



LAURA MARIA SILVA BATISTA

**CASCAS DE MEXERICA *IN NATURA* E MODIFICADA
COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO PARA REMOÇÃO DO
CORANTE AZUL DE METILENO DE MATRIZES
AQUOSAS**

**LAVRAS-MG
2023**

LAURA MARIA SILVA BATISTA

**CASCAS DE MEXERICA *IN NATURA* E MODIFICADA COM HIDRÓXIDO
DE SÓDIO PARA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO DE
MATRIZES AQUOSAS**

Monografia apresentada à Universidade
Federal de Lavras, como parte das
exigências do Curso de Química para
obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Orientador

**LAVRAS-MG
2023**

LAURA MARIA SILVA BATISTA

**CASCAS DE MEXERICA *IN NATURA* E MODIFICADA COM HIDRÓXIDO
DE SÓDIO PARA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO DE
MATRIZES AQUOSAS**

**IN NATURA AND MODIFIED MEXERICA PEELS WITH SODIUM
HYDROXIDE FOR REMOVAL OF METHYLENE BLUE DYE FROM
AQUEOUS MATRIXES**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química para obtenção do título de Bacharelado.

Aprovada em 15 de junho de 2023
Dr. Fabiano Magalhães - DQI-UFLA
Dra. Evanise Silva Penido - DQI-UFLA

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Orientador

**LAVRAS-MG
2023**

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento deste trabalho de conclusão de curso contou com ajuda de inúmeras pessoas, dentre as quais gostaria de agradecer:

A minha família, em especial os meus pais, Nivaldo Moreti e Adriana Maria, e irmãos, Pedro Ivo, João Paulo e Marco Antônio, que sempre me incentivam, e nunca me deixaram desistir, sendo minha base e modelo a seguir em minha trajetória.

Em especial, agradeço a minha irmã gêmea Julia Maria por me aguentar nos momentos mais difíceis, você é a luz na minha vida, obrigada por existir.

A todos meus amigos que fiz na faculdade, por toda ajuda e cumplicidade e momentos de descontração, que muitas vezes foram essenciais, e sim se estou te entregando esse agradecimento pessoalmente, você é meu amigo.

Quero agradecer ao meu orientador Guilherme Max Dias, pelo empenho, paciência e dedicação ao meu projeto de pesquisa, esta monografia não seria possível sem seu apoio.

Aos professores do curso de Química que através dos seus ensinamentos permitiram que eu pudesse hoje estar concluindo este ciclo. Como também gostaria de agradecer num geral, ao Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Por fim, e não menos importante, a Deus que me deu saúde e forças para superar todos os momentos difíceis ao longo da minha graduação.

“Faça o teu melhor, na condição que você tem, enquanto você não tem condições melhores, para fazer melhor ainda.”

Mario Sergio Cortella

RESUMO

Os corantes podem se tornar uma ameaça para o meio ambiente, uma vez que atingem os recursos hídricos, afetando diretamente a atividade fotossintética e taxa de oxigênio dissolvido. Considerando a grande produção de resíduos agroindustriais, como casca de mexerica, que proporcionam significativos custos de disposição e impactos ambientais, o uso desses resíduos para a produção de novos biossorventes é uma possível solução de tratamento de efluentes contaminados por corantes. Assim, a biossorção tem atraído interesse em pesquisas, em virtude de sua eficiência na remoção de corantes, bem como seu baixo custo econômico. O presente estudo teve como objetivo avaliar a utilização de casca de mexerica, modificada ou não, no desenvolvimento de biossorventes eficientes aplicados à remoção do corante azul de metileno de matrizes aquosas. Para isso, cascas de mexerica foram submetidas a diferentes processos de modificação com diversos reagentes (ácido acético, ácido cítrico, ácido nítrico e hidróxido de sódio). O biossorvente de casca de mexerica que demonstrou melhor porcentagem de remoção (97,98%) foi o tratado com NaOH (BM), que foi selecionado para estudos mais detalhados comparado à casca *in natura* (BN). Os materiais foram caracterizados por MEV, análise de FTIR, e determinação do pH no ponto de carga zero (PCZ). Foi possível verificar uma morfologia de poros heterogêneos para os biossorvente, com superfície predominantemente negativa em pH acima de 4,7. O deslocamento e desaparecimento de algumas bandas no espectro de FTIR após a modificação com NaOH sugeriram a modificação da composição dos materiais. Avaliou-se o efeito de pH da solução sobre o processo de adsorção do corante e a melhor condição de pH para adsorção dos materiais foi em pH 7,00, alcançando porcentagem de remoção de 90,32% para o BN e 100% para o BM. Nos ensaios cinéticos foi observado que os modelos de Elovich e pseudo-segunda ordem apresentaram maior coeficiente de determinação (R^2) para os biossorventes BN e BM, respectivamente. O modelo de difusão intrapartícula sugeriu que o mecanismo de difusão intrafilme também orientou a taxa de adsorção dos materiais. Na construção das isothermas de sorção, avaliaram-se os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips, sendo que o modelo de Temkin se ajustou melhor aos dois biossorventes. Dessa forma, os biossorventes BN e BM promoveram condições de remoção para potencial aplicação na remoção de azul de metileno em valores de pH próximos a neutralidade. Quando comparado com outros materiais, é notável a versatilidade e potencial aplicabilidade da casca de mexerica como um adsorvente de baixo custo para tratamento de efluentes, sendo ainda necessários estudos em amostras reais.

Palavras-chave: Biossorvente; Resíduo Agroindustrial; Efluente Têxtil; Casca de Mexerica

ABSTRACT

Dyes can become a threat to the environment because they can reach water resources, affecting photosynthetic activity and dissolved oxygen rate. Considering the large production of agro-industrial residues, such as tangerine peels, which provide significant disposal costs and environmental impacts, the use of these residues for the production of new biosorbents is a possible solution for the treatment of effluents contaminated by dyes. Thus, biosorption has attracted interest in research, due to its efficiency in removing dyes, as well as low economic cost. The present study aimed to evaluate the use of tangerine peel, modified or not, in the development of efficient biosorbents applied to the removal of methylene blue dye from aqueous matrices. For this, tangerine peels were submitted to different modification processes with different reagents (acetic acid, citric acid, nitric acid and sodium hydroxide). The tangerine peel biosorbent that showed the best removal percentage (97,98%) was the one treated with NaOH (BM), which was selected for more detailed studies compared to the peel in natura (BN). The materials were characterized by SEM, FTIR analysis, and pH determination at the point of zero charge (PCZ). It was possible to verify a heterogeneous pore morphology for the biosorbents, with a predominantly negative surface at pH above and below 4.7. The shift and disappearance of some bands in the FTIR spectrum after modification with NaOH suggested a change in the composition of the materials. The effect of the pH of the solution on the dye adsorption process was evaluated and the best pH condition for adsorption of the materials was at pH 7.00, reaching a removal percentage of 90.32% for BN and 100% for BM. In the kinetic assays, it was observed that the Elovich and pseudo-second order models showed a higher coefficient of determination (R^2) for BN and BM biosorbents, respectively. The intraparticle diffusion model suggested that the intrafilm diffusion mechanism also guided the adsorption rate of the materials. In the construction of the sorption isotherms, the Langmuir, Freundlich, Temkin, and Sips models were evaluated, and the Temkin model fitted better to the two biosorbents. Thus, the BN and BM biosorbents promoted removal conditions for potential application in the removal of methylene blue at pH values close to neutrality. Thus, the BN and BM biosorbents promoted removal conditions for potential application in the removal of methylene blue at pH values close to neutrality. When compared with other materials, the versatility and potential applicability of tangerine bark as a low-cost adsorbent for effluent treatment is remarkable, and studies on real samples are still needed.

Keywords: Biosorbent; Agroindustrial waste; Textile Effluent; Mexerica bark

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Prováveis formas de isotermas de adsorção.....	8
Figura 2 – Etapas da cinética de adsorção.....	13
Figura 3 - Estrutura molecular do corante Azul de Metileno.....	24
Figura 4 – Testes de adsorção dos materiais (a) BN, (b) BM-1, (c) BM-2, (d) BM-3 e (e) BM-4 utilizando solução de AM 10,0 mg L ⁻¹ , temperatura ambiente e pH neutro, agitação de 100 rpm.....	33
Figura 5 – (a) Modificação, (b) lavagem (c) secagem e (d) produto final (BM), da biomassa com solução de NaOH.....	34
Figura 6 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do material BN (a, b, c e d) e do material BM (e, f, g e h) em diferentes magnificações.....	35
Figura 7 – Gráficos e mapas dos elementos encontrados nos materiais BN e BM.....	38
Figura 8 – Comparação dos espectros de FTIR dos biossorventes in natura (BN) e modificado (BM).....	40
Figura 9 - Gráficos de PCZ dos biossorventes (a) BN e (b) BM.....	43
Figura 10 - Remoção do corante AM pelos biossorventes em diferentes valores de pH.....	45
Figura 11 - Efeito de pH nos materiais nos BN (a) pH 3,00, (b) pH 4,50, (c) pH 7,00 e (d) pH 11,00 e BM (e) pH 3,00, (f) pH 4,50, (g) pH 7,00 e (h) pH 11,00.....	47
Figura 12 - Estudo cinético e ajuste dos dados experimentais pelos modelos de pseudoprimera ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich para adsorção do AM (10,0 mg L ⁻¹) pelos sorventes (a) BN e (b) BM a 25 °C em pH 7.....	48
Figura 13 – Ajustes dos dados experimentais pelo modelo de Difusão Intrapartícula para os materiais (a) BN e (b) BM.....	48
Figura 14 - Isotermas de adsorção e ajuste dos dados experimentais pelos modelos Langmuir, Freundlich, Temkin e SIPS para adsorção do AM (faixa de concentração inicial entre 0 e 800 mgL ⁻¹) pelos sorventes (a) BN e (b) BM, a 25 °C e pH 7.....	52

