superações e sem Ele eu nada seria.

Á minha mãe Izabel Coelho que é a minha inspiração todos os dias, que cuida de mim e é o alicerce da minha vida.

Ao meu orientador Dr. Flávio Augusto de Freitas que me acolheu e me guiou durante essa trajetória, por ter sido mais que um orientador, mas sim um líder e um mestre excelente. Obrigada por todo aprendizado, direcionamento e incentivo.

Ao meu amor Isaias Carvalho por todo suporte, motivação e apoio incondicional. Agradeço por sua compreensão durante os tempos de ausência ao longo dessa jornada e por sempre estar presente com palavras de encorajamento e força.

Aos meus irmãos Rodrigo, Rafael e Débora, minhas sobrinhas Mônica e Manuella, meu pai Wendell Lobo que alegram os meus dias e são o meu porto seguro.

Á minha querida amiga Joselma que tornaram os dias no laboratório mais divertidos e que me ajudou na realização das análises.

Aos meus queridos amigos e colegas de laboratório Mayane, Orlando, Silma, Andressa, Kaori, Airi, William e Railane pelo café à tarde e que direta e indiretamente fizeram parte na minha formação em mestre.

A todos os meus amigos, em especial a Alyne e a Willy, por estarem presente nos melhores e nos piores momentos, por todos os conselhos e por sua amizade.

Ao meu eterno querido amigo, Alfredo Araújo, que voltou ao Pai e hoje está no céu. Obrigada por ter me proporcionado as melhores lembranças.

A UFAM e ao PPGQ que me deram a oportunidade de me tornar mestra e contribuíram para a minha formação profissional.

A Fapeam que financiou a pesquisa para que eu pudesse me dedicar integralmente.

Ao CBA que foi a minha casa durante essa jornada e me possibilitou realizar a pesquisa.

A todos que de alguma forma participaram da minha formação em mestre.

“É justo que muito custe o que muito vale”

(Santa Tereza de Jesus)

RESUMO

A presença de corantes tóxicos em efluentes industriais deteriora o meio ambiente. Diversos processos vêm sendo apresentados para um tratamento realmente efetivo na remoção desses poluentes. Dentre eles, pode-se destacar o uso de dos resíduos agroindustriais como bioadsorventes como uma alternativa ecológica e sustentável. Desta forma, este trabalho teve por objetivo avaliar o resíduo agroindustrial (sementes de açaí (SA) proveniente da produção da polpa) como bioadsorvente para a remoção dos corantes azul de metileno (AM) e azul brilhante de remazol (AR) em efluentes sintéticos. As sementes foram modificadas quimicamente com soluções NaOH e H₃PO₄ 0,1 mol/L, sendo nomeadas de SAB e SAA, respectivamente. Os bioadsorventes foram caracterizados através das técnicas de determinação dos grupos superficiais, determinação do teor de matéria orgânica, ponto de carga zero, Infravermelho (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises termogravimétricas (TGA). Para a otimização do processo de adsorção foram variados os parâmetros de pH, massa de adsorvente, concentração do corante, tempo e temperatura. Em condições otimizadas (pH 8, 100 mg de bioadsorvente, 120 min para SAB e 600 min para SA e SAA, 200 mg/L de corante e temperatura de 35 °C para SA, 30 °C para SAA e 20°C para SAB), os percentuais de remoção do AM foram extremamente relevantes 95,83; 99,11 e 99,41% para SA, SAA e SAB, respectivamente. Para o AR (pH 2, 200 mg de bioadsorvente, 240 min para SAB e 360 min para SA e SAA, 40 mg/L de corante e temperatura de 45 °C para SA e SAB e 15 °C para SAA), os percentuais de remoção foram 97,11, 95,73 e 94,20% para SA, SAA e SAB, respectivamente. O modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste ($R^2 = 0.9999$). Os parâmetros termodinâmicos foram também determinados, onde foram observados valores negativos da energia livre de Gibbs (ΔG) para os processos com os três bioadsorventes na adsorção do AM, indicando a espontaneidade do processo de adsorção, e valores positivos para o AR, mostrando a necessidade de adição de energia no sistema. A adsorção do AM foi exotérmica enquanto do AR foi majoritariamente endotérmica. Além disso, para os três bioadsorventes o processo ocorrido foi de fisiossorção ($\Delta H < 20$ kJ/mol). Assim, os bioadsorventes produzidos a partir das sementes de açaí apresentaram eficácia na remoção de corantes em efluentes sintéticos, proporcionando valorização de um subproduto florestal de forma sustentável através de sua aplicação em sistemas de tratamento de efluentes.

Palavras-chaves: *Tratamento de efluentes, resíduos agroindustriais, bioadsorventes, sementes de açaí, corantes.*

ABSTRACT

The presence of toxic dyes in industrial effluents deteriorates the environment. Several processes have been presented for an effective treatment in the removal of these pollutants. Among them, we can highlight the use of agro-industrial residues as biosorbents as an ecological and sustainable alternative. Thus, this work aimed to evaluate the agro-industrial residue (acai seeds (SA) from pulp production) as a bioadsorbent for the removal of methylene blue (MB) and remazol brilliant blue (RB) dyes in synthetic effluents. The seeds were chemically modified with NaOH and H₃PO₄ 0.1 mol/L solutions, being named SAB and SAA, respectively. The biosorbents were characterized through the techniques of determination of surface groups, determination of organic matter content, point of zero charge, Infrared (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TG). For the optimization of the adsorption process, the parameters of pH, adsorbent mass, dye concentration, time and temperature were varied. Under optimized conditions (pH 8, 100 mg of bioadsorbent, 120 min for SAB and 600 min for SA and SAA, 200 mg/L of dye and temperature of 35 °C for SA, 30 °C for SAA and 20 °C for SAB), the percentages of MB removal were extremely relevant 95.83; 99.11 and 99.41% for SA, SAA and SAB, respectively. For the RB (pH 2, 200 mg of bioadsorbent, 240 min for SAB and 360 min for SA and SAA, 40 mg/L of dye and temperature of 45 °C for SA and SAB and 15 °C for SAA), the percentages of removal were 97.11, 95.73 and 94.20% for SA, SAA and SAB, respectively. The Langmuir model showed the best fit ($R_2 = 0.9999$). The thermodynamic parameters were also determined, where negative values of Gibbs free energy (ΔG) were observed for the processes with the three bioadsorbents in the adsorption of MB, indicating the spontaneity of the adsorption process, and positive values for the RB, showing the need to add energy to the system. MB adsorption was exothermic while RB was mostly endothermic. Furthermore, for the three bioadsorbents, the process that occurred was physisorption ($\Delta H < 20$ kJ/mol). Thus, the bioadsorbents produced from açai seeds were effective in removing dyes in synthetic effluents, providing a sustainable use of a forest by-product through its application in effluent treatment systems.

Keywords: *Effluent treatment, agro-industrial wastes, bioadsorbents, açai seeds, dyes.*

LISTA DE FÓRMULAS E SIGLAS

AM – Azul de metileno

AR – Azul brilhante de remazol

BET – Brunauer, Emmet e Teller

CI – Colour index

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

FTIR (Fourier Transform Infrared) – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

HCl – Ácido clorídrico

H₃PO₄ – Ácido fosfórico

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) – União Internacional de Química Pura e Aplicada

KCl – Cloreto de potássio

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

Na₂CO₃ – Carbonato de sódio

NaHCO₃ – Bicarbonato de sódio

NaOH – Hidróxido de sódio

PCZ – Ponto de Carga Zero

RPM – Rotação por minuto

POAs – Processos oxidativos avançados

SA – Semente de açaí *in natura*

SAA – Semente de açaí modificada com ácido

SAB – Semente de açaí modificada com base

TGA – Análises termogravimétricas

UV-Vis – Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

- Ca – Concentração de corante adsorvido no equilíbrio (mg L^{-1})
- Ce – Concentração de corante em equilíbrio (mg L^{-1})
- Ci – Concentração inicial do corante (mg L^{-1})
- C_T – Concentração do titulante (mol L^{-1})
- k₁ – Constante da taxa de adsorção do modelo pseudo primeira ordem (min^{-1})
- k₂ – Constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)
- K_C – Constante de equilíbrio
- K_b – Coeficiente de distribuição
- K_L – Constante de Langmuir relacionada à capacidade de adsorção (L mg^{-1})
- K_F – Constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção (L/mg)
- m – Massa de adsorvente (g)
- n – Constante de Freundlich relacionada com a heterogeneidade da energia do sistema e da intensidade de adsorção
- Q – Quantificação dos grupos superficiais (mmol g^{-1})
- q₁ – Quantidade adsorvida de corante no equilíbrio para pseudo-primeira ordem (mg g^{-1})
- q₂ – Quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio para pseudo segunda ordem (mg g^{-1})
- q_{max} – Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})
- q_t – Quantidade de corante adsorvida pelo bioadsorvente no instante de tempo t (mg g^{-1})
- q_e – Quantidade adsorvida na condição de equilíbrio (mg g^{-1})
- R – Constante de gás universal ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
- R₂ – Coeficiente de correlação
- R_L – Fator de separação adimensional, o qual assume valores entre 0 e 1
- T – Temperatura (K)
- V – Volume da solução de corante usada (L)
- V_B – Volume do branco (mL)
- V_G – Volume gasto para titular (mL)
- ΔG – Variação da Energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1})
- ΔH – Variação da Entalpia (kJ mol^{-1})
- ΔS – Variação da Entropia ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
- λ – Parâmetro de ajuste que representa o comprimento de onda (nm)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Recentes trabalhos aplicando bioadsorventes para remoção de corantes.....	30
Tabela 2. Relação do parâmetro R_L e a forma da isoterma de Langmuir.....	40
Tabela 3. Grupos superficiais presentes na semente de açaí in natura (SA) e nas sementes pré-tratadas quimicamente com ácido (SAA) e com base (SAB).	56
Tabela 4. Determinação de matéria orgânica e cinzas dos bioadsorventes SA, SAA e SAB	58
Tabela 5. Dosagem utilizada por outros materiais na adsorção dos corantes AM e AR.....	70
Tabela 6. Tempo de equilíbrio e eficiência de remoção de diversos materiais no processo de adsorção dos corantes AM e AR.	71
Tabela 7. Dados cinéticos de adsorção do corante AM para os bioadsorventes SA, SAA e SAB, condições experimentais: pH 8, 100 mg de adsorvente, concentração inicial de 200 ppm, 25°C para modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.....	72
Tabela 8. Dados cinéticos de adsorção do corante AR para os bioadsorventes SA, SAA e SAB, condições experimentais: pH 2, 200 mg de adsorvente, concentração inicial de 60 ppm, 25°C para modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.....	72
Tabela 9. Parâmetros obtidos a partir dos modelos de Isotermas de Langmuir e Freundlich para o corante AM.	76
Tabela 10. Parâmetros obtidos a partir dos modelos de Isotermas de Langmuir e Freundlich para o corante AR.	79
Tabela 11. Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante AM.	80
Tabela 12. Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante AR.	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Azul de metileno	24
Figura 2. Azul brilhante de remazol	25
Figura 3. Classificação das isotermas.....	36
Figura 4. Classificação das Isotermas e representação dos diferentes subgrupos.....	38
Figura 5. Fluxograma das etapas realizadas na aplicação das sementes de açaí como bioadsorventes.	47
Figura 6. Processamento das sementes.....	48
Figura 7. Modificação (a) ácida e (b) básica dos bioadsorventes.....	48
Figura 8. Análise do ponto de carga zero. (a) ajuste do pH. (b) adição do material.	50
Figura 9. Determinação da matéria orgânica. (a) material antes de ir a mufla. (b) material depois de aquecido na mufla.	50
Figura 10. Etapas do processo de adsorção em batelada utilizado para variação dos parâmetros.	54
Figura 11. Ponto de carga zero dos bioadsorventes (a) SA, (b) SAA e (c) SAB.	59
Figura 12. Espectros de FTIR para os bioadsorventes SA, SAA e SAB.....	61
Figura 13. Micrografia dos bioadsorventes (a) SA, (b) SAA e (c) SAB.....	63
Figura 14. Curvas termogravimétricas TG (a) e DTG (b) dos bioadsorventes derivados das sementes de açaí.	63
Figura 15. Curva de Calibração (a) para o corante azul de metileno $\lambda= 665$ nm e (b) para o corante azul brilhante de remazol $\lambda= 595$ nm.....	65
Figura 16. Influência do pH na adsorção do (a) corante azul de metileno. Condições do processo em batelada: concentração inicial 200 mg L^{-1} , 100 mg de adsorvente, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 24 h de contato. (b) corante azul de remazol. Condições do processo em batelada: concentração inicial 100 mg L^{-1} , 100 mg de adsorvente, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 24h de contado.....	65
Figura 17. Efeito da dosagem do bioadsorvente na adsorção do (a) corante azul de metileno. Condições do processo em batelada: concentração inicial 100 mg L^{-1} , pH 8, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 24 h de contato. (b) corante azul brilhante de remazol. Condições do processo em batelada: concentração inicial 60 mg L^{-1} , pH 2, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 24 h de contato.....	67
Figura 18. Dados cinéticos de adsorção do (a) corante azul de metileno. Condições do processo em batelada: concentração inicial 200 mg L^{-1} , 100 mg de adsorvente, 110 rpm , pH 8, 25°C , 1440 minutos. (b) corante azul brilhante de remazol. Condições do processo	

em batelada: concentração inicial 60 mg L ⁻¹ , 200 mg de adsorvente, 110 rpm, pH 2, 25°C, 1440 minutos.	69
Figura 19. Cinética de adsorção corante azul de metileno (a) de pseudo-primeira ordem. (b) de pseudo-segunda ordem. Condições do processo em batelada: concentração inicial 200 mg L ⁻¹ , 100 mg de adsorvente, 110 rpm, pH 8, 25°C, 1440 minutos.....	71
Figura 20. Cinética de adsorção corante azul brilhante de remazol (a) de pseudo-primeira ordem. (b) de pseudo-segunda ordem. Condições do processo em batelada: concentração inicial 60 mg L ⁻¹ , 200 mg de adsorvente, 110 rpm, pH 8, 25°C, 1440 minutos.....	72
Figura 21. Influência da concentração inicial. Condições do processo em batelada: concentração inicial 100 mg L ⁻¹ , 100 mg, pH 8, 25 °C e 2 h de contato SAB e 10 h para SA e SAA.	74
Figura 22. Ajustes dos dados experimentais na isoterma de Langmuir para os bioadsorventes SA (a), SAA (b) e SAB (c). Condições do processo em batelada: concentração inicial 100 mg/L, 100 mg, pH 8, 20, 25, 30 e 35 °C e 24 h de contato.	75
Figura 23. Ajustes dos dados experimentais na isoterma de Freundlich para os bioadsorventes SA (a), SAA (b) e SAB (c). Condições do processo em batelada: concentração inicial 100 mg/L, 100 mg, pH 8, 20, 25, 30 e 35 °C e 24 h de contato	76
Figura 24. Ajustes dos dados experimentais na isoterma de Langmuir para os bioadsorventes SA (a), SAA (b) e SAB (c). Condições do processo em batelada: concentração inicial 40 mg L ⁻¹ , 200 mg, pH 2, 15, 30 e 45 °C e 24 h de contato.	78
Figura 25. Ajustes dos dados experimentais na isoterma de Freundlich para os bioadsorventes SA (a), SAA (b) e SAB (c). Condições do processo em batelada: concentração inicial 40 mg L ⁻¹ , 200 mg, pH 2, 15, 30 e 45 °C e 24 h de contato.	78
Figura 26. Reutilização dos bioadsorventes SA, SAA e SAB na remoção dos corantes (a) azul de metileno. Condições experimentais: pH 8, 100 mg de bioadsorvente, Ci 100 mg L ⁻¹ , 25 °C. (b) azul brilhante de remazol. Condições experimentais: pH 8, 200 mg de bioadsorventes, Ci 40 mg L ⁻¹ , 30°C.	83
Figura 27. Reaproveitamento do corante Azul de metileno.	83

SUMÁRIO

1. Introdução.....	18
2. Objetivos.....	20
2.1 Objetivo Geral.....	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3. Revisão Bibliográfica	21
3.1 Corantes	21
3.1.1. Indústrias	21
3.1.2. Classificação dos corantes	22
3.1.3. Azul de Metileno	24
3.1.4. Azul Brilhante de Remazol	25
3.1.5. Impactos ambientais causados pelos corantes.....	26
3.1.6. Método de tratamentos para remoção de corantes.....	28
3.2 Adsorção	31
3.2.1. Mecanismos de adsorção	31
3.2.2. Adsorção Física	31
3.2.3. Adsorção Química	32
3.2.4. Cinética de adsorção	33
3.2.5. Modelos Cinéticos	33
3.2.5.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	34
3.2.5.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	34
3.2.6. Isotermas de adsorção.....	35
3.2.6.1. Isoterma de Langmuir	39
3.2.6.2. Isoterma de Freundlich.....	40
3.2.7. Termodinâmica de adsorção.....	40
3.3 Resíduos agroindustriais	41

3.3.1.	Impactos Ambientais	41
3.3.2.	Resíduos utilizados como bioadsorventes	42
3.3.3.	Açaí.....	45
4.	Procedimento Experimental	47
4.1	Materiais	47
4.2	Obtenção das sementes e modificação química.....	48
4.3	Caracterização das sementes.....	49
4.3.1	Determinação dos grupos superficiais.....	49
4.3.2	Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pHPCZ).....	49
4.3.3	Teor de matéria orgânica	50
4.3.4	Espectroscopia na região do infravermelho.....	50
4.3.5	Microscopia eletrônica de varredura	51
4.3.6	Análises termogravimétricas	51
4.4	Curvas de calibração	51
4.5	Ensaio de adsorção	51
4.5.1	Influência do pH	52
4.5.2	Dosagem do bioadsorvente.....	52
4.5.3	Estudo cinético	53
4.5.4	Influência da concentração e temperatura	53
4.5.5	Parâmetros termodinâmicos	54
4.6	Estudos de dessorção	55
5.	Resultados e Discussão.....	56
5.1	Caracterização das sementes.....	56
5.1.1	Determinação dos grupos superficiais.....	56
5.1.2	Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pHPCZ).....	58
5.1.3	Teor de matéria orgânica	60

5.1.4	Espetroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR	61
5.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	62
5.1.6	Análises termogravimétricas	63
5.2	Curva de calibração	65
5.3	Ensaio de adsorção	65
5.3.1	Influência do pH	65
5.3.2	Dosagem do bioadsorvente.....	66
5.3.3	Estudo cinético	68
5.3.4	Influência da concentração e temperatura	73
5.3.5	Parâmetros termodinâmicos	80
6.	Estudo de dessorção e reutilização do corante	82
7.	Conclusão	84
8.	Referências	86

1. Introdução

A indústria de corantes, principalmente os corantes têxteis, é responsável pela produção de 1,3 milhões de toneladas de corantes por ano (XAVIER *et al.*, 2021). Os rejeitos das indústrias têxteis são considerados os mais poluentes no âmbito industrial devido ao volume e a composição dos efluentes (AL-TOHAMY *et al.*, 2022). Embora o setor têxtil brasileiro possua grande potencial econômico, diversos segmentos industriais destacam-se no cenário ambiental como potenciais poluidores. Além disso, representa um dos maiores consumidores de água do mundo, em que são necessários em média de 70 a 250 litros de água para produzir 1 kg de tecido, sendo que 80 % deste volume é descartado como efluente de composição bastante variada (XAVIER *et al.*, 2021). Ademais, os corantes são considerados altamente tóxicos e possuem baixa degradação já que são projetados para serem resistentes a diversos fatores degradantes como, por exemplo, a luz ultravioleta (BUKHARI *et al.*, 2022).

Um dos principais problemas causado pela indústria de corantes é o consumo de grandes quantidades de águas, o que acarreta na geração de diferentes resíduos que entram no meio ambiente através dos efluentes (OKE & MOHAN, 2022). O lançamento de substâncias químicas com potencial de toxicidade nos sistemas, como os corantes, prejudica a absorção da luz por vegetais e animais afeta o processo de fotossíntese, inibe o crescimento da biótica aquática e interfere na solubilidade de gases em corpos d'água (SARAVANAN *et al.*, 2021).

Conforme a Resolução Conama n° 430/11, complementar a Resolução Conama n° 357/11, o efluente descartado não pode alterar a classificação do corpo receptor, e de acordo com a classificação e o nível que este se encontra, a coloração no efluente deve ser desde virtualmente ausente até o máximo de 75 mg Pt L⁻¹ (BRASIL, 2011).

Diversos processos vêm sendo apresentados para o tratamento de efluentes coloridos, tais como, floculação, coagulação, precipitação, filtração por membranas, técnicas eletroquímicas e ozonização. Entretanto, esses processos possuem um alto custo e uma eficácia limitada, ademais o processo de tratamento também geram resíduos que necessitam de tratamento (KRISHNA *et al.*, 2022).

Diante desse cenário, os processos biotecnológicos surgem como alternativas para diminuir o alto custo e aumentar a eficácia destes procedimentos (SARAVANAN *et al.*, 2021). Dentre eles, destaca-se o uso dos resíduos agroindustriais.

Os resíduos agroindustriais são os resíduos resultantes dos processamentos de materiais como alimentos, fibras, couro e madeira. Estes são gerados em indústrias de processamento de grãos, abatedouros e criações de animais, curtumes, indústrias de processamento de carnes, indústrias de produção de celulose e papel, frutas e hortaliças, usinas sucroalcooleiras, dentre outras (YAASHIKAA *et al.*, 2022).

Atualmente, o maior problema enfrentado pela agroindústria é a enorme quantidade de resíduos provenientes dos processos para o uso de sua matéria-prima (YAASHIKAA *et al.*, 2022). O descarte desses resíduos, na maioria das vezes, é feito inapropriadamente, não é tratado e nem reaproveitados, sendo este um potencial poluidor dos solos e das águas (ELLEN *et al.*, 2020).

Apesar do elevado potencial poluente, os resíduos agroindustriais não podem ser denominados lixo devido ao seu valor econômico agregado, podendo ser tratados e aproveitados no próprio setor da agroindústria. Um exemplo que se pode citar é o das usinas sucroalcooleiras, responsáveis pela produção do açúcar, do álcool e de outros derivados da cana-de-açúcar, que geram como resíduos folhas verdes e secas, palhas e ponteiros, o bagaço e a torta de filtro e a vinhaça (DE OLIVEIRA *et al.*, 2019).

Além do reaproveitamento na indústria, os resíduos agroindustriais podem ser aplicados como bioadsorventes. Assim, a utilização dos bioadsorventes no tratamento de efluentes industriais surge como uma alternativa de minimizar os danos causados pelos descartes inadequados desses efluentes.

Desta forma, este projeto avaliou a utilização da biomassa do açaí, resíduo agroindustrial abundante na região norte do Brasil, como um bioadsorvente alternativo para o processo de remoção dos corantes azul de metileno e azul brilhante de remazol em efluentes sintéticos.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial de remoção dos corantes sintéticos azul de metileno e azul brilhante de remazol utilizando a biomassa do açaí *in natura* e modificadas quimicamente como bioadsorventes.

2.2 Objetivos Específicos

- Obter, lavar, secar e peneirar as sementes de açaí;
- Tratar as sementes de açaí com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e H₃PO₄ 0,1 mol L⁻¹ para modificar a superfície do material;
- Caracterizar os bioadsorventes (*in natura* (SA), tratada com base (SAB) e com ácido (SAA)) através de análises físico-químicas (ponto de carga zero, grupos superficiais, quantidade de matéria orgânica), além das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e análises termogravimétricas (TGA);
- Estudar a influência dos parâmetros pH, massa de adsorvente, tempo de contato, concentração do corante e temperatura sobre o processo de adsorção dos corantes sobre os bioadsorventes desenvolvidos, otimizando o processo;
- Estimar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do processo de adsorção dos corantes sobre os três bioadsorvente;
- Representar os dados de equilíbrio experimental obtido para o adsorvente utilizando modelos isotérmicos de adsorção de Langmuir e Freundlich.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Corantes

3.1.1. Indústrias

Algumas indústrias, tais como a têxtil, de couro e de fabricação de papel, usam diversos tipos de corantes e produtos químicos conforme a exigência do produto final. Atualmente, a maioria desses corantes e produtos químicos é sintética e, portanto, exibem elevada estabilidade frente aos processos de decomposição (SHENOY *et al.*, 2022). Além disso, alguns desses corantes contêm metais-traços, aumentando ainda mais a sua periculosidade. Neste contexto, os efluentes dessas indústrias, uma vez lançados sem tratamento adequado, causam contaminação do corpo d'água receptor, bem como do solo.

Segundo a Resolução 430, de 13 de maio de 2011, Art. 4º, parágrafo V do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), efluente é o termo utilizado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos. Os efluentes líquidos de fontes poluidoras somente podem ser lançados em corpos d'água superficiais, direta ou indiretamente, atendendo a padrões de emissão previstos em legislações específicas (BRASIL, 2011).

Pela Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, o Conama define como corpo receptor de águas as águas doces, salinas e salobras, classificando-os de acordo com o seu enquadramento necessário e estabelecendo condições e padrões para o lançamento de efluentes nele. Os efluentes não podem apresentar toxicidade ao corpo receptor e também não podem influenciar na cor original (BRASIL, 2005).

A descarga proveniente do tingimento e processamento têxtil é amplamente reconhecida como uma das fontes de poluição mais prejudiciais. De fato, esse processo consome uma grande quantidade de água, variando de 800 a 1000 m³ ton⁻¹, o que o torna um dos maiores consumidores de água do setor industrial. Como resultado, o efluente residual produzido foi estimado em cerca de 50.000 toneladas por ano (SHENOY *et al.*, 2022). Esse tipo de descarga não só contém uma ampla variedade de corantes, mas também detergentes, solventes, impurezas naturais, ácidos, álcalis, sais, produtos poliméricos e, às vezes, metais pesados (SENTHIL KUMAR *et al.*, 2018). É importante ressaltar que a concentração desses compostos pode variar de acordo com as especificações do produto final.

A literatura relata a descoberta acidental do primeiro corante sintético por William Henry Perkin em 1856, o qual encontrou aplicações em diferentes indústrias, como a têxtil, de papel e celulose, de plásticos e de tratamento de couro (SENTHIL KUMAR *et al.*, 2018). Desde então, cerca de 10.000 corantes diferentes foram sintetizados. Em 2021, a produção anual de corantes foi estimada em 1,3 milhões de toneladas (XAVIER *et al.*, 2021).

3.1.2. Classificação dos corantes

Os corantes são compostos orgânicos solúveis, principalmente aqueles classificados como reativos, diretos, básicos e ácidos (ZHANG *et al.*, 2022). Muitos corantes têm alta solubilidade em água, o que dificulta a sua remoção por métodos convencionais (HASSAN & CARR, 2018). Uma das suas propriedades é a capacidade de conferir cor a um determinado substrato, devido à presença de grupos cromóforos em suas estruturas moleculares (ZHANG *et al.*, 2022). No entanto, a propriedade de fixar a cor ao material está relacionada aos grupos auxocromos, que são polares e podem se ligar aos grupos polares das fibras têxteis (WARDMAN ROGER, 2017)

Os corantes são compostos orgânicos solúveis (ZHANG *et al.*, 2022) principalmente aqueles classificados como reativos, diretos, básicos e ácidos. Grande parte dos corantes apresenta alta solubilidade em água, dificultando a sua remoção por métodos convencionais (HASSAN & CARR, 2018). Uma de suas propriedades é a capacidade de conferir cor a um determinado substrato devido à presença de grupos cromóforos em suas estruturas moleculares (ZHANG *et al.*, 2022). No entanto, a propriedade de fixar a cor ao material está relacionada aos grupos auxotróficos, que são polares e podem se ligar aos grupos polares das fibras têxteis (WARDMAN ROGER, 2017).

Resumidamente, os corantes podem ser classificados como corantes naturais e corantes sintéticos. Os corantes naturais são substâncias de cor obtidas de fontes naturais e os corantes produzidos quimicamente são chamados de corantes sintéticos. Estes são classificados com base na composição química do corante. Contudo, devido as diferentes características que os corantes têxteis exibem, são normalmente classificados quanto a forma de fixação ou conforme a sua estrutura química. O *Colour Index (CI)*, publicado pela *The Society of Dyers and Colourists* e a *Association of Textile Chemists an Colorists* classifica os corantes como: corantes a tina (*Vat dyes*), corantes reativos, corantes diretos, corantes catiônicos, corantes ao enxofre, corantes naturais e corantes dispersos.

Segundo Needles (1996), os corantes classificados dentro da classe dos aniônicos são: os corantes ácidos, diretos, mordentes e reativos. Estes corantes apresentam na sua estrutura sais sódicos dos grupos funcionais sulfônicos e ácido carboxílico, sendo estes responsáveis pela alta solubilidade em água.

Os corantes a tina (*Vat dyes*) possuem o grupo cetona e são insolúveis em água, mas solúveis em álcalis. Para que estes corantes se tornem solúveis é necessário que ocorra uma redução em solução alcalina/redutora e, assim o corante passará a ter afinidade química com a fibra celulósica (YANG *et al.*, 2023). Exemplos de corantes a tina incluem vários derivados de antraquinona, como alizarina sintética e amarelo de alizarina.

Os corantes reativos são solúveis em água e em sua composição apresentam um grupo cromóforo e um reativo. Nestes corantes, as ligações covalentes são formadas com fibras de celulose. Tais ligações dão alta solidez devido que as ligações fortes formadas são difíceis de quebrar (GAO *et al.*, 2022). Os corantes Azul reativo 19 (Azul brilhante de remazol) e Vermelho reativo 227 (Vermelho brilhante de remazol) são os principais compostos desta categoria.

Os corantes diretos também são solúveis em água. Eles são fáceis de produzir, simples de aplicar e baratos com relação aos custos de produção e aplicação. São de natureza aniônica e possuem maior afinidade pelas fibras celulósicas (IRSHAD *et al.*, 2021). Alguns exemplos deste corante são *Direct Orange 26* e *Direct Red 9*.

Os corantes ácidos também são solúveis em água, contudo requerem a presença de ácidos (sulfúrico, acético, ácido fórmico etc.) em banho de tingimento para tingir seda ou lã. Esses corantes ácidos são principalmente sais de sódio de ácidos orgânicos (LU *et al.*, 2022). Verde ácido 9 e Cianina R são exemplos dessa classe de corantes.

Os corantes básicos apresentam grupos catiônicos ou básicos (carregados positivamente) e, portanto, são conhecidos como corantes catiônicos. Os corantes básicos reagem com os grupos ácidos presentes nas fibras e formam ligações eletrovalentes. Os corantes básicos são solúveis em álcool, mas não são facilmente solúveis em água (LU *et al.*, 2022). Cristal violeta e azul de metileno são exemplos de corantes básicos.

Os corantes ao enxofre são caracterizados pela presença do enxofre. Como os corantes a tina, os corantes de enxofre são insolúveis em água e solúveis pela adição de

agentes redutores e álcalis como solubilizante (CHAKRABORTY *et al.*, 2011). Alguns exemplos são *Sulphur Black 1* e *Sulphur Brown 12*.

Os corantes naturais são aqueles provenientes de substâncias animais ou vegetais. Estes apresentam uma grande desvantagem frente aos sintéticos: a maior parte desses corantes só emitem cores se determinados metais estiverem junto à fibra. Como exemplo, têm-se os corantes naturais derivados de sementes de urucum que confere cor avermelhada (WITONO *et al.*, 2022).

Por último, temos os corantes dispersos, os quais também são insolúveis em água. Eles são de natureza não iônica ou neutra e sua solubilidade é aumentada pelo aumento da temperatura e pela adição de agentes dispersantes. São adequados para tingir fibras hidrofóbicas como nylon, poliéster, acrílico e outras fibras sintéticas (PENTHALA *et al.*, 2022). Exemplos de corantes desta classe são *Disperse Red 1* e *Disperse Orange 1*.

3.1.3. Azul de Metileno

O azul de metileno (AM) é um dos principais corantes catiônicos e está presente no grupo das tiazinas. Sua estrutura pode ser observada na Figura 1.

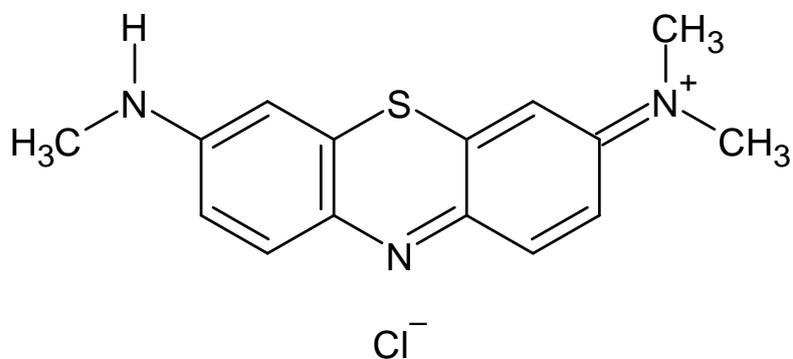


Figura 1. Azul de metileno (Software Advanced Chemistry Development Inc. ACD/Labs, 2021)

O AM está presente na indústria têxtil, principalmente no tingimento de algodões e lãs, sendo aplicado também como indicador redox, tinturas temporárias para cabelo, tingimentos de papéis, dentre outras aplicações (AMRI *et al.*, 2022). Apesar do AM não apresentar alta toxicidade quanto os metais pesados, podem causar efeitos prejudiciais aos que ingerirem ou forem expostos ao corante. Dentre os efeitos, pode-se citar: aumento dos batimentos cardíacos, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose do tecido humano (SENTHILKUMAAR *et al.*, 2005). Além disso, o AM produz aminas aromáticas potencialmente cancerígenas, como benzidina e metileno. A pesquisa investigou a

toxicidade do corante azul de metileno em duas microalgas, *Spirulina platensis* e *Chlorella vulgaris*, que foram escolhidas por sua importância nutricional, econômica e ecológica (AL-TOHAMY et al., 2022). O crescimento específico, a quantidade de proteína e pigmento foram reduzidos nas duas espécies de microalgas após a exposição a diferentes concentrações do corante. Além disso, a síntese de clorofila foi inibida pelo corante azul de metileno, levando a uma diminuição no desenvolvimento e na taxa fotossintética das microalgas (AL-TOHAMY et al., 2022).

O comprimento de onda de absorção máxima desse corante é cerca de 670 nm. Vários fatores, como protonação, adsorção a outros materiais e metacromasia, afetam as especificidades da absorção, incluindo a formação de dímeros e agregados de ordem superior que dependem da concentração e de outras interações (CENENS, 1988).

3.1.4. Azul Brilhante de Remazol

O azul brilhante de remazol (AR) é um corante reativo aniônico à base de antraquinona contendo estrutura molecular aromática complexa (Figura 2).

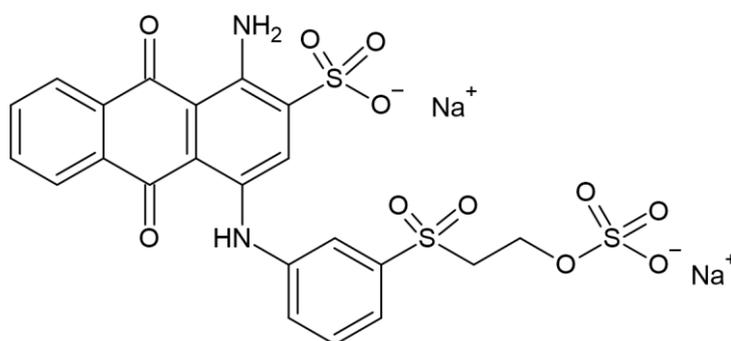


Figura 2. Azul brilhante de remazol (Software Advanced Chemistry Development Inc. ACD/Labs, 2021).

O AR é um composto derivado do antraceno, e apresenta alta toxicidade devido ao seu comportamento químico semelhante aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), que são notoriamente difíceis de metabolizar. Apesar disso, o AR é amplamente utilizado como molécula modelo para isolar microrganismos degradadores de poluentes, uma vez que permite selecionar microrganismos capazes de produzir enzimas envolvidas na hidrólise da lignina (da SILVA et al., 2017) .

Devido à sua aplicação tecnologicamente simples e alta estabilidade química, o AR é também amplamente empregado na indústria têxtil. Além disso, pode ser utilizado como matéria-prima na produção de corantes poliméricos (RAJ *et al.*, 2021).

O AR é um corante que, quando dissolvido em água, se dissocia em íons negativos. Esses íons negativos são atraídos para o lado polar positivo das moléculas de água, aumentando a dissolução das moléculas de AR em efluentes têxteis. No entanto, a exposição prolongada do AR a seres humanos, animais e plantas aquáticas pode levar a doenças graves, pois o composto é cancerígeno, mutagênico e tóxico (LELLIS *et al.*, 2019).

3.1.5. Impactos ambientais causados pelos corantes

Os efluentes não tratados lançados pela indústria têxtil contêm uma gama diversificada de poluentes orgânicos, dos quais os mais prevalentes são os corantes têxteis (OYENIRAN *et al.*, 2021). Os corantes do tipo azo, que contêm um ou mais grupos azo em sua estrutura, são a maior classe (acima de 60%) dentre os vários grupos de corantes têxteis e os mais utilizados na indústria têxtil (THANGARAJ *et al.*, 2021). Processos ineficientes de tingimento têxtil fazem com que 15-50% dos corantes azo não ligados às fibras e tecidos sejam liberados nas águas residuais geradas (JIKU *et al.*, 2021). Algumas fábricas têxteis tratam suas águas residuais para degradar os corantes azo livres, enquanto outras descarregam efluentes industriais não tratados diretamente nos corpos d'água, apresentando sérias ameaças ecotoxicológicas, bem como efeitos tóxicos nos organismos vivos (THANGARAJ *et al.*, 2021). A ocorrência do uso de águas residuais na atividade agrícola revelou impactos negativos na qualidade do solo e nas taxas de germinação das culturas (JIKU *et al.*, 2021; SOJOBI & ZAYED, 2022).

Os corantes têxteis que são descarregados nos ecossistemas aquáticos têm um impacto negativo na flora aquática. Dentre os vários impactos, a desordem natural resultante da baixa oxigenação e o índice de transmitância da luz solar reduzido são as principais ameaças associadas ao ambiente aquático. O problema natural mais visível com o corante é a absorção e reflexão da luz solar na água, conseqüentemente, impedindo que a luz entre na zona fótica do ambiente aquático (LIANG *et al.*, 2017). Como resultado, os impactos ecológicos são significativos, tais como mudanças na natureza dos ecossistemas aquáticos e diminuição da fotossíntese quando comparados à ambientes naturais (KHAN *et al.*, 2015). Além disso, como esses resíduos líquidos podem causar alergias, dermatites,

irritações na pele, malignidades e mutações em humanos, acarretam em uma variedade de sérios problemas, incluindo deterioração da qualidade da água (odor e cor), tornando-a tóxica (AL-TOHAMY *et al.*, 2022). Sabe-se que uma alta concentração de corantes têxteis na água esgota os níveis de oxigênio, bloqueia a luz solar e prejudica a atividade biológica da flora e fauna aquática (SARVAJITH *et al.*, 2018). Além disso, devido à sua resistência à degradação físico-química convencional e à falta de biodegradabilidade, 60 a 70% dos corantes azo são venenosos, cancerígenos e resistentes às técnicas de tratamento padrão (RAWAT *et al.*, 2018). Isso interfere diretamente na fotossíntese de plantas marinhas, causando eutrofização como resultado da liberação descontrolada de elementos minerais, resultando em riscos de longo prazo.

A ingestão de proteína derivada de matrizes aquáticas, em destaque os peixes e crustáceos, quando contaminados por corantes podem causar uma série de sintomas ao ser humano, incluindo cólicas, febre e hipertensão (AMER *et al.*, 2022; SHARMA *et al.*, 2022). A presença de corantes e pigmentos têxteis no efluente, por outro lado, faz com que ele seja altamente colorido, com pH variável e altos níveis de demanda biológica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT) e sólidos em suspensão (AL-TOHAMY *et al.*, 2022). Esses sólidos suspensos obstruem o fluxo de água pelas brânquias do peixe, impedindo as trocas gasosas e potencialmente resultando em uma diminuição da taxa de crescimento ou morte (BERRADI *et al.*, 2019). Além disso, a exposição crônica a efluentes têxteis pode provocar a redução do consumo de ração pelos peixes, resultando em menor teor de proteínas, carboidratos e lipídios, bem como menor taxa de crescimento (OYENIRAN *et al.*, 2021).

Os corantes têxteis, que são altamente tóxicos e potencialmente cancerígenos, têm sido associados a uma variedade de doenças humanas e animais (JIN *et al.*, 2021). Os corantes têxteis podem causar doenças desde dermatites até problemas no sistema nervoso central (WU *et al.*, 2021). A ingestão ou inalação de corantes têxteis pode causar irritação na pele e nos olhos. Trabalhadores que manipulam corantes reativos correm o risco de desenvolver reações alérgicas, como dermatite de contato, conjuntivite alérgica, rinite e asma ocupacional (HANGER, 2003).

No Brasil, o Conama, mediante a vigente Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011), dispõe sobre a classificação dos corpos de água e as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água

receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005). O capítulo 3 da Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011 secção II, art. 4 estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedçam às condições e padrões dispostos na citada resolução, encontrando que, para cor verdadeira, tem um limite de até 75 mg Pt L⁻¹(escala platina-cobalto)¹ (BRASIL, 2011).

3.1.6. Método de tratamentos para remoção de corantes

Cerca de 2% dos corantes produzidos são liberados diretamente nos efluentes aquosos e outros 10% são perdidos durante o processo de coloração. É estimado que aproximadamente 20% dos corantes entram no meio ambiente por meio dos efluentes gerados pelas instalações de tratamento de águas residuais (ARORA, 2014). Esses efluentes gerados pelas indústrias têxteis contêm uma variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos, corantes e íons de metais traços, os quais representam uma ameaça para os seres vivos. Portanto, é crucial tratá-los para remover esses poluentes. Assim, diferentes técnicas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de despoluir a água ou mitigar a presença de corantes no meio ambiente. Essas técnicas são geralmente agrupadas em três categorias: métodos biológicos, químicos e físicos, e são aplicadas para remover a cor dos corantes (BAL & THAKUR, 2022).

Usualmente, o tratamento biológico é a opção mais viável em termos econômicos quando comparado a outros processos físicos e químicos. Isso se deve ao fato de que métodos como descoloração fúngica, descoloração microbiana, adsorção por biomassa microbiana (viva ou morta) e sistemas de biorremediação são amplamente utilizados para tratar emissões industriais. Isso ocorre porque diversos microrganismos, incluindo bactérias, leveduras, algas e fungos, são capazes de acumular e degradar diferentes corantes (JUN *et al.*, 2019). No entanto, o tratamento biológico exige uma grande área e, atualmente, os processos de biodegradação não são completamente eficazes na remoção da cor (BAL & THAKUR, 2022).

Entre os métodos químicos, é possível citar a coagulação ou floculação combinada com flutuação e filtração, precipitação, eletroflutuação, coagulação

¹ A Escala platina-cobalto, também designada por escala Pt/Co ou escala APHA-Hazen, é uma escala padronizada de avaliação da cor da coloração da água especificamente concebida para detectar os tons de amarelo típicos de efluentes urbanos e de águas contendo matéria orgânica.

eletrocinética e métodos convencionais de oxidação por agentes oxidantes, como ozônio, irradiação ou processos eletroquímicos. Embora esses métodos possam remover completamente os corantes, eles requerem um alto investimento e o acúmulo de lodo concentrado pode representar um desafio para o descarte, especialmente em grandes quantidades. Além disso, esses processos podem afetar significativamente o pH da água tratada (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2011). A utilização excessiva de produtos químicos pode resultar em poluição secundária. Por exemplo, na coagulação, é necessário o uso de produtos químicos que reagem e formam um produto final insolúvel. Os coagulantes mais comuns incluem alumínio, cloreto férrico, entre outros (DOTTO *et al.*, 2019).

Uma outra técnica que pode ser empregada para a remoção de corantes é a coagulação eletrocinética. No entanto, é importante destacar que essa técnica pode não ser adequada para todos os tipos de corantes, apesar de ser capaz de remover partículas coloidais em pequena escala (FONSECA DA COSTA *et al.*, 2020)

Técnicas emergentes, como os processos oxidativos avançados (POAs), que utilizam a geração de agentes oxidantes altamente eficazes, como os radicais hidroxila, têm sido aplicadas com sucesso na degradação de poluentes. No entanto, esses métodos são geralmente caros e não são muito atraentes comercialmente, pois apresentam desafios, como o alto consumo de energia elétrica e de reagentes químicos (KRISHNA *et al.*, 2022).

A fotocatalise heterogênea tem sido classificada como um processo de oxidação avançada (POA) devido à sua eficácia na remoção de corantes de efluentes industriais. Várias equipes de pesquisa têm investigado diferentes catalisadores para POA, incluindo óxidos metálicos puros e óxidos metálicos suportados (MANDAL & NATARAJAN, 2015). O processo de fotocatalise envolve a irradiação de um fotocatalisador com uma fonte de luz que tenha energia maior do que a energia do gap de banda, resultando na geração de pares elétron-buraco através da excitação dos elétrons pela luz da banda de valência para a banda de condução. Esses buracos e elétrons são transferidos para o exterior do fotocatalisador, onde são utilizados para gerar espécies de oxigênio reativo (NYANKSON *et al.*, 2020).

Os métodos físicos comumente usados são processos de filtração por membranas (nanofiltração, osmose reversa, eletrodialise) e técnicas de adsorção.

A tecnologia de membranas é amplamente utilizada em diversas indústrias por sua estabilidade e alta eficiência na remoção contínua de corantes em fluxo (GHOLAMI DERAMI *et al.*, 2019). O princípio de funcionamento do tratamento de águas residuais por nanofiltração consiste em selecionar seletivamente as moléculas de corante e permitir a passagem de sal e água sob pressão controlada através de uma membrana de filtragem. (LONG *et al.*, 2020). No entanto, as desvantagens das membranas estão relacionadas à dificuldade de reutilizar as partículas e coletá-las de maneira eficiente (GHOLAMI DERAMI *et al.*, 2019).

A partir dos diversos dados encontrados na literatura, é possível afirmar que a adsorção em fase líquida é um dos métodos mais populares para remoção de corantes em efluentes, devido à alta qualidade do efluente tratado obtido por meio de um processo de adsorção bem projetado. Assim, a adsorção em fase líquida se mostra como uma alternativa interessante para o tratamento de águas contaminadas. Na Tabela 1, é possível observar recentes trabalhos utilizando o processo de adsorção para a remoção de corantes.

Tabela 1. Recentes trabalhos aplicando bioadsorventes para remoção de corantes.

Adsorvente	Corante	Percentual removido (%)	Referência
Semente de <i>Inga marginata</i>	Violeta de genciana	77,6	(FRANCO <i>et al.</i> , 2021)
Semente de <i>Tipuana tipu</i>	Violeta de genciana	68,7	(FRANCO <i>et al.</i> , 2021)
Bagaço da Cana-de-açúcar	Azul de metileno	98,3	(PONCE <i>et al.</i> , 2021)
Casca de Milho	Azul de metileno	99,6	(PONCE <i>et al.</i> , 2021)
Casca de laranja	Tupy 16 bordô	59,7	(SOUZA <i>et al.</i> , 2020)
Bagaço de Cana	Azul de metileno	97,0	(JORGE <i>et al.</i> , 2021)
Bagaço de malte	Azul de metileno	94,2	(CORREIA <i>et al.</i> , 2020)

3.2 Adsorção

3.2.1. Mecanismos de adsorção

O termo adsorção foi introduzido por Hayser em 1881 para descrever a condensação de gases em superfícies livres, em contraste com a absorção gasosa, na qual as moléculas de gás penetram na massa do sólido absorvente (GREGG & SING, 1982).

Tanto em superfícies líquidas quanto em superfícies sólidas, as forças de atração não estão totalmente satisfeitas e, por isso, moléculas e íons tendem a completar essas forças residuais, atraindo e retendo outras partículas em suas superfícies. Esse fenômeno é conhecido como adsorção. O material que retém outras substâncias em sua superfície é chamado de adsorvente, enquanto a substância que é atraída e retida é denominada adsorvato ou adsorbato (MARON & PRUTTON, 2005).

Existem dois tipos principais de adsorção, dependendo da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente: adsorção física e adsorção química. As moléculas e átomos podem se ligar às superfícies sólidas de duas maneiras: por meio de interação de van der Waals ou por forças eletrostáticas, e por ligações químicas. Portanto, a adsorção pode ser classificada em física ou química (ATKINS & JONES, 2006).

3.2.2. Adsorção Física

A adsorção física, também conhecida como fisissorção ou adsorção de *van der Waals*, é causada pela força intermolecular existente entre os adsorventes e os adsorbatos (BEN-MANSOUR *et al.*, 2016). Uma vez que a força de *van der Waals* é presente entre quaisquer duas moléculas, a adsorção física pode ocorrer em praticamente qualquer superfície sólida (ATKINS & JONES, 2006). Como a fisissorção é causada por forças intermoleculares, a força de ligação é fraca com menos calor de adsorção e a taxa de adsorção e dessorção é rápida. (MARON & PRUTTON, 2005). A substância que é adsorvida também pode ser facilmente desorvida, o que torna a adsorção física reversível até certo ponto. Um exemplo disso é o gás que é adsorvido no carvão ativado, o qual pode ser liberado facilmente sem que haja alteração em sua natureza (BEN-MANSOUR *et al.*, 2016).

A fisissorção apresenta certas características, tais como a falta de especificidade, já que qualquer gás pode ser adsorvido na superfície; gases altamente liquefeitos são

adsorvidos fisicamente com maior intensidade; o processo é reversível por natureza e depende da pressão e da temperatura. No caso dos gases, a adsorção física é exotérmica, sendo que a adsorção ocorre com mais facilidade em baixas temperaturas e diminui conforme a temperatura aumenta (o que é conhecido como princípio de Le-Chatelier). Além disso, substâncias porosas são melhores adsorventes, visto que uma maior área de superfície permite uma maior taxa de adsorção, e essa adsorção não requer energia de ativação (ATKINS & JONES, 2006; MARON & PRUTTON, 2005).

O calor da adsorção dá uma medida direta da força de ligação entre a superfície e o adsorbato (ROZANOV, 2021). Em geral, a adsorção física de gases é exotérmica e isso também costuma ser verdadeiro para a adsorção a partir da fase líquida, embora haja casos em que esse argumento não se aplique completamente. No entanto, em termos gerais, pode-se dizer que a adsorção física de gases é sempre exotérmica (BEN-MANSOUR *et al.*, 2016). Praticamente todos os processos de separação que envolvem adsorção dependem da adsorção física em vez da quimissorção (RUTHVEN, 1984).

3.2.3. Adsorção Química

A quimissorção, também chamada de adsorção química, ocorre quando moléculas de adsorbato se ligam quimicamente a sítios ativos ou pontos de ancoragem na superfície de um material (ÜNVEREN *et al.*, 2017). Essa interação é muito mais forte do que a fisiossorção que ocorre em todas as superfícies se as condições de temperatura e pressão forem favoráveis (ÜNVEREN *et al.*, 2017). Diferentemente da adsorção física, a quimissorção só ocorre em sítios ativos limpos e cessa quando não há mais disponibilidade de sítios para a ligação química com o adsorbato. Por isso, a quimissorção é um processo de camada única ou monomolecular (CIOLA, 1981).

Este tipo de adsorção apresenta certas características distintas. Primeiramente, trata-se de um processo de caráter específico, o que significa que só ocorrerá se houver a formação de uma ligação química entre o adsorvente e o adsorbato. Além disso, é um processo irreversível por natureza e exotérmico, o que resulta em um aumento de temperatura. A quimissorção ocorre lentamente em baixas temperaturas, mas a taxa aumenta à medida que a pressão é elevada. Da mesma forma que na fisiossorção, a quimissorção é diretamente proporcional à área de superfície, aumentando conforme a área superficial é expandida. Como esse processo envolve a formação de ligações químicas, a

entalpia é alta e exige uma certa energia de ativação (ATKINS & JONES, 2006; MARON & PRUTTON, 2005).

3.2.4. Cinética de adsorção

A cinética química é uma área da físico-química que se dedica ao estudo da velocidade e dos mecanismos das reações químicas. Ela complementa a termodinâmica, fornecendo informações sobre como os reagentes são transformados em produtos, incluindo detalhes sobre sua velocidade e mecanismo (MARON & PRUTTON, 2005)

A cinética da adsorção depende da interação adsorvato-adsorvente e das condições do sistema (PUTRO *et al.*, 2021). Dois elementos fundamentais são necessários para avaliar o processo de operação da adsorção: o mecanismo e a velocidade da reação. A taxa de adsorção do soluto é um fator chave que determina o tempo necessário para que a reação de adsorção seja concluída e pode ser avaliada por meio da análise cinética (PLAZINSKI *et al.*, 2009).

Durante o processo de adsorção, a cinética e a modelagem matemática são utilizadas para prever a taxa de variação da concentração do adsorvato em relação ao tempo em um determinado adsorvente (BORBA *et al.*, 2011).

3.2.5. Modelos Cinéticos

Existem vários modelos cinéticos disponíveis para descrever o mecanismo do processo de adsorção, incluindo modelos baseados em reações químicas, controle de difusão e transferência de massa (WILLIAM KAJJUMBA *et al.*, 2019). Do mesmo modo, eles podem ser utilizados para corroborar os dados experimentais (MAHMOODI *et al.*, 2011).

O estudo da cinética tem sido amplamente abordado em diversas pesquisas, uma vez que a modelagem matemática da cinética é capaz de descrever o processo de adsorção de contaminantes, como metais traços e corantes em soluções aquosas (PLAZINSKI *et al.*, 2009).

Tanto o equilíbrio quanto os dados cinéticos são necessários para projetar um sistema de adsorção eficiente e eficaz. Existem diversos modelos cinéticos disponíveis para representar a cinética de adsorção de corantes em bioadsorventes. Entre eles, as equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem são as mais utilizadas. Ambas as equações

foram desenvolvidas com base no conceito de reação química que ocorre na superfície do adsorvente (PLAZINSKI *et al.*, 2009).

3.2.5.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem foi proposta por Lagergren em 1898 como uma equação empírica para descrever a adsorção de ácidos malônico e oxálico na superfície do carvão (PLAZINSKI *et al.*, 2009). A equação de pseudo-primeira ordem tem a seguinte forma matemática:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (1)$$

onde q_t é a quantidade de corante adsorvida pelo bioadsorvente no tempo t , enquanto q_e e k_1 são os parâmetros de pseudo-primeira ordem que indicam a quantidade adsorvida na condição de equilíbrio e fator de escala de tempo. Os parâmetros q_e e k_1 são normalmente obtidos pelo método de regressão linear. Como k_1 é um fator de escala de tempo, quanto maior o valor desse parâmetro, mais rapidamente o sistema atinge o equilíbrio (menor tempo necessário) (PUTRO *et al.*, 2021).

Normalmente, o parâmetro k_1 depende de alguns parâmetros, tais como pH da solução, temperatura e concentração inicial do soluto (AKAR & DIVRIKLIOGLU, 2010).

3.2.5.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

A equação de pseudo-segunda ordem foi proposta por Blanchard e colaboradores (1984), que tem a seguinte forma:

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

Semelhante ao parâmetro k_1 na pseudo-primeira ordem, o parâmetro k_2 também é um fator de escala de tempo. Quanto maior o valor de k_2 , menor será o tempo necessário para o sistema atingir a condição de equilíbrio. O k_2 também é influenciado pelas condições do processo de adsorção, tais como concentração inicial do corante, pH da solução e temperatura (WILLIAM KAJJUMBA *et al.*, 2019). Para a maioria dos sistemas de adsorção, a equação de pseudo-segunda ordem é uma melhor representação dos dados experimentais em comparação com a equação de pseudo-primeira ordem (BALOO *et al.*, 2021; HEVIRA *et al.*, 2021; MAHMOUD *et al.*, 2021; RANI & CHAUDHARY, 2022;

TANG *et al.*, 2021). O parâmetro q_e na equação de pseudo-segunda ordem é menos sensível ao efeito do erro experimental aleatório (PLAZINSKI *et al.*, 2009); portanto, essa equação fornece uma previsão melhor do que a equação de pseudo-primeira ordem.

3.2.6. Isotermas de adsorção

Uma isoterma é definida como a relação entre as concentrações de adsorbato em equilíbrio na fase líquida e a quantidade de adsorção em equilíbrio na fase sólida a uma determinada temperatura (DADA *et al.*, 2021). É viável aplicar modelos de isotermas para analisar dados de adsorção em equilíbrio, com o objetivo de investigar informações como os mecanismos de adsorção, a capacidade máxima de adsorção e as propriedades dos adsorventes (TSAMO *et al.*, 2019). A quantidade de substância adsorvida em relação à concentração em uma dada temperatura é conhecida como isoterma. A forma da isoterma pode indicar as possibilidades de ocorrência do processo de adsorção, como isotermas lineares, isotermas favoráveis e isotermas desfavoráveis. Além disso, as isotermas também permitem modelar os dados de adsorção de equilíbrio e investigar informações como os mecanismos de adsorção, capacidade máxima de adsorção e propriedades dos adsorventes (DADA *et al.*, 2021).

A adsorção em superfícies sólidas pode envolver os três estados da matéria: gás, líquido e sólido (dissolvido), dando origem ao adsorbato (GILES *et al.*, 1974). No caso dos dois últimos, o adsorbato é tipicamente obtido a partir de uma solução líquida. A adsorção de líquidos é estudada em misturas monofásicas ("líquidos compostos"). Por conveniência, podemos especificar três sistemas gerais que abrangem a adsorção em fase de vapor ou gás (VPA), a adsorção de líquido composto (CLA) e a adsorção de soluto sólido (SSA). Embora muitos tratamentos tenham sido desenvolvidos para descrever esses três tipos de processos de adsorção, a maioria deles foi inicialmente concebida com base na adsorção VPA (GILES *et al.*, 1974). Estas podem ser classificadas em quatro categorias: teorias cinéticas, teorias termodinâmicas, teorias de "potenciais" e teorias de condensação capilar (GILES *et al.*, 1974).

Langmuir foi pioneiro na abordagem cinética do assunto em seus artigos clássicos (GILES *et al.*, 1974). Sua equação para descrever a adsorção VPA em monocamadas e em multicamadas são, respectivamente, aquelas desenvolvidas por Brunauer, Emmett e Teller. Esses tratamentos teóricos são amplamente utilizados para modelar a adsorção em

superfícies sólidas e são considerados como os mais generalizados e bem estabelecidos na literatura (BRUNAUER *et al.*, 1938).

Segundo Giles e colaboradores (1974), as isotermas empíricas de adsorção, como os modelos lineares de Freundlich, Sips e Toth, não possuem um significado físico específico. Já os modelos isotérmicos baseados na teoria do potencial de Polanyi, como os modelos Dubinin-Radushkevich (D-R) e Dubinin-Astakhov (D-A), são considerados semiempíricos e podem ser aplicados na modelagem da adsorção de materiais porosos (DADA *et al.*, 2021). Por sua vez, os modelos químicos, físicos e de troca iônica são teóricos e possuem uma dedução rigorosa e significados físicos específicos (GILES *et al.*, 1974). As isotermas químicas descrevem o processo de adsorção em monocamada, as isotermas físicas representam a adsorção em multicamadas, enquanto as isotermas de troca iônica podem modelar o processo de adsorção de troca iônica (GILES *et al.*, 1974).

A Figura 3 apresenta a classificação das isotermas de adsorção física proposta por Brunauer e colaboradores (1938). Essa classificação divide as isotermas em cinco classes distintas, dependendo do tipo de poro do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

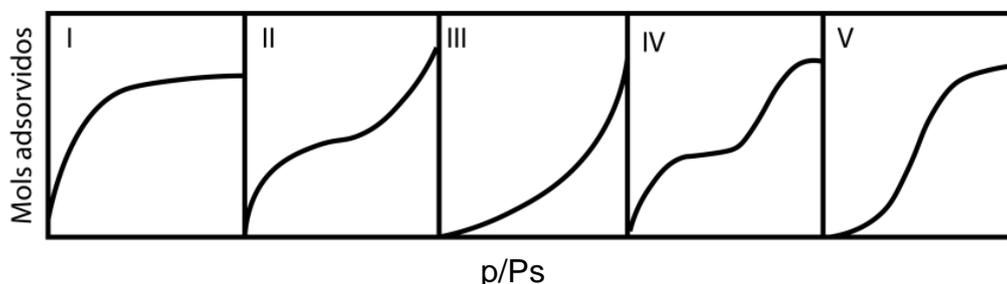


Figura 3. Classificação das isotermas (Adaptado de Giles *et al.*, 1974).

Com base nas curvas conhecidas, uma classificação dos poros foi estabelecida levando em consideração o diâmetro, visto que este é o principal parâmetro dimensional. De acordo com essa classificação, os poros são divididos em nanoporos (0,1 a 100 nm), microporos (0,1 a 100 μm) e macroporos (0,1 a 100 mm). Nessa classificação, os microporos da antiga classificação da IUPAC (com diâmetro de 50 nm) agora são considerados nanoporos, de acordo com a classificação atual (BRUNAUER *et al.*, 1938).

Os sólidos com microporosidade são caracterizados pela isoterma do tipo I. Já os sólidos não porosos e aqueles com poros relativamente grandes apresentam isotermas do tipo II e IV, respectivamente. A presença de moléculas de adsorvato com maior interação entre si do que com o sólido é indicada pelas isotermas do tipo III e V. A isoterma de tipo

VI é observada em casos raros de adsorção de gás por um sólido não poroso com superfície quase uniforme, o que é pouco comum entre os materiais mais utilizados (RUTHVEN, 1984).

Nas isotermas do tipo IV e V, há dois ramos distintos: o ramo inferior indica a quantidade de gás adsorvida conforme a pressão relativa aumenta, enquanto o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso. Essas isotermas são características de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação ocorre dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, ela pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. Já a evaporação é dificultada pelo formato do poro. Os diferentes caminhos entre os processos de adsorção e dessorção caracterizam uma histerese. A isoterma do tipo IV é, na verdade, a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que é mais evidente quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro.

Giles e colaboradores (1974) classificaram as isotermas de solutos orgânicos em quatro classes principais (S, L, H e C), com base na forma inicial ou inclinação da curva da isoterma, e em quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4), referentes à parte posterior da curva. A Figura 4 apresenta as isotermas Giles. Segundo Giles e colaboradores (1974), a primeira tentativa de classificação das isotermas foi realizada por Ostwald e Izaguirre em 1922, que descreveram duas curvas. Posteriormente, em 1938, Brunauer definiu cinco tipos de isotermas observadas na adsorção de gases. Portanto, este estudo apresenta uma descrição mais detalhada e com base em evidências experimentais dos tipos de isotermas.

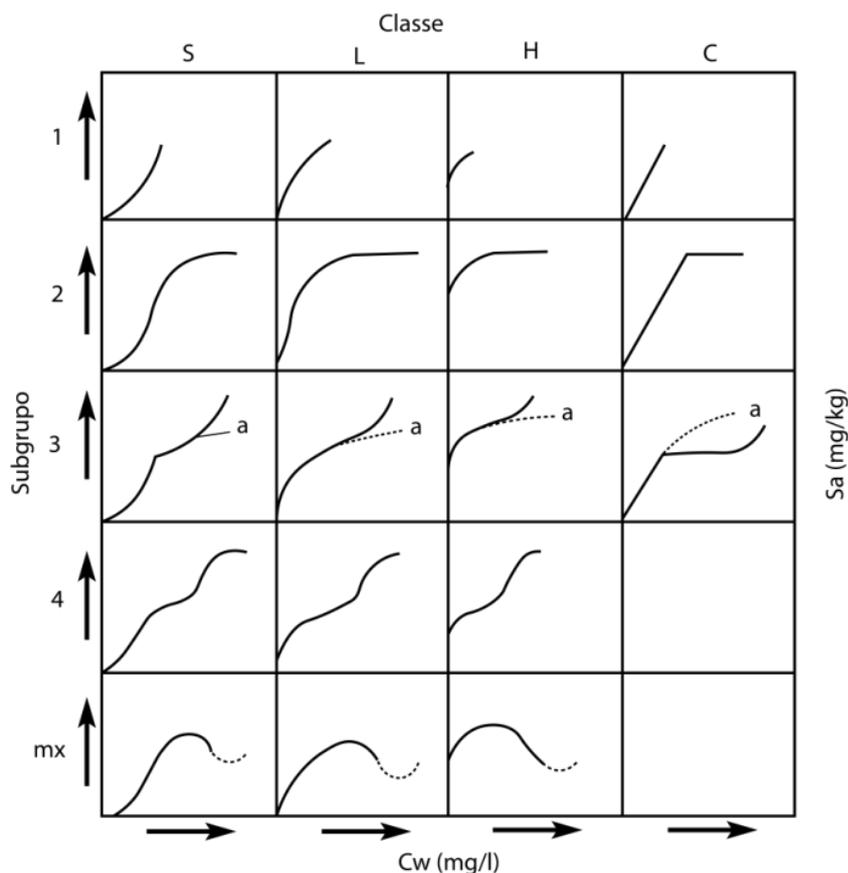


Figura 4. Classificação das Isotermas e representação dos diferentes subgrupos (Adaptado de Giles *et al.*, 1974)

As isotermas de solutos orgânicos foram classificadas por Giles e colaboradores (1974) em quatro principais classes (S, L, H e C), baseadas na forma inicial ou inclinação da curva da isoterma, e em quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4), que descrevem o comportamento em altas concentrações (GIMBERT *et al.*, 2008). Essas classes são definidas da seguinte maneira: as isotermas do tipo S (sigmoideal) apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, indicando que as interações adsorvente-adsorbato são mais fracas do que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente. As isotermas do tipo L regulares ou (de Langmuir) indicam, geralmente, moléculas adsorvidas planas na superfície ou, às vezes, orientadas verticalmente com íons adsorvidos com forte atração intermolecular. As curvas H (*High affinity*) aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. As isotermas do tipo C (*constant partition*) ou curvas lineares aparecem quando os solutos (adsorbato) penetram os sólidos (adsorvente) mais facilmente do que o solvente devido à alta afinidade do soluto pelo adsorvente (GILES *et al.*, 1974). É

importante destacar que a classificação de Giles é baseada na configuração da parte inicial da isoterma e é uma das formas mais utilizadas de classificação de isotermas.

3.2.6.1. Isoterma de Langmuir

O modelo matemático de Langmuir, inicialmente desenvolvido para descrever a adsorção gás-sólido, é frequentemente aplicado na quantificação e comparação da capacidade de adsorção de diferentes adsorventes (ELMORSI, 2011). O modelo de Langmuir descreve o equilíbrio dinâmico entre a cobertura da superfície do adsorvente pela adsorção e a descoberta da superfície pela dessorção (HO, 2006). A quantidade de adsorção é proporcional à fração da superfície do adsorvente que está aberta, enquanto a quantidade de dessorção é proporcional à fração da superfície do adsorvente que está coberta (GÜNAY *et al.*, 2007).

A equação de Langmuir pode ser escrita na seguinte forma linear (Equação 3):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

onde C_e é a concentração de adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}), K_L é a constante de Langmuir relacionada à capacidade de adsorção (mg g^{-1}), a qual pode ser correlacionada com a variação da área adequada e porosidade do adsorvente, o que implica que uma grande área superficial e volume de poros resultará em maior capacidade de adsorção (HO, 2006).

Uma constante adimensional conhecida como fator de separação R_L é usada para expressar as principais características da isoterma de Langmuir (AYAWEI *et al.*, 2015):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

onde K_L é a constante de Langmuir (mg L^{-1}) e C_0 é a concentração inicial de adsorbato na solução (mg g^{-1}).

A Tabela 2 apresenta a relação que existe entre o parâmetro R_L e a forma da isoterma com o objetivo de inferir se o processo é favorável no estudo de adsorção dos corantes azul de metileno e azul brilhante de remazol pelos bioadsorventes produzidos a partir da semente do açaí.

Tabela 2. Relação do parâmetro R_L e a forma da isoterma de Langmuir.

Valor de R_L	Tipo de Isotherma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

3.2.6.2. Isotherma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é adequada para descrever processos de adsorção em superfícies heterogêneas, caracterizando a distribuição exponencial dos sítios ativos e suas energias (AYAWEI *et al.*, 2015). A forma linear da isoterma de Freundlich é apresentada na Equação 5:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

onde K_F é a capacidade de adsorção (L/mg) e $1/n$ é a intensidade de adsorção; também indica a distribuição relativa da energia e a heterogeneidade dos sítios de adsorbato.

3.2.7. Termodinâmica de adsorção

Os processos de adsorção são dependentes da temperatura, o que permite uma fácil avaliação dos parâmetros termodinâmicos (THALIGARI *et al.*, 2016). A consideração dos aspectos termodinâmicos em experimentos de adsorção é fundamental para determinar a espontaneidade e a viabilidade desses processos. Dados experimentais provenientes de procedimentos de adsorção são, portanto, utilizados para avaliar parâmetros termodinâmicos, tais como a variação de energia livre de Gibbs (ΔG), a variação de entalpia (ΔH) e a variação de entropia (ΔS).

A determinação da espontaneidade e viabilidade dos processos de adsorção é feita por meio da variação da energia livre de Gibbs (ΔG). Um valor negativo de ΔG indica um processo espontâneo, enquanto um valor positivo indica um processo não espontâneo (TSAMO *et al.*, 2019). As equações 6 e 7 são utilizadas para obter as alterações na energia livre de Gibbs (ΔG) para o processo de adsorção a uma temperatura constante.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (7)$$

onde R é a constante de gás universal ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura (K) e K_C é a constante de equilíbrio.

A variação de entalpia (ΔH) pode ser definida como a quantidade de energia transferida como calor a pressão constante quando o sistema não realiza trabalho externo (THALIGARI *et al.*, 2016). No contexto de um estudo de adsorção, a mudança de entalpia oferece informações sobre a natureza e o mecanismo dos processos de adsorção (MARON & PRUTTON, 2005).

A variação de entalpia (ΔH) e a variação de entropia (ΔS) podem ser calculadas utilizando a equação de *Van't Hoff* a partir de uma representação gráfica de $\ln K_b$ versus $1/T$ (Equação 8):

$$\ln K_b = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \quad (8)$$

onde R é a constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

O K_b pode ser calculado a partir da equação 9:

$$K_b(\text{coeficiente de distribuição}) = \frac{C_a}{C_e} \quad (9)$$

onde, C_a é a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg L^{-1}) e C_e a concentração de equilíbrio de adsorbato em solução (mg L^{-1}).

De acordo com Ticianelli e Gonzalez (1998), a relação entre $\ln K$ e $1/T$ pode ser representada por uma linha reta no gráfico, em que os coeficientes angular e linear correspondem aos valores de ΔH_{ads} e ΔS_{ads} , respectivamente.

Um valor negativo de ΔH indica que o processo de adsorção é exotérmico, enquanto um valor positivo de ΔH sugere um processo endotérmico (TSAMO *et al.*, 2019). Em relação a ΔS , um valor positivo indica que há afinidade entre o adsorvente e o adsorbato, além de sugerir um aumento da aleatoriedade na interface sólido/líquido com possíveis mudanças estruturais no adsorvente e no adsorbato (TSAMO *et al.*, 2019).

3.3 Resíduos agroindustriais

3.3.1. Impactos Ambientais

Os resíduos agroindustriais são os resíduos resultantes dos processamentos de grãos, abatedouros e criações de animais, curtumes, indústrias de processamento de carnes,

indústrias de produção de celulose e papel, frutas e hortaliças, usinas sucroalcooleiras, dentre outras (YAASHIKAA *et al.*, 2022).

Atualmente, o maior problema enfrentado pela agroindústria é a enorme quantidade de resíduos provenientes dos processos para o uso de sua matéria-prima. O descarte desses resíduos, na maioria das vezes, é feito inapropriadamente. Eles normalmente não são tratados e nem reaproveitados, sendo este um potencial poluidor dos solos e das águas (ELLEN *et al.*, 2020).

Nas indústrias de processamento de grãos, frutas e hortaliças, na qual os principais descartes são o bagaço, as tortas, refugo, cascas, palhas, sementes e as folhas, pode-se citar o reaproveitamento do processamento do fruto do dendê (CINTURA *et al.*, 2021) no qual seus resíduos podem ser utilizados como combustível, adubo, ração e na fabricação de plástico biodegradável (polihidroxibutirato).

Mesmo apresentando algumas aplicações para esses resíduos, estas aplicações não suportam as quantidades produzidas. Assim, novas aplicações são necessárias. Neste contexto, diversos estudos têm mostrado que os resíduos agroindustriais podem ser aplicados como bioadsorventes. A utilização dos bioadsorventes no tratamento de efluentes industriais surge como uma alternativa de minimizar os danos causados pelos descartes inadequados desses efluentes.

3.3.2. Resíduos utilizados como bioadsorventes

(i) Casca e polpa das sementes de Moringa oleifera

As sementes da planta *Moringa oleifera* (MO) são amplamente encontradas em regiões tropicais e subtropicais, e apresentam propriedades nutricionais e medicinais benéficas. Além disso, devido à presença de uma variedade de grupos funcionais em sua estrutura química, como carboxila, fosfato e aminoácidos, essas sementes têm a capacidade de atuar como coagulante natural e auxiliar no processo de adsorção de diversos poluentes (DOS SANTOS ESCOBAR *et al.*, 2021).

A utilização da *Moringa oleifera* como bioadsorvente, especialmente suas sementes, é visto como uma opção viável e econômica para o tratamento ambientalmente sustentável da água, já que é um material biodegradável (DOS SANTOS ESCOBAR *et al.*, 2021).

Inúmeros estudos apresentam a eficácia da utilização de diversas partes da MO como bioadsorvente. Reck e colaboradores (2018) utilizaram os resíduos das sementes de MO como bioadsorvente para a remoção corante sintético tartrazina por meio de um processo exotérmico, atingindo uma capacidade máxima de $91,27 \text{ mg g}^{-1}$ e um percentual de remoção de 95 %.

Em um estudo feito por Soliman e colaboradores (2019) os resíduos das sementes da MO foram utilizados para a bioissorção dos corantes Vermelho 60 e Vermelho Congo de soluções aquosas e atingiram as capacidades máximas de bioissorção 197 mg g^{-1} para Vermelho 60 disperso e 171 mg g^{-1} para Vermelho do congo.

No trabalho de Dos Santos Escobar e colaboradores (2021) foram utilizadas a polpa e as cascas de MO como bioadsorvente para remover o corante sintético Acid Blue 9 em meio aquoso. Os biosorventes foram utilizados *in natura*, ou seja, não foram modificados quimicamente, e apresentaram capacidade máxima de bioissorção de $329,5 \text{ mg g}^{-1}$ para a casca e $694,2 \text{ mg g}^{-1}$ para a polpa, valores excelentes para bioadsorventes que não foram tratados quimicamente.

(ii) *Vagens de Inga marginata e Tipuana tipu*

A *Inga marginata* é uma árvore perene que pode crescer até 12 m de altura e é amplamente distribuída em toda a América do Sul. Seus frutos redondos e doces podem ser consumidos tanto por animais quanto por humanos, enquanto as vagens que os protegem, que podem atingir até 35 cm de comprimento, são descartadas e se tornam resíduos (FERRETTI & DE BRITTEZ, 2006). Já a *Tipuana tipu* é outra espécie de árvore encontrada na América do Sul, especialmente na floresta Atlântica, que pode crescer até 15 m de altura. No entanto, seus frutos não têm muitas aplicações (GERALDO *et al.*, 2014).

No estudo de Franco e colaboradores (2021) as vagens das espécies *Inga marginata* e *Tipuana tipu* foram utilizadas *in natura* como bioadsorventes para a remoção do corante violeta de genciana de soluções diluídas em um sistema de bioissorção em batelada. O estudo mostrou-se altamente eficiente, pois apresentou um percentual de remoção de 77,65 % para a *Inga marginata* e 68,71 % para *Tipuana tipu*. Assim, estes bioadsorventes possuem grande potencial para a remoção do corante violeta genciana.

(iii) *Bagaço de cana-de-açúcar, casca de milho e casca de arroz*

Ponce e colaboradores (2021) avaliaram o potencial do bagaço de cana-de-açúcar, casca de milho e casca de arroz como bioadsorventes renováveis e de baixo custo para a remoção do corante azul de metileno. Os resíduos foram tratados quimicamente com uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para extrair parte do componente polimérico das fibras e intensificar a adsorção do corante. Os resíduos apresentaram alto percentual de adsorção: 98,3 % para o bagaço da cana-de-açúcar, 99,6 % para casca de milho e 98,8 % para casca de arroz. Sendo assim, o tratamento alcalino possibilitou uma alternativa eficiente para a produção de bioadsorventes a partir de resíduos agroindustriais.

Outros estudos também avaliaram o potencial de remoção do azul de metileno utilizando o bagaço de cana-de-açúcar como bioadsorvente. Meili e colaboradores (2019) apresentaram uma remoção máxima de 90,4 % de azul de metileno na concentração de corante de 50 mg L^{-1} , aplicando 0,5 g de bioadsorvente em 100 mL de solução. Andrade e colaboradores (2020) obtiveram uma capacidade máxima de remoção 98,32 % em 3 h de contato, 100 mg de adsorvente e concentração de 20 mg L^{-1} de corante. Além do bioadsorvente tratado quimicamente, foram analisados resíduos *in natura* e cinzas que também apresentaram resultados excelente na biossorção do azul de metileno (DE OLIVEIRA *et al.*, 2019).

Segundo Shamsollahi e Partovinia (2019), a casca de arroz, quando tratada quimicamente, tem sua capacidade de adsorção aumentada, além de possibilitar a recuperação do adsorvente. Eles observaram que as condições otimizadas para a adsorção para o azul de metileno em cascas de arroz modificada com NaOH foram: concentração inicial de corante de 25 mg L^{-1} , dosagem de adsorvente de 0,595 g em pH 8,89; resultando numa capacidade de remoção de 97,66 %.

A utilização da casca de milho como bioadsorvente no tratamento de águas residuais já vem sendo estudada em vários estudos, apresentando resultados excelentes. Paul guin e colaboradore(2018) relataram que o tratamento desses resíduos com ácido poli-acrílico (PAA) e radiação gama apresentou uma capacidade máxima de adsorção do azul de metileno de $1682,7 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 9,0 a 320 K, sendo uma alternativa interessante para remoção do corante.

(iv) *Cascas da laranja*

A casca da laranja pode ser considerada um resíduo promissor para ser utilizado como um bioadsorvente alternativo. Uma laranja gera 50% de sua massa total em subprodutos que correspondem ao bagaço e à casca. A estrutura química da casca da laranja é composta por celulose, hemicelulose, lignina e altas concentrações de pectina (aproximadamente 42,5 %), sendo este subproduto um potencial adsorvente (FENG *et al.*, 2011).

A casca da laranja foi utilizada para remover o corante têxtil Tupy 16 bordô e apresentou um percentual de remoção de 59,7 % (SOUZA *et al.*, 2020). A farinha da casca de laranja utilizada *in natura* não se mostrou como um adsorvente tão eficiente.

(v) *Bagaço de malte*

O bagaço de malte é um subproduto gerado em grande escala na produção artesanal e industrial de cerveja. Este é constituído principalmente de restos de casca e polpa de malte. O bagaço é descartado ou utilizado como ração animal, devido a sua alta taxa de degradabilidade e não possuir valor significativo (CORREIA *et al.*, 2020).

Souza (2020) utilizou o bagaço de malte *in natura* para a remoção do azul de metileno e obteve percentual de remoção de cor superior a 91 %. O maior percentual de remoção ocorreu na maior concentração de azul de metileno (80 mg L^{-1}), no menor pH (6) e no menor tempo (4 h). Ou seja, em condições levemente básicas e em um menor tempo de contato foram obtidos os maiores potenciais de remoção de cor (SOUZA, 2020).

3.3.3. Açaí

O açaí (*Euterpe oleracea* Mart) é uma espécie de palmeira encontrada na região norte do Brasil, sendo nativa da região amazônica. Segundo o IBGE (2018), a maior produção foi de 66 % no estado do Pará. Em relação à produção do Brasil, aproximadamente 221 toneladas de açaí foram produzidas em 2018 (IBGE, 2018; QUEIROZ *et al.*, 2020) sendo 198,9 toneladas considerados resíduos dessa indústria. O caroço do fruto é o principal resíduo do fruto do açaí. É uma semente oleaginosa, formada por um pequeno endosperma sólido ligado a um tegumento, que na maturidade é rico em celulose, hemicelulose e lignina (BARROS *et al.*, 2021).

O fruto do açaí é uma espécie nativa da Amazônia, Brasil, que tem despertado a atenção de diversos setores da indústria devido à polpa extraída do fruto, que possui uma rica fonte de compostos antioxidantes, fenólicos e ácidos graxos (CEDRIM *et al.*, 2018).

Atualmente, a polpa de açaí está presente na composição de inúmeros produtos, tais como iogurtes, isotônicos, sorvetes, picolés, hidratantes e sabonetes. Além disso, vários estudos mostraram que os compostos químicos do açaí podem ter propriedades benéficas contra a proliferação de células cancerígenas, inflamação, doenças cardíacas e induzir a modulação da síndrome metabólica devido ao seu alto teor de polifenóis (CEDRIM *et al.*, 2018).

O consumo de açaí faz parte da dieta tradicional da maioria da população da região amazônica (ARAÚJO *et al.*, 2020), porém devido ao seu valor terapêutico e nutricional, a demanda por açaí tem aumentado exponencialmente tanto nos mercados doméstico e internacional (QUEIROZ *et al.*, 2020). Essa crescente demanda tem contribuído significativamente para o desenvolvimento agroindustrial da região amazônica. No entanto, tal avanço tem sido acompanhado pelo crescimento da geração de resíduos indesejados do processamento (sementes e fibras), que muitas vezes são descartados de forma inadequada, impactando a paisagem natural e entupindo esgotos e cursos d'água (BARROS *et al.*, 2021). Devido a esse dano ambiental, usos alternativos para esses resíduos têm sido explorados, como o retrabalho em artesanato e uso em energia renovável, ração animal e fertilizantes do solo.

O reaproveitamento da biomassa do açaí é uma abordagem orgânica de valorização da biomassa, incentivando as políticas públicas de economia circular, que reduz o impacto humano nos processos da cadeia produtiva.

4. Procedimento Experimental

As etapas com as atividades do estudo envolvendo a semente do açaí no processo de adsorção dos corantes azul de metileno e azul brilhante de remazol são apresentadas no fluxograma descrito na Figura 5.

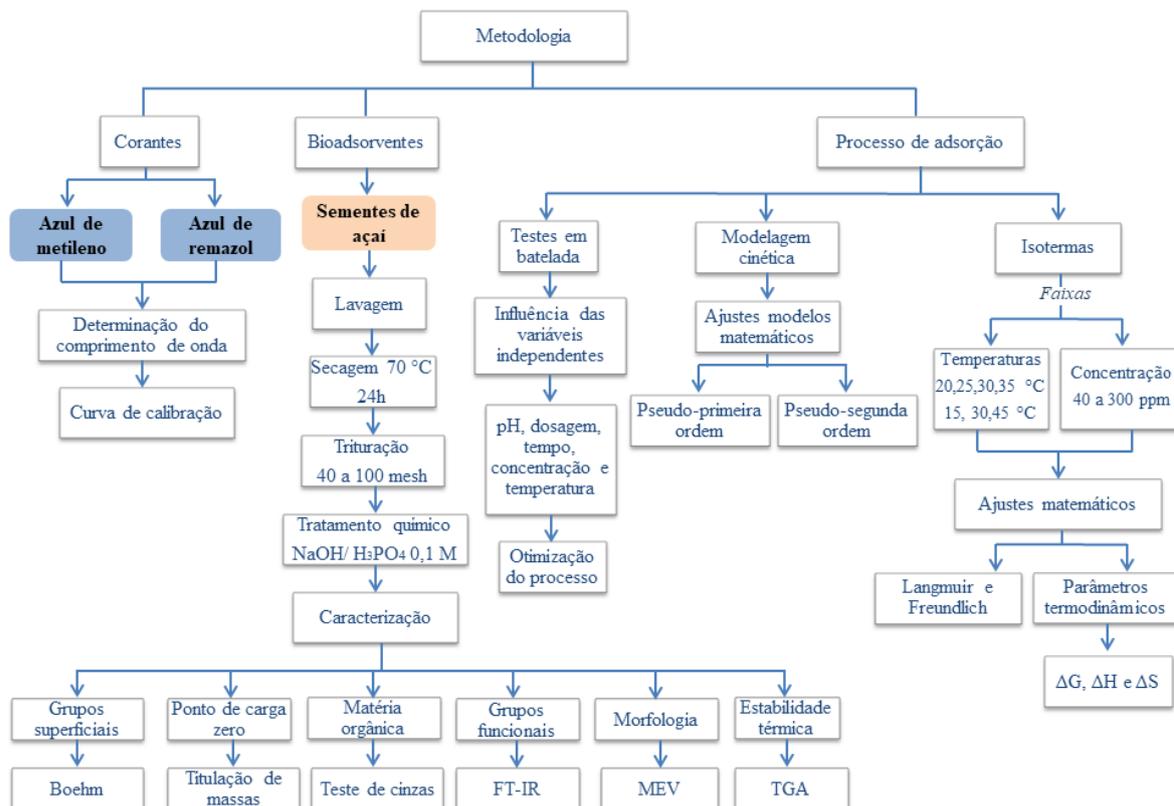


Figura 5. Fluxograma das etapas realizadas na aplicação das sementes de açaí como bioadsorventes.

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados neste trabalho foram adquiridos e utilizados como recebidos: ácido clorídrico – HCl (Sigma-Aldrich, 37 %); ácido orto-fosfórico – H₃PO₄ (Merck, 85 %); hidróxido de sódio – NaOH (Sigma-Aldrich, 99 %); cloreto de potássio – KCl (Sigma-Aldrich, 99,5 %); carbonato de sódio – Na₂CO₃ (Merck, 99 %); bicarbonato de sódio – NaHCO₃ (MP Biomedicals); biftalato de potássio – C₈H₅KO₄ (Merck, 99,5 %); azul de metileno – C₁₆H₁₈N₃SCl (VETEC).

4.2 Obtenção das sementes e modificação química

As sementes de açaí foram obtidas em feiras de Manaus. Em seguida, foram lavadas com água destilada, secas em estufa 70 °C por 24 h, moídas em moinho de facas e peneiradas para se obter a granulometria de 40 a 100 mesh (Figura 6).



Figura 6. Processamento das sementes (Autora, 2021)

Fonte: Autora (2022)

Para a realização da modificação química da superfície das sementes com ácido, adicionou-se 100 g de amostra com 1 L de solução H_3PO_4 0,1 mol L^{-1} em um béquer de 2 L e a mistura permaneceu a temperatura ambiente sob agitação constante por 24 h (Figura 7-a). Para o tratamento alcalino, repetiu-se o mesmo procedimento utilizando solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} (Figura 7-b).

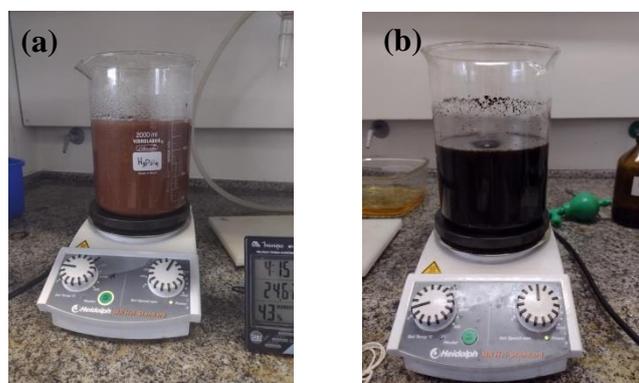


Figura 7. Modificação (a) ácida e (b) básica dos bioadsorventes (Autora, 2021)

Após o tratamento, as sementes foram lavadas com água destilada até apresentarem um sobrenadante com pH próximo do neutro. Obtidos os bioadsorvente, estes foram identificados da seguinte forma: semente de açaí sem tratamento químico (SA), tratada com ácido (SAA) e tratada com base (SAB).

4.3 Caracterização das sementes

4.3.1 Determinação dos grupos superficiais

A determinação dos grupos superficiais dos adsorventes (sementes tratadas quimicamente e *in natura*) foi realizada por técnicas titulométricas desenvolvidas por Boehm (1994), onde 250 mg dos adsorventes foram pesados em um erlenmeyers de 250 mL contendo as soluções NaHCO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), Na_2CO_3 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), NaOH ($0,02$ e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e HCl ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$), onde permaneceram em contato por 24 h. Em seguida, os bioadsorventes foram filtrados e o sobrenadante titulado com solução ácida ou básica. A quantificação dos grupos foi calculada através da Equação 10:

$$Q = \frac{(V_B - V_G)C_T}{m} \quad (10)$$

onde:

Q é a quantificação dos grupos superficiais (mmol g^{-1});

V_B é o volume do branco (mL);

V_G é o volume gasto para titular (mL);

C_T é a concentração do titulante (mol L^{-1});

m é a massa de adsorvente (g);

Nesta técnica temos que HCl neutraliza os grupos básicos, Na_2CO_3 neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos, NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos por ser a base mais forte e NaHCO_3 neutraliza o grupo superficial mais fraco, os ácidos carboxílicos pela diferença entre a quantidade de NaOH $0,1$ e $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ usada na titulação, determinou-se a concentração dos grupos carbonílicos presentes na superfície de cada bioadsorventes (Bandosz,1999).

4.3.2 Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado utilizando o método de equilíbrio em sistema batelada e realizada em duplicatas, de acordo com metodologia apresentada por Raij (1973), onde foram colocadas 50 mL de solução de KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em Erlenmeyers de 250 mL e o pH das soluções foi ajustado para 2, 4, 6, 8, 10 e 12 utilizando soluções de NaOH e HCl em diferentes concentrações e auxílio de um pHmetro Fisher Scientific modelo AB15 (Figura 8a). Em seguida, foram adicionados 150 mg do adsorvente (Figura

8b). As soluções permaneceram em contato por um período de 24 h. Após esse tempo, as amostras foram filtradas e o pH final das soluções foi mensurado.

A partir dos dados obtidos foi construído o gráfico de pH inicial vs. pH final para a obtenção do $\text{pH}_{(\text{pcz})}$.

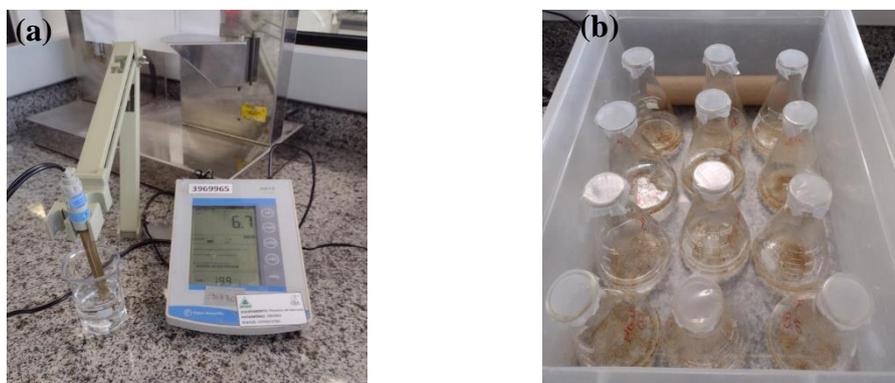


Figura 8. Análise do ponto de carga zero. (a) ajuste do pH e (b) adição do material (Autora, 2021).

4.3.3 Teor de matéria orgânica

A determinação da matéria orgânica foi realizada através do método de termogravimetria com o intuito de investigar a possível degradação da matéria orgânica durante o tratamento químico. As análises dos bioadsorvente (SA, SAA e SAB) foram realizadas em duplicatas, nas quais foram pesadas aproximadamente 1 g para cada amostra e aquecidas em forno mufla numa temperatura de 600 °C por 3h (Figura 9 a e b) (VERLENGIA; GARGANTINI, 1968).

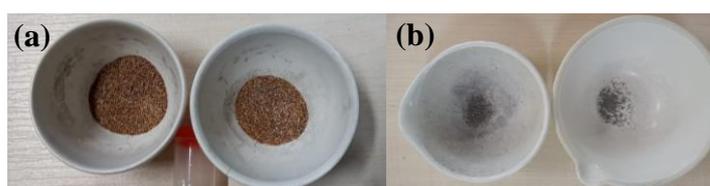


Figura 9. Determinação da matéria orgânica. (a) material antes de ir a mufla. (b) material depois de aquecido em forno mufla (Autora, 2021).

A técnica consiste em degradar toda a matéria orgânica por meio do aquecimento para que seja volatilizada na forma de H_2O e CO_2 .

4.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho

Com o objetivo de observar possíveis mudanças na composição lignocelulósica do material, bem como mudanças dos grupos superficiais com os pré-tratamentos químicos, os bioadsorventes foram também caracterizados pela técnica de espectroscopia na região

do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Estas análises foram realizadas no espectrofotômetro SHIMADZU na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com cristal de zircônia

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

As características morfológicas da superfície das bioadsorvente SA, SAA e SAB foram obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura – MEV, onde as amostras foram metalizadas com ouro por 120 s a 20 °C com corrente de 50 mA, no metalizador BAL-TEC SCD050 e a morfologia foi examinada pelo microscópio eletrônico de varredura Modelo TESCAN VEGA 3 usando 30 kV a 25 °C.

4.3.6 Análises termogravimétricas

A fim de verificar a estabilidade térmica dos materiais, bem como observar possíveis mudanças na composição dos bioadsorvente, utilizou-se as análises termogravimétricas, onde 10 mg de amostra foi pesado em um cadinho de alumínio. As análises foram analisadas em termoanalisador SHIMADZU, modelo TGA-51 sob as condições de vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} , com faixa de temperatura de 25 a 600 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

4.4 Curvas de calibração

Primeiramente, para determinação do comprimento de onda de absorção máxima dos corantes, foi realizada uma varredura ao longo da faixa espectral utilizando a técnica de espectrofotometria no UV/Vis (325 a 1100 nm) em um espectrofotômetro FEMTO 600 Plus . Após a verificação do comprimento de onda de maior absorbância da radiação (665 nm para AM e 595 nm para AR), foram medidos os valores das absorbâncias das soluções do AM nas concentrações de 0,5 a 10 mg L^{-1} , e soluções do AR de 0,5 a 20 mg L^{-1} construindo-se a curva de calibração e obtendo a equação da reta para quantificar os valores das concentrações nas futuras análises.

4.5 Ensaios de adsorção

Para o processo de adsorção dos corantes AM e AR sobre os bioadsorventes desenvolvidos neste trabalho, variaram-se os seguintes parâmetros: pH, massa de adsorvente, tempo de contato, concentração inicial do corante e temperatura. O volume de solução utilizado em todos os processos foi de 20 mL. Todos os procedimentos foram realizados nos três bioadsorvente (SA, SAA e SAB).

A capacidade de adsorção (Q_e) e o percentual de remoção do corante (%R) pelos bioadsorventes foram determinados após filtração e análise do sobrenadante por espectroscopia UV/Vis, onde esses valores foram determinados pela diferença entre a concentração inicial e a concentração de equilíbrio. O cálculo da capacidade de adsorção pode ser observado na Equação 11 e o percentual de remoção do corante na Equação 12:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (11)$$

$$\%R = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) 100 \quad (12)$$

onde:

Q_e é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por massa de adsorvente (mg g^{-1});

C_i é a concentração inicial do corante (mg L^{-1});

C_e é a concentração de equilíbrio do corante (mg L^{-1});

V é o volume da solução de corante usada (L);

m é a massa de adsorvente (g).

4.5.1 Influência do pH

Os ensaios para avaliação da influência do pH foram realizados em duplicata e conduzidos em Erlenmeyers de 250 mL contendo 100 mg do bioadsorvente e 20 mL da solução com concentração de 200 mg L^{-1} de corante, a qual teve seu pH ajustado para 2, 4, 6, 8 e 10 com auxílio de soluções NaOH e HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, os sistemas permaneceram em uma incubadora agitadora com refrigeração (Modelo: Innova 4335 Refrigerated Incubator Shaker) sob agitação (110 rpm) e temperatura ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) constantes por 24 h. Após esse tempo, o material foi filtrado e o sobrenadante analisado em um espectrofotômetro UV/Vis previamente calibrado.

4.5.2 Dosagem do bioadsorvente

A fim de observar a capacidade máxima de adsorção dos bioadsorvente desenvolvidos neste trabalho, foram feitos estudos de variação de massa, os quais foram realizados em duplicata e conduzidos em Erlenmeyers de 250 mL contendo 20 mL da solução com concentração de 200 mg L^{-1} dos corantes AM e AR e com pH otimizado. Em seguida, adicionou-se diferentes massas de bioadsorvente. Os sistemas permaneceram em um agitador com refrigeração (Modelo: Innova 4335 Refrigerated Incubator Shaker) sob

agitação (110 rpm) e temperatura (25° C) constantes por 24 h. Após esse tempo, o material foi filtrado e o sobrenadante analisado em um espectrofotômetro UV-Vis previamente calibrado. O cálculo da dosagem pode ser observado na equação 13:

$$d = \frac{m_b}{V_c} \quad (13)$$

onde:

d é a dosagem utilizada no processo de remoção (g L^{-1})

m_b é a massa do bioadsorvente utilizada (g)

V_c é o volume da solução do corante utilizada (L)

4.5.3 Estudo cinético

O tempo de adsorção foi otimizado adicionando-se 40 mL da solução dos corantes AM e AR em Erlenmeyers de 250 mL juntamente com 200 mg do adsorvente, mantendo-se a proporção otimizada previamente. Em seguida, a adsorção dos corantes AM e AR foi avaliada durante um intervalo de 24 h (1440 min), onde alíquotas de 1 mL foram retiradas em diferentes intervalos de tempo (5, 10, 30, 60, 120, 240, 600 e 1440 min) para análise da concentração do corante. Os experimentos foram realizados em duplicata. Com base nos resultados obtidos, foram calculados os parâmetros cinéticos a partir das Equações 1 e 2.

4.5.4 Influência da concentração e temperatura

A fim de observar uma possível saturação da superfície dos adsorventes, variou-se a concentração inicial dos corantes AM e AR, a influência da temperatura sobre o processo de adsorção também foi avaliada, Neste processo foram utilizadas diferentes concentrações iniciais ($C_i =$ de 40 a 300 mg L^{-1}), com volume de 20 mL e com pH e massa otimizados previamente, agitação constante (110 rpm), nas temperaturas 20, 25, 30 e 35 °C para AM e 15, 30 e 45 °C para o AR, a mudança de temperatura para as análises do corante AR foi devido a disponibilidade do equipamento. Após o tempo de equilíbrio determinado pelos estudos cinéticos, alíquotas da solução de corante foram retiradas, filtradas e quantificadas por meio da leitura da absorbância em espectrofotômetro UV-Vis. Os experimentos foram realizados em duplicata. O esquema do processo de adsorção utilizado em todos os parâmetros pode ser observado na Figura 10.

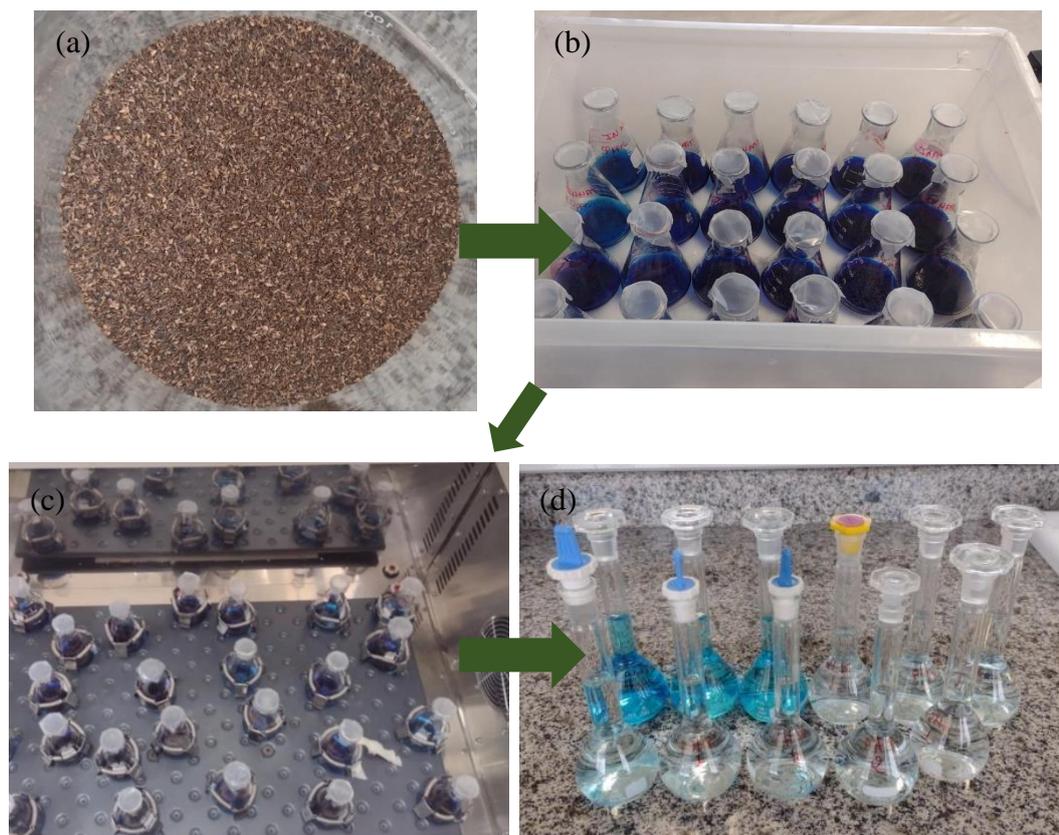


Figura 10. Etapas do processo de adsorção em batelada utilizado para variação dos parâmetros. (a) obtenção do bioadsorvente (b) bioadsorvente sob suspensão no corante (c) agitação e variação dos parâmetros (d) bioadsorvente filtrado e o sobrenadante diluído para análise no espectrofotômetro (Autora, 2022).

Com base nesses dados, utilizaram-se os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich para obter alguns parâmetros que melhor expliquem o processo de adsorção dos corantes AM e AR sobre os diferentes materiais aplicados.

4.5.5 Parâmetros termodinâmicos

Para obtenção dos parâmetros termodinâmicos, os processos de adsorção foram realizados em diferentes condições isotérmicas para os corantes AM e AR, onde foram utilizadas diferentes concentrações iniciais (40 a 300 mg L^{-1}) com volume de 20 mL todos os parâmetros otimizados de igual forma para as isotermas. Assim a determinação dos parâmetros termodinâmicos foi feita utilizando as Equações 3 e 4.

Com a utilização das Equações 6 e 7 foi possível obter os valores da energia livre de Gibbs (ΔG_{ads}), e a partir da constante de equilíbrio, determinada com o modelo de isoterma de Langmuir, utilizou-se a equação de *Van't Hoff* (Equação 8) para determinar a entalpia (ΔH_{ads}) e a mudança na entropia (ΔS_{ads}) da adsorção em função da temperatura.

4.6 Estudos de dessorção

Para realização dos estudos de dessorção, 200 mg dos bioadsorventes foram pesados e adicionados à solução de AM e AR nas condições experimentais otimizadas. A mistura foi agitada a 150 rpm por meio de um agitador refrigerado e posteriormente filtrada. O filtrado obtido foi analisado por espectrofotômetro UV-vis. Após a filtração, o resíduo foi seco à temperatura ambiente e, em seguida, colocado em contato com 20 mL de Etanol a 70% pelo tempo necessário. Após a filtração, o filtrado foi examinado novamente por espectrofotômetro UV-vis. Os bioadsorventes foram submetidos a ciclos de contato repetido com as soluções de AM e AR. Após as análises, corante dessorvido do material foi rotaevaporado para recuperação do etanol e do corante.

5. Resultados e Discussão

5.1 Caracterização das sementes

5.1.1 Determinação dos grupos superficiais

Na superfície dos bioadsorventes, encontram-se frequentemente grupos funcionais ácidos, tais como carboxilas, lactonas e fenóis, além dos grupos funcionais básicos, cromeno, cetona e pirona (GUPTA & SUHAS, 2009).

A quantificação dos grupos superficiais existentes nos bioadsorventes foi determinada pela titulação de Boehm, onde os resultados podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3. Grupos superficiais presentes na semente de açaí *in natura* (SA) e nas sementes pré-tratadas quimicamente com ácido (SAA) e com base (SAB).

Grupos Superficiais ²	SA (mmol g ⁻¹)	SAA (mmol g ⁻¹)	SAB (mmol g ⁻¹)
Carboxílicos	0,143	0,165	0,111
Lactônicos	0,266	0,255	0,489
Fenólicos	0,227	0,179	0
Carbonílicos	0	0	0
Ácidos totais	0,636	0,599	0,600
Básicos Totais	0,040	0,004	0,135

A literatura relata que a composição da semente de açaí é de aproximadamente 46 % de celulose, 21 % de hemicelulose, 24,4 % de lignina, 4,5 % de extrativos (ceras, amido etc.), 1 % de cinzas e 7,2 % de umidade (BARROS *et al.*, 2021). Assim, os tratamentos químicos tendem a modificar essa composição, onde o NaOH normalmente reduz o percentual de hemicelulose e os ácidos tendem a degradar a lignina (BURATTO *et al.*, 2021).

Conforme apresentado na Tabela 3, os grupos lactônicos estão presentes em maior quantidade nos três bioadsorventes, sendo mais proeminente na amostra SAB. Neste mesmo adsorvente, a quantidade de grupos básicos também se mostrou superior, resultando num aumento da concentração de aproximadamente 3,4 vezes. Um comportamento similar foi observado por Nouha e colaboradores (2019) onde eles trataram carvão ativo de sementes de azeitona com NaOH e observaram um aumento dos grupos básicos de 0,26 para 0,42 mmol g⁻¹.

² Os desvios relacionados à quantificação dos Grupos Superficiais são inferiores a 0,01 mmol g⁻¹.

Alguns trabalhos utilizam concentrações de NaOH variando de 1 a 5 mol L⁻¹. Nessas concentrações também é relatado o aumento da concentração de grupos fenólicos (NOUHA *et al.*, 2019). Contudo, isso não foi observado, provavelmente porque foi utilizada uma concentração baixa de NaOH (0,1 mol L⁻¹), a qual foi suficiente apenas para neutralizar os grupos fenólicos existentes.

Munawer e colaboradores (2020) relataram aumento da concentração de grupos carboxila em cascas de laranjas tratada quimicamente com NaOH, o que favorece a possibilidade de ligação com solutos ou moléculas carregadas positivamente.

A semente tratada com ácido fosfórico (H₃PO₄) modificou a superfície para aumentar o caráter ácido e a natureza hidrofílica da superfície da semente, reduzindo o conteúdo mineral (REHMAN *et al.*, 2019). Durante a modificação, foram geradas funcionalidades enriquecidas com oxigênio na superfície do carbono, resultando na presença dos grupos carboxílicos, lactonas e hidroxila fenólica.

Em termos de suas aplicações, os grupos ácidos presentes em superfícies de carbono (ou seja, grupos funcionais que contêm oxigênio como doadores de prótons) podem ser usados como adsorventes de metais traços em soluções aquosas. Isso ocorre devido à formação de complexos metálicos entre íons metálicos e grupos ácidos que possuem carga negativa (REHMAN *et al.*, 2019). Além disso, esses grupos também interagem fortemente com corantes, seja por meio de interações eletrostáticas ou ligações de hidrogênio.

Huang e colaboradores (2019) ao modificar a superfície da linhita com HNO₃, relataram aumento na quantidade dos grupos hidroxila, carbonila e carboxila, além da introdução de grupos nitro na superfície do material. Após a modificação constatou-se melhora nas propriedades das cargas negativas, na polaridade da superfície da linhita e maior eficácia no processo de dessorção. O mesmo comportamento foi observado por Park e Jang (2002) onde eles realizaram modificação de superfície em carvão ativado usando HCl e observaram um aumento no número de vários complexos de oxigênio de superfície, o que aumentou os sítios adsorventes ativos e melhorou as taxas de redução de cromo hexavalente..

Os grupos funcionais, tais como -COOH, -OCH₃, -CO e -OH, podem ser capazes de interagir através de forças do tipo dipolo-dipolo com as estruturas presentes nas

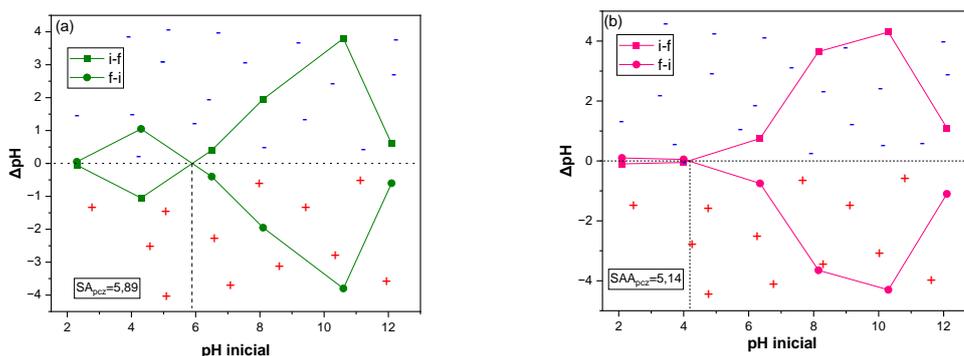
moléculas dos corantes AM e AR (CAZETTA *et al.*, 2011). A presença de anéis aromáticos nas estruturas também pode favorecer a existência de interações do tipo π - π entre os corantes e os polifenóis presentes na lignina, por exemplo (SUN *et al.*, 2022).

O tratamento ácido/base pode ajudar a formar grupos hidroxila ou grupos amino (ABEGUNDE *et al.*, 2020). A presença desses grupos aumenta o potencial adsorvente do material. Nos bioadsorventes lignocelulósicos, o tratamento químico serve justamente para quebrar a estrutura lignocelulósica, solubilizando a hemicelulose, aumentando a superfície ativada (ABEGUNDE *et al.*, 2020).

Comparando os resultados com outros trabalhos, percebe-se similaridades nos resultados obtidos. Amri e colaboradores (2022) utilizaram como bioadsorvente fibras de *Typha latifolia* modificada com NaOH e obteve percentual de remoção 95 % para a fibra tratada quimicamente e apenas 69 % para a fibra sem tratamento. Segundo Munawer e colaboradores (2021) empregaram cascas de laranja *in natura* e tratadas com NaOH, a adsorção alcançou um percentual de remoção de 92,73 e 97,86 % respectivamente, onde o grupo carboxila foi o principal fator para o bom percentual de remoção.

5.1.2 Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O pH do ponto de carga zero (pH onde a superfície se apresentará sem cargas, neutra) dos bioadsorventes foi mensurado e os resultados podem ser observados na Figura 11 (a-c).



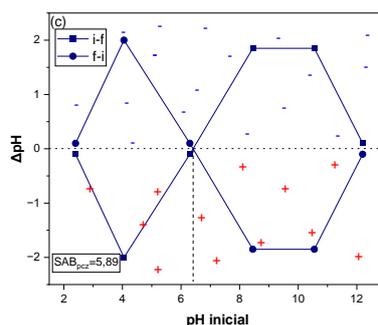


Figura 11. Ponto de carga zero dos bioadsorventes (a) in natura (SA), (b) tratado com ácido (SAA) e (c) tratado com base (SAB).

Os pH_{PZC} medidos para os adsorventes SA, SAA e SAB foram de 5,85; 4,14 e 6,41 respectivamente (Figura 11). Esses resultados indicam que os grupos com caráter ácido predominam na superfície dos três adsorventes, corroborando o resultado observado para os grupos superficiais (Tabela 3). Os resultados mostram que os bioadsorventes apresentam uma superfície com baixa concentração de grupos ácidos carboxílicos fortes, sendo compostos principalmente por grupos fenólicos e lactônicos. Foi observada uma baixa presença de sítios ácidos com $pK_a < 5,0$ (referente aos ácidos carboxílicos), enquanto apenas 7,5% do total de centros ácidos correspondem à faixa de pK_a do fenol. Isto significa que 92,5% dos sítios ácidos estão relacionados à faixa de pK_a das lactonas. É importante ressaltar que os grupos fenólicos são extremamente fracos e só são desprotonados em pH elevado. (GUILARDUCI *et al.*, 2006).

Em pHs inferiores ao pH_{PCZ} , os grupos funcionais superficiais serão protonados, favorecendo a adsorção de corantes aniônicos como, por exemplo, o azul de remazol (TEE *et al.*, 2022). Por outro lado, em pHs superiores ao pH_{PCZ} , os grupos da superfície do adsorvente serão desprotonados e, portanto, carregada negativamente (POSTAI *et al.*, 2016), sendo mais adequada para a adsorção de corantes catiônicos como o azul de metileno.

Amri e colaboradores (2022) e da Silva Filho (2019) relataram $pH_{(PCZ)}$ similares ao modificar a superfície das fibras de *Typha latifolia* com NaOH e de algas com HCl, respectivamente.

5.1.3 Teor de matéria orgânica

O teor de matéria orgânica foi determinado em razão da perda de massa do resíduo incinerado. Na Tabela 4 são apresentados os resultados correspondentes da determinação da quantidade de matéria orgânica.

Tabela 4. Determinação dos teores de matéria orgânica e cinzas dos bioadsorventes SA, SAA e SAB

Bioadsorventes	Matéria orgânica (%)	Cinzas (%)
SA	99,14 ± 1,08	0,86 ± 0,21
SAA	98,61 ± 1,12	1,47 ± 0,16
SAB	98,53 ± 0,08	1,39 ± 0,37

Pode-se observar que a semente *in natura* (SA) apresenta teor de matéria orgânica maior que das sementes tratadas quimicamente. A diferença apresentada nos teores de matéria orgânica, entre SA, SAA e SAB, pode ser explicada pelo tratamento químico que as sementes sofreram, onde ocorre a degradação de uma parte da matéria orgânica pelos reagentes. Essa perda de massa foi relativamente maior no tratamento alcalino (SAB). A diminuição no rendimento de SAB é justificada pela ação do reagente desidratante (NaOH), que proporcionou reações de eliminação e desidratação, quebrando as ligações C-O-C e C-C na semente (CAZETTA *et al.*, 2011).

Segundo Wu, Tseng e Juang (2005) o mecanismo de ativação com NaOH ocorre de acordo com a seguinte equação reacional:



Por outro lado, o teor de cinza representa a quantidade de matéria inorgânica presente no material. Barros e colaboradores (2021) relataram a presença de potássio, silício e cálcio como componentes inorgânicos majoritários na semente do açaí. Buratto e colaboradores (2021) apresentaram os mesmos componentes inorgânicos para as sementes de açaí. Cabe destacar que as características observadas podem variar de acordo com diversos fatores, tais como: local da plantação, clima, solo, temperatura e umidade (Barros *et al.*, 2021).

5.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

Com objetivo de observar as bandas características dos grupos superficiais, bem como a mudanças na composição lignocelulósica dos bioadsorventes, a análise de FTIR foi feita e os espectros obtidos podem ser observados na Figura 12.

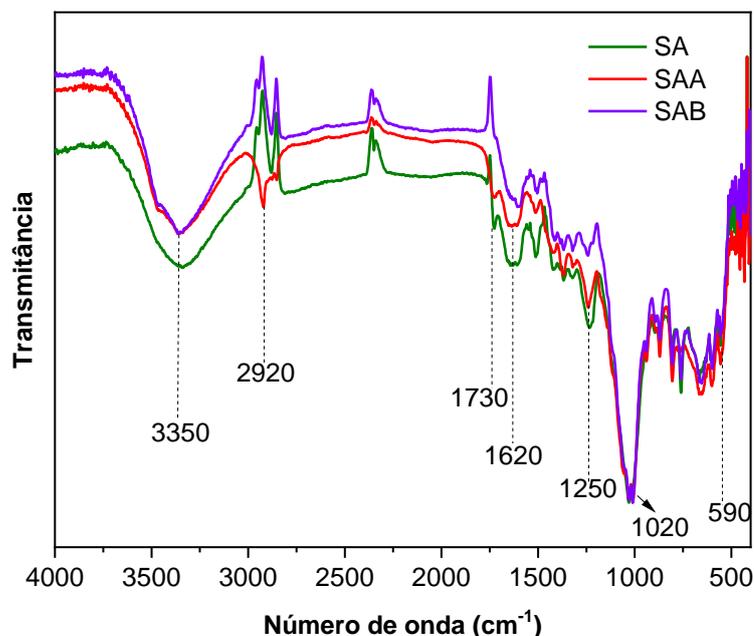


Figura 12. Espectros de FTIR para os bioadsorventes SA, SAA e SAB.

Nos espectros dos bioadsorventes (Figura 12) é possível observar similaridades, com algumas pequenas diferenças nas intensidades de bandas características. A primeira banda, situada em 3350 cm^{-1} , é uma banda de absorção típica da ligação O-H, a qual está presente nas três amostras. Entretanto, a banda de absorção para as amostras de SAA e SAB foi de menor intensidade, provavelmente devido ao tratamento químico ter degradado parte da lignina, corroborando a diminuição dos grupos fenólicos observada na quantificação os grupos superficiais (Tabela 3). Essa banda é atribuída predominantemente aos grupos OH de fenóis, pois, em geral, a presença significativa de deformação O-H de grupos carboxílicos se caracteriza por forte absorção, que se estende até 2500 cm^{-1} (WU et al., 2021).

As bandas situadas próximas a 2920 cm^{-1} são características de vibrações simétricas e assimétricas de grupos metilas e metilenos (BARROS *et al.*, 2021); em 1730 cm^{-1} região de absorção situada em $1750 - 1630\text{ cm}^{-1}$ é característica do estiramento de

carbonila (C=O) que, juntamente com vibração de deformação axial da ligação C-O (de 1270 até 1040 cm^{-1}) pode sugerir a presença de ácidos carboxílicos, ésteres ou lactonas ligados a grupos aromáticos, corroborando com os dados obtidos da Tabela 3 (WU *et al.*, 2021).

A banda em torno 1620 cm^{-1} é onde normalmente se observa a sobreposição de várias bandas de absorção, que podem ser deslocadas para valores de menor comprimento de onda. Estas são características do estiramento da ligação C=C de grupos aromáticos, principalmente em ligninas (ABU-THABIT *et al.*, 2020). É possível observar que essa banda de absorção apresentou intensidades diferentes ($SA > SAA > SAB$), provavelmente em consequência da degradação da lignina ocasionada pela modificação química nas sementes (BARROS *et al.*, 2021). Também foi possível observar outra banda característica de lignina (1250 cm^{-1}), referente ao estiramento da ligação éter C-O-C, sendo esta, mais evidente nas amostras SA e SAA e pouco notável na amostra de SAB, o que mostra que o tratamento alcalino é mais eficiente que o ácido na remoção da parte mais externa da parede do material lignocelulósico (ABU-THABIT *et al.*, 2020).

Em 1020 cm^{-1} é possível observar bandas relacionadas à ligação C-OH, referentes aos desdobramentos axiais C-O e angular O-H. Estas absorções podem confirmar a presença de estruturas fenólicas e na região que vai de 750 até 450 cm^{-1} supostamente apresenta aromáticos com substituição no anel (NADUPARAMBATH *et al.*, 2018).

Assim, os resultados desta análise são concordantes com os obtidos da titulação de Boehm, onde grupos lactônicos, fenólicos e carboxílicos foram identificados.

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A morfologia dos bioadsorventes foi verificada mediante a microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens dos bioadsorventes foram ampliadas 1000x. Os resultados podem ser observados na Figura 13.

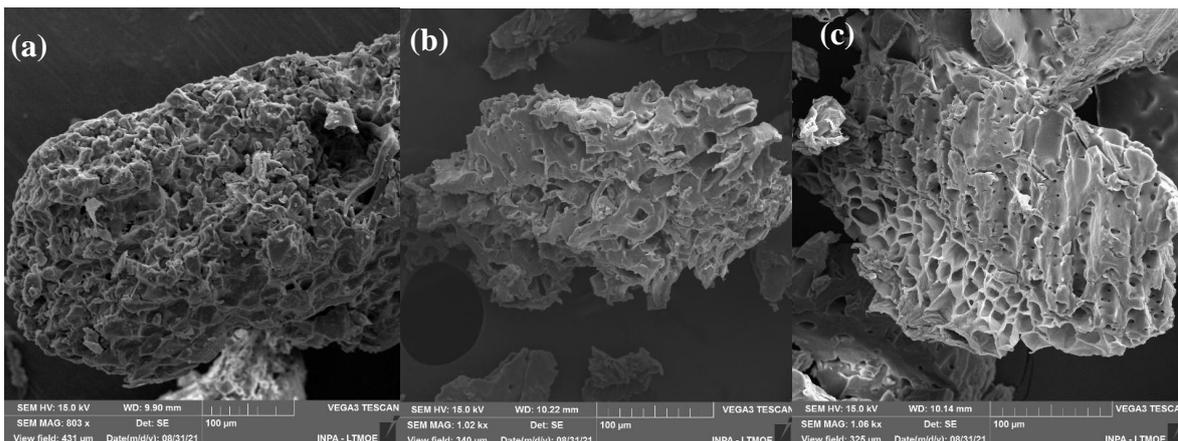


Figura 13. Micrografia dos bioadsorventes (a) in natura (SA), (b) tratado com ácido (SAA) e (c) tratado com base (SAB).

Nas micrografias dos bioadsorventes observou-se que a superfície da semente de açaí sem tratamento químico (Figura 13a) possui natureza esponjosa com poros pouco dilatados. Após a modificação química com ácido (Figura 13b) e com a base (Figura 13c) observa-se uma superfície mais lisa com poros maiores, provavelmente decorrente da remoção da hemicelulose e lignina (partes mais externa da semente) (BUKHARI *et al.*, 2022). A capacidade de adsorção depende em grande parte da superfície multiporosa com cavidades e resultados semelhantes são relatados por Bukhari e colaboradores (2022).

5.1.6 Análises termogravimétricas

A estabilidade térmica dos bioadsorventes desenvolvidos neste trabalho, bem como outras observações relacionadas às análises térmicas foram obtidas por TGA e os resultados podem ser observados na Figura 14.

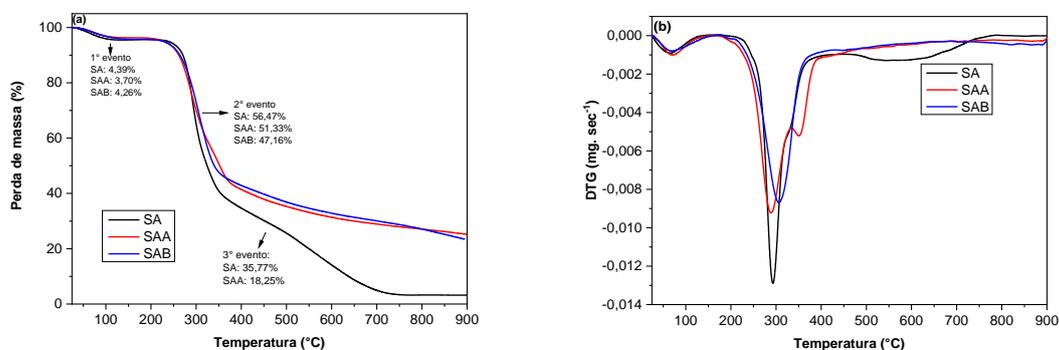


Figura 14. Curvas termogravimétricas TG (a) e DTG (b) dos bioadsorventes derivados das sementes de açaí.

Nas Figuras 14 a e b é possível observar três principais eventos de degradação para as amostras SA e SAA e dois eventos para SAB. O primeiro evento ocorre na faixa de 45 a 110 °C, devido liberação de umidade e outros compostos voláteis, o mesmo evento ocorre para as três amostras dado que a perda de umidade é um comportamento comum em diversos materiais (BESSA *et al.*, 2021; GALIWANGO *et al.*, 2019; KASSAB *et al.*, 2020). Para a amostra SA, o segundo evento ocorre no intervalo de 210 a 390 °C; já para a amostra SAA, o segundo evento ocorre no intervalo de 190 a 330 °C e para a SAB de 180 a 420 °C. Este evento está relacionado com a degradação da hemicelulose e da celulose que possuem comportamento térmico estável apenas em temperaturas inferiores a 150 °C e sua decomposição ocorre no intervalo de 150 a 455 °C, dependendo da matéria-prima (GALIWANGO *et al.*, 2019). O terceiro evento ocorre no intervalo de 480 a 845 °C para a SA. Este é um evento característico para a degradação da lignina que, por possuir estrutura mais rígida, necessita de altas temperaturas para degradar. Apesar de existir um terceiro evento para a amostra SAA no intervalo de 330 a 450 °C, este evento está associado à degradação da celulose de cadeia longa. O mesmo comportamento foi relatado por Barros e colaboradores (2021) na análise térmica das sementes de açaí. Tanto no SAA e SAB não foi possível observar o evento de degradação de lignina evidenciado, o que pode ser explicado pelo fato desses materiais terem passado por tratamento químico, o que resultou na diminuição deste polímero.

Esse mesmo comportamento também foi observado na análise térmica das cascas das sementes de *Mantaly terminalia* modificadas quimicamente com NaOH e H₃PO₄ (EZE *et al.*, 2022). Rajesh e Jeeru (2022) também reportaram comportamento semelhante na análise térmica dos cascas de banana, abacaxi e hastes de bambu ao realizar tratamento químico com NaOH e H₃PO₄.

5.2 Curva de calibração

Uma vez determinado o comprimento de onda de absorção máxima dos corantes, realizou-se a curva de calibração, a qual pode ser observada na Figura 15 (a-b).

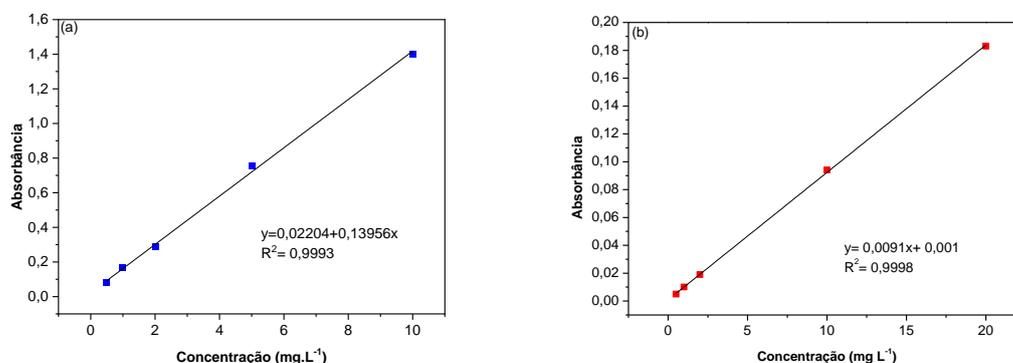


Figura 15. Curva de Calibração (a) para o corante azul de metileno $\lambda = 665$ nm e (b) para o corante azul brilhante de remazol $\lambda = 595$ nm.

Como pode ser observado, as curvas obtidas apresentaram uma boa linearidade da absorbância em relação às concentrações utilizadas. As concentrações de equilíbrio dos processos de adsorção em batelada foram calculadas com base nos valores da equação da reta obtida para cada corante.

5.3 Ensaios de adsorção

5.3.1 Influência do pH

A influência do pH na remoção dos corantes azul de metileno e azul brilhante de remazol pelos bioadsorventes desenvolvidos neste trabalho foi estudada variando o pH da solução dos corantes e os resultados podem ser observados nas Figura 16.

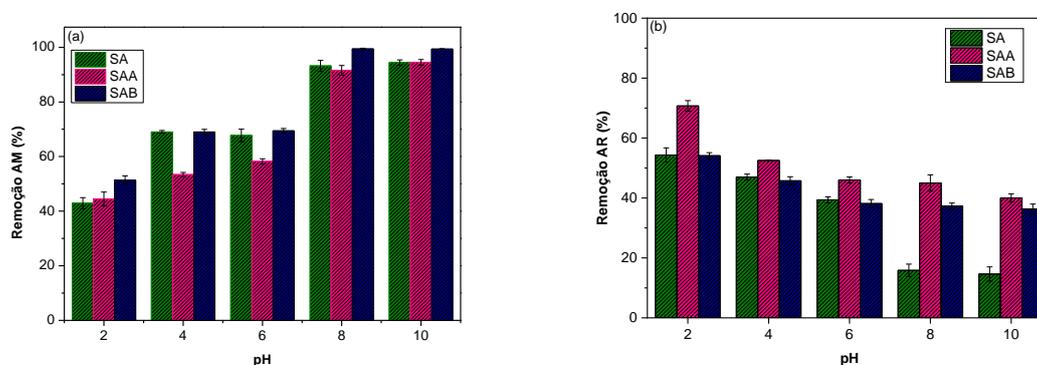


Figura 16. Influência do pH na adsorção do (a) corante azul de metileno. Condições do processo em batelada: concentração inicial 200 mg L^{-1} , 100 mg de adsorvente, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 24 h de contato. (b) corante azul de remazol.

Condições do processo em batelada: concentração inicial 100 mg L^{-1} , 100 mg de adsorvente, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 24h de contado.

Na Figura 16 (a-b), observou-se que tanto a semente *in natura* (SA), bem como as modificadas quimicamente (SAA e SAB) possuem alta capacidade de remoção do azul de metileno e do corante azul de remazol. A remoção do corante AM foi superior a 99% ao aplicar o adsorvente SAB em pH acima de 8, já para o corante AR o percentual foi maior que 70 % para o adsorvente SAA em pH 2. Esses dados corroboram a análise do pH_{PCZ} (Figura 11), visto que, para o corante AM, o percentual de remoção aumentou com o acréscimo do pH. Esse comportamento é explicado pelo aumento das cargas negativas na superfície do material em pHs superiores ao pH_{PCZ} , tornando o processo mais favorável para as interações eletrostáticas entre os adsorventes e o corante catiônico azul de metileno (POSTAI *et al.*, 2016). Por outro lado, o percentual de remoção do corante AR aumenta conforme o pH se torna mais ácido (Figura 16b), devido ao aumento das cargas positivas - resultado da protonação dos grupos superficiais presentes. Estes interagem fortemente com as cargas negativas do azul brilhante de remazol (corante aniônico).

Apesar dos pHs superiores ao pH_{PCZ} serem mais eficientes na adsorção do corante AM, os pHs 4 e 6 - próximos do pH_{PCZ} - ainda apresentaram um elevado percentual de remoção, principalmente para os adsorventes SA e SAB. Esse comportamento indica que as interações hidrofóbicas, tais como interação cátion- π e interações π -stacking são mais significativas do que a atração eletrostática no processo de adsorção do azul de metileno na superfície do adsorvente (MESQUITA JÚNIOR *et al.*, 2021)

A influência do pH também foi estudada por Amri e colaboradores (2022) e Yadav e colaboradores (2022), onde estes aplicaram os adsorventes derivados das fibras de *Typha latifolia* modificada com NaOH e algas *Fucus vesiculosus* ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 6,58$ e $5,2$ respectivamente). Eles alcançaram um percentual de remoção de 95,0 e 98,71%, respectivamente nos pHs acima do pH_{PCZ} .

Assim, considerou-se o pH 8 como ótimo para o corante AM e o pH 2 para o corante AR, sendo estes utilizados nas futuras análises.

5.3.2 Dosagem do bioadsorvente

A influência da variação da massa de adsorvente na remoção dos corantes AM e AR pode ser observada na Figura 17.

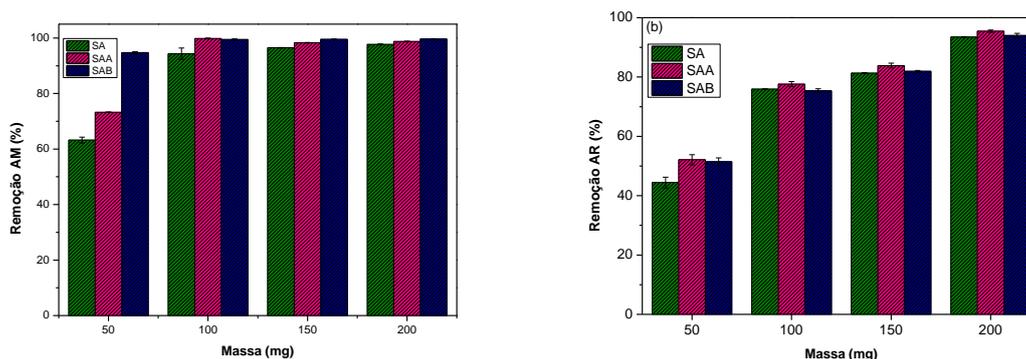


Figura 17. Efeito da dosagem do bioadsorvente na adsorção do (a) corante azul de metileno. Condições do processo em batelada: concentração inicial 100 mg L^{-1} , pH 8, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 24 h de contato. (b) corante azul brilhante de remazol. Condições do processo em batelada: concentração inicial 60 mg L^{-1} , pH 2, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 24 h de contato.

Um dos parâmetros importantes relacionados ao processo de adsorção é a quantidade de adsorvente que está diretamente relacionada aos sítios ativos vagos (TEE *et al.*, 2022). Quando a quantidade de adsorvente é aumentada, há um aumento nos sítios ativos e nos grupos funcionais disponíveis. Isso, por sua vez, leva a uma maior eficiência de remoção de corantes. De fato, foi observado que, neste caso, a eficiência de remoção aumenta com o aumento da quantidade de adsorvente. No entanto, em alguns casos, um aumento excessivo na dosagem pode levar a uma diminuição na remoção. Isso ocorre porque o bioadsorvente pode aumentar a viscosidade do meio, o que pode reduzir a taxa de difusão dos corantes no meio (YADAV *et al.*, 2022). Esse comportamento não foi observado neste estudo com as dosagens propostas.

De acordo com os resultados obtidos, à medida que a quantidade dos bioadsorventes foram aumentadas de 50 para 200 mg houve uma elevação na eficiência de remoção. Para corante AM, o percentual de remoção passou de 63,23 para 97,72 % (SA), de 73,27 para 99,89 % (SAA) e de 94,72 para 99,62 % (SAB). Para o corante AR foi de 44,30 para 93,47 % (SA), de 52,18 para 96,44 % (SAA) e de 50,43 para 94,02 % (SAB).

Conforme apresentado na Figura 17 (a), a variação de massa de 100 para 200 mg não mostrou mudanças significativas no percentual de remoção do AM. Desta forma, 100 mg foi considerado a quantidade ótima no processo de adsorção do corante azul de metileno. Já para o corante AR (Figura 17b), o aumento da massa dos bioadsorventes se mostrou como um fator significativo na eficácia do processo. Assim, a quantidade de massa considerada ótima para a remoção do corante AR foi de 200 mg.

Portanto, a dosagem dos bioadsorventes utilizada nesse estudo, calculada com base na Equação 13, foi de 5 g/L para a remoção do corante AM e de 10 g/L para a remoção do corante AR. Na Tabela 5 é possível comparar a dosagem utilizada por outros materiais na remoção dos corantes AM e AR, onde é possível observar que muitos trabalhos até usam uma baixa dosagem de adsorvente. Contudo, são aplicadas soluções com baixa concentração inicial dos corantes.

Tabela 5. Dosagem utilizada por outros materiais na adsorção dos corantes AM e AR.

Material	Massa/volume (g/L)	Remoção (%)	Concentração inicial (mg L⁻¹)	Referência
Semente de açaí	5	99	200	Este trabalho
Penas de galinhas	10	95,13	50	(CHOWDHURY & SAHA, 2012)
Resíduos de óleo de palma	5	98,09	50	(BALOO <i>et al.</i> , 2021)
Bagaço da Cana-de-açúcar	5	95,7	8	(PONCE <i>et al.</i> , 2021)
Casca de Milho	5	98,5	8	(PONCE <i>et al.</i> , 2021)
Casca de Limão	2	95,4	5	(BUKHARI <i>et al.</i> , 2022)
Fibras de <i>Typha latifolia</i>	1	92,12	10	(AMRI <i>et al.</i> , 2022)
Casca de <i>Citrus limetta</i>	5	82,77	20	(RANI & CHAUDHARY, 2022)
Biocarvão de lodo de esgoto	100	91,71	100	(RAJ <i>et al.</i> , 2021)

5.3.3 Estudo cinético

O tempo de equilíbrio determinado para o processo de adsorção dos corantes azul de metileno e azul de remazol pelos bioadsorventes SA, SAA e SAB é apresentado na Figura 18.

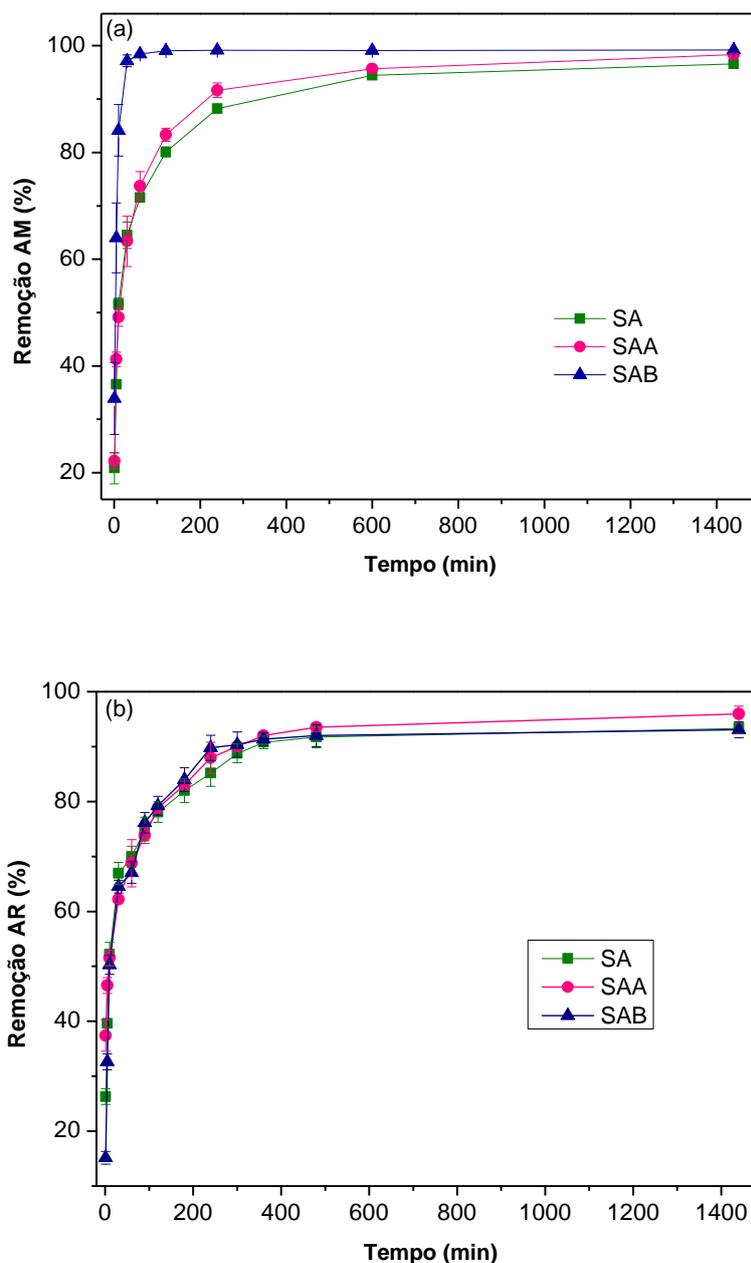


Figura 18. Dados cinéticos de adsorção do (a) corante azul de metileno. Condições do processo em batelada: concentração inicial 200 mg L^{-1} , 100 mg de adsorvente, 110 rpm , $\text{pH } 8$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1440 min . (b) corante azul brilhante de remazol. Condições do processo em batelada: concentração inicial 100 mg L^{-1} , 200 mg de adsorvente, 110 rpm , $\text{pH } 2$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1440 min .

A Figura 18 demonstra que a porcentagem de remoção dos corantes tem um aumento relativamente rápido seguido de uma etapa mais lenta, sendo esse comportamento mais visível no processo de adsorção do AM (Figura 18a). A presença de muitos sítios ativos vazios resulta em rápida adsorção durante a fase inicial à medida que as moléculas

do corante interagem com a superfície do bioadsorvente (YADAV *et al.*, 2022). Assim, tem-se uma rápida cinética de adsorção, principalmente do AM sobre a SAB.

Na Figura 18a também é possível observar que processo de adsorção se mostrou mais lento entre 300 e 420 min, provavelmente porque os sítios ativos ficam saturados e difíceis de capturar as moléculas de adsorbato; moléculas de corante já presentes na superfície bioadsorvente também podem repelir àqueles presentes em solução. Este mesmo comportamento ocorre na remoção do corante AR na faixa de 230 a 480 min (Figura 18b). Diversos trabalhos também apresentaram um comportamento similar (BALOO *et al.*, 2021; MAHMOUD *et al.*, 2021; RANI & CHAUDHARY, 2022).

A avaliação da cinética de adsorção para o bioadsorvente SA e SAA observado na Figura 18a mostra que tempo de equilíbrio foi estabelecido em 600 min (10 h), correspondendo a uma remoção do corante AM de 94,51 e 95,89 %, respectivamente. Já para o bioadsorvente SAB o tempo de equilíbrio foi estabelecido em 120 min (2 h) resultando em uma remoção de 99,19 %.

Para o corante AR (Figura 18b) o tempo de equilíbrio foi de 240 min (4h) para SAB correspondendo a uma capacidade de remoção de 90,12 %. Já para os bioadsorventes SA e SAA o tempo de equilíbrio foi de 360 min (6h), correspondendo a uma remoção de 90,61 % e 92,95 %, respectivamente.

Na Tabela 6 é possível comparar o tempo de equilíbrio estabelecido por outros materiais adsorventes no processo de adsorção dos corantes AM e AR.

Tabela 6. Tempo de equilíbrio e eficiência de remoção de diversos materiais no processo de adsorção dos corantes AM e AR.

Material	Tempo (min)	Remoção (%)	Referência
SAB	120	99,19	Este Trabalho
Fibras de <i>Typha latifolia</i>	50	92,12	Amri et al. (2022)
Casca de <i>Citrus limetta</i>	120	82,77	Rani e Chaudhary (2022)
Alga <i>Fucus vesiculosus</i>	420	95,13	Yadav et al. (2021)
Casca de laranja	40	89,59	Munawer et al. (2021)
Bagaço da cana-de-açúcar	120	95,7	Ponce et al. (2021)
Casca de milho	120	98,5	Ponce et al. (2021)
Casca de arroz	120	95,4	Ponce et al. (2021)
Resíduos de palma	90	98,09	Baloo et al. (2021)
Biocarvão de lodo de esgoto	60	91,91	Raj et al. (2021)

Diversos modelos matemáticos podem ser utilizados para testar os dados experimentais e descrever o mecanismo do adsorvato sobre o adsorvente (MAHMOODI *et al.*, 2011).

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de acordo com as Equações 1 e 2 na forma linear, sendo apresentados na Figura 19 para o corante AM e Figura 20 para o corante AR.

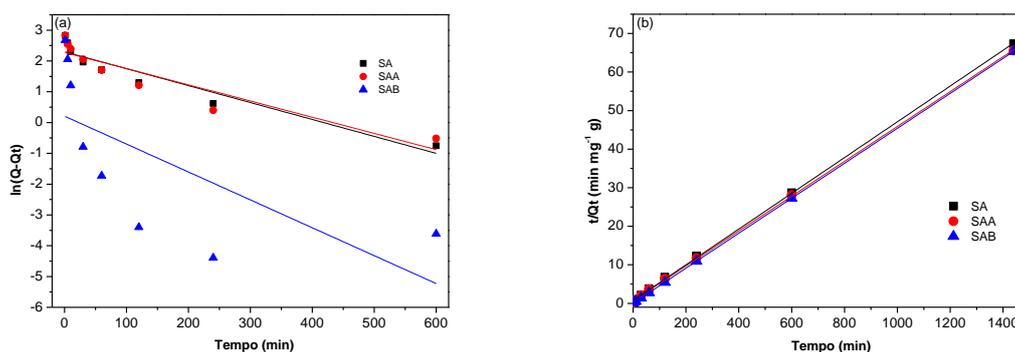


Figura 19. Cinética de adsorção corante azul de metileno (a) de pseudo-primeira ordem. (b) de pseudo-segunda ordem. Condições do processo em batelada: concentração inicial 200 mg L⁻¹, 100 mg de adsorvente, 110 rpm, pH 8, 25 °C, 1440 min.

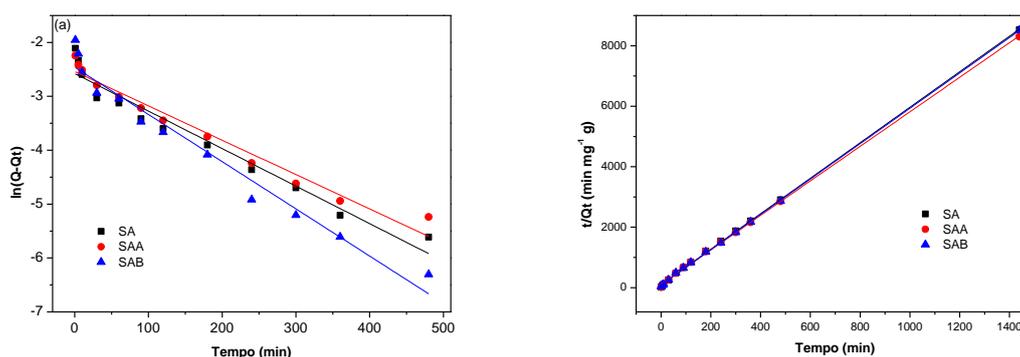


Figura 20. Cinética de adsorção corante azul brilhante de remazol (a) de pseudo-primeira ordem. (b) de pseudo-segunda ordem. Condições do processo em batelada: concentração inicial 60 mg L^{-1} , 200 mg de adsorvente, 110 rpm, pH 8, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1440 min.

Na Tabela 7 e 8 são apresentados os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Tabela 7. Dados cinéticos de adsorção do corante AM para os bioadsorventes SA, SAA e SAB, condições experimentais: pH 8, 100 mg de adsorvente, concentração inicial de 200 ppm, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
	Q_e (exp) (mg g^{-1})	Q_e (cal) (mg g^{-1})	K_1 (min^{-1})	R^2	Q_e (cal) (mg g^{-1})	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
SA	21,39	194,98	0,0126	-0,9586	21,56	0,0650	0,9998
SAA	21,89	189,97	0,0121	-0,9337	22,11	0,0685	0,9998
SAB	22,13	1,61	0,0208	-0,6791	22,05	0,8061	0,9999

Tabela 8. Dados cinéticos de adsorção do corante AR para os bioadsorventes SA, SAA e SAB, condições experimentais: pH 2, 200 mg de adsorvente, concentração inicial de 60 ppm, 25°C para modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
	Q_e (exp) (mg g^{-1})	Q_e (cal) (mg g^{-1})	K_1 (min^{-1})	R^2	Q_e (cal) (mg g^{-1})	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
SA	0,169	0,0027	0,0160	-0,9785	0,1703	8,234	0,9998
SAA	0,173	0,0029	0,0147	-0,9838	0,1751	8,008	0,9997
SAB	0,169	0,0035	0,0202	-0,9827	0,1710	8,199	0,9997

Nas Tabelas 7 e 8 pode-se verificar que os valores do coeficiente de determinação do modelo de pseudo-primeira ordem para os bioadsorventes SA, SAA e SAB apresentaram um menor ajuste quando comparado àqueles do modelo de pseudo-segunda ordem. O modelo de pseudo-primeira ordem avalia se a cinética de adsorção dos corantes é

prioritariamente controlada por difusão externa, e independe da concentração do adsorvato (MALIK, 2003). Já a 2ª ordem é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (HO & MCKAY, 1998). Além disso, para os dois corantes, os valores de Q_e calculado para a 2ª ordem também se aproximaram mais ao valor de Q_e experimental.

Assim, para os três bioadsorventes, o modelo de pseudo-segunda ordem é aquele que descreve melhor a cinética de adsorção, sugerindo que a adsorção dos corantes está associada com interações químicas, induzindo a troca de elétrons entre a superfície adsorvente e as moléculas do corante e que, provavelmente, o processo de adsorção foi quimissorção controlou a adsorção de corante (PLAZINSKI *et al.*, 2009). Entretanto Baloo e colaboradores (2021) em seu estudo de adsorção do azul de metileno em resíduos de palma relataram que apesar do modelo de pseudo-segunda ordem ser o mais adequado para a adsorção, o método de adsorção não era uma reação de pseudo-segunda ordem ideal e que os mecanismos físicos eram processos predominantes na remoção do corante.

A cinética de adsorção do corante AM pela alga *Fucus vesiculosus* também seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem (YADAV *et al.*, 2022). Segundo Raj e colaboradores (2021) em seu estudo na adsorção do corante AR com o biocarvão com lodo de esgoto também apresentou o modelo de pseudo-segunda ordem como o mais adequado para o processo de adsorção.

5.3.4 Influência da concentração e temperatura

A concentração inicial dos corantes tem impacto significativo na eficiência de remoção e capacidade de adsorção no processo de adsorção conforme mostra a Figura 21 (a-b).

Para o estudo do corante AM (Figura 21-a), a faixa de concentração de adsorbato foi de 50 a 300 mg L⁻¹. A eficiência de remoção diminuiu de 96,60 para 77,70 % para SA, de 99,58 para 71,74 % para SAA e de 99,28 para 96,31 % para SAB. Para adsorção do corante AR, a faixa de concentração foi de 40 a 120 mg L⁻¹. O percentual de remoção diminuiu de 97,41 para 87,47 para SA, de 95,73 a 74,66 %, e de 94,20 para 80,11 % para SAB.

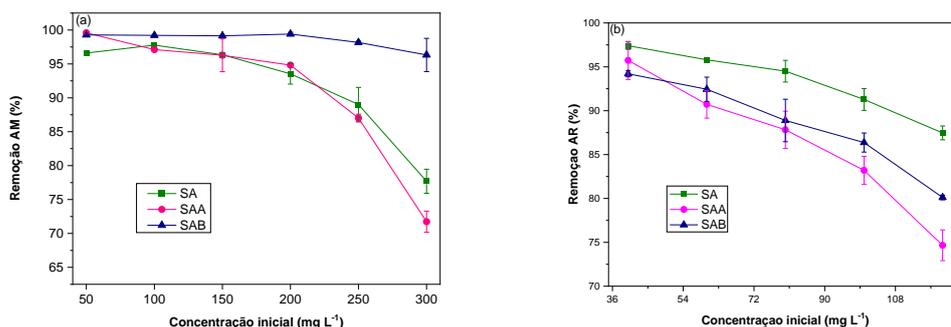


Figura 21. Influência da concentração inicial. Condições do processo em batelada: concentração inicial 100 mg L⁻¹, 100 mg, pH 8, 25 °C e 2 h de contato SAB e 10 h para SA e SAA.

Esse fenômeno ocorre devido ao gradiente de transferência de massa, que é responsável por transferir as moléculas de corante da solução para a superfície do bioadsorvente. Após a adsorção ideal das moléculas de soluto, a eficiência de remoção diminui com o aumento da concentração inicial devido às forças repulsivas entre as moléculas de corante presentes na solução em massa e aquelas já presentes na superfície do bioadsorvente. Em geral, a dinâmica da adsorção envolve várias etapas, incluindo a difusão de partículas, que é a adsorção do adsorbato na região interna do adsorvente, a difusão de filme, que é a adsorção das moléculas de adsorbato da solução para a superfície externa do adsorvente, e o movimento de adsorbato na superfície interior dos poros absorventes (ISAAC & SIVAKUMAR, 2013).

Como mostrado na Figura 21(a), a rápida adsorção dos corantes em menor concentração apresenta alta eficácia na remoção, porém valores entre 100 e 200 mg L⁻¹ apresentaram resultados próximos. Portanto, 200 mg L⁻¹ foi considerada a concentração ótima para o estudo de adsorção do AM nos bioadsorventes desenvolvidos neste trabalho. Já na para o corante AR (Figura 21-b), valores entre 40 e 60 mg L⁻¹ apresentam alta capacidade de remoção, sendo a concentração de 40 mg L⁻¹ considerada ótima para o processo.

Concentrações mais elevadas levam à diminuição dos sítios ativos disponíveis para adsorção, e quando a condição de saturação é alcançada, a adsorção adicional é inibida, resultando em taxas menores de adsorção (YADAV *et al.*, 2022).

Isotermas

A avaliação da relação entre a quantidade de corantes adsorvidos e a concentração da solução por unidade de massa de adsorvente em diferentes temperaturas (20, 25, 30 e 35 °C para o corante AM; e 15, 30 e 45 °C para o corante AR), são explicadas através da utilização de diferentes isothermas.

As Figuras 22 e 23 representam os ajustes dos dados de equilíbrio experimentais aos modelos de Langmuir e de Freundlich para os bioadsorventes SA, SAA e SAB na remoção do corante azul de metileno.

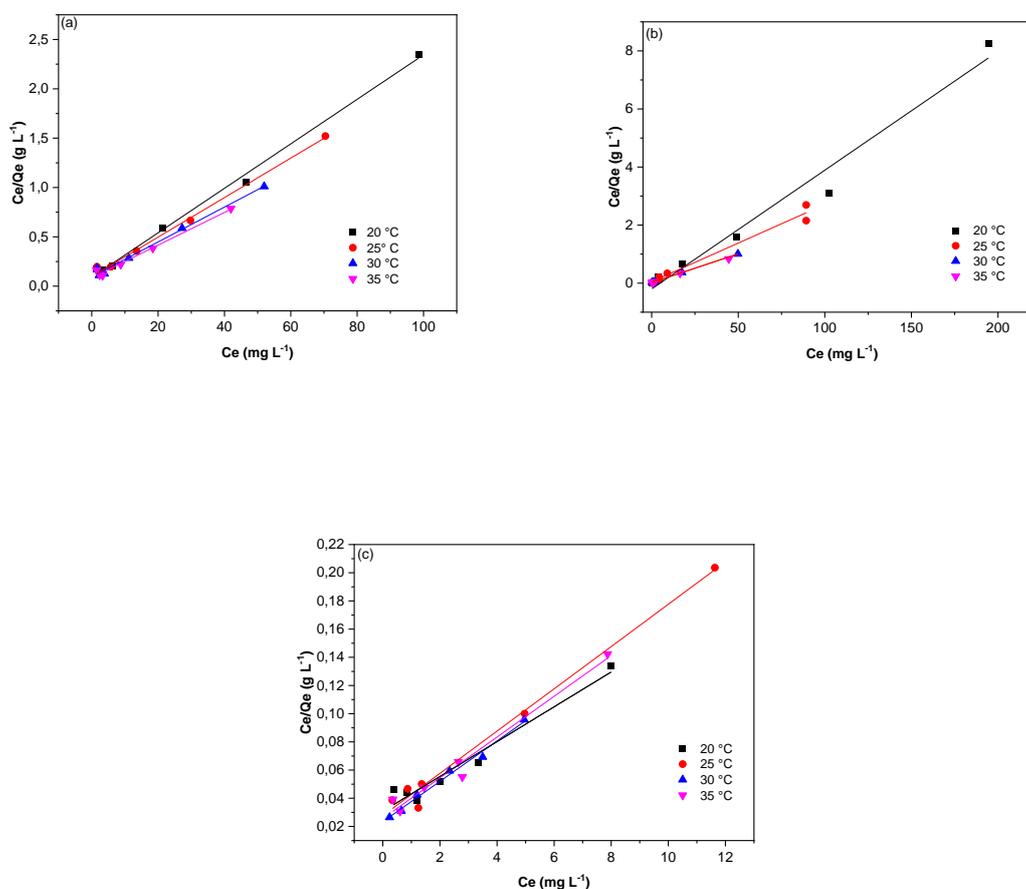


Figura 22. Ajustes dos dados experimentais na isoterma de Langmuir para os bioadsorventes SA (a), SAA (b) e SAB (c). Condições do processo em batelada: concentração inicial 100 mg/L, 100 mg, pH 8, 20, 25, 30 e 35 °C e 24 h de contato.

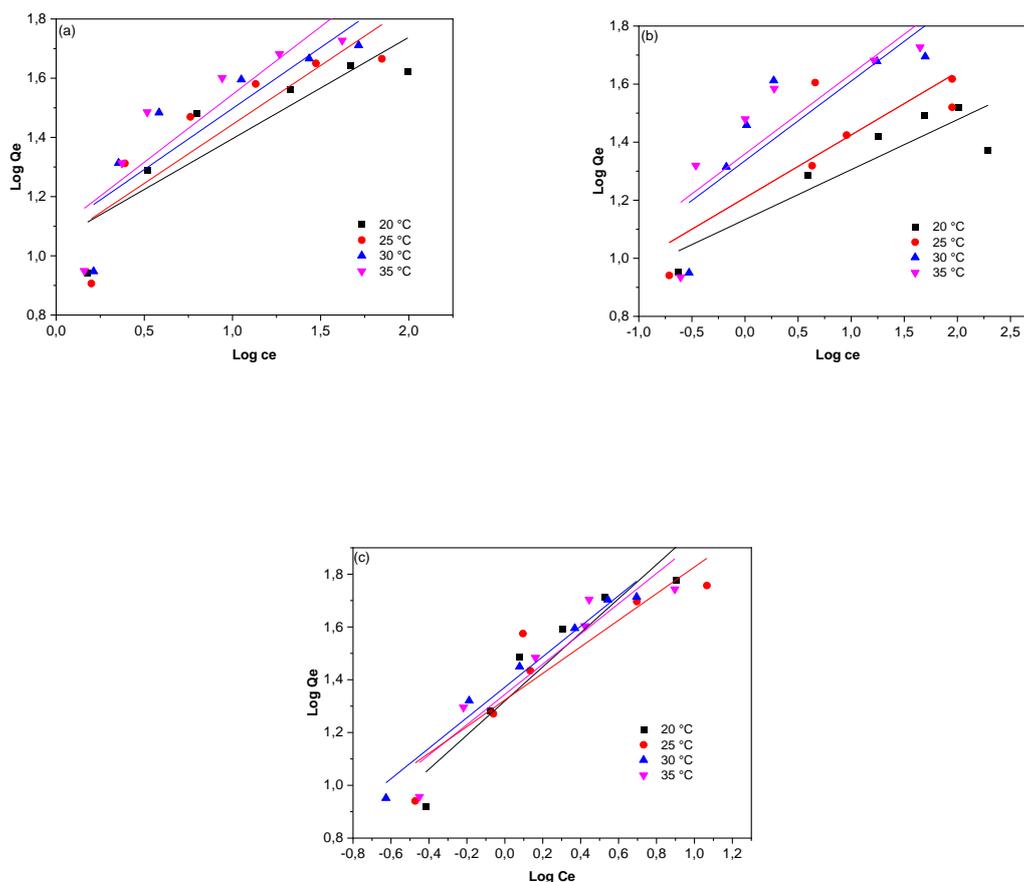


Figura 23. Ajustes dos dados experimentais na isoterma de Freundlich para os bioadsorventes SA (a), SAA (b) e SAB (c). Condições do processo em batelada: concentração inicial 100 mg/L, 100 mg, pH 8, 20, 25, 30 e 35 °C e 24 h de contato.

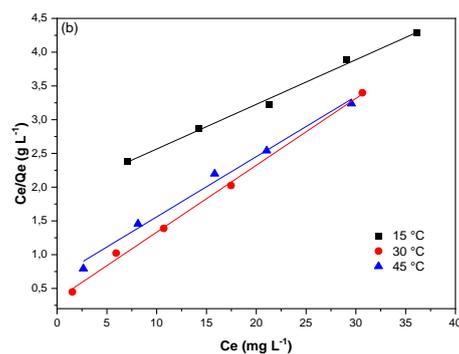
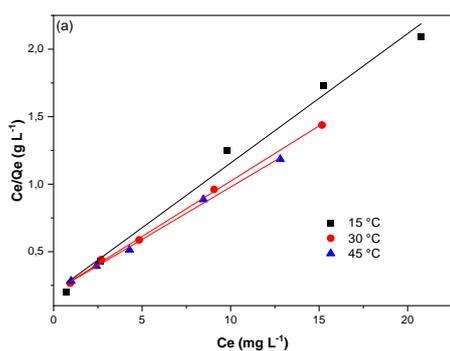
Na Tabela 9 são apresentados os parâmetros de equilíbrio e os coeficientes de determinação (R^2) para os modelos de Langmuir e Freundlich nas diferentes temperaturas para corante AM.

A partir da Tabela 9 pode se inferir que para SA, SAA e SAB as isotermas apresentaram melhor ajuste ao modelo de Langmuir, visto que os coeficientes de determinação (R^2) foram mais próximos da unidade, comparado com o modelo de Freundlich em todas as temperaturas estudadas. Assim, a aplicabilidade da isoterma de Langmuir sugeriu que a adsorção de moléculas AM na superfície dos bioadsorventes é uma adsorção de monocamada sobre uma superfície homogênea (ANASTOPOULOS & KYZAS, 2014).

Tabela 9. Parâmetros obtidos a partir dos modelos de Isotermas de Langmuir e Freundlich para o corante AM.

SA								
Temperatura (°C)	Langmuir				Freundlich			
	$Q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R_L	R^2	K_f	$1/n_f$	n_f	R^2
20	56,59	0,018	0,33	0,9953	2,86	0,34	2,91	0,8926
25	44,34	0,022	0,28	0,9985	2,84	0,39	2,51	0,8775
30	49,95	0,020	0,31	0,9977	2,96	0,41	2,42	0,8756
35	60,45	0,016	0,27	0,9977	2,96	0,45	2,18	0,8857
SAA								
Temperatura (°C)	Langmuir				Freundlich			
	$Q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R_L	R^2	K_f	$1/n_f$	n_f	R^2
20	24,44	0,040	0,18	0,9874	3,10	0,17	5,81	0,8940
25	37,55	0,026	0,25	0,9888	3,34	0,21	4,62	0,8481
30	56,59	0,017	0,33	0,9953	3,80	0,27	3,64	0,8318
35	50,40	0,019	0,24	0,9874	3,89	0,27	3,63	0,8520
SAB								
Temperatura (°C)	Langmuir				Freundlich			
	$Q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R_L	R^2	K_f	$1/n_f$	n_f	R^2
20	80,90	0,012	0,43	0,9799	3,74	0,64	1,54	0,9431
25	66,66	0,015	0,37	0,9940	3,75	0,50	1,98	0,9143
30	69,93	0,014	0,38	0,9952	3,94	0,57	1,73	0,9859
35	69,15	0,014	0,30	0,9868	3,83	0,57	1,74	0,9426

As Figuras 24 e 25 representam os ajustes dos dados de equilíbrio experimentais aos modelos de Langmuir e de Freundlich para os bioadsorventes SA, SAA e SAB na remoção do corante azul brilhante de remazol.



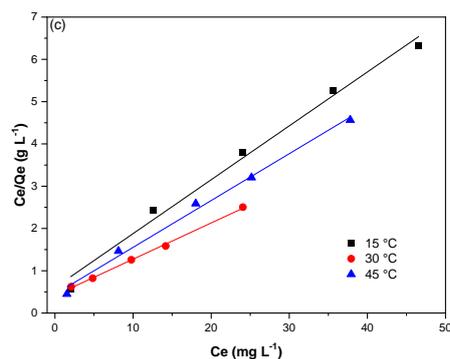


Figura 24. Ajustes dos dados experimentais na isoterma de Langmuir para os bioadsorventes SA (a), SAA (b) e SAB (c). Condições do processo em batelada: concentração inicial 40 mg L^{-1} , 200 mg , $\text{pH } 2$, 15 , 30 e 45 $^{\circ}\text{C}$ e 24 h de contato.

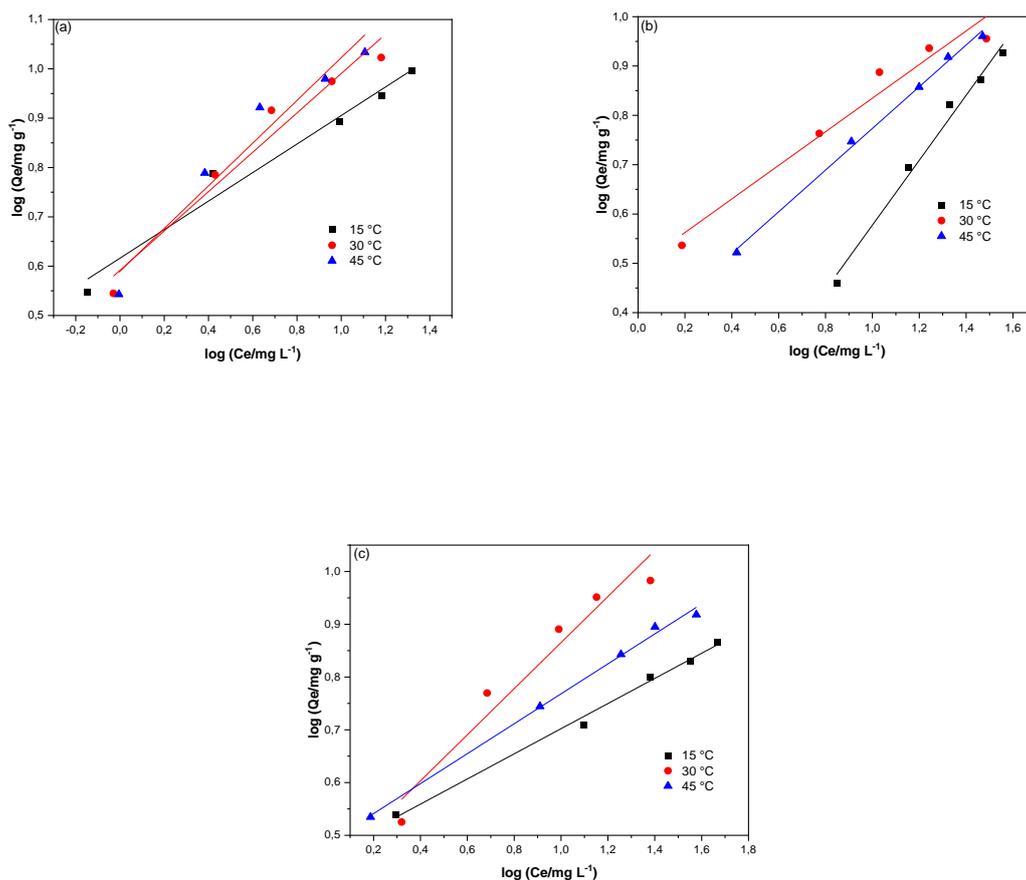


Figura 25. Ajustes dos dados experimentais na isoterma de Freundlich para os bioadsorventes SA (a), SAA (b) e SAB (c). Condições do processo em batelada: concentração inicial 40 mg L^{-1} , 200 mg , $\text{pH } 2$, 15 , 30 e 45 $^{\circ}\text{C}$ e 24 h de contato.

Na Tabela 10 são apresentados os parâmetros de equilíbrio e os coeficientes de determinação (R^2) para os modelos de Langmuir e Freundlich nas diferentes temperaturas para o corante AR.

Tabela 10. Parâmetros obtidos a partir dos modelos de Isotermas de Langmuir e Freundlich para o corante AR.

SA								
Temperatura (°C)	Langmuir				Freundlich			
	$Q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_f	$1/n_f$	n_f	R^2
15	10,43	0,483	0,04	0,9939	1,85	0,23	3,45	0,9867
30	12,20	0,403	0,05	0,9995	1,80	0,39	2,50	0,9798
45	12,88	0,382	0,06	0,9988	1,80	0,43	2,31	0,9739
SAA								
Temperatura (°C)	Langmuir				Freundlich			
	$Q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_f	$1/n_f$	n_f	R^2
15	15,12	0,034	0,41	0,9968	0,92	0,65	1,52	0,9935
30	11,20	0,133	0,15	0,9951	0,16	0,34	2,93	0,9803
45	10,08	0,290	0,07	0,9986	1,40	0,42	2,36	0,9985
SAB								
Temperatura (°C)	Langmuir				Freundlich			
	$Q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_f	$1/n_f$	n_f	R^2
15	7,84	0,211	0,10	0,9947	1,59	0,23	4,19	0,9841
30	9,02	0,248	0,09	0,9965	1,53	0,43	2,29	0,9732
45	12,88	0,186	0,11	0,9992	1,62	0,28	3,52	0,8756

Com base nos resultados apresentados na Tabela 10, é possível observar que as isotermas apresentaram melhor ajuste ao modelo de Langmuir, visto que os coeficientes de determinação (R^2) mostraram melhor linearidade, comparado com o modelo de Freundlich em todas as temperaturas estudadas. Desta forma, o ajuste da isoterma de Langmuir também sugeriu que a adsorção das moléculas AR na superfície dos bioadsorventes ocorra em monocamada (ANASTOPOULOS & KYZAS, 2014).

O fator de separação (R_L) é um parâmetro crucial da isoterma de Langmuir e pode indicar a forma e a natureza do processo de adsorção. Um valor de R_L próximo a 1 indica que o processo de adsorção é altamente favorável (NUITHITIKUL; PHROMRAK; SAENNGOEN, 2020). Nas Tabelas 9 e 10 pode-se observar que os valores de R_L encontrados entre 0 e 1, bem como os valores de n entre 1 e 10 para Freundlich em todas as temperaturas indicando que a adsorção dos bioadsorventes SA, SAA e SAB é favorável.

Os resultados atuais foram apoiados por alguns outros adsorventes relatados na literatura que também envolveu a adsorção de corantes ajustada à isoterma de Langmuir,

tais como casca de laranja (MUNAWER *et al.*, 2020), Fibras de *Typha latifolia* (AMRI *et al.*, 2022) e resíduos de palma (BALOO *et al.*, 2021).

5.3.5 Parâmetros termodinâmicos

No processo de adsorção, é de grande utilidade determinar os parâmetros termodinâmicos como a variação da energia livre de Gibbs (ΔG_{ads}), a variação de entalpia (ΔH_{ads}) e variação de entropia (ΔS_{ads}).

A variação de entalpia ΔH_{ads} e a variação de entropia ΔS_{ads} foram calculadas a partir do gráfico de $\ln K$ versus $1/T$.

A partir do efeito da temperatura na quantidade de adsorção do corante azul de metileno, foram determinados os parâmetros termodinâmicos na faixa de 25, 30 e 35 °C para o AM e para 15, 30 e 45 °C para o AR o bioadsorvente SA e para os bioadsorventes SAA e SAB foram determinados na faixa de 20, 25 e 30 °C. E na faixa de 15, 30 e 45 °C para o AR, onde estes podem ser observados nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11. Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante AM sobre os bioadsorventes SA (sementes *in natura*) SAA, (tratada com ácido) e SAB (tratada com base).

SA			
Temperatura (°C)	ΔG (J mol ⁻¹)	ΔH (J mol ⁻¹)	ΔS (K mol ⁻¹)
25	-2620,99		
30	-2648,29	-993,1	5,46
35	-2675,59		
SAA			
Temperatura	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔH (J mol ⁻¹)	ΔS (K mol ⁻¹)
20	-6961,02		
25	-7029,47	-2947,8	13,69
30	-7097,92		
SAB			
Temperatura	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔH (J mol ⁻¹)	ΔS (K mol ⁻¹)
20	-9659,17		
25	-9749,37	-4370,75	18,04
30	-9839,57		

Tabela 12. Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante AR sobre os bioadsorventes SA (sementes in natura), SAA (tratada com ácido) e SAB (tratada com base).

SA			
Temperatura (°C)	ΔG (J mol ⁻¹)	ΔH (J mol ⁻¹)	ΔS (K mol ⁻¹)
15	1662,86		
30	1711,73	724,13	-3,258
45	1760,59		
SAA			
Temperatura	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔH (J mol ⁻¹)	ΔS (K mol ⁻¹)
15	-12071,76		
30	-2361,26	-6510,46	19,30
45	-2650,76		
SAB			
Temperatura	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔH (J mol ⁻¹)	ΔS (K mol ⁻¹)
15	2178,26		
30	2245,41	888,20	-4,477
45	2312,57		

A partir dos resultados expressos nas Tabelas 11 e 12 pode-se observar que a energia livre de Gibbs apresenta valores negativos para os processos usando os três bioadsorventes na adsorção do corante AM e apenas para a SAA na adsorção do corante AR, o que indica que a reação de adsorção é de natureza espontânea e termodinamicamente favorável. Isso mostra também a afinidade do bioadsorvente com o corante AM e do bioadsorvente tratado com ácido (SAA) com o corante aniônico AR. Esses resultados também corroboram os valores de R_L (constante de Langmuir) e n (constante de Freundlich), os quais também mostraram que o processo de adsorção do AM sobre os três materiais é favorável (Tabela 8).

Na adsorção do corante AR pelos bioadsorventes SA e SAB, a energia livre de Gibbs apresentou valores positivos indicam que a bioadsorção foi um processo não espontâneo, sendo necessária entrada de energia de fora do sistema. Assim, esses processos são favorecidos com o aumento da temperatura (TSAMO *et al.*, 2019).

Para a entalpia (ΔH), os valores negativos encontrados na adsorção do corante AM pelos três bioadsorventes, e na adsorção do corante AR pelo bioadsorvente SA sugerem uma natureza exotérmica da adsorção, essa natureza vem acompanhada com liberação de energia e, portanto, tende a adover mais em menores temperaturas. Já para a adsorção do corante AR pelos bioadsorventes SA e SAB, o valor positivo de ΔH indica

que a reação é endotérmica. Também é evidente a partir dos estudos de batelada, que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura e isso representa que as reações são endotérmicas.

O valor de ΔH pode indicar o tipo de adsorção que ocorre (adsorção física ou química). Se o calor de adsorção varia de 2,09-20,9 kJ mol⁻¹, pode-se concluir que se trata de adsorção física. Por outro lado, para a adsorção química, o calor de adsorção é da mesma magnitude que o calor de reações químicas, situando-se entre 20,9 e 418,4 kJ mol⁻¹ (DENG *et al.*, 2007). Assim, os valores de ΔH obtidos para a adsorção dos corantes AM e AR pelos bioadsorventes SA, SAA e SAB mostram adsorção do tipo fisiossorção, apesar da cinética ter se adequadado melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem (quimissorção). Isso mostra que as interações eletrostáticas são fortes, resultando até no compartilhamento de elétrons entre os grupos superficiais e os corantes.

Por último, o valor negativo da variação de entropia (ΔS) representou uma aleatoriedade reduzida na interface bioadsorvente/solução durante o processo de bioadsorção do AR pelos bioadsorventes SA e SAB. Por outro lado, os valores positivos de ΔS indicam um aumento na aleatoriedade na interface sólido-líquido que ocorre durante a adsorção, isto é, um aumento no grau de liberdade das moléculas do corante (DADA *et al.*, 2021).

Com relação à entropia (ΔS), valores positivos foram reportados também por Sun e colaboradores (2022) na adsorção de AM por biocarvão à base de lignina e por Raj e colaboradores (2021) na adsorção do AR por biocarvão de lodo de esgoto.

6. Estudo de dessorção e reutilização do corante

A avaliação da consistência de um bioadsorvente envolve medidas importantes, como a dessorção e a reutilização. Para tanto, o bioadsorvente em questão foi submetido a vários ciclos de adsorção e dessorção, visando avaliar sua capacidade de reutilização. Esse fator é considerado uma vantagem considerável para aplicações práticas e econômicas.

A Figura 26 mostra que os bioadsorventes têm boa reutilização para os corantes AM e AR por dessorção por etanol a 70% até três ciclos. Na Figura 26a pode-se observar que a adsorção do AM após os três ciclos diminuiu de 90,38 para 73,22% na SA, de 92,08 para 74,93% na SAA e de 93,73 para 76,78% na SAB. A adsorção do AR (Figura 26-b)

diminuiu apenas de 91,12 para 77,98% na SA, de 95,25 para 81,85% na SAA e de 91,30 para 75,99% na SAB.

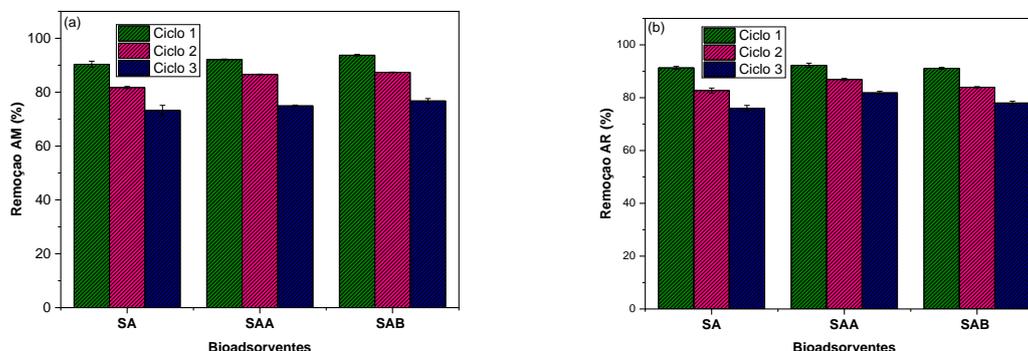


Figura 26. Reutilização dos bioadsorventes SA, SAA e SAB na remoção dos corantes (a) azul de metileno. Condições experimentais: pH 8, 100 mg de bioadsorvente, Ci 100 mg L⁻¹, 25 °C. (b) azul brilhante de remazol. Condições experimentais: pH 8, 200 mg de bioadsorventes, Ci 40 mg L⁻¹, 30°C.

Zein e colaboradores (2023) relataram um percentual de 98,94% no terceiro ciclo na adsorção do corante AM. Já Zhang e colaboradores (2022) no estudo da reutilização do corante AR apresentou um percentual de remoção de 76,22%.

Vários fatores podem contribuir para a diminuição da eficiência do processo de adsorção, tais como: (i) saturação da superfície do bioadsorvente pelo acúmulo de moléculas de corante no grupo sítio ativo, (ii) degradação do material decorrente de condições extremas de pH, e (iii) entupimento progressivo devido à presença de possíveis impurezas no sítio ativo do bioadsorvente, resultando em uma leve diminuição do seu potencial de adsorção (KALLEL et al., 2016). O corante recuperado foi aplicado no tingimento têxtil como pode ser observado na Figura 27. Assim, foi possível reutilizar tanto os bioadsorventes quanto os corantes, reduzindo a poluição que estes poderiam causar, bem como os custos.

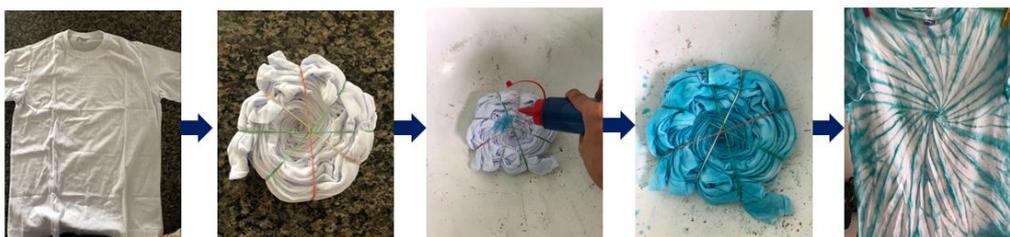


Figura 27. Reaproveitamento do corante Azul de metileno (Autora, 2022).

7. Conclusão

Neste estudo, avaliou-se o potencial de remoção dos corantes sintéticos azul de metileno (AM) e azul brilhante de remazol (AR) utilizando a biomassa do açaí modificada quimicamente como bioadsorvente. Assim, os bioadsorventes *in natura* (SA) com as tratadas com ácido e base (SAA e SAB, respectivamente) foram comparados.

Após a caracterização dos materiais foi possível constatar que os grupos lactônicos predominam na superfície dos três bioadsorventes. A superfície dos bioadsorventes SA, SAA e SAB apresentaram mais sítios ácidos do que básicos, resultando em pH_{pcz} de 5,89; 4,14 e 6,41; respectivamente. A quantidade de matéria orgânica mensurada para os bioadsorventes foi de 99,14% para SA, 98,61% para SAA e 98,53% para SAB, mostrando que ocorreu degradação dos materiais durante o tratamento químico.

Pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho observou-se a presença dos principais grupos funcionais ($-OH$), ($-C=O$), (CH_2), ($-CO$), ($-C-O-C$), ($C=C$). Na microscopia eletrônica de varredura foi o possível observar que a morfologia da superfície do SA mostrou um aspecto mais rugoso, e SAA e SAB apresentou superfície menos rugosa com poros maiores. Na análise termogravimétrica, observou-se três eventos para SA e SAA relacionado a perda de umidade, degradação da hemicelulose e celulose e degradação da lignina para SA, para SAA o terceiro evento está relacionado à degradação da celulose de cadeia longa, para SAB observou-se apenas dois eventos relacionado à perda de umidade e degradação da celulose. Não foi observada a presença de lignina em SAA e SAB por TGA.

A partir dos ensaios de adsorção por batelada, determinou-se que os parâmetros otimizados para o corante AM foram pH 8, 100 mg de bioadsorvente, concentração inicial de AM de 200 mg L^{-1} , temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ para SA, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ para SAA e 20°C para SAB, o equilíbrio de adsorção dos bioadsorventes SA e SAA foi atingido após 10 h, enquanto precisou de apenas 2 h para o SAB. Para o corante AR, os parâmetros otimizados foram pH 2, 200 mg de bioadsorvente, concentração inicial de AR de 40 mg L^{-1} , temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$ para SA e SAB e $15 \text{ }^\circ\text{C}$ para SAA, e o equilíbrio de adsorção foi atingido após 6h para SA e SAA e após 4h para a SAB.

O modelo cinético que obteve o melhor ajuste aos dados experimentais da adsorção dos corantes AM a AR para os três bioadsorventes foi o modelo de pseudo-

segunda ordem. O modelo isotermérico de Langmuir foi o que melhor se ajustou para a adsorção dos três bioadsorventes, evidenciando uma adsorção em monocamada. A partir da isoterma de Langmuir determinou-se que as capacidades máximas teóricas de adsorção do corante AM pelos bioadsorventes SA, SAA e SAB foram de 60,46; 56,59 e 80,91 mg g⁻¹, respectivamente. As capacidades máximas da adsorção do AR foram de 12,88 para SA, 15,12 para SAA e 12,88 mg g⁻¹ para SAB.

Os parâmetros termodinâmicos indicam que a bioadsorção do corante AM nos três bioadsorventes foi espontânea e exotérmica, favorecida com a diminuição da temperatura, e o para corante AR, foi majoritariamente endotérmica e não espontânea nas condições padrões, dependendo do aumento da temperatura. Além disso, foi encontrado valores de ΔH menor que 20 kJ/mol para os três bioadsorvente, o que configura que o processo e adsorção ocorrido foi fisiossorção. Este resultado mostra uma contrariedade com os resultados obtidos no modelo cinético de pseudo-segunda ordem o qual infere que a quimissorção foi o mecanismo predominante na adsorção do corante, mostrando que apesar do modelo ser qual mais se adequa ao processo, ele não descreve totalmente o processo, sendo necessária a utilização de outros modelos cinéticos

Diante dos resultados expostos, é possível concluir que os bioadsorventes SA, SAA e SAB produzidos a partir da semente do açaí podem ser considerados como um excelente adsorvente na remoção do corante catiônico azul de metileno e do corante aniônico AR, pois mostrou uma alta eficiência de remoção dos corantes com valores de 95,83; 99,11 e 99,41 % para AM e 97,11; 95,73 e 94,20% para AR pelos bioadsorventes SA, SAA e SAB, respectivamente.

8. Referências

ABEGUNDE, Segun Michael; IDOWU, Kayode Solomon; ADEJUWON, Olorunsola Morayo; ADEYEMI-ADEJOLU, Tinuade. A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents. **Resources, Environment and Sustainability**, [S. l.], v. 1, p. 100001, 2020. DOI: 10.1016/j.resenv.2020.100001.

ABU-THABIT, Nedal Y.; JUDEH, Ahmed Abu; HAKEEM, Abbas S.; UL-HAMID, Anwar; UMAR, Yunusa; AHMAD, Ayman. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from date seeds (*Phoenix dactylifera* L.). **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 155, p. 730–739, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.255.

AKAR, Tamer; DIVRIKLIOGLU, Melike. Biosorption applications of modified fungal biomass for decolorization of Reactive Red 2 contaminated solutions: Batch and dynamic flow mode studies. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 101, n. 19, p. 7271–7277, 2010. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.04.044.

AL-TOHAMY, Rania; ALI, Sameh S.; LI, Fanghua; OKASHA, Kamal M.; MAHMOUD, Yehia A. G.; ELSAMAHY, Tamer; JIAO, Haixin; FU, Yinyi; SUN, Jianzhong. **A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety**. **Ecotoxicology and Environmental Safety** Academic Press, , 2022. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.113160.

AMER, Ohood A.; ALI, Sameh S.; AZAB, Maha; EL-SHOUNY, Wagih A.; SUN, Jianzhong; MAHMOUD, Yehia A. G. Exploring new marine bacterial species, *Alcaligenes faecalis* Alca F2018 valued for bioconversion of shrimp chitin to chitosan for concomitant biotechnological applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 196, p. 35–45, 2022. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.12.033.

AMRI, Abdelhay El; BENSALAH, Jaouad; IDRISSE, Abdennacer; LAMYA, Kadiri; OUASS, Abdelkarim; BOUZAKRAOUI, Said; ZARROUK, Abdelkader; RIFI, El Housseine; LEBKIRI, Ahmed. Adsorption of a cationic dye (Methylene bleu) by *Typha Latifolia*: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and DFT calculations. **Chemical Data Collections**, [S. l.], v. 38, 2022. DOI: 10.1016/j.cdc.2022.100834.

ANASTOPOULOS, Ioannis; KYZAS, George Z. Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 200, p. 381–389, 2014. DOI: 10.1016/j.molliq.2014.11.006.

ANDRADE SIQUEIRA, Thaisa Caroline; ZANETTE DA SILVA, Isabella; RUBIO, Andressa Jenifer; BERGAMASCO, Rosângela; GASPAROTTO, Francielli; APARECIDA DE SOUZA PACCOLA, Edneia; UEDA YAMAGUCHI, Natália. Sugarcane Bagasse as an Efficient Biosorbent for Methylene Blue Removal: Kinetics, Isotherms and Thermodynamics. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [S. l.], v. 17, n. 2, p. 526, 2020. DOI: 10.3390/ijerph17020526.

ARAÚJO, Cleyton Silva De; LUNZ, Aurenny Maria Pereira; SANTOS, Vanderley Borges Dos; ANDRADE NETO, Romeu de Carvalho; NOGUEIRA, Sônia Regina; SANTOS, Rayane Silva Dos. Use of agro-industry residues as substrate for the production of Euterpe precatória seedlings. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, [S. l.], v. 50, 2020. DOI: 10.1590/1983-40632020v5058709.

ARORA, Sucharita. Textile Dyes: It's Impact on Environment and its Treatment. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, [S. l.], v. 5, n. 3, 2014. DOI: 10.4172/2155-6199.1000e146.

ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

AYAWEI, N.; EKUBO, A. T.; WANKASI, D.; DIKIO, E. D. Adsorption of Congo Red by Ni/Al-CO₃: Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies. **Oriental Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 31, n. 3, p. 1307–1318, 2015. DOI: 10.13005/ojc/310307.

B, Rahul Krishna; BHUVANESHWARI, S.; MAJEED, Femin; M, Maneesha Manoj; JOSE, Elsint; MOHAN, Anjali. **Different treatment methodologies and reactors employed for dairy effluent treatment - A review**. **Journal of Water Process Engineering** Elsevier Ltd, , 2022. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102622.

BAL, Gurleen; THAKUR, Archana. Distinct approaches of removal of dyes from wastewater: A review. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], v. 50, p. 1575–1579, 2022. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.09.119.

BALOO, Lavania; ISA, Mohamed Hasnain; SAPARI, Nasiman Bin; JAGABA, Ahmad

Hussaini; WEI, Lim Jun; YAVARI, Saba; RAZALI, Rodiah; VASU, Ruvindran. Adsorptive removal of methylene blue and acid orange 10 dyes from aqueous solutions using oil palm wastes-derived activated carbons. **Alexandria Engineering Journal**, [S. l.], v. 60, n. 6, p. 5611–5629, 2021. DOI: 10.1016/j.aej.2021.04.044.

BARROS, Silma de Sá; OLIVEIRA, Erick da Silva; PESSOA JR, Wanison André Gil; ROSAS, Alexandra Lizandra Gomes; DE FREITAS, Ana Emília Margarido; LIRA, Márcia Santos de F.; CALDERARO, Fábio Leandro; SARON, Clodoaldo; FREITAS, Flávio A. Waste açai (Euterpe precatoria Mart.) seeds as a new alternative source of cellulose: Extraction and characterization. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 10, n. 7, p. 1–16, 2021. a.

BARROS, Silma de Sá; OLIVEIRA, Erick da Silva; PESSOA JR, Wanison André Gil; ROSAS, Alexandra Lizandra Gomes; FREITAS, Ana Emília Margarido De; LIRA, Márcia Santos de F.; CALDERARO, Fábio Leandro; SARON, Clodoaldo; FREITAS, Flávio Augusto De. Sementes de açai (Euterpe precatoria Mart.) como uma nova fonte alternativa de celulose: Extração e caracterização. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 10, n. 7, p. e31110716661, 2021. b. DOI: 10.33448/rsd-v10i7.16661.

BEN-MANSOUR, R.; HABIB, M. A.; BAMIDELE, O. E.; BASHA, M.; QASEM, N. A. A.; PEEDIKAKKAL, A.; LAOUI, T.; ALI, M. Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – A review. **Applied Energy**, [S. l.], v. 161, p. 225–255, 2016. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.10.011.

BERRADI, Mohamed; HSISSOU, Rachid; KHUDHAIR, Mohammed; ASSOAG, Mohammed; CHERKAoui, Omar; EL BACHIRI, Abderrahim; EL HARFI, Ahmed. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, [S. l.], v. 5, n. 11, p. e02711, 2019. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02711.

BESSA, Wissam; TRACHE, Djalal; DERRADJI, Mehdi; BENTOUMIA, Benaouda; TARCHOUN, Ahmed Fouzi; HEMMOUCHE, Larbi. Effect of silane modified microcrystalline cellulose on the curing kinetics, thermo-mechanical properties and thermal degradation of benzoxazine resin. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 180, p. 194–202, 2021. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.03.080.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters

by means of natural zeolites. **Water Research**, [S. l.], v. 18, n. 12, p. 1501–1507, 1984. DOI: 10.1016/0043-1354(84)90124-6. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0043135484901246>.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, [S. l.], v. 32, n. 5, p. 759–769, 1994. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90031-0.

BORBA, Carlos Eduardo; MÓDENES, Aparecido Nivaldo; ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando Rodolfo; BORBA, Fernando Henrique; BASSI, André Fernandes; RIBEIRO, Caroline. ESTUDO DA CINÉTICA E DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DOS CORANTES AZUL TURQUESA QG E AMARELO REATIVO 3R EM CARVÃO ATIVADO. **Engevista**, [S. l.], v. 14, n. 2, 2011. DOI: 10.22409/engevista.v14i2.344.

BRASIL. CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução N° 357. [S. l.], p. 58–63, 2005.

BRASIL, CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução N° 430. [S. l.], p. 8, 2011.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. DOI: 10.1021/ja01269a023.

BUKHARI, Aysha et al. Removal of Eosin dye from simulated media onto lemon peel-based low cost biosorbent. **Arabian Journal of Chemistry**, [S. l.], p. 103873, 2022. DOI: 10.1016/j.arabjc.2022.103873. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535222001897>.

BURATTO, Rafaella T.; COCERO, María José; MARTÍN, Ángel. Characterization of industrial açai pulp residues and valorization by microwave-assisted extraction. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, [S. l.], v. 160, p. 108269, 2021. DOI: 10.1016/j.cep.2020.108269.

CAZETTA, André L.; VARGAS, Alexandro M. M.; NOGAMI, Eurica M.; KUNITA, Marcos H.; GUILHERME, Marcos R.; MARTINS, Alessandro C.; SILVA, Tais L.; MORAES, Juliana C. G.; ALMEIDA, Vitor C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 174, n. 1, p. 117–125, 2011.

CEDRIM, Paula Cavalcante Amélio Silva; BARROS, Elenita Marinho Albuquerque; NASCIMENTO, Ticiano Gomes Do. Propriedades antioxidantes do açaí (Euterpe oleracea) na síndrome metabólica. **Brazilian Journal of Food Technology**, [S. l.], v. 21, n. 0, 2018. DOI: 10.1590/1981-6723.09217.

CENENS, J. Visible Spectroscopy of Methylene Blue on Hectorite, Laponite B, and Barasym in Aqueous Suspension. **Clays and Clay Minerals**, [S. l.], v. 36, n. 3, p. 214–224, 1988. DOI: 10.1346/CCMN.1988.0360302.

CHAKRABORTY, J. N. Sulphur dyes. *In: Handbook of Textile and Industrial Dyeing*. [s.l.] : Elsevier, 2011. p. 466–485. DOI: 10.1533/9780857093974.2.466.

CHOWDHURY, Shamik; SAHA, Papita Das. Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by a waste biomaterial: hen feathers. **Applied Water Science**, [S. l.], v. 2, n. 3, p. 209–219, 2012. DOI: 10.1007/s13201-012-0039-0.

CINTURA, Eleonora; NUNES, Lina; ESTEVES, Bruno; FARIA, Paulina. **Agro-industrial wastes as building insulation materials: A review and challenges for Euro-Mediterranean countries**. **Industrial Crops and Products** Elsevier B.V., , 2021. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113833.

CIOLA, Remolo. Adsorção. Fundamentos da Catálise. *In: São Paulo: Editora Moderna.*, 1981. p. 29–97.

CORREIA, Larissa Fernandes; BARROS, José Marcelo Honório Ferreira; FERNANDES, Alessandro Marinho; CLERICUZI, Genaro Zenaide; SOUSA, Karla Silvana Menezes Gadelha De. Aproveitamento do bagaço de malte como adsorvente para a remoção do corante azul de metileno. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 9, n. 9, p. e730997781, 2020. DOI: 10.33448/rsd-v9i9.7781.

DA SILVA FILHO, Luiz Henrique Ramos. DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES A PARTIR DE ALGAS ARRIBADAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES INDUSTRIAIS. **Dissertação de mestrado** , [S. l.], 2019.

DADA, Adewumi O.; ADEKOLA, Folahan A.; ODEBUNMI, Ezekiel O.; OGUNLAJA, Adeniyi S.; BELLO, Olugbenga S. Two–three parameters isotherm modeling, kinetics with statistical validity, desorption and thermodynamic studies of adsorption of Cu(II) ions onto zerovalent iron nanoparticles. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 11, n. 1, 2021. DOI:

10.1038/s41598-021-95090-8.

DE OLIVEIRA, André Vinícius Bueno; RIZZATO, Tânia Mara; BARROS, Beatriz Cervejeira Bolanho; FAVARO, Silvia Luciana; CAETANO, Wilker; HIOKA, Noboru; BATISTELA, Vagner Roberto. Physicochemical modifications of sugarcane and cassava agro-industrial wastes for applications as biosorbents. **Bioresource Technology Reports**, [S. l.], v. 7, 2019. DOI: 10.1016/j.biteb.2019.100294.

DENG, Liping; SU, Yingying; SU, Hua; WANG, Xinting; ZHU, Xiaobin. Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 143, n. 1–2, p. 220–225, 2007. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.009.

DOS SANTOS ESCOBAR, Otávio; FERRAZ DE AZEVEDO, Cristiane; SWAROWSKY, Alexandre; ADEBAYO, Matthew Ayorinde; SCHADECK NETTO, Matias; MACHADO MACHADO, Fernando. Utilization of different parts of *Moringa oleifera* Lam. seeds as biosorbents to remove Acid Blue 9 synthetic dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 4, p. 105553, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105553.

DOTTO, Juliana; FAGUNDES-KLEN, Márcia Regina; VEIT, Márcia Teresinha; PALÁCIO, Soraya Moreno; BERGAMASCO, Rosangela. Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 208, p. 656–665, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.10.112.

ELLEN, Isadora; RICARDINO, Feitoza; NATHALYA, Maria; SOUZA, Costa; FERREIRA, Irineu; NETO, Silva. **VANTAGENS E POSSIBILIDADES DO REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS Alimentos: Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente**. [s.l.: s.n.].

ELMORSI, Taha M. Equilibrium Isotherms and Kinetic Studies of Removal of Methylene Blue Dye by Adsorption onto Miswak Leaves as a Natural Adsorbent. **Journal of Environmental Protection**, [S. l.], v. 2, n. 6, p. 817–827, 2011. DOI: 10.4236/jep.2011.26093.

EZE, S. I.; ABUGU, H. O.; ODEWOLE, O. A.; UKWUEZE, N. N.; ALUM, L. O. Thermal and chemical pretreatment of *Terminalia mantaly* seed husk biosorbent to

enhance the adsorption capacity for Pb²⁺. **Scientific African**, [S. l.], v. 15, p. e01123, 2022. DOI: 10.1016/j.sciaf.2022.e01123.

FENG, Ningchuan; GUO, Xueyi; LIANG, Sha; ZHU, Yanshu; LIU, Jianping. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 185, n. 1, p. 49–54, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.114.

FERRETTI, André Rocha; DE BRITIZ, Ricardo Miranda. Ecological restoration, carbon sequestration and biodiversity conservation: The experience of the Society for Wildlife Research and Environmental Education (SPVS) in the Atlantic Rain Forest of Southern Brazil. **Journal for Nature Conservation**, [S. l.], v. 14, n. 3–4, p. 249–259, 2006. DOI: 10.1016/j.jnc.2006.04.006.

FONSECA DA COSTA, Gabriela; YURI DE ALMEIDA SAWAGUCHI, Marcella; GOMES DA ASSUNÇÃO JÚNIOR, Vilson. REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO E ADSORÇÃO. **COLLOQUIUM EXACTARUM**, [S. l.], v. 12, n. 2, p. 77–88, 2020. DOI: 10.5747/ce.2020.v12.n2.e320.

FRANCO, Dison S. P.; GEORGIN, Jordana; NETTO, Matias S.; FAGUNDEZ, Jean Lucca S.; SALAU, Nina P. G.; ALLASIA, Daniel; DOTTO, Guilherme L. Conversion of the forest species *Inga marginata* and *Tipuana tipu* wastes into biosorbents: Dye biosorption study from isotherm to mass transfer. **Environmental Technology & Innovation**, [S. l.], v. 22, p. 101521, 2021. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101521.

GALIWANGO, Emmanuel; ABDEL RAHMAN, Nour S.; AL-MARZOUQI, Ali H.; ABU-OMAR, Mahdi M.; KHALEEL, Abbas A. Isolation and characterization of cellulose and α -cellulose from date palm biomass waste. **Heliyon**, [S. l.], v. 5, n. 12, p. e02937, 2019. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02937.

GAO, Aiqin; LUO, Xiang; CHEN, Huanghuang; HOU, Aiqin; ZHANG, Hongjuan; XIE, Kongliang. Design of the reactive dyes containing large planar multi-conjugated systems and their application in non-aqueous dyeing. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], 2022. DOI: 10.1016/j.cjche.2022.03.013.

GERALDO, S. M.; CANTERAS, F. ...; MOREIRA, S. Biomonitoring of environmental

pollution using growth tree rings of *Tipuana tipu*: Quantification by synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. **Radiation Physics and Chemistry**, [S. l.], v. 95, p. 346–348, 2014. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2013.03.012.

GHOLAMI DERAMI, Hamed; JIANG, Qisheng; GHIM, Deoukchen; CAO, Sisi; CHANDAR, Yatin J.; MORRISSEY, Jeremiah J.; JUN, Young-Shin; SINGAMANENI, Srikanth. A Robust and Scalable Polydopamine/Bacterial Nanocellulose Hybrid Membrane for Efficient Wastewater Treatment. **ACS Applied Nano Materials**, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 1092–1101, 2019. DOI: 10.1021/acsanm.9b00022.

GILES, Charles H.; SMITH, David; HUITSON, Alan. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974. DOI: 10.1016/0021-9797(74)90252-5.

GIMBERT, Frédéric; MORIN-CRINI, Nadia; RENAULT, François; BADOT, Pierre-Marie; CRINI, Grégorio. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 157, n. 1, p. 34–46, 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.072.

GREGG, S. J.; SING, K. S. .. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. [s.l: s.n.].

GUILARDUCI, Viviane Vasques da Silva; MESQUITA, João Paulo De; MARTELLI, Patrícia Benedini; GORGULHO, Honória de Fátima. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, [S. l.], v. 29, n. 6, p. 1226–1232, 2006. DOI: 10.1590/S0100-40422006000600015.

GÜNAY, Ahmet; ARSLANKAYA, Ertan; TOSUN, İsmail. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 146, n. 1–2, p. 362–371, 2007. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.12.034.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.11.017.

HANGER, K. **Industrial dyes: Chemistry, properties and applications, health and safety aspects**. [s.l: s.n.].

HASSAN, Mohammad M.; CARR, Christopher M. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. **Chemosphere**, [S. l.], v. 209, p. 201–219, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.043.

HEVIRA, Linda; ZILFA; RAHMAYENI; IGHALO, Joshua O.; AZIZ, Hermansyah; ZEIN, Rahmiana. Terminalia catappa shell as low-cost biosorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 97, p. 188–199, 2021. DOI: 10.1016/j.jiec.2021.01.028.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 70, n. 2, p. 115–124, 1998. DOI: 10.1016/S0923-0467(98)00076-1.

HO, Yuh-Shan. **Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods** *Polish Journal of Environmental Studies*. [s.l: s.n.].

HUANG, Bo; LIU, Guowei; WANG, Penghui; ZHAO, Xiang; XU, Hongxiang. Effect of Nitric Acid Modification on Characteristics and Adsorption Properties of Lignite. **Processes**, [S. l.], v. 7, n. 3, p. 167, 2019. DOI: 10.3390/pr7030167.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Brasileiro de 2018**. [s.l: s.n.].

IRSHAD, Saira; SULTANA, Hamadia; USMAN, Muhammad; SAEED, Muhammad; AKRAM, Nadia; YUSAF, Amnah; REHMAN, Abdul. Solubilization of direct dyes in single and mixed surfactant system: A comparative study. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 321, p. 114201, 2021. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114201.

ISAAC, Chandran Prince Jebadass; SIVAKUMAR, A. Removal of lead and cadmium ions from water using *Annona squamosa* shell: kinetic and equilibrium studies. **Desalination and Water Treatment**, [S. l.], v. 51, n. 40–42, p. 7700–7709, 2013. DOI: 10.1080/19443994.2013.778218.

JIKU, Md Abu Sayem; SINGHA, Ashutus; FARUQUEE, Muhiuddin; RAHAMAN, Md Arifur; ALAM, Md Ashraful; EHSANULLAH, M. Toxic wastewater status for irrigation usage at Gazipur and Savar industrial vicinity of Bangladesh. **Acta Ecologica Sinica**, [S. l.], v. 41, n. 4, p. 358–364, 2021. DOI: 10.1016/j.chnaes.2021.07.001.

JIN, Xiaoguang; WU, Changyong; TIAN, Xiangmiao; WANG, Panxin; ZHOU, Yuexi; ZUO, Jiane. A magnetic-void-porous MnFe₂O₄/carbon microspheres nano-catalyst for catalytic ozonation: Preparation, performance and mechanism. **Environmental Science and Ecotechnology**, [S. l.], v. 7, p. 100110, 2021. DOI: 10.1016/j.ese.2021.100110.

JORGE, Isabella Ribeiro; TAVARES, Fernanda Peres; SANTOS, Kassia Graciele Dos. Reutilização de bagaço de cana como bioadsorvente na remoção do azul de metileno em leito fixo. **Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 57, 2021. DOI: 10.18554/rbcti.v5i1.3346.

JUN, Lau Yien; YON, Lau Sie; MUBARAK, N. M.; BING, Chua Han; PAN, Sharadwata; DANQUAH, Michael K.; ABDULLAH, E. C.; KHALID, Mohammad. An overview of immobilized enzyme technologies for dye and phenolic removal from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 7, n. 2, p. 102961, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.102961.

KALLEL, Fatma; CHAARI, Fatma; BOUAZIZ, Fatma; BETTAIEB, Fedia; GHORBEL, Raoudha; CHAABOUNI, Semia Ellouz. Sorption and desorption characteristics for the removal of a toxic dye, methylene blue from aqueous solution by a low cost agricultural by-product. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 219, p. 279–288, 2016. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.03.024.

KASSAB, Zineb; ABDELLAOUI, Youness; SALIM, Mohamed Hamid; EL ACHABY, Mounir. Cellulosic materials from pea (*Pisum Sativum*) and broad beans (*Vicia Faba*) pods agro-industrial residues. **Materials Letters**, [S. l.], v. 280, p. 128539, 2020. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128539.

KHAN, Mohammad Danish; ABDULATEIF, Huda; ISMAIL, Iqbal M.; SABIR, Suhail; KHAN, Mohammad Zain. Bioelectricity Generation and Bioremediation of an Azo-Dye in a Microbial Fuel Cell Coupled Activated Sludge Process. **PLOS ONE**, [S. l.], v. 10, n. 10, p. e0138448, 2015. DOI: 10.1371/journal.pone.0138448.

LELLIS, Bruno; FÁVARO-POLONIO, Cíntia Zani; PAMPHILE, João Alencar; POLONIO, Julio Cesar. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation**, [S. l.], v. 3, n. 2, p. 275–290, 2019. DOI: 10.1016/j.biori.2019.09.001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2452072119300413>.

LIANG, Jieying et al. Elimination and ecotoxicity evaluation of phthalic acid esters from textile-dyeing wastewater. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 231, p. 115–122, 2017. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.08.006.

LONG, Qingwu; ZHANG, Zhe; QI, Guangxian; WANG, Zhu; CHEN, Yibo; LIU, Zhao-Qing. Fabrication of Chitosan Nanofiltration Membranes by the Film Casting Strategy for Effective Removal of Dyes/Salts in Textile Wastewater. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [S. l.], v. 8, n. 6, p. 2512–2522, 2020. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b07026.

LU, Changchen; YANG, Jiaojiao; KHAN, Asghar; YANG, Jing; LI, Qimeng; WANG, Guoxiang. A highly efficient technique to simultaneously remove acidic and basic dyes using magnetic ion-exchange microbeads. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 304, p. 114173, 2022. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.114173.

MAHMOODI, Niyaz Mohammad; HAYATI, Bagher; ARAMI, Mokhtar; LAN, Christopher. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination**, [S. l.], v. 268, n. 1–3, p. 117–125, 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2010.10.007.

MAHMOUD, Mohamed E.; EL-BAHY, Salah M.; ELWESHAHY, Shima M. T. Decorated Mn-ferrite nanoparticle@Zn–Al layered double hydroxide@Cellulose@activated biochar nanocomposite for efficient remediation of methylene blue and mercury (II). **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 342, 2021. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126029.

MALIK, P. K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. **Dyes and Pigments**, [S. l.], v. 56, n. 3, p. 239–249, 2003. DOI: 10.1016/S0143-7208(02)00159-6.

MANDAL, Sujata; NATARAJAN, S. Adsorption and catalytic degradation of organic dyes in water using ZnO/Zn_xFe_{3-x}O₄ mixed oxides. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 3, n. 2, p. 1185–1193, 2015. DOI: 10.1016/j.jece.2015.04.021.

MARON, Samuel H.; PRUTTON, Carl F. **Fundamentos de Fisicoquímica**. Mexico DF: NORIEGA EDITORES., 2005.

MEILI, L. et al. Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental

investigation and phenomenological modelling. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, [S. l.], v. 141, p. 60–71, 2019. DOI: 10.1016/j.pbiomolbio.2018.07.011.

MESQUITA JÚNIOR, Jarbas Soares De; FIGUEIREDO, Francisco Cardoso; SANTOS, Evânia Carvalho Dos; SILVA, Darlisson Slag Neri; SANTOS JÚNIOR, José Ribeiro Dos. Celulose (*Mangifera indica*) modificada por melamina-sílica aplicada no tratamento de efluentes com precipitação quimicamente assistida. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 10, n. 6, p. e3710615331, 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i6.15331.

MUNAWER, Mohamad Huzair; CHEE, Hwan Lai; KIEW, Peck Loo. Magnetized orange peel: A realistic approach for methylene blue removal. *In: MATERIALS TODAY: PROCEEDINGS 2020*, **Anais** [...]. : Elsevier Ltd, 2020. p. 1287–1294. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.02.796.

NADUPARAMBATH, Subair; T.V., Jinita; V., Shaniba; M.P., Sreejith; BALAN, Aparna K.; E., Purushothaman. Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 180, p. 13–20, 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.09.088.

NEEDLES, H. .. Preparation, Dyeing, and Finishing Processes. *In: Textile Fibers, Dyes, Finishes, And Processes: a concise guide*. Nova Jersey: Noyes publications, 1996. p. 154–211.

NOUHA, Soudani; SOUAD, Najar-Souissi; ABDELMOTTALAB, Ouederni. ENHANCED ADSORPTION OF PHENOL USING ALKALINE MODIFIED ACTIVATED CARBON PREPARED FROM OLIVE STONES. **Journal of the Chilean Chemical Society**, [S. l.], v. 64, n. 1, p. 4352–4359, 2019. DOI: 10.4067/s0717-97072019000104352.

NUTHITIKUL, Kamchai; PHROMRAK, Rapeeporn; SAENNGOEN, Wikanda. Utilization of chemically treated cashew-nut shell as potential adsorbent for removal of Pb(II) ions from aqueous solution. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 3343, 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-60161-9.

NYANKSON, Emmanuel; AMEDALOR, Reuben; CHANDRABOSE, Gauthaman; COTO, Michael; KRISHNAMURTHY, Satheesh; KUMAR, R.Vasant. Microwave- and Formaldehyde-Assisted Synthesis of Ag–Ag₃PO₄ with Enhanced Photocatalytic Activity

for the Degradation of Rhodamine B Dye and Crude Oil Fractions. **ACS Omega**, [S. l.], v. 5, n. 23, p. 13641–13655, 2020. DOI: 10.1021/acsomega.0c00670.

OKE, Ninad; MOHAN, S. Development of nanoporous textile sludge based adsorbent for the dye removal from industrial textile effluent. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 422, 2022. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126864.

OYENIRAN, Daniel O.; SOGBANMU, Temitope O.; ADESALU, Taofikat A. Antibiotics, algal evaluations and subacute effects of abattoir wastewater on liver function enzymes, genetic and haematologic biomarkers in the freshwater fish, *Clarias gariepinus*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. l.], v. 212, p. 111982, 2021. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.111982.

PARK, Soo-Jin; JANG, Yu-Sin. Pore Structure and Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Mechanism and Rate of Cr(VI). **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 249, n. 2, p. 458–463, 2002. DOI: 10.1006/jcis.2002.8269.

PAUL GUIN, Jhimli; BHARDWAJ, Y. K.; VARSHNEY, Lalit. Radiation grafting: A voyage from bio-waste corn husk to an efficient thermostable adsorbent. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 183, p. 151–164, 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.11.101.

PENTHALA, Raju; PARK, Si Hyeong; OH, Hyeon; LEE, In Yeol; KO, Eun Hee; SON, Young-A. An ecofriendly dyeing of nylon and cotton fabrics in supercritical CO₂ with novel tricyanopyrrolidone reactive disperse dye. **Journal of CO₂ Utilization**, [S. l.], v. 60, p. 102004, 2022. DOI: 10.1016/j.jcou.2022.102004.

PLAZINSKI, Wojciech; RUDZINSKI, Wladyslaw; PLAZINSKA, Anita. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 152, n. 1–2, p. 2–13, 2009. DOI: 10.1016/j.cis.2009.07.009.

PONCE, Julia; ANDRADE, João Gabriel da Silva; DOS SANTOS, Luciana Nunes; BULLA, Milena Keller; BARROS, Beatriz Cervejeira Bolanho; FAVARO, Silvia Luciana; HIOKA, Noboru; CAETANO, Wilker; BATISTELA, Vagner Roberto. Alkali pretreated sugarcane bagasse, rice husk and corn husk wastes as lignocellulosic biosorbents for dyes. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, [S. l.], v. 2, p. 100061, 2021.

DOI: 10.1016/j.carpta.2021.100061.

POSTAI, Debora Luiza; DEMARCHI, Carla Albertina; ZANATTA, Francielle; MELO, Danielle Caroline Cipriani; RODRIGUES, Clóvis Antonio. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. **Alexandria Engineering Journal**, [S. l.], v. 55, n. 2, p. 1713–1723, 2016. DOI: 10.1016/j.aej.2016.03.017.

PUTRO, Jindrayani Nyoo; JU, Yi-Hsu; SOETAREDJO, Felycia Edi; SANTOSO, Shella Permatasari; ISMADJI, Suryadi. Biosorption of dyes. *In: Green Chemistry and Water Remediation: Research and Applications*. [s.l.] : Elsevier, 2021. p. 99–133. DOI: 10.1016/B978-0-12-817742-6.00004-9.

QUEIROZ, Leandro S.; DE SOUZA, Luiz K. C.; THOMAZ, Kelly Taise C.; LEITE LIMA, Erika Tallyta; DA ROCHA FILHO, Geraldo N.; DO NASCIMENTO, Luis Adriano S.; DE OLIVEIRA PIRES, Luiza H.; FAIAL, Kelson do Carmo Freitas; DA COSTA, Carlos E. F. Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 270, p. 110868, 2020. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110868.

RAIJ, Bernardo Van. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**, [S. l.], v. 32, n. unico, p. 337–347, 1973. DOI: 10.1590/S0006-87051973000100018. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0006-87051973000100018&lng=pt&tlng=pt.

RAJ, Abhay; YADAV, Ashutosh; RAWAT, Abhay Prakash; SINGH, Anil Kumar; KUMAR, Sunil; PANDEY, Ashutosh Kumar; SIROHI, Ranjna; PANDEY, Ashok. Kinetic and thermodynamic investigations of sewage sludge biochar in removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solution and evaluation of residual dyes cytotoxicity. **Environmental Technology & Innovation**, [S. l.], v. 23, p. 101556, 2021. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101556. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352186421002042>.

RAJESH, Yennam; JEERU, Lakshmana Rao. Synthesis and Characterization of Low-Cost Wood based Biosorbent. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], v. 57, p. 34–37, 2022. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.01.251.

RANI, Sonia; CHAUDHARY, Sudesh. Adsorption of methylene blue and crystal violet dye from waste water using Citrus limetta peel as an adsorbent. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], 2022. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.01.237.

RAWAT, Deepak; SHARMA, Radhey Shyam; KARMAKAR, Swagata; ARORA, Lakhbeer Singh; MISHRA, Vandana. Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. l.], v. 148, p. 528–537, 2018. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.10.049.

RECK, Isabela Maria; PAIXÃO, Rebecca Manesco; BERGAMASCO, Rosangela; VIEIRA, Marcelo Fernandes; VIEIRA, Angélica Marquetotti Salcedo. Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and Moringa oleifera seeds. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 171, p. 85–97, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.237.

REHMAN, Adeela; PARK, Mira; PARK, Soo Jin. **Current progress on the surface chemical modification of carbonaceous materials**. **Coatings**MDPI AG, , 2019. DOI: 10.3390/COATINGS9020103.

ROZANOV, L. N. Kinetic equations of non-localized physical adsorption in vacuum for Freundlich adsorption isotherm. **Vacuum**, [S. l.], v. 189, p. 110267, 2021. DOI: 10.1016/j.vacuum.2021.110267.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. [s.l.] : John Wiley & Sons, 1984.

SARAVANAN, Praveen; JOSEPHRAJ, Jegan; PUSHPA THILLAINAYAGAM, Bhagavathi. **A comprehensive analysis of biosorptive removal of basic dyes by different biosorbents**. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**Elsevier B.V., , 2021. DOI: 10.1016/j.enmm.2021.100560.

SARVAJITH, M.; REDDY, G.Kiran Kumar; NANCHARAI AH, Y. V. Textile dye biodecolourization and ammonium removal over nitrite in aerobic granular sludge sequencing batch reactors. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 342, p. 536–543, 2018. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.08.064.

SENTHIL KUMAR, Ponnusamy; VARJANI, Sunita J.; SUGANYA, Subburaj. Treatment of dye wastewater using an ultrasonic aided nanoparticle stacked activated carbon: Kinetic

and isotherm modelling. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 250, p. 716–722, 2018. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.11.097.

SENTHILKUMAAR, S.; VARADARAJAN, P. R.; PORKODI, K.; SUBBHURAAM, C. V. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 284, n. 1, p. 78–82, 2005. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.09.027.

SHAMSOLLAHI, Zahra; PARTOVINIA, Ali. Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: A critical review. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 246, p. 314–323, 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.05.145.

SHARMA, Khushboo; SHARMA, Prince; DHIMAN, Shakti Kumar; CHADHA, Pooja; SAINI, Harvinder Singh. Biochemical, genotoxic, histological and ultrastructural effects on liver and gills of fresh water fish *Channa punctatus* exposed to textile industry intermediate 2 ABS. **Chemosphere**, [S. l.], v. 287, p. 132103, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132103.

SHENOY, Aparupa; BANSAL, Vaishnavi; SHUKLA, Bishnu Kant. Treatability of effluent from small scale dye shop using water hyacinth. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], 2022. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.03.031.

SOJOBI, Adebayo Olatunbosun; ZAYED, Tarek. Impact of sewer overflow on public health: A comprehensive scientometric analysis and systematic review. **Environmental Research**, [S. l.], v. 203, p. 111609, 2022. DOI: 10.1016/j.envres.2021.111609.

SOLIMAN, Nofal khamis; MOUSTAFA, Ahmed Fathy; ABOUD, Ahmed A.; HALIM, Khaled Saad Abdel. Effective utilization of Moringa seeds waste as a new green environmental adsorbent for removal of industrial toxic dyes. **Journal of Materials Research and Technology**, [S. l.], v. 8, n. 2, p. 1798–1808, 2019. DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.12.010.

SOUZA, Elibe Silva; SOUZA, Ewellyn Silva; ALMEIDA, Marcello Maia De; VIEIRA, Fernando Fernandes; LUIZ, Márcia Ramos; SOUZA, Neyliane Costa De; ARAÚJO, Helvia Waleska Casullo De; FERREIRA, Weruska Brasileiro. UTILIZAÇÃO DA FARINHA DA CASCA DE LARANJA COMO BIOADSORVENTE EM EFLUENTES TÊXTEIS. **Brazilian Journal of Development**, [S. l.], v. 6, n. 8, p. 60101–60109, 2020.

DOI: 10.34117/bjdv6n8-430.

SUN, Yongchang; WANG, Tingting; HAN, Caohui; LV, Xintian; BAI, Lu; SUN, Xiaoyin; ZHANG, Pengfei. Facile synthesis of Fe-modified lignin-based biochar for ultra-fast adsorption of methylene blue: Selective adsorption and mechanism studies. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 344, 2022. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126186.

TANG, Yufang; LIN, Tianpei; JIANG, Chengjun; ZHAO, Yuemei; AI, Shijie. Renewable adsorbents from carboxylate-modified agro-forestry residues for efficient removal of methylene blue dye. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [S. l.], v. 149, 2021. DOI: 10.1016/j.jpics.2020.109811.

TEE, Guat Teng; GOK, Xie Yuen; YONG, Wai Fen. Adsorption of pollutants in wastewater via biosorbents, nanoparticles and magnetic biosorbents: A review. **Environmental Research**, [S. l.], v. 212, p. 113248, 2022. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113248.

THALIGARI, Sandeep Kumar; SRIVASTAVA, Vimal Chandra; PRASAD, Basheswar. Adsorptive desulfurization by zinc-impregnated activated carbon: characterization, kinetics, isotherms, and thermodynamic modeling. **Clean Technologies and Environmental Policy**, [S. l.], v. 18, n. 4, p. 1021–1030, 2016. DOI: 10.1007/s10098-015-1090-y.

THANGARAJ, Sheela; BANKOLE, Paul Olusegun; SADASIVAM, Senthil Kumar. Microbial degradation of azo dyes by textile effluent adapted, *Enterobacter hormaechei* under microaerophilic condition. **Microbiological Research**, [S. l.], v. 250, p. 126805, 2021. DOI: 10.1016/j.micres.2021.126805.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo: EDUSP, 1998.

TSAMO, Cornelius; PALTAHE, Abba; FOTIO, Daniel; VINCENT, Tore Atangana; SALES, Wassansa Francois. One-, Two-, and Three-Parameter Isotherms, Kinetics, and Thermodynamic Evaluation of Co(II) Removal from Aqueous Solution Using Dead Neem Leaves. **International Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 2019, p. 1–14, 2019. DOI: 10.1155/2019/6452672.

ÜNVEREN, Elif Erdal; MONKUL, Bahar Özmen; SARIOĞLAN, Şerife; KARADEMİR,

Nesrin; ALPER, Erdoğan. Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review. **Petroleum**, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 37–50, 2017. DOI: 10.1016/j.petlm.2016.11.001.

VERLENGIA, Flávio; GARGANTINI, Hermano. Determinação de matéria orgânica em solos: estudo comparativo de métodos. **Bragantia**, [S. l.], v. 27, n. 2, p. 257–265, 1968. DOI: 10.1590/S0006-87051968000200005. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0006-87051968000200005&lng=pt&tlng=pt.

VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, T.; KUMAR, A.Vimal. **APPLICATION OF PLANT BASED COAGULANTS FOR WASTE WATER TREATMENT** *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies* E-ISSN2249-8974 IJAERS. [s.l.: s.n.].

WARDMAN ROGER. **An Introduction to Textile Coloration: Principles and Practice**. [s.l.] : John Wiley & Sons, 2017.

WILLIAM KAJJUMBA, George; EMIK, Serkan; ÖNGEN, Atakan; KURTULUS ÖZCAN, H.; AYDIN, Serdar. Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. *In: Advanced Sorption Process Applications*. [s.l.] : IntechOpen, 2019. DOI: 10.5772/intechopen.80495.

WITONO, Judy R.; RAMADHANY, Putri; SANTOSO, Herry; PUTRI, Agustina. The potency of norbixin as an active compound of natural dye in textile industry. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], 2022. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.02.437.

WU, Feng-Chin; TSENG, Ru-Ling; JUANG, Ruey-Shin. Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 47, n. 1–2, p. 10–19, 2005. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.03.013.

WU, Limin; XU, Yufeng; LV, Xixi; CHANG, Xulu; MA, Xiao; TIAN, Xue; SHI, Xi; LI, Xuejun; KONG, Xianghui. Impacts of an azo food dye tartrazine uptake on intestinal barrier, oxidative stress, inflammatory response and intestinal microbiome in crucian carp (*Carassius auratus*). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. l.], v. 223, p. 112551, 2021. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.112551.

XAVIER, Cinthia Sany França; VIEIRA, Fernando Fernandes; ALVES, Marília Patrício;

SOUSA, José Tavares De. Utilização do bagaço de cana-de-açúcar na adsorção de corantes têxteis em soluções aquosas. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 10, n. 7, p. e59110716974, 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i7.16974.

YAASHIKAA, P. R.; SENTHIL KUMAR, P.; VARJANI, Sunita. Valorization of agro-industrial wastes for biorefinery process and circular bioeconomy: A critical review. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 343, 2022. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126126.

YADAV, Monika; THAKORE, Sonal; JADEJA, Rajendrasinh. Removal of organic dyes using *Fucus vesiculosus* seaweed bioadsorbent an ecofriendly approach: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, [S. l.], v. 4, p. 67–77, 2022. DOI: 10.1016/j.eneco.2021.12.003.

YANG, Xiaodong et al. Alkaline ball-milled peanut-hull biosorbent effectively removes aqueous organic dyes. **Chemosphere**, [S. l.], v. 313, p. 137410, 2023. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.137410. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653522039030>.

ZEIN, Rahmiana; SATRIO PURNOMO, Jofi; RAMADHANI, Putri; SAFNI; ALIF, Matlal Fajri; PUTRI, Chessia Nodifa. Enhancing sorption capacity of methylene blue dye using solid waste of lemongrass biosorbent by modification method. **Arabian Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 16, n. 2, p. 104480, 2023. DOI: 10.1016/j.arabjc.2022.104480. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535222007961>.

ZHANG, Hongwei; XING, Libin; LIANG, Hongxu; REN, Jiawei; DING, Wei; WANG, Qiang; GENG, Zengchao; XU, Chenyang. Efficient removal of Remazol Brilliant Blue R from water by a cellulose-based activated carbon. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 207, p. 254–262, 2022. a. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.02.174. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813022004305>.

ZHANG, Shufen; MA, Wei; TANG, Bingtao; SHAN, Bin. Innovation and application of dyes with high fixation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], 2022. b.