

Remoção de Azul de Metileno e Remazol Vermelho por Biossorção em Pericarpo de Grão de Milho

Methylene Blue and Remazol Red Removal by Biosorption on Corn Grain Pericarp

Julia E. S. Gouveia,^a Isabelle Date,^a Pedro R. Anizelli^{a,*}

^aInstituto Federal do Paraná, Campus Jacarezinho, CEP 86400-000, Jacarezinho-PR, Brasil

*E-mail: pedro.anizelli@ifpr.edu.br

Recebido: 25 de Setembro de 2023

Aceito: 6 de Março de 2024

Publicado online: 12 de Março de 2024

This work investigated the potential of corn grain pericarp as a biosorbent for the removal of Methylene Blue and Remazol Red synthetic dyes. The characteristics of the material and the favorable conditions for the adsorption process were studied, besides its kinetic and equilibrium operation. The best conditions for the adsorption process were determined through a factorial design 2⁴ in which the most favorable factors were: 0.050 g of biosorbent, temperature of 50 °C for the adsorption of Methylene Blue and 25 °C for the adsorption of Remazol Red, pH 10 for the Methylene Blue solution and pH 3 for the Remazol Red solution, without addition of sodium chloride to the solution. In the biosorption of Methylene Blue, the kinetic mechanism fitted the pseudo-first order model with a determination coefficient (R²) equal to 0.9948, and the equilibrium data fitted the Langmuir (R² = 0.99931) and Sips isotherms (R² = 0.99952). In the biosorption of Remazol Red, the kinetic mechanism fitted the pseudo-second order model (R² = 0.9987) and the equilibrium data fitted the Freundlich isotherm (R² = 0.97000). The corn kernel pericarp, in addition to being low cost, has shown efficiency in the removal of Methylene Blue and Remazol Red dyes.

Keywords: Synthetic dyes, agroindustrial residues, biomass, textile industries.

1. Introdução

A expansão das atividades industriais tem como consequência a geração de grandes volumes de resíduos, que causam alterações ambientais, que são observadas na qualidade do ar, do solo e da água. Uma das atividades que promove alterações em recursos hídricos, pelo despejo de contaminantes de forma inadequada, é a indústria têxtil.¹ Esses poluentes são os corantes sintéticos, que em contraste com os naturais, oferecem menor custo, maior fixação e ampla diversidade de cores. São produzidas milhões de toneladas desses produtos anualmente para aplicação em diversas indústrias e cerca de 20 a 50% dos usados na tintura têxtil são lançados ao ambiente por má fixação.²⁻³ Dentre os corantes utilizados na indústria têxtil estão o Azul de Metileno (Figura 1a), um corante sintético catiônico do tipo tiazina, e o Remazol Vermelho (Figura 1b), um corante sintético aniônico do tipo azóico.⁴

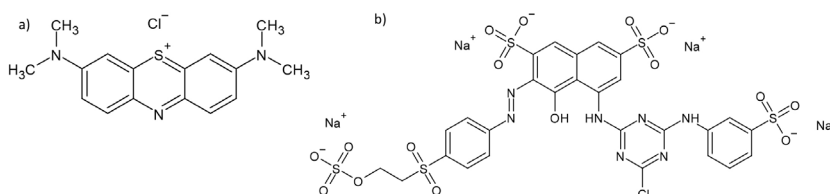


Figura 1. Estrutura química do: a) Azul de Metileno b) Remazol Vermelho

O setor têxtil é destaque na geração de efluentes devido às etapas de lavagem do processo de tintura, além de contar com substâncias diversas para fixação da cor.¹⁻⁵ Em razão de sua composição variada, os efluentes industriais não são tratados adequadamente pelos métodos de tratamento convencionais, sendo necessário o desenvolvimento de métodos alternativos.⁶ Dentre os processos físicos mais utilizados no tratamento de efluentes industriais, está a adsorção em carvão ativado. Tendo em vista que a utilização de carvão ativado como adsorvente é uma medida cara, tem se motivado o desenvolvimento de adsorventes alternativos, como os preparados a partir de biomassa.⁷

A adsorção na superfície de materiais de origem biológica – biossorção, é considerada de baixo custo quando o biossorvente tem alta disponibilidade, exige pouco ou nenhum tratamento

prévio e seja um resíduo ou subproduto de outras indústrias.⁸⁻⁹ A produção global anual de biomassa residual está estimada na ordem de 140 gigatoneladas.¹⁰ Os resíduos agrícolas têm lenta degradação e a adição excessiva de compostos orgânicos persistentes no solo pode gerar gases, saturar o solo e causar a eutrofização dos recursos hídricos. Ademais, os metais dos agroquímicos podem permanecer agregados nos resíduos, contribuindo com a contaminação do meio.¹¹

O uso de adsorventes de base agrícola, além de representar um método de tratamento econômico, oferece um destino ao grande volume de resíduos gerado pela agroindústria.⁸⁻⁹ Resíduos de azeitona,¹² casca de semente de mamona,¹³ alga marinha,¹⁴ bagaço de cana-de-açúcar,¹⁵ algodão,¹⁶ casca de avelã,¹⁷ madeira,¹⁸ casca de nozes,¹⁹ serragem de pinheiro,²⁰ casca de banana,²¹ resíduos de babaçu,²² casca de laranja²³ e polpa de beterraba²⁴ são alguns resíduos agrícolas utilizados como biossorventes na adsorção de corantes sintéticos, além de carvão ativado preparado a partir de resíduo de beringela,²⁵ serragem,²⁶ casca de gergelim,²⁷ espiga de milho,²⁸ caroço de ameixa²⁸ e bagaço de cana-de-açúcar.²⁹

O milho destaca-se por ser o grão mais produzido e o mais consumido do mundo.³⁰ O pericarpo de milho é um resíduo industrial da produção de amido de milho. No processo de moagem úmida, 10% de todo peso do milho acaba no pericarpo como um subproduto.³¹ Outros estudos avaliaram a aplicação do pericarpo de milho *in natura* na adsorção do Azul de Metileno.³² Este trabalho tem como objetivo analisar a viabilidade do uso do pericarpo de grão de milho pré-tratado como biossorvente no processo de adsorção dos corantes Azul de Metileno e Remazol Vermelho, a fim de desenvolver uma alternativa econômica e eficiente para o tratamento de efluentes coloridos. Este estudo examina a influência de parâmetros como pH, massa de biossorvente, força iônica e temperatura, assim como isotermas e cinética de adsorção.

2. Experimental

As soluções de corante sintético utilizadas nos testes de adsorção foram preparadas a partir do corante sólido. Inicialmente, prepararam-se soluções estoque de Azul de Metileno e de Remazol Vermelho na concentração $1,098 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A referida concentração é próxima à encontrada nos efluentes e, além disso, evita desvios da Lei de Lambert-Beer – na faixa de absorvância entre 0,2 e 0,9, a maioria das substâncias apresenta relação linear entre concentração e absorvância.³³ Para cada corante, na referida concentração, foram preparadas soluções sem adição de cloreto de sódio e com adição de cloreto de sódio na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A fim de relacionar a leitura de absorvância com a concentração de corante em solução nos ensaios de adsorção, as concentrações foram determinadas com calibração externa em um espectrofotômetro UV/Vis BEL SP 2000 UV. Prepararam-se soluções de Azul de Metileno nas concentrações $1,098 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $5,49 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$,

$3,66 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $2,745 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,196 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e de Remazol Vermelho nas concentrações $5,49 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $2,745 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1,83 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1,3725 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,098 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. As absorvâncias das soluções foram lidas no comprimento de onda de 665 nm para o Azul de Metileno e 518 nm para o Remazol Vermelho. Relacionando as concentrações com seus respectivos valores de absorvância, a partir da equação da reta, calcularam-se as concentrações finais de corante em solução nas amostras após os experimentos de adsorção.

Os ajustes de pH foram realizados com soluções de NaOH e HCl, utilizando um pHmetro LUCA-210 calibrado com soluções-tampão de pH 4,00 e 7,00.

2.1. Preparo e caracterização do biossorvente

O pericarpo de grão de milho, fornecido pela cooperativa agroindustrial Integrada de Andirá-PR, foi aquecido submerso em 500 mL de solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em panela esmaltada, a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 hora. Após o aquecimento, o material foi filtrado e lavado com água destilada até que o pH de lavagem ficasse próximo 7,00. Em seguida, o biossorvente foi seco em estufa.

2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do material

Imagens do material *in natura* e após o tratamento foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura, marca LEO, modelo 440, equipado com energia dispersiva raio-X (EDX), modelo INCA 200 a 30 keV, com um aumento de 800 vezes, na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos. As amostras foram fixadas em “stubs” com fita adesiva de carbono e, em seguida, revestidas com uma camada de ouro com espessura de 30 nm. Foram realizadas micrografias das amostras, juntamente com a análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva.