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Trabalhos sobre a casca de mexerica utilizada como bioissorvente.....	7
Tabela 2 – Valores de R_L e as possíveis isotermas para cada faixa de valor.....	10
Tabela 3 – Principais formadores de grupos cromóforos e alguns grupos auxocromos de corantes.....	20
Tabela 4 – Principais formadores de grupos cromóforos dos corantes Azo, Antraquinona, Trifenilmetanos e Indigóide.....	21
Tabela 5 – Classificação e propriedades, segundo o método de fixação à fibra têxtil ...	22
Tabela 6 – Reagentes utilizados, com suas respectivas fórmulas, pureza e fornecedor.	25
Tabela 7 – Lista de equipamentos utilizados no trabalho.....	26
Tabela 8 - Reagentes modificantes utilizados	27
Tabela 9 – Ensaio de adsorção para bioissorventes preparados pela modificação da casca de mexerica com NaOH, ácido acético, ácido nítrico e ácido cítrico.....	32
Tabela 10 – Porcentagem em massa de elementos obtidos por Espectroscopia de raios X por dispersão em energia das biomassas BN e BM.....	37
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir dos modelos pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, para adsorção do AM nos bioissorventes a 25 °C, pH 7,0.	50
Tabela 12 - Parâmetros isotérmicos obtidos a partir dos modelos Langmuir, Freundlich, Temkin e SIPS para adsorção do AM nos bioissorventes, a 25 °C.....	53

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1. Resíduos agroindustriais	3
2.1.1. Casca de Mexerica	4
2.2. Adsorção	5
2.2.1. Aplicações da Casca de Mexerica como biossorvente para remoção de diversos tipos de contaminantes	6
2.2.2. Isotermas de Adsorção	8
2.2.2.1. Modelo de Langmuir	9
2.2.2.2. Modelo de Freundlich	10
2.2.2.3. Modelo de Temkin	11
2.2.2.4. Modelo de SIPS	12
2.2.3. Cinética de Adsorção	12
2.2.3.1. Modelo de pseudoprimeira ordem	14
2.2.3.2. Modelo de pseudo-segunda ordem	14
2.2.3.3. Elovich	15
2.2.3.4. Difusão intraparticula	15
2.3. Indústria têxtil	16
2.4. Corantes	18
2.4.1. Classificação e estruturas dos corantes	19
2.4.1.1. Classificação de acordo com suas estruturas química	19
2.4.1.2. Classificação de acordo com a fixação a fibra têxtil	22
2.4.1.3. Corantes Catiônicos	23
2.4.1.3.1. Azul de Metileno	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. Materiais	25

3.1.1.	Instrumentação	25
3.2.	Obtenção e tratamento da biomassa.....	26
3.2.1.	Avaliação da capacidade adsorptiva da biomassa tratada sob diferentes condições	27
3.3.	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	28
3.4.	pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}).....	28
3.5.	Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raio X (EDS).....	29
3.6.	Ensaio de adsorção.....	29
3.6.1.	Efeito de pH.....	29
3.6.2.	Cinética de adsorção.....	29
3.6.3.	Isotermas de sorção	30
3.7.	Cálculo de quantidade adsorvida e porcentagem de remoção para os ensaios realizados	30
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1.	Tratamento do BN e determinação do melhor agente modificante	32
4.2.	Preparo e modificação do Biossorvente com NaOH	34
4.2.1.	Caracterização dos materiais adsorventes	34
4.2.1.1.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
4.2.1.2.	Espectro no infravermelho com transformada de Fourier	39
4.2.1.3.	pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})	42
4.3.	Estudos de adsorção	44
4.3.1.	Efeito de pH.....	44
4.3.2.	Cinética de adsorção.....	47
4.3.3.	Isotermas de Adsorção	51
5.	CONCLUSÃO	56
6.	REFERÊNCIAS	57

1. INTRODUÇÃO

Coloração de cabelo e pintura corporal são expressões culturais muito antigas, comuns a sociedade, relatado muito antes da origem da escrita. Para os povos indígenas, a pintura corporal pode ser realizada tanto em celebrações de fertilidade quanto em funerais. No momento atual, as cores estão presentes, em basicamente, todas as formas e tipos, como roupas coloridas, carros, comida e até mesmo remédios costumam ser coloridos. Esta é a principal razão para o sucesso da indústria de corantes. Vários setores industriais utilizam corantes na produção de seus produtos, entre elas se destacam: têxteis, alimentícias, plásticos, couro, papel e cosméticos (LESSA *et al.* 2018).

Dessa maneira, a indústria têxtil, além de ser uma das principais atividades que utiliza os corantes, possui um alto consumo de água. E como consequência, tem-se a liberação de volumes consideráveis de efluentes contendo uma alta carga de compostos orgânicos, sais, ácidos, oxidantes, detergentes, sólidos em suspensão, corantes, entre outros (MELLO *et al.*, 2013). Tendo como destaque, os corantes, já que na literatura é encontrado que 10 a 15% dos corantes utilizados nesses processos não aderem e são descartados (LESSA *et al.*, 2018; MATTAR *et al.*, 2015).

Os corantes são substâncias pensadas e desenvolvidas para resistir a diversos fatores, como descoloração em altas temperatura. Sendo assim, geralmente apresentam anéis aromáticos em sua estrutura molecular, o que aumenta sua estabilidade e dificulta degradação (SHALLA, *et al.*, 2018, HASSAN, *et al.*, 2018; RANE *et al.*, 2021; FERREIRA E SILVA, 2022). Então, a utilização de corantes, como azul de metileno em diversos tipos de indústria é muito comum, e realizar o devido tratamento dos efluentes residuais é ainda um desafio.

Por conseguinte, o tratamento prévio antes de ser despejado em leitos de rios e córregos são de extrema importância para evitar a contaminação da vida ao redor dos corpos receptores. Diante desse contexto, a necessidade e a dificuldade de descontaminação, devido à presença dessas substâncias tem levado uma série de estudos buscar formas de desenvolver técnicas para eliminá-las de forma eficaz. Portanto, métodos como a digestão aeróbica, anaeróbia, processos oxidativos avançados e a coagulação são implementados (LESSA *et al.*, 2018).

O processo de adsorção tem se mostrado uma boa alternativa de tratamento, alcançando altos índices de eficiência de remoção, mostrando facilidade de operação e sendo o carvão ativado, o adsorvente mais empregados para a remoção de corantes de

efluentes devido a sua alta área superficial. Em geral, a remoção de poluentes em efluentes ocorre através de métodos convencionais onerosos e, a utilização de carvão ativado se limita, devido ao custo de energia e produtos envolvidos na sua ativação e perdas de regeneração. Neste sentido, há um crescente interesse na utilização de adsorventes alternativos de baixo custo sendo empregados em ensaios para tratamento de vários poluentes, como íons metálicos e até corantes (PIQUET; MARTELLI, 2022; CARDOSO, 2012).

Sendo assim, os biossorventes, na grande maioria das vezes são produzidos a partir de resíduos agroindustriais, conseqüentemente, essas biomassas são abundantes e possuem pouco valor atribuído. Entre os adsorventes alternativos, pode-se citar: argilas, silicatos, bagaços e ou cascas de frutas, entre outros. Um desses resíduos gerados abundantemente no Brasil são as cascas de mexerica, que sem destinação apropriada, acabam se tornando fontes de contaminação e poluição (RIBEIRO *et al.*, 2011).

Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a utilização da casca de mexerica *in natura* e modificada com hidróxido de sódio no desenvolvimento de biossorventes eficientes aplicados na remoção do corante azul de metileno de matrizes aquosas.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Resíduos agroindustriais

A agroindústria corresponde a uma das formas de cultura mais antigas e presentes nas unidades agrárias produtivas (COSTA FILHO *et al.* 2017). E tem como objetivo transformar as matérias-primas, a fim de prolongar sua disponibilidade e valor, ou seja, podendo ser entendida como o processo de industrialização de produtos do setor agrícola. (VAZ JUNIOR, 2020).

De acordo com Vaz Junior (2020), os sistemas de cultivo e de processamento da produção agrícola global, gera, conseqüentemente, uma grande quantidade de biomassa residual. Estima-se que a produção mundial de resíduos agroindustriais atinja 1,3 bilhão de toneladas por ano sendo que, 1/3 dos alimentos potencialmente destinados ao consumo humano são desperdiçados, seja como resíduos oriundos do processamento, ou como perda na cadeia produtiva (AMARAL *et al.*, 2023; FAO, 2020). Segundo ainda Amaral *et al* (2023), estudos revelam que 10% são perdidos na colheita e 50% nas etapas seguintes como transporte e industrialização (FAO, 2020).

O Brasil classifica-se como um dos maiores produtores e exportadores de produtos agrícolas do mundo, sendo o segundo maior exportador e terceiro maior produtor de alimentos (EMBRAPA, 2019). Assim, a geração de resíduos e subprodutos é inerente a qualquer setor produtivo, sendo os resíduos agroindustriais gerados no processamento de alimentos, fibras, couro, madeira, produção de açúcar, álcool etc. (COSTA FILHO *et al.*, 2017). Podendo ainda ser classificados em: orgânicos que são aqueles gerados nos setores de agricultura e pecuária como os rejeitos das culturas (café, cacau, banana, soja, milho, entre outros), e inorgânicos, que são resíduos sólidos que abrangem as embalagens produzidas nos segmentos de agroquímicos, fertilizantes e insumos farmacêuticos veterinários, além dos resíduos sólidos domésticos da área rural (ALENCAR *et al.*, 2020; RODRIGUES *et al.*, 2013)

Os resíduos agroindustriais são classificados também como biomassa lignocelulósica, onde a lignocelulose é o principal componente da biomassa vegetal, composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina (ALENCAR *et al.*, 2020). Nesse contexto, nos últimos 30 anos, o impacto ambiental das atividades agroindustriais, tornou-se uma preocupação constante dos ambientalistas, legisladores, autoridades públicas e sociedade em geral. Portanto, estudos e pesquisas vêm avançando

tecnologicamente na busca de alternativas e desenvolvendo estratégias para o uso sustentável desses resíduos, com o objetivo de agregar valor e/ou produzir novos produtos (COSTA FILHO *et al.*, 2017).

2.1.1. Casca de Mexerica

A citricultura, que engloba os cultivos de laranja, limão e tangerina, teve início no Brasil com os jesuítas por volta de 1530, com a produção de laranja nos estados da Bahia e São Paulo (ALMEIDA *et al.*, 2011.). Contudo, o país despontou no cenário internacional apenas na década de 1980, sendo até o momento, um dos principais produtores de frutas cítricas (BOLFE, VICENTE, 2023). Segundo a FAO - autoridade de Agricultura e Alimentação da Organização das Nações Unidas – ONU, as tangerinas foram a 8ª fruta produzida no mundo, e participaram com cerca de 3,7% das 968,9 milhões de toneladas de frutas colhidas em 2019 (DERAL, 2022; FAO, 2019).

O Brasil colheu, em 2020, 1,0 milhão de toneladas em 55,5 mil hectares de tangerinas, segundo o IBGE. O estado de São Paulo, principal fornecedor da fruta para o país, contribui com 32,9% do volume produzido. Os cultivos comerciais estão distribuídos em 22 unidades da federação (DERAL, 2022; FAO, 2019). A tangerina pertence à família *Rutaceae*, subfamília *Aurantioideae*, tribo *Citrae*, subtribo *Citrinae* e os seus principais gêneros são: *Citrus*, *Poncirus* e *Fortunella* (PINHO, 2022). De acordo com Ribeiro *et al.* (2011), a fruta, geralmente, apresenta boa adaptabilidade e cresce em condições desérticas, semitropicais e subtropicais do Mediterrâneo. Esse autor ainda explicita que as tangerinas, em geral, apresentam um curto período de maturação e é muito suscetível a problemas decorrentes do manuseio na colheita, pós-colheita e transporte.

Além da grande importância comercial, a “Ponkan” (*Citrus reticulada*), é originária da Ásia e constitui um dos principais grupos de mexerica cultivados no mundo, sendo uma das mais populares no Brasil (RIBEIRO *et al.*, 2011). As tangerinas são principalmente processadas para produção de suco e o desperdício nessa etapa representa cerca de 50% da fruta processada *in natura* (HUSEIN, 2013). Consequentemente, há uma grande quantidade de resíduos que dão origem a uma grave problemática ambiental.

Segundo Januário *et al.* (2022), muitos estudos relatam o uso de resíduos originários do processamento de produtos agrícolas como “biossorventes de baixo custo”, devido a sua versatilidade, possibilidades de reciclagem e remoção eficiente de

contaminantes. Ainda de acordo com tal autores, aproximadamente 15% do peso total da mexerica é representado pela sua casca e, atualmente, algumas indústrias estão utilizando este resíduo nos setores cosméticos, fertilizantes, ração animal e combustível.

Considerando o exposto, as cascas de mexerica se tornam interessantes para serem utilizadas na remoção de corantes da água, visto que são partes do fruto que seriam, possivelmente, descartadas.

2.2. Adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes de um fluido (adsorvato) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente) (LESSA *et al.*, 2018). Assim, quando um sólido entra em contato com um gás ou uma solução, o gás ou a substância dissolvida na solução (soluto) tende a concentrar-se na superfície do sólido. Esta tendência de acumulação de um composto e/ou íon sobre a superfície de outra é denominada adsorção (SILVA, *et al.*, 2015).

Segundo Silva *et al.* (2015), a espécie que se acumula na interface do material é chamada de adsorvato e a superfície sólida no qual o adsorvato se acumula, é denominada de adsorvente. Então, no processo de adsorção, as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial correspondente à existência de forças atrativas na superfície do adsorvente (MELLO *et al.*, 2011). Classificam-se os fenômenos adsortivos quanto às forças responsáveis, em basicamente, dois tipos: adsorção química (quimiossorção) e física (fisissorção) (LESSA *et al.*, 2018).

A adsorção química ocorre quando há uma interação química entre a molécula do meio e o sólido, ou seja, quando ocorre com arranjo de elétrons levando à formação de ligação química entre o adsorvato e as valências livres dos átomos da superfície. A natureza das espécies envolvidas é que permitirá ou não a ocorrência da ligação química. Logo, a quimiossorção se torna específica, não ocorrendo igualmente para todas as espécies em solução. Usualmente, a interação entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente pode ser lenta e irreversível; é um processo possível em ampla variação de temperatura, com calor de adsorção da mesma ordem de grandeza dos calores de reação (LESSA *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2015).

A adsorção física ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas no próprio fluido (LEESSA *et al.*, 2018). Dessa forma, normalmente, é

observado neste processo a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente; as forças que atuam na fisissorção são as forças de Van der Waals e/ou interações eletrostáticas, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas quando comparadas com a adsorção química, e este processo atinge rapidamente o equilíbrio, sendo um fenômeno reversível (RIBEIRO *et al.*, 2011)

A adsorção depende de fatores físico-químicos como área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente/adsorbato, pH, temperatura e tempo de contato, entre outros (RODRIGUES, 2016).

Em termos de remediação ambiental, a biossorção vem se tornando um processo importante como alternativa para os resíduos agroindustriais, sendo resumidamente, a captação passiva de um poluente contido em um meio aquoso utilizando a biomassa “morta” ou inativa de determinado microrganismo (AKSU, 2005), O processo continua até o equilíbrio entre a quantidade de adsorbato ligada no biossorvente e a quantidade de adsorbato remanescente na solução. O grau de afinidade entre o biossorvente e o adsorbato determina esta distribuição entre as fases sólida e líquida (FREITA *et al.*, 2018).

Portanto, o método de biossorção vem sendo considerado uma técnica promissora para remoção de corantes de solução aquosa quando comparado com métodos tradicionais, em termos de custo, simplicidade, facilidade de operação, eficiência, flexibilidade e insensibilidade a poluentes tóxicos. Além do que, a adsorção também não produz substâncias nocivas. Como consequência, pode vir a se tornar um dos processos mais utilizados para tratamento de uma grande variedade de poluentes nas indústrias (LESSA, *et al.*, 2018).

2.2.1. Aplicações da Casca de Mexerica como biossorvente para remoção de diversos tipos de contaminantes

A mexerica possui uma grande importância comercial, constituindo um dos principais grupos de frutas cítricas cultivados no mundo, sendo uma das mais populares no Brasil (RIBEIRO *et al.*, 2011). Consequentemente, há uma grande quantidade de resíduos que dão origem a uma grave poluição ambiental.

Muitos estudos mostram a eficiência da casca de mexerica, modificada ou não, como bioissorvente de substâncias consideradas poluentes como corantes, metais pesados e afins. Na Tabela 1 tem-se alguns exemplos de destinação para esse resíduo com o objetivo principal de remover algum tipo de contaminante de matrizes aquosas. Como pode ser notado, o processo de modificação da biomassa tem sido utilizado como estratégia para melhorar a performance de remoção de contaminantes.

Tabela 1 – Trabalhos sobre a casca de mexerica utilizada como bioissorvente.

Tipos	Modificação	Objetivo	Referência
<i>Citrus reticulada</i>	-	Laranja de safrina	JANUÁRIO <i>et al.</i> 2022
Não especificada	NH ₄ Cl e ZnCl ₂	Laranja de metila e Verde rápido	PARK <i>et al.</i> 2021
Não especificada	Carbonização	Verde malaquita	YALVAÇ, BAYRAK, 2020.
Não especificada	HNO ₃ e NaOH	Remoção de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn de soluções aquosas	ABDIĆ <i>et al.</i> 2018.
<i>Citrus reticulata</i>	NaOH	Determinação de Níquel em bebidas alcóolicas	RIBEIRO <i>et al.</i> , 2013.
Não especificada	NaOH	Remoção de Cu (II) de etanol (combustível)	RIBEIRO <i>et al.</i> , 2013.
Não especificada	NaOH e carbonizada	Remoção íons de mercúrio de soluções aquosas	HUSEIN, 2013.
<i>Citrus reticulada</i>	Formaldeído	Remoção de Amarelo ácido – 73 de matrizes aquosas	REHMAN <i>et al.</i> , 2013.
<i>Citrus nobolis</i>	-	Remoção de Cu, Cd e Pb de soluções aquosas	DE OLIVEIRA CARETTA, 2010.

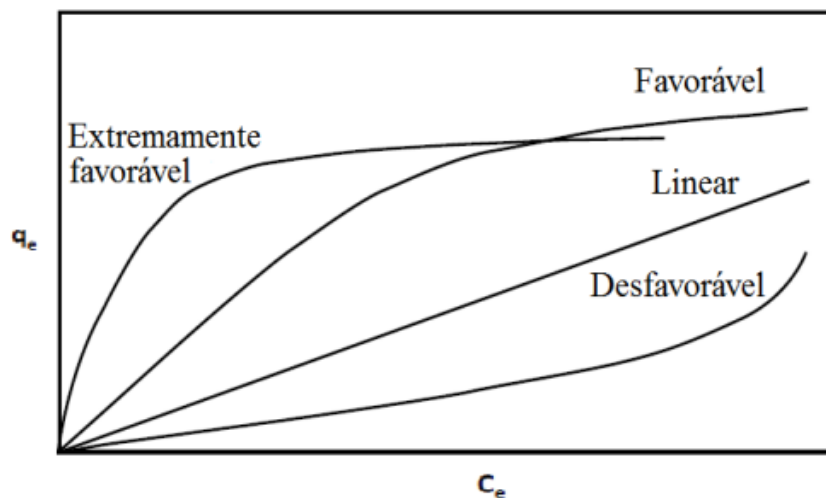
Fonte: Da Autora (2023).

2.2.2. Isotermas de Adsorção

O equilíbrio de adsorção é um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre os materiais e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de adsorvente entra em contato com um dado volume de adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada (LESSA *et al.*, 2018).

Dessa forma, com os dados experimentais é possível plotar-se gráficos, chamados de isotermas de adsorção, que mostram a relação de equilíbrio entre a quantidade do adsorvato adsorvido e a concentração na fase fluida em uma dada temperatura (LESSA *et al.*, 2018; FERREIRA, 2011). Portanto, as isotermas podem assumir diversos formatos em função do tipo de interação estabelecida entre o adsorvato e o adsorvente, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção como demonstrado na Figura 1 (LESSA *et al.*, 2018; MELO *et al.*, 2014).

Figura 1 – Prováveis formas de isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de LESSA *et al.* (2018) e MELO *et al.* (2014).

De acordo com os autores Lessa *et al.* (2018) e Gimbert *et al.* (2008), com o intuito de criar condições mais favoráveis no processo de adsorção para a eliminação de contaminantes em solução aquosa, é relevante estabelecer a correlação mais apropriada para a curva de equilíbrio. Uma descrição matemática da capacidade de adsorção de

equilíbrio dos materiais é indispensável para a previsão segura dos parâmetros de adsorção e a comparação quantitativa do comportamento da adsorção em diferentes sistemas de adsorventes.

A isoterma linear demonstra que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já para as isotermas favorável e extremamente favorável, previnem que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Por fim, a isoterma desfavorável indica que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato (RODRIGUES, 2016).

Existem muitas isotermas de equilíbrio que são comumente utilizadas, porém os modelos que estudados neste trabalho foram os de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips. Estes modelos são bastante utilizados para descrever o comportamento de uma isoterma em tratamento de águas e efluentes (LESSA *et al.*, 2018; RODRIGUES, 2016).

2.2.2.1. Modelo de Langmuir

O Modelo de Langmuir, que inicialmente foi utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos, baseia-se no modelo de isoterma que assume cobertura da monocamada na superfície do adsorvente (LESSA *et al.*, 2018; RIBEIRO *et al.*, 2011). Ribeiro *et al.* (2011) afirmam que as hipóteses estabelecidas por esse modelo são: a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície; a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto, ou seja, não há interações entre moléculas adsorvidas em sítios próximos; a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente.

A isoterma de Langmuir obedece a seguinte expressão matemática (equação 1):

$$q_e = \frac{q_e \text{ máx} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Equação 1})$$

em que q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); $q_e \text{ máx}$ é o parâmetro de Langmuir relacionado à capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1}); C_e é a

concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); K_L é a constante de Langmuir relativa à energia de adsorção (L mg^{-1}).

O $q_{e \text{ máx}}$ representa a capacidade de adsorção limite que corresponde à cobertura total da superfície do adsorvente com moléculas de adsorvato, sendo um parâmetro útil para comparar o desempenho da adsorção do material (LESSA *et al.*, 2018).

Uma das características essenciais desse modelo é expressa pela constante adimensional chamada de fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (R_L), relacionada com o grau de desenvolvimento e da espontaneidade da reação de adsorção podem ser obtidos, que indica se a reação de adsorção é favorável ou desfavorável por meio da equação 2 (LESSA *et al.*, 2018; PINHEIRO *et al.*, 2013; RIBEIRO *et al.*, 2011).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_H} \text{ (Equação 2)}$$

onde C_e é a concentração de equilíbrio mais alta de soluto (mg L^{-1}) e K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}). O valor de R_L refere-se à classificação da isoterma em diferentes tipos (Tabela 2):

Tabela 2 – Valores de R_L e as possíveis isotermas para cada faixa de valor

R_L	Tipos de Isotermas
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Da Autora (2023).

Ainda de acordo com Ribeiro *et al.* (2011), o ajuste dos dados experimentais de adsorção pela equação de Langmuir não contribui sobre informações do mecanismo da reação, ou seja, os parâmetros obtidos são válidos apenas para as condições nas quais o ensaio foi desenvolvido. Entretanto, ela tem sido utilizada por muitos pesquisadores para estimar a capacidade de adsorção de vários solutos.

2.2.2.2. Modelo de Freundlich

Os autores Rodrigues (2016) e Ribeiro (2011) definem o modelo de Freundlich como um dos modelos de isoterma mais utilizados, sendo capaz de descrever a adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos em muitos adsorventes. Além do mais, o modelo

empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas em adsorção multicamada.

A equação é definida por:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \text{ (Equação 3)}$$

em que q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); K_F é a constante de Freundlinch, associado a capacidade de adsorção do sólido (mg g^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}) e n é um parâmetro adimensional relacionado a eficiência e/ou capacidade de adsorção do processo.

Se $n > 1$, a superfície do adsorvente é energeticamente heterogênea e supõe-se que os sítios de maior energia são os primeiros a serem ocupados. Se $n = 1$, a superfície tem todos os sítios ativos energeticamente homogêneos, reduzindo ao modelo linear, associado a mecanismos que envolvem partição de fase (RODRIGUES, 2016).

2.2.2.3. Modelo de Temkin

A isoterma de Temkin é um modelo de equação com dois parâmetros que leva em consideração interações indiretas adsorvente-adsorvato e a distribuição uniforme de energias de ligação. Desconsiderando concentrações extremamente baixas ou extremamente elevadas, o modelo assume que o calor de adsorção das moléculas na camada tende a decrescer de forma linear – e não logarítmica – com o aumento da cobertura do adsorvente. Além do mais, é utilizada para sistemas com superfícies de energia heterogênea (NASCIMENTO *et al.*, 2020; ARNOLD, 2019).

De acordo com Nascimento *et al* (2020), esse modelo foi proposto, inicialmente, para descrever a adsorção de hidrogênio sobre eletrodos de platina em meio ácido e possui a seguinte equação:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad \text{(Equação 4)}$$

onde q_e é a quantidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}); R é a constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$); T representa a temperatura (K); b_T é a constante de Temkin em relação ao calor de sorção; A_T é a constante da isoterma de Temkin (L mg^{-1}) e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

Em geral, a equação de Temkin é adequada para prever o equilíbrio da fase gasosa (quando a organização em uma estrutura compacta com orientação idêntica não é necessária) (FOO; HAMEED, 2010).

2.2.2.4. Modelo de SIPS

Segundo Foo e Hameed (2010), a isoterma de Sips é uma forma combinada das expressões de Langmuir e Freundlich deduzidas para prever a heterogeneidade sistemas de adsorção e contornando a limitação da concentração crescente de adsorvato associada à isoterma de Freundlich. Logo, a isoterma de Sips também é conhecida como isoterma de Langmuir-Freundlich e, em baixas concentrações de adsorvato, a isoterma tem um comportamento semelhante à de Freundlich e em elevadas concentrações de adsorvato, assemelha-se à de Langmuir (PEREIRA, 2019)

Os parâmetros da equação são essencialmente governados pelas condições de operação, tais como pH, temperatura e concentração de adsorvato, introduzindo um terceiro parâmetro, o expoente n , análogo ao expoente do modelo de Freundlich. Este modelo é explicitado pela Equação 5 (RODRIGUES, 2019):

$$q_e = \frac{q_e \text{ máx } K_F C_e^n}{1 + K_F C_e^n} \quad (\text{Equação 5})$$

em que q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); $q_e \text{ máx}$ relacionado à capacidade máxima de adsorção teórica (mg g^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); K_F é a constante de Sips relativa à energia de adsorção (L mg^{-1}) e n é um parâmetro para descrever a heterogeneidade da superfície do sistema de adsorção.

É observado que em situações na qual $n = 1$, a isoterma de Sips é reduzida à isoterma de Langmuir para superfícies ideais (PEREIRA, 2019; RODRIGUES, 2019).

2.2.3. Cinética de Adsorção

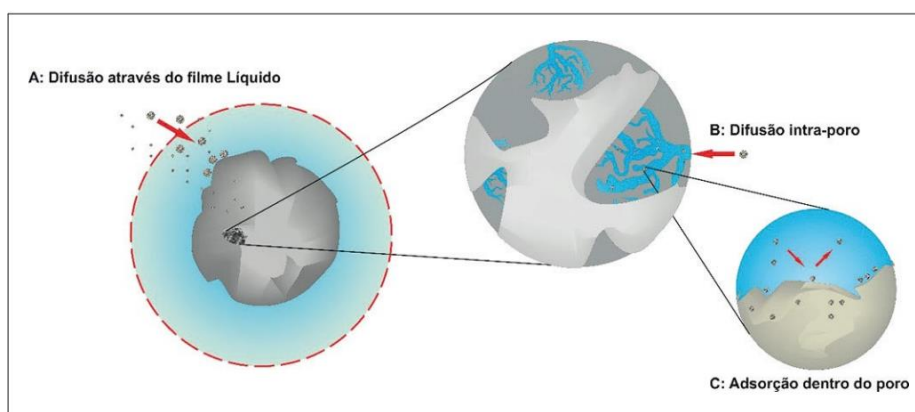
Estudos de cinética de adsorção podem expressar como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida se dá em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes presentes na fase líquida externa para a partícula do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Os estudos de cinética são importantes para a compreensão da interação entre o adsorvente e o adsorvato e estabelecem os tempos necessários para se alcançar o equilíbrio de adsorção para determinadas condições experimentais (PEREIRA, 2019). Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza, peso molecular, solubilidade etc.), do adsorvato (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração) (CARDOSO, 2012).

De acordo com Nascimento *et al.* (2020), em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos:

- a) A transferência de massa externa: a qual corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula.
- b) Difusão no poro: a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.
- c) Difusão na superfície: a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

A partir disso, Nascimento e colabores (2020), descreveram as etapas acima na Figura 2.

Figura 2 – Etapas da cinética de adsorção



Fonte: Nascimento *et al.* (2020).

Ainda de acordo com o mesmo autor, a primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do soluto pode acelerar a sua difusão da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos. A capacidade máxima de adsorção é obtida pela isoterma de adsorção em equilíbrio.

Diferentes modelos de cinética são utilizados para compreender a