2.3. Análise de espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos pelo espectrômetro da marca Bruker, modelo Vertex 70, com a resolução espectral de 4 cm^{-1} e 16 varreduras para a obtenção dos espectros contemplados nas faixas de 400 a 4000 cm^{-1} de comprimento, através da técnica de reflectância total atenuada (ATR). O estudo de FTIR foi realizado na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos e o espectro foi obtido pelo *software Jupyter Notebook* na versão 7.0.6.

2.4. Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

Para determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) do biossorvente, utilizou-se o método dos onze

pontos.³⁴ As amostras foram preparadas com 0,05 g de material biossorvente e 100 mL de água destilada, ajustadas em pH de 2,00 a 12,00. As amostras foram agitadas a 180 rpm, na temperatura de 27 °C, durante 24 horas, em uma incubadora. Posteriormente, fez-se medição do pH final de cada amostra para gerar um gráfico de pH inicial versus pH final, a fim de identificar o ponto em que o pH final foi constante – o pH_{PCZ} . Os resultados foram plotados em gráficos pelo *software Jupyter Notebook* na versão 7.0.6.

2.5. Estudo cinético

Os dados cinéticos de adsorção, para o Azul de Metileno, foram obtidos em ensaios em que cada amostra continha 0,05 g de material adsorvente, 50 mL de solução do corante na concentração $1,098 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH ajustado a 10,00 e sem adição de cloreto de sódio. As amostras foram agitadas durante 0,5, 1, 2, 4, 8, 16 e 30 minutos, em duplicatas. Para o Remazol Vermelho, cada amostra continha 0,25 g de material adsorvente, 50 mL de solução do corante na concentração $1,098 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH ajustado a 3,00 e sem adição de cloreto de sódio. As amostras foram agitadas durante 1, 2, 8, 16, 30, 45 e 120 minutos. Após cada tempo, fazia-se leitura da absorbância das soluções no espectrofotômetro UV/Vis, no comprimento de onda de 665 nm para o Azul de Metileno e 518 nm para o Remazol Vermelho. Os dados obtidos nos experimentos foram ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, conforme as Equações 1 e 2, respectivamente:

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

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

em que q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}), k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e t é o tempo.³⁵⁻³⁶ Os resultados foram plotados em gráficos pelo *software Jupyter Notebook* na versão 7.0.6.

2.6. Planejamento fatorial 2⁴

Os experimentos para determinar as melhores condições de adsorção foram realizados seguindo um planejamento fatorial 2⁴ para cada um dos corantes sintéticos, cujos fatores foram a massa do material adsorvente, o pH, a temperatura e a concentração de cloreto de sódio na solução. Esses fatores foram escolhidos pois podem influenciar na capacidade adsorvente do material (q_e),³⁷⁻³⁸ e os níveis utilizados para cada fator estão descritos na Tabela 1.

As amostras foram preparadas em Erlenmeyers de 250 mL, com 50 mL de solução de corante sintético na concentração $1,098 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e as condições de cada

Tabela 1. Planejamento fatorial 2⁴

Fatores		-	+
1	Massa (g)	0,05	0,1 ^a /0,25 ^b
2	pH	3,00	10,00
3	Temperatura (°C)	25	50
4	[NaCl]	0,0	0,1

Ensaio	1	2	3	4
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

^a Para o Azul de Metileno; ^b Para o Remazol Vermelho.

ensaio foram ajustadas de acordo com o planejamento fatorial. Após agitação de 180 rpm por 2 horas na incubadora, retirou-se uma alíquota de cada amostra para leitura da absorbância por espectroscopia de UV/Vis em comprimento de onda de 665 nm para o Azul de Metileno e 518 nm para o Remazol Vermelho. A partir da equação da reta da curva de calibração, obteve-se a concentração final de corante em cada amostra e calculou-se a capacidade adsorvente – miligrama de corante adsorvido por grama de adsorvente (Equação 3), obtida em cada ensaio.

$$q_e = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (3)$$

em que q_e é a capacidade adsorvente (mg g^{-1}), C_0 e C são as concentrações inicial e final, respectivamente, do corante na solução (mg L^{-1}), V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente (g). O diagrama de Pareto e as superfícies de resposta foram obtidas com o auxílio do *software Statistica 14.01*.

2.7. Isotermas de adsorção

Para os estudos de isotermas de adsorção do Azul de Metileno, prepararam-se amostras com 0,025 g de biossorvente e 50 mL de solução do corante nas concentrações: $1,098 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$,

$5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, ajustadas em pH 10. Para o Remazol Vermelho, prepararam-se amostras com 0,250 g de biossorvente e 50 mL de solução do corante nas concentrações: $5,49 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $2,745 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1,83 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1,3725 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $9,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $7,84 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, ajustadas em pH 3. As amostras foram agitadas a 180 rpm durante 2 horas. Posteriormente, fez-se leitura da absorbância das soluções e a partir dos dados de concentração inicial e final, os dados foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Jovanovic e Sips (Equações 4, 5, 6, 7 e 8 respectivamente).

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

em que q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1}) e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).³⁹

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

em que q_e é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}), $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície e K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).³⁹

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(a_T C_e) \quad (6)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, b é a constante de Temkin em relação ao calor de sorção, a_T é a constante da isoterma de Temkin e C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}).³⁹

$$q_e = q_{\max} \left(1 - e^{-(k_j C_e)} \right) \quad (7)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), k_j é uma constante que caracteriza a magnitude da energia de interação adsorvato-adsorvente e C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}).⁴⁰

$$q_e = \frac{q_m (k_s C_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (k_s C_e)^{\frac{1}{n}}} \quad (8)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), C_0 é a concentração saturada de adsorção, k_s é a afinidade de adsorção e n é o parâmetro adimensional que caracteriza quantitativamente a heterogeneidade do sistema adsorvato-adsorvente.⁴¹ Os

resultados foram plotados em gráficos pelo *software Jupyter Notebook* na versão 7.0.6.

3. Resultados e Discussão

3.1. Preparo e caracterização do biossorvente

A adsorção é um fenômeno de superfície e, portanto, sua intensidade é proporcional à área superficial. O material biossorvente pode desenvolver uma maior área superficial através de tratamentos de ativação. O processo de ativação do biossorvente pode envolver métodos físicos ou químicos. Os três principais agentes ativadores químicos são ácidos fortes, bases fortes e sais. Estes demonstraram produzir fibras de alta área superficial e uma porosidade bem desenvolvida.⁴²

O pericarpo é formado por diferentes camadas heterogêneas e células. O epicarpo é a camada mais externa de células do pericarpo, as quais possuem paredes celulares relativamente espessas, são alongadas, contêm várias depressões e são caracterizadas por seu arranjo interligado. A parede celular consiste em uma rede de microfibrilas de celulose incluída em uma matriz de polissacarídeos, proteínas e outros polímeros produzidos pela célula. A camada mais externa de células que compõe o pericarpo é externamente coberta por uma camada hidrofóbica complexa.⁴³ A composição química do pericarpo de milho está expressa na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química do pericarpo de grão de milho.

Componente	Percentual em massa (com base no material seco) ^a
Proteínas	5,0 ± 0,4
Lipídios	4,9 ± 0,3
Cinzas	1,1 ± 0,1
Celulose	13,5 ± 0,9
Hemicelulose	73,6 ± 0,4
Ácido urônico	7,7 ± 0,1
?-Glucan	3,2 ± 0,1
Pectina	8,7 ± 1,5
Amido	3,5 ± 0,1
Composição relativa de monossacarídeos	
Xilose	40,0 ± 0,3
Glicose	28,6 ± 0,8
Galactose	5,4 ± 0,7
Arabinose	26,1 ± 0,2

^aValores expressos em média ± desvio padrão (n = 2). Obtido de Yoshida *et al.*⁴⁴

Na ativação química, o agente ativador – neste caso, uma base forte – permeia a estrutura da biomassa, reage com seus compostos expondo os poros, o que confere

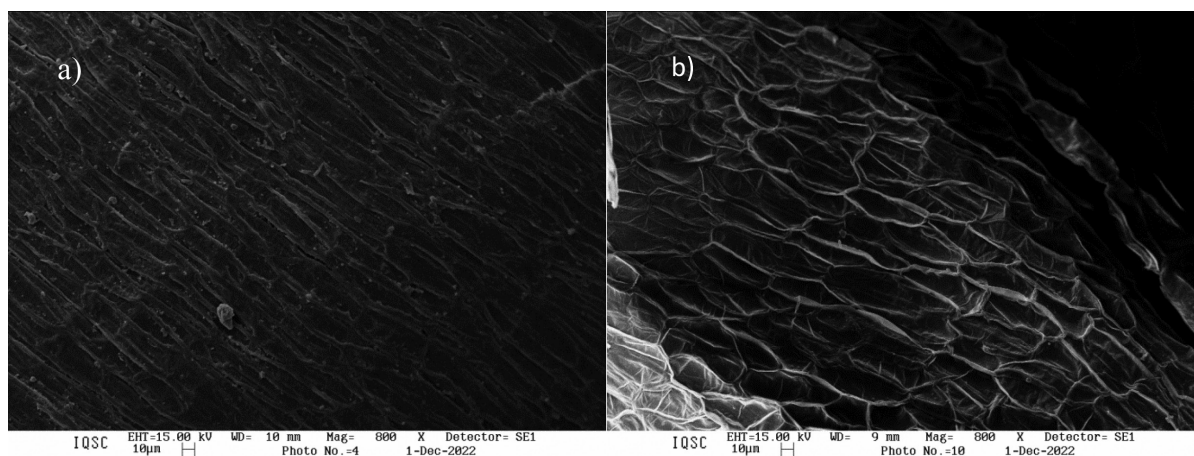


Figura 2. Micrografia da superfície do pericarpo de grão de milho gerada por Microscopia Eletrônica de Varredura: (a) Antes do tratamento com NaOH (b) Após o tratamento com NaOH

uma maior área superficial.⁴² O aquecimento do pericarpo de milho submerso em solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ removeu efetivamente a camada de componentes hidrofóbicos do material – em sua maioria, proteínas e lipídios.⁴⁴ A remoção desses componentes desobstruiu a película, permitindo a formação de poros, como expõe as análises obtidas com microscopia eletrônica de varredura (Figura 2).

A natureza porosa do material oferece vantagens ao processo de adsorção, uma vez que permite a ligação de maior quantidade de partículas de adsorvato à superfície do material. Nas irregularidades da superfície porosa, ocorre um contato mais amplo entre o adsorvato e os átomos adjacentes, em comparação a uma superfície homogênea. As partículas adsorvidas têm maior mobilidade para migrar da superfície plana em comparação à superfície defeituosa. Dessa forma, a capacidade de retenção das partículas na superfície defeituosa aumenta devido às forças de interação no interior dos poros, além da habilidade de acomodar um maior número de partículas, considerando os efeitos estéricos.⁴⁵

Através da análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), foi possível identificar os grupos funcionais presentes no material biossorvente após seu tratamento (Figura 3).

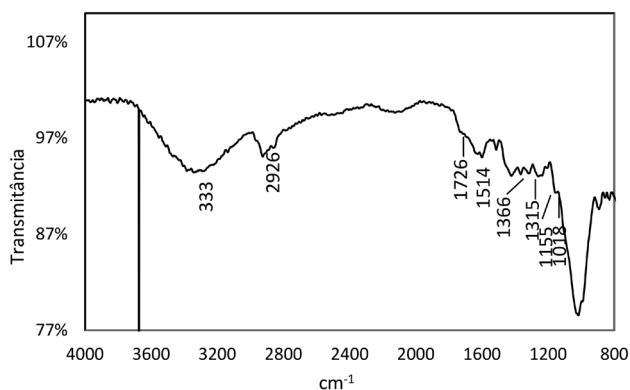


Figura 3. FTIR do pericarpo de grão de milho após o tratamento

A banda larga a 3338 cm^{-1} é atribuída ao estiramento dos grupos hidroxila (O–H) e a banda a 2926 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo C–H. A banda em 1018 cm^{-1} é relacionada à vibração do esqueleto do anel de piranose C–O–C. As bandas em 1366 e 1315 cm^{-1} são atribuídas à deformação de CH no plano e de CH_2 fora do plano, respectivamente. A frequência observada a 1155 cm^{-1} pode ser relacionada ao estiramento assimétrico das ligações C–O–C.⁴⁶⁻⁴⁷ A banda observada em 1514 cm^{-1} refere-se ao estiramento do esqueleto C=C do anel aromático da lignina, reduzida pelo tratamento em solução básica. O “ombro” a 1726 cm^{-1} é atribuído aos grupos acetil e éster urônico das hemiceluloses ou à ligação éster do grupo carboxílico dos ácidos felúricos e *p*-cumárico da lignina e/ou das hemiceluloses.⁴⁸ As bandas observadas relacionam-se à estrutura da celulose e hemicelulose, componentes presentes em maior peso no pericarpo de milho. A ausência de um pico de carboxila a aproximadamente 1735 cm^{-1} indica a remoção das proteínas e dos lipídios através do tratamento em solução básica.

3.2. Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

O pH do meio é um parâmetro que afeta a distribuição das espécies de adsorvato na água, bem como a ionização dos grupos funcionais que influenciam na carga superficial do material adsorvente em razão das reações superficiais ácido-base.^{32,49}

O Ponto de Carga Zero do material – ou seja, o pH em que a superfície apresenta carga líquida nula, é um índice conveniente da tendência de cargas do adsorvente em função do pH.³⁹ Se o pH está acima do ponto de carga zero, a superfície do sólido tem carga negativa e adsorve predominantemente cátions, enquanto que abaixo do ponto de carga zero, a superfície tem carga positiva e retém predominantemente ânions.⁵⁰ Adsorvato e adsorvente com cargas iguais são desfavoráveis à adsorção pela repulsão eletrostática. A região em que o pH do material foi constante – o pH_{pcz} , é observada na curva do gráfico da Figura 4.

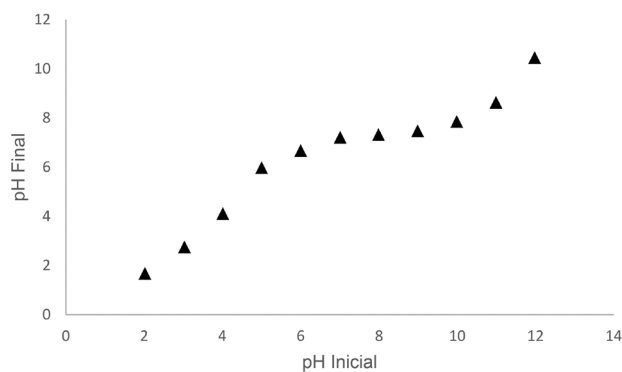


Figura 4. Curva do Ponto de Carga Zero do pericarpo de milho, pelo método dos onze pontos

Observa-se que a região de resposta de pH que apresentou constância indica um Ponto de Carga Zero em torno de 7. Logo, em valores de pH acima de 7, a superfície do biossorvente tem um aumento de grupos funcionais carregados negativamente e, paralelamente, o meio tem uma diminuição de espécies carregadas positivamente. Analogamente, em valores de pH abaixo de 7, a superfície do biossorvente tem um aumento de grupos funcionais carregados positivamente e o meio tem uma diminuição de espécies carregadas negativamente.^{32,49-50} Outras biomassas apresentaram resultados próximos para o valor do pH do PCZ, como 7,0 para a casca de arroz,⁵¹ 6,5 para sementes de cajá⁵² e 6,0 para o bagaço da cana-de-açúcar.¹⁵

Portanto, em pH acima de 7 a capacidade adsortiva do biossorvente na adsorção do Azul de Metileno será maior, tendo em vista que, em meio ácido, o corante catiônico compete pela superfície com os íons hidrônio e, além disso, sofre repulsão eletrostática da superfície carregada positivamente. Da mesma forma, espera-se uma maior capacidade adsortiva em meio ácido para o Remazol Vermelho, porque diminui os efeitos estéricos da competição entre o corante aniônico e os íons hidroxila pela superfície do adsorvente e também diminui a repulsão eletrostática em relação à superfície carregada negativamente.^{32,50}

Estudos observaram alterações na espécie química do Azul de Metileno em função do aumento do pH, formando espécies também catiônicas como Azure A, Azure C e tionina, que ocorre em pH 13. Essas espécies apresentam comprimento de onda, como máximo de absorção em espectrofotometria UV/VIS, em 628, 615 e 602 nm, respectivamente.³² Entretanto, em pH 10, que foi utilizado em alguns experimentos no presente trabalho, não ocorre alterações no comprimento de onda do máximo de absorção que continua como 665 nm³². Portanto, nesse valor de pH não ocorrem erros na quantificação do corante adsorvido devido a esse parâmetro. Em relação ao Remazol Vermelho, não há estudos sobre a alteração da espécie em função do pH. Todavia, a influência do pH na capacidade adsortiva pode ser comprovada pelos estudos do planejamento fatorial 2⁴.

3.3. Estudo cinético

O estudo cinético de adsorção pode fornecer informações sobre a taxa de adsorção, o desempenho do adsorvente e os mecanismos de transferência de massa. A cinética de adsorção inclui três etapas: a difusão externa, em que o adsorvato é transferido através do filme líquido ao redor do adsorvente; a difusão interna, que descreve a difusão do adsorvato nos poros do adsorvente; e a adsorção do adsorvato nos sítios ativos do adsorvente.⁵³

Expressando graficamente a capacidade adsortiva (mg g^{-1}) em função do tempo (min), é possível identificar o tempo de equilíbrio de adsorção (Figuras 5 e 6).

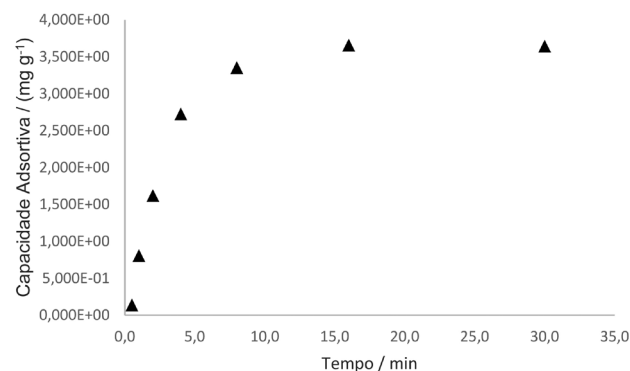


Figura 5. Capacidade adsortiva (mg g^{-1}) em função do tempo (min) – Azul de Metileno

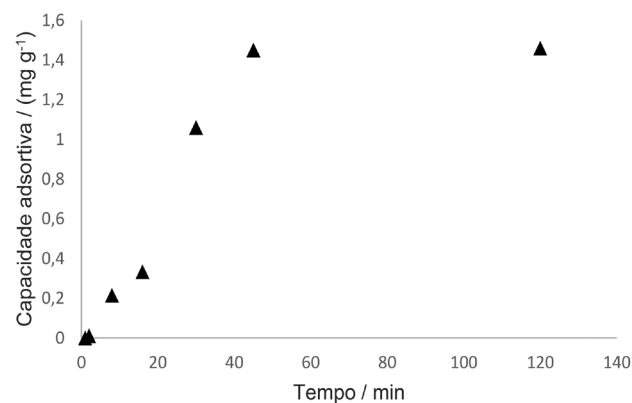


Figura 6. Capacidade adsortiva (mg g^{-1}) em função do tempo (min) – Remazol Vermelho

Para o Azul de Metileno, o sistema atingiu 100% de adsorção em apenas 16 minutos. Portanto, o biossorvente demonstrou cinética rápida e o efluente não precisaria de muito tempo de residência. O carvão ativado comercial atinge o equilíbrio em 5 minutos na adsorção do Azul de Metileno.⁵⁴ Outros estudos que avaliam a cinética de adsorção do corante Azul de Metileno utilizam resíduos de babaçu e carvão ativado de casca de nozes, com percentual de remoção de 88 e 85% em tempos de 30 e 60 minutos, respectivamente.²²⁻¹⁹

Para o Remazol Vermelho, entretanto, a capacidade adsortiva passa a apresentar constância após 45 minutos, indicando uma cinética mais lenta, com adsorção de 67%

do corante da solução. Estudos que avaliam a aplicação do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* como biossorvente na adsorção do Remazol Vermelho obtiveram um percentual de remoção de 72% em 30 minutos, enquanto o carvão ativado comercial atinge 80% de remoção no mesmo tempo.¹⁵⁻⁵⁵

A fim de analisar os mecanismos cinéticos, os dados foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, dos quais o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou maior linearidade para a adsorção do Azul de Metileno e o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou maior linearidade para a adsorção do Remazol Vermelho (Tabela 3).

O modelo de pseudo-primeira ordem representa com frequência sistemas: a) em que a concentração inicial (C_0) é alta; b) no estágio inicial de adsorção; c) em que o material adsorvente possui alguns sítios ativos; d) onde a taxa de adsorção é controlada por difusão externa ou interna. O modelo de pseudo-segunda ordem, por sua vez, ajusta-se melhor a sistemas: a) em que a concentração inicial (C_0) é baixa; b) no estágio final de adsorção; c) em que o material adsorvente tem muitos sítios ativos, que são determinantes

no processo.⁵³ A etapa determinante da adsorção ocorreu na interação entre o adsorvato e os sítios ativos do adsorvente.

3.4. Planejamento fatorial 2⁴

Planejamento fatorial é empregado para se obter as melhores condições operacionais de um sistema sob estudo, realizando-se um menor número de experimentos quando comparado com o processo univariado de otimização do processo.³⁷

A partir dos valores de capacidade adsortiva – miligrama de corante sintético adsorvido por grama de biossorvente, obtidos nos ensaios, foi possível avaliar as melhores condições para o processo de adsorção dos corantes estudados. Os resultados de capacidade adsortiva obtidos nos ensaios de adsorção do Azul de Metileno estão descritos na Tabela 4.

Os maiores valores de capacidade adsortiva para o corante Azul de Metileno foram obtidos nas condições: 0,05 g de biossorvente, pH 10,00, temperatura de 50 °C e sem adição de NaCl em solução.

Tabela 3. Ajuste dos dados aos modelos cinéticos.

Adsorvato	Pseudoprimeira Ordem	Pseudossegunda Ordem
Azul de Metileno	$R^2 = 0,9948$ $\ln(q_e - q_t) = -0,3322t + 1,3653$	$R^2 = 0,8352$ $t/q_t = 0,2135t + 1,3408$
Remazol Vermelho	$R^2 = 0,9699$ $\ln(q_e - q_t) = -0,0931t - 0,286$	$R^2 = 0,9987$ $t/q_t = 1,0108t + 3,7233$

Tabela 4. Capacidades adsortivas obtidas nos ensaios de adsorção do Azul de Metileno.

Fatores							
	-		+				
1	Massa (g)	0,050	0,100				
2	pH	3,00	10,00				
3	Temperatura (°C)	25	50				
4	[NaCl]	0,0	0,1				
Ensaio	1	2	3	4	q_e	Média	
1	-	-	-	-	2,798	2,729	
2	+	-	-	-	1,460	1,550	
3	-	+	-	-	3,484	3,500	
4	+	+	-	-	1,716	1,718	
5	-	-	+	-	2,534	2,540	
6	+	-	+	-	1,588	1,602	
7	-	+	+	-	3,772	3,783	
8	+	+	+	-	1,892	1,901	
9	-	-	-	+	2,703	2,660	
10	+	-	-	+	1,496	1,501	
11	-	+	-	+	3,417	3,327	
12	+	+	-	+	3,301	3,320	
13	-	-	+	+	1,576	1,587	
14	+	-	+	+	1,910	2,206	
15	-	+	+	+	2,619	2,551	
16	+	+	+	+	2,653	3,040	

Os resultados de capacidade adsorptiva obtidas nos ensaios de adsorção do Remazol Vermelho estão descritos na Tabela 5.

Os maiores valores de capacidade adsorptiva para o corante Remazol Vermelho foram obtidos sob as condições: 0,05 g de biossorvente, pH 3,00, temperatura de 25 °C e sem adição de NaCl em solução.

O diagrama de Pareto (Figura 7), em um intervalo de confiança de 95%, elenca os parâmetros de maior significância para o processo de adsorção.

Para o Azul de Metileno, todos os fatores apresentaram significância ao processo de adsorção, exceto a concentração de cloreto de sódio em solução. A interação entre os fatores massa de biossorvente e concentração de cloreto

de sódio mostrou-se como a mais relevante ao processo, o que pode ser explicado pela competição entre os íons do corante e os íons de NaCl pelos sítios de adsorção da superfície do biossorvente – que é compensada pela adição de biossorvente.

Para o Remazol Vermelho, todos os fatores e interação entre fatores foram relevantes ao processo, exceto a interação entre massa de biossorvente, pH e temperatura. A dependência entre os fatores na capacidade adsorptiva está expressa na superfície de resposta da Figura 8.

Como observado na Figura 8, quanto menor a massa de biossorvente e maior o pH, mais eficiente é o processo de adsorção para o Azul de Metileno. A eficiência da adsorção do Remazol Vermelho, por sua vez, se dá no menor pH e

Tabela 5. Capacidades adsorptivas obtidas nos ensaios de adsorção do Remazol Vermelho.

Fatores		-	+
1	Massa (g)	0,050	0,250
2	pH	3,00	10,00
3	Temperatura (°C)	25	50
4	[NaCl]	0,0	0,1

Ensaio	1	2	3	4	q_e	Média
1	-	-	-	-	3,462	3,860
2	+	-	-	-	2,962	2,706
3	-	+	-	-	1,788	1,298
4	+	+	-	-	6,332	1,614
5	-	-	+	-	1,166	1,119
6	+	-	+	-	1,097	8,812
7	-	+	+	-	0,0	0,0
8	+	+	+	-	0,0	0,0
9	-	-	-	+	2,526	2,578
10	+	-	-	+	1,140	1,078
11	-	+	-	+	2,117	1,019
12	+	+	-	+	1,550	1,199
13	-	-	+	+	1,706	1,486
14	+	-	+	+	4,517	7,110
15	-	+	+	+	2,117	1,019
16	+	+	+	+	1,550	1,199

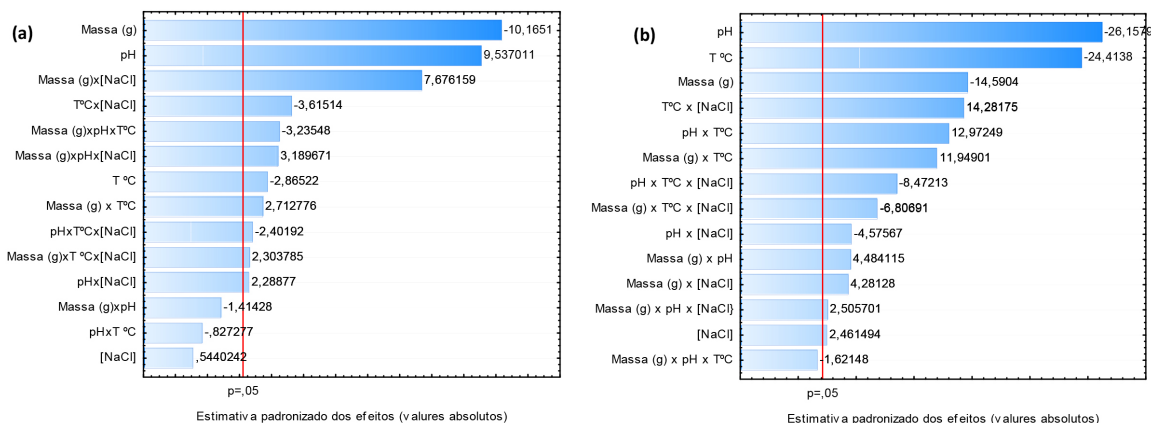


Figura 7. Diagrama de Pareto: (a) Azul de Metileno (b) Remazol Vermelho

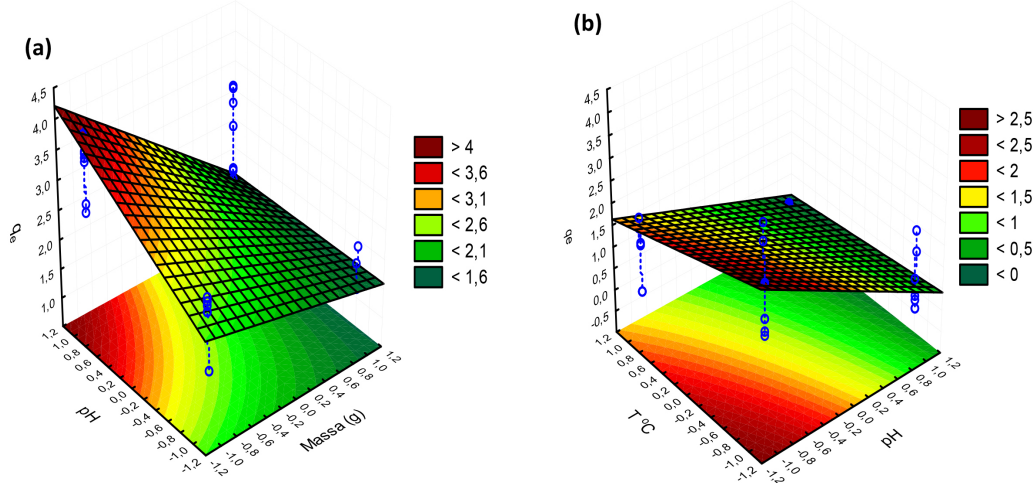


Figura 8. Superfície de resposta: (a) para o Azul de Metileno, com temperatura 50 °C fixa e sem adição de cloreto de sódio (b) para o Remazol Vermelho, com menor massa fixa e sem adição de cloreto de sódio

na menor temperatura, sendo os fatores de maior relevância para o adsorvato.

A utilização de uma massa menor de material adsorvente, em conjunto com as condições ideais, já permitiu a remoção completa do corante da solução, eliminando a necessidade de uma massa maior. Isso explica o fato de que a capacidade de adsorção é menor para maior massa de material, sendo calculada como a quantidade de corante adsorvido em miligramas por grama de adsorvente.

A influência do pH está relacionada à carga superficial do material adsorvente. Acima do ponto de carga zero, que neste caso é 7, o material adquire uma carga superficial negativa, enquanto abaixo desse ponto adquire uma carga superficial positiva. O corante azul de metileno é catiônico, ou seja, está na forma de cátion em solução. Portanto, a adsorção do azul de metileno é favorecida em um pH acima de 7, já que uma superfície negativa retém preferencialmente partículas positivas. O corante remazol vermelho é aniônico e, portanto, sua adsorção é favorecida em um pH abaixo de 7.⁴⁹⁻⁵⁰

Quanto à temperatura, a constante de velocidade na maioria das reações aumenta com seu acréscimo. À medida que a energia cinética aumenta, aumenta também a fração de moléculas com energia suficiente para desencadear a adsorção. Além disso, o aumento da temperatura diminui a viscosidade da solução, pois a energia cinética supera as forças intermoleculares. Isso facilita a difusão das partículas do adsorvato para os poros do adsorvente.⁵⁶ Logo, o aumento da temperatura favoreceu a adsorção do corante Azul de Metileno.

A presença de cloreto de sódio na solução reduz a adsorção de partículas de corante, uma vez que a presença de outros íons na solução compete pelos sítios de adsorção do material adsorvente. Além disso, o efeito da força iônica diminui a carga efetiva dos cátions de Azul de Metileno e dos ânions de Remazol Vermelho devido à formação de uma região com carga oposta pelos íons do sal ao seu redor. Conseqüentemente, a atração entre íons de corante e a superfície do sólido adsorvente é reduzida.⁵⁷

Considerando somente os efeitos significativos, observado no diagrama de Pareto, o modelo do planejamento fatorial gerou uma equação matemática da capacidade adsorvativa (q_e) em função dos fatores, dado pelas expressões 9, para AM, 10 para RM, dentro do intervalo de estudo:

$$q_e = 2,423523 - 0,422103.m + 0,396022.pH - 0,118978.T + 0,112647.m.T + 0,319520.m.[NaCl] + 0,095270.pH.[NaCl] - 0,150480.T.[NaCl] - 0,134353.m.pH.T + 0,132770.m.pH.[NaCl] + 0,95895.m.T.[NaCl] - 0,099980.pH.T.[NaCl].R^2 = 0,9503 \quad (9)$$

$$q_e = 0,933069 - 0,329675.m - 0,591048.pH - 0,551639.T + 0,055618.[NaCl] + 0,101320.m.pH + 0,269992.m.T + 0,096737.m.[NaCl] + 0,293118.pH.T - 0,103389.pH.T + 0,322702.T.[NaCl] + 0,056617.m.pH.[NaCl] - 0,153805.m.T.[NaCl] - 0,191431.pH.T.[NaCl].R^2 = 0,99233 \quad 10$$

3.5. Isotermas de adsorção

A análise da viabilidade da aplicação de um determinado adsorvente no tratamento de águas residuais requer informações de equilíbrio. No equilíbrio, prevalece uma relação de concentração de soluto na solução e soluto adsorvido, em função da temperatura. Portanto, a relação de equilíbrio de adsorção em uma determinada temperatura é referida como isoterma de adsorção. Diversos modelos de isotermas são adotados para correlacionar o equilíbrio de adsorção, sendo os mais utilizados as equações de Langmuir e de Freundlich.⁵⁸

O estudo de isotermas de adsorção é determinante na avaliação da viabilidade da aplicação do biossorvente para um adsorvato em específico, pois expõe se a relação de concentração adsorvida no equilíbrio é favorável ao processo, além de fornecer a capacidade adsorvativa máxima. A partir do cálculo da concentração de corante adsorvido ($mg\ g^{-1}$) e da concentração de corante na fase líquida

(mg L^{-1}) no equilíbrio, gerou-se um gráfico da relação de concentração entre as duas fases. Os dados também foram plotados às isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Jovanovic e Sips, das quais a mais ajustada aos dados experimentais, para o Azul de Metileno, foram as isothermas de Langmuir e de Sips e, para o Remazol Vermelho, foi a isoterma de Freundlich (Figuras 9 e 10).

A isoterma convexa para cima, como mostrado na Figura 9 para o corante Azul de Metileno, é favorável porque a concentração no adsorvente é relativamente alta e a concentração na fase líquida é baixa.⁵⁹ A capacidade adsortiva máxima atingida experimentalmente pelo biossorvente na adsorção do corante Azul de Metileno foi de $57,6 \text{ mg g}^{-1}$, correspondente a 90% do corante da solução. A capacidade adsortiva máxima obtida pelo cálculo da equação de Langmuir, entretanto, foi de $84,142 \text{ mg g}^{-1}$ e a obtida pelo cálculo da equação de Sips foi de $89,258 \text{ mg g}^{-1}$ (Tabela 6). Em outros estudos, o carvão ativado comercial obteve capacidade adsortiva máxima calculada de 299 mg g^{-1} na adsorção do Azul de Metileno.⁵⁴ Outros estudos de equilíbrio de adsorção encontrados na literatura, para o adsorvato em questão, utilizaram carvão ativado obtido através de cascas de nozes, que atingiu a capacidade adsortiva máxima de 68 mg g^{-1} ,¹⁹ serragem de pinus, que obteve capacidade

máxima de 47 mg g^{-1} , e bambu, com capacidade adsortiva máxima de 38 mg g^{-1} .⁶⁰

Na isoterma linear, como mostrado na Figura 10 para o corante Remazol Vermelho, por sua vez, a concentração de adsorvato na fase sólida é proporcional à concentração no fluido.⁵⁹ A capacidade adsortiva máxima obtida experimentalmente na adsorção do Remazol Vermelho foi de $3,36 \text{ mg g}^{-1}$. Estudos que avaliam a adsorção do corante Remazol Vermelho em bagaço de cana-de-açúcar *in natura*¹⁵ e em carvão ativado preparado com serragem⁶¹ obtiveram capacidades adsortivas máximas de $1,9 \text{ mg g}^{-1}$ e $8,0 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Em carvão ativado comercial, a adsorção do Remazol Vermelho ajustou-se melhor à isoterma de Langmuir, com capacidade adsortiva máxima calculada de $144,92 \text{ mg g}^{-1}$.⁵⁵ Os valores obtidos aos parâmetros das isothermas estão descritos na Tabela 6.

O ajuste ao modelo de Langmuir, para o Azul de Metileno, sugere que as moléculas são adsorvidas em sítios localizados, que só podem adsorver uma única molécula, e não há interação entre as moléculas de sítios vizinhos. Dessa forma, forma-se uma monocamada de moléculas e as forças superficiais do biossorvente saturam quimicamente.²⁵ Outros biossorventes avaliados na literatura, como carvão ativado preparado com serragem de vime,²⁶ polpa de beterraba

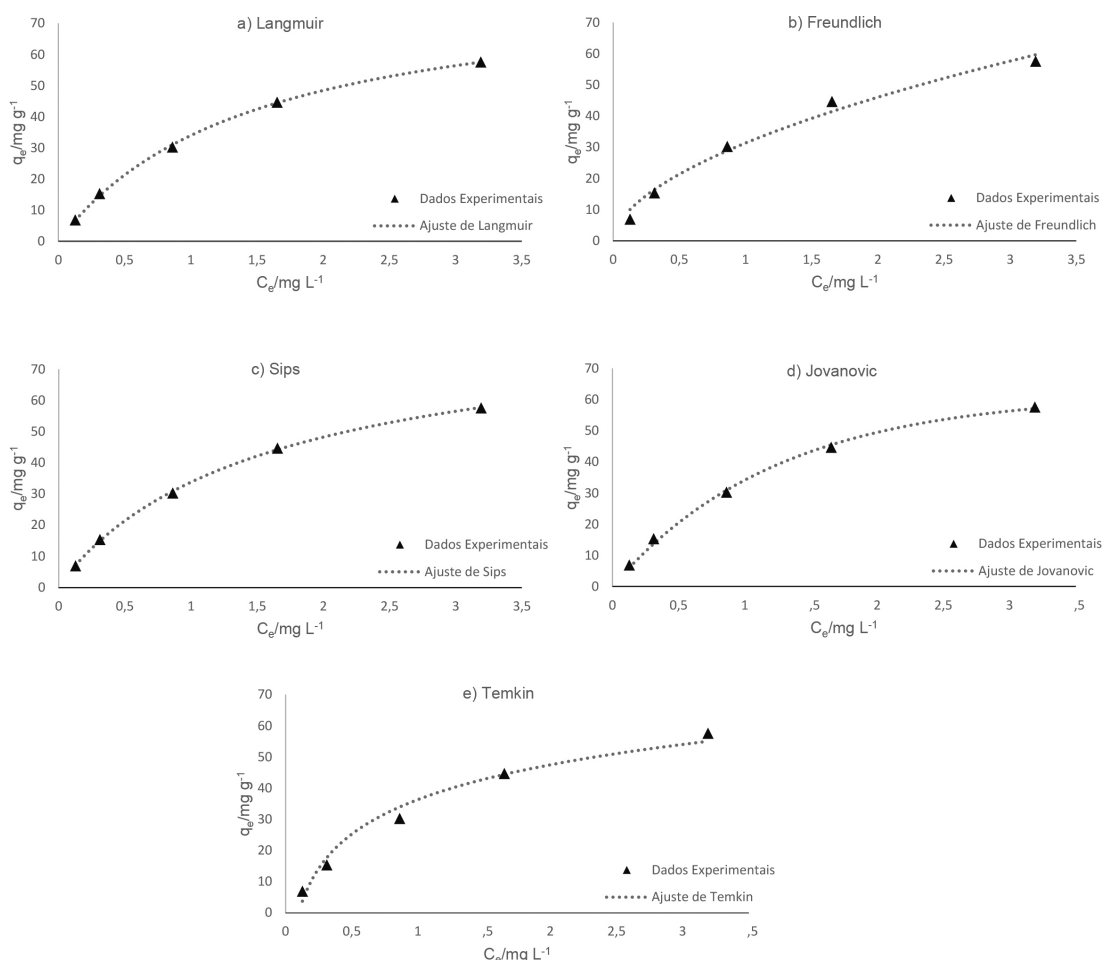


Figura 9. Ajuste dos modelos de isothermas para o Azul de Metileno: a) Langmuir b) Freundlich c) Sips d) Jovanovic e) Temkin

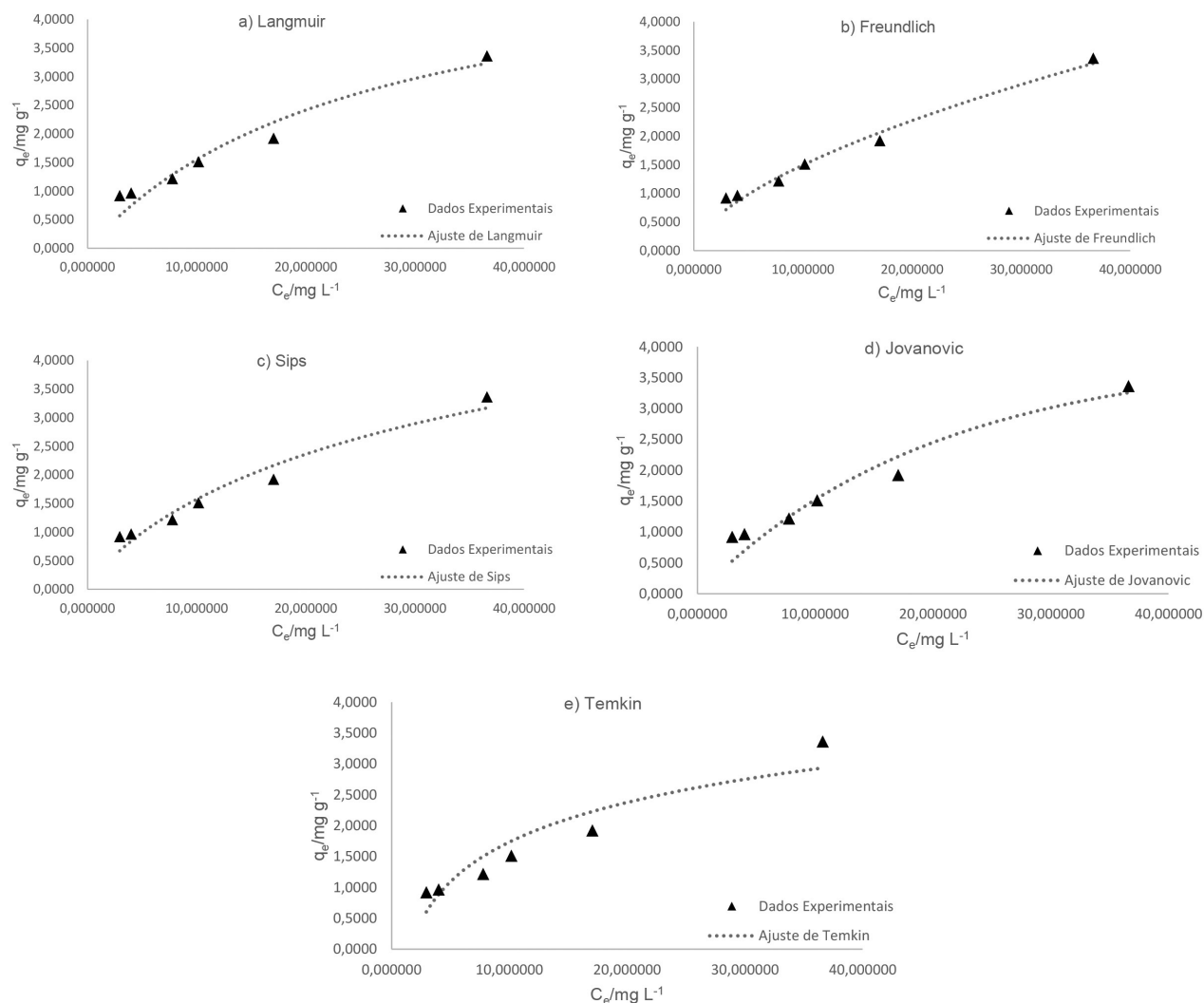

Figura 10. Ajuste dos modelos de isotermas para o Remazol Vermelho: a) Langmuir b) Freundlich c) Sips d) Jovanovic e) Temkin

Tabela 6. Parâmetros do ajuste dos dados às isotermas.

Parâmetros				
Langmuir	q_{max}	K	R²	
AM	84,142 mg g ⁻¹	0,6776 L mg ⁻¹	0,99931	
RV	5,464 mg g ⁻¹	0,0396 L mg ⁻¹	0,93504	
Sips	q_{max}	K	n	R²
AM	89,258 mg g ⁻¹	1,6881 mg ⁻¹	0,9493	0,99952
RV	6,728 mg g ⁻¹	42,1531 mg ⁻¹	0,8248	0,95449
Freundlich	K_F	1/n	R²	
AM	31,3582 mg ^{1-(1/n)} (g ⁻¹) L ^{1/n}	0,5546	0,98409	
RV	0,3731 mg ^{1-(1/n)} (g ⁻¹) L ^{1/n}	0,6032	0,97000	
Jovanovic	q_{max}	K	R²	
AM	61,870 mg g ⁻¹	0,8028	0,99824	
RV	3,884 mg g ⁻¹	0,0498	0,94834	
Temkin	b	a_T	R²	
AM	153,2951	-45,1138	0,97905	
RV	2679,6136	-7,6915	0,8767	

sacarina,²⁴ folhas de lichia em pó⁶² e carvão ativado de casca de nozes,¹⁹ também ajustaram-se ao modelo de Langmuir, para o referido adsorvato.

O modelo de Sips, por sua vez, é um modelo híbrido combinando os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo o modelo de três parâmetros mais aplicável a adsorção de monocamada. Este pode descrever tanto sistemas homogêneos quanto heterogêneos, e representa a adsorção de monocamada de um adsorvato em $1/n$ sítios de adsorção.⁴¹

O ajuste ao modelo de Freundlich, para o Remazol Vermelho, sugere sítios heterogêneos de energia e interação entre as moléculas de adsorvato vizinhas.¹⁵ No modelo de Freundlich, uma adsorção favorável tende a ter a constante n de Freundlich entre 1 e 10 – quanto maior o valor de n , maior a interação entre o biossorvente e o adsorvato.⁵⁸ Logo, qualquer valor de $1/n$ menor que 1 é favorável. Neste caso, o valor de $1/n$ é 0,6032 (Tabela 6), indicando uma adsorção favorável. Na adsorção do Remazol Vermelho em bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, em que os dados experimentais também se ajustaram à isoterma de Freundlich, o valor de $1/n$ foi de 0,770 (n igual a 1,299).¹⁵

4. Conclusão

A adsorção do Azul de Metileno foi altamente dependente da massa de adsorvente e do pH, sendo massa = 0,05 g e pH = 10,0 a condição mais favorável. Quanto à adsorção do Remazol Vermelho, a eficiência do processo foi determinada principalmente pelos fatores pH e temperatura, sendo pH = 3,0 e temperatura = 25 °C a condição mais favorável.

O estudo cinético demonstrou rápida adsorção, atingindo o equilíbrio em 16 minutos na adsorção do Azul de Metileno e em 45 minutos na adsorção do Remazol Vermelho. Os dados cinéticos do Azul de Metileno ajustaram-se ao modelo de pseudo-primeira ordem, enquanto a cinética de adsorção do Remazol Vermelho ajustou-se ao modelo de pseudo-segunda ordem.

As isotermas de Langmuir e de Sips foram as que se ajustaram aos dados de estudos de isoterma de adsorção do Azul de Metileno. A relação entre quantidade de corante na fase sólida e na fase líquida mostrou um ponto de equilíbrio favorável ao processo, obtendo uma capacidade adsorptiva máxima de 57,6 mg g⁻¹ experimentalmente e de cerca de 84 mg g⁻¹ e 89 mg g⁻¹ pelos cálculos dos modelos de Langmuir e Sips, respectivamente. Os dados de equilíbrio do Remazol Vermelho ajustaram-se à isoterma de Freundlich. A concentração de corante na fase líquida e na fase sólida apresentou uma relação linear, com capacidade adsorptiva máxima obtida experimentalmente de 3,36 mg g⁻¹.

Os resultados indicam que o pericarpo de grão de milho, além de ter baixo custo e alta disponibilidade, tem potencial para ser empregado como biossorvente na remoção dos corantes Azul de Metileno e Remazol Vermelho.

Agradecimentos

Julia E. S. Gouveia agradece ao Instituto Federal do Paraná, campus Jacarezinho, pela bolsa concedida. Pedro R. Anizelli agradece a pró reitoria de extensão, pesquisa, pós-graduação e inovação (PROEPP), do Instituto Federal do Paraná, pelo auxílio financeiro. Os autores agradecem Ohanna Aparecida Alexandre Gmeiner, Gabriel Pagani de Moraes e Samara Stéfany Rodrigues da Silva pelo auxílio na realização dos experimentos. Os autores agradecem a Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química da USP de São Carlos, pela análise no FTIR. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Referências Bibliográficas

- Ramos, M. D. N.; Claudio, C. C.; Rezende, P. H. V.; Cabral, L. P.; Santos, L. A.; Costa, G. G.; Mesquita, P. L.; Aguiar, A.; Análise Crítica das Características de Efluentes Industriais do Setor Têxtil no Brasil. *Revista Virtual de Química* **2020**, *12*, 913. [[Crossref](#)]
- Zanoni, M.; Yamanaka, H.; *Corantes: Caracterização Química, Toxicológica, Métodos de Detecção e Tratamento*, Cultura Acadêmica: São Paulo, 2016.
- Hunger, K.; *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, 1a. ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- Shore, J.; *Colorants and Auxiliaries: Organic Chemistry and Application Properties*, 2a. ed., Society of Dyers and Colourists: Bradford, 2002.
- Guarati, C.; Zanoni, M.; Corantes Têxteis. *Química Nova* **2000**, *23*, 71. [[Crossref](#)]
- Tomaz, A.; Barthus, R.; Costa, C.; Ribeiro, J.; Descontaminação de Águas Residuais Contendo Poluentes Orgânicos: Uma Revisão. *Revista Virtual de Química* **2023**, *15*, 183. [[Crossref](#)]
- Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S.; Durán, N.; Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Química Nova* **2002**, *25*, 78. [[Crossref](#)]
- El-Sayed, H.; El-Sayed, M.; Assessment of Food Processing and Pharmaceutical Industrial Wastes as Potential Biosorbents: A Review. *BioMed Research International* **2014**, *2014*, 1. [[Crossref](#)]
- Lesmana, S.; Febriana, N.; Soetaredjo, F.; Sunarso, J.; Ismajli, S.; Studies on Potential Applications of Biomass for the Separation of Heavy Metals from Water and Wastewater. *Biochemical Engineering Journal* **2009**, *44*, 19. [[Crossref](#)]
- Tripathi, N.; Hills, C.; Singh, R.; Atkinson, C.; Biomass Waste Utilisation in Low-Carbon Products: Harnessing a Major Potential Resource. *npj Climate and Atmospheric Science* **2019**, *2*, 35. [[Crossref](#)]
- IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada.; *Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agroindustrial e Agroindústrias Associadas*, Relatório de Pesquisa, IPEA: Brasília, 2012. [[Link](#)]

12. Gharaibeh, S.; Moore, S.; Buck, A.; Effluent Treatment of Industrial Wastewater Using Processed Solid Residue of Olive Mill Products and Commercial Activated Carbon. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **1998**, *71*, 291. [Crossref]
13. Oladoja, N.; Aboluwoye, C.; Oladimeji, Y.; Ashogbon, A.; Otemuyiwa, I.; Studies on castor seed shell as a sorbent in basic dye contaminated wastewater remediation. *Desalination* **2008**, *227*, 190. [Crossref]
14. Pujari, M.; Srikanth, K.; Sunil, K.; Arya, A.; Equilibrium, kinetic, and thermodynamic study on biosorption of indigo carmine using *Hypnea musciformis* algae. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2022**, *42*, 13990. [Crossref]
15. Pinto, V. L.; Abreu, M. B.; Anizelli, P. R.; Uso do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* para remoção do corante Remazol Vermelho. *Caderno de Ciências Agrárias* **2021**, *13*, 1. [Crossref]
16. Bouzaida, I.; Rammah, M.; Adsorption of acid dyes on treated cotton in a continuous system. *Materials Science and Engineering: C* **2002**, *21*, 151. [Crossref]
17. Ferrero, F.; Dye removal by low coast adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *142*, 144. [Crossref]
18. Poots, V.; McKay, G.; Healy, J.; Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent. *Water Pollution Control Federation* **1978**, *50*, 926. [Link]
19. de Costa, P.; Furmanski, L.; Domingui, L.; Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. *Revista Virtual de Química* **2015**, *7*, 1272. [Crossref]
20. Özacar, M.; Sengil, I.; Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology* **2005**, *96*, 791. [Crossref]
21. Namasivayam, C.; Prabha, D.; Kumutha, M.; Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith. *Bioresource Technology* **1998**, *64*, 77. [Crossref]
22. Leal, P.; Gregório, A.; Otoni, E.; da Silva, P. R.; Krauser, M.; Holzbach, J.; Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. *Journal of Biotechnology and Biodiversity* **2012**, *3*, 166. [Crossref]
23. Annadurai, G.; Juang, R.; Lee, D.; Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **2002**, *92*, 263. [Crossref]
24. Vucurovic, V.; Razmovski, R.; Tekic, M.; Methylene blue (cationic dye) adsorption onto sugar beet pulp: Equilibrium isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2012**, *43*, 108. [Crossref]
25. Kannaujia, M.; Prajapati, A.; Mandal, T.; Das, A.; Mondal, M.; Extensive analyses of mass transfer, kinetics, and toxicity for hazardous acid yellow 17 dye removal using activated carbon prepared from waste biomass of *Solanum melongena*. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2023**, *13*, 99. [Crossref]
26. Hameed, B. H.; Ahmad, A. L.; Latiff, K. N.; Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and Pigments* **2007**, *75*, 143. [Crossref]
27. Thinakaran, N.; Panneerselvam, P.; Baskaralingam, P.; Elango, D.; Sivanesan, S.; Equilibrium and kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *158*, 142. [Crossref]
28. Juang, R.; Wu, F.; Tseng, R.; Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *201*, 191. [Crossref]
29. Tsai, W.; Chang, C.; Lin, M.; Chien, S.; Sun, M.; Hsieh, M.; Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation. *Chemosphere* **2001**, *45*, 51. [Crossref]
30. Sologuren, L.; Demanda Mundial Cresce e Brasil tem Espaço para Expandir Produção. *Visão Agrícola* **2015**, *9*, 8. [Link]
31. Osborn, D.; Chen, L. F.; Corn Hull Hydrolysis Using Glucoamylase and Sulfuric Acid. *Starch/Stärke* **1984**, *36*, 393. [Crossref]
32. Rosas-Castor, J.; Garza-González, M.; García-Reyes, R.; Soto-Regalado, E.; Cerino-Córdova, F.; García-González, A.; Loredomedrano, J.; Methylene blue biosorption by pericarp of corn, alfalfa, and agave bagasse wastes. *Environmental Technology* **2014**, *35*, 1077. [Crossref]
33. Skoog, D.; Holler, F.; Crouch, S.; *Princípios de Análise Instrumental*, 6a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2009.
34. Echeverría-Perez, J.; Carvajal-Palacio, W.; Gómez-Plata, L.; Vaca-Jimeno, V.; Cubillán, N.; Corn cobs and KOH-treated biomasses for indigo carmine removal: kinetics and isotherms. *Emergent Materials* **2023**, *6*, 1217. [Crossref]
35. Pereira, R. C.; Anizelli, P. R.; Di Mauro, E.; Valezi, D. F.; Costa, A. C.; Zaia, C. T.; Zaia, D.; The effect of pH and ionic strength on the adsorption of glyphosate onto ferrihydrate. *Geochemical Transactions* **2019**, *20*, 1. [Crossref]
36. Ho, Y. S.; McKay, G.; A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* **1998**, *76*, 332. [Crossref]
37. Brasil, J. L.; Vaghetti, J. C. P.; Royer, B.; dos Santos Jr., A. A.; Simon, N. M.; Pavan, F. A.; Dias, S. L. P.; Lima E. C.; Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes como biossorvente. *Química Nova* **2007**, *30*, 548 [CrossRef].
38. Novaes, C. G.; Yamaki, R. T.; de Paula, V. F.; do Nascimento Júnior, B. B.; Barreto, J. A.; Valasques, G. S.; Bezerra, M. A.; Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 1184. [CrossRef]
39. Nascimento, R.; Lima, A.; Vidal, C.; Melo, D.; Raulino, G.; *Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais*, Imprensa Universitária: Fortaleza, 2014.
40. Dada, A.; Adekola, F.; Odebunmi, E.; Ogunlaja, A.; Bello, O.; 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* **2021**, *11*, 16454. [Crossref]
41. Wang, J.; Guo, X.; Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere* **2020**, *258*, 127279. [Crossref]

42. Herde, Z.; Dharmasena, R.; Sumanasekera, G.; Tumuluru, J.; Satyavolu, J.; Impact of hydrolysis on surface area and energy storage applications of activated carbons produced from corn fiber and soy hulls. *Carbon Resources Conversion* **2020**, *3*, 19. [Crossref]
43. Khalil, T.; Kramer, A.; Histological and histochemical studies of sweet corn (*Zea mays L.*) pericarp as influenced by maturity and processing. *Journal of Food Science* **1971**, *36*, 1064. [Crossref]
44. Yoshida, T.; Sakamoto, M.; Azuma, J.; Extraction of Hemicelluloses from Corn Pericarp by the NaOH-Urea Solvent System. *Procedia Chemistry* **2012**, *4*, 294. [Crossref]
45. Atkins, P.; Paula, J.; *Físico-Química Vol. 2*, 8a. ed., LTC: Rio de Janeiro, 2008.
46. Poletto, M.; Pistor, V.; Zeni, M.; Zattera, A.; Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96*, 679. [Crossref]
47. Vaz Junior, S.; *Analytical Techniques and Methods for Biomass*, Springer: Suíça, 2016.
48. Sun, X.; Xu, F.; Sun, R.; Fowler, P.; Baird, M.; Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. *Carbohydrate Research* **2005**, *340*, 97. [Crossref]
49. Cerovic, Lj. S.; Milonjic, S. K.; Todorovic, M. B.; Trtanj, M. I.; Pogozhev, Y. S.; Blagoveschenskii, Y.; Levashov, E. A.; Point of Zero Charge of Different Carbides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *297*, 1. [Crossref]
50. Appel, C.; Ma, L. Q.; Rhue, R. D.; Kennelley, E.; Point of Zero Charge Determination in Soils and Minerals via Traditional Methods and Detection of Electroacoustic Mobility. *Geoderma* **2003**, *113*, 77. [Crossref]
51. Mimura, A. M. S.; Vieira, T. V. A.; Martelli, P. B.; Gorgulho, H. F.; Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{+2} , Al^{+3} , Ni^{+2} e Zn^{+2} . *Química Nova* **2010**, *33*, 1279. [CrossRef]
52. Santos, A. S.; Santos, T. S. M.; Lemos, V. A.; de Souza, A. O.; Yellow Mombin (*Spondias mombin L.*) Seeds from Agro-Industrial Waste as a Novel Adsorbent for Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2021**, *32*, 437. [CrossRef]
53. Wang, J.; Guo, X.; Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials* **2020**, *390*, 122156. [Crossref]
54. Raposo, F.; De La Rubia, M.; Borja, R.; Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio particle size. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *165*, 291. [Crossref]
55. Ugurlu, M.; Gürses, A.; Açıkyıldız, M.; Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by ZnCl_2 activation. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *111*, 228. [Crossref]
56. Dogan, M.; Alkan, M.; Demirbas, Ö.; Özdemir, Y.; Özmetin, C.; Adsorption Kinetics of Maxilon Blue GRL onto Sepiolite from Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Journal* **2006**, *124*, 89. [Crossref]
57. Pierangeli, M.; Guilherme, L. R.; Oliveira, L.; Curi, N.; Silva, M.; Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* **2001**, *36*, 1077. [Crossref]
58. Febrianto, J.; Kosasih, A.; Sunarso, J.; Ju, Y.; Indraswati, N.; Ismadji, S.; Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *162*, 616. [Crossref]
59. McCabe, W.; Smith, J.; Harriott, P.; *Unit Operations of Chemical Engineering*, 7a. ed., McGraw-Hill: New York, 2005.
60. Müller, L.; Alves, A.; Mondardo, R.; Sens, M.; Adsorção do azul de metileno em serragem de *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu). *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental* **2019**, *24*, 1. [Crossref]
61. Ara, N.; Hasan, Md.; Rahman, M.; Salam, Md.; Salam, A.; Alam, A.; Removal of remazol red from textile waste water using treated sawdust – an effective way of effluent treatment. *Bangladesh Pharmaceutical Journal* **2013**, *16*, 93. [Crossref]
62. Yadav, K.; Latelwar S. R.; Datta, D.; Jana, B.; Efficient removal of MB dye using litchi leaves powder adsorbent: Isotherm and kinetic studies. *Journal of the Indian Chemical Society* **2023**, *100*, 100974. [Crossref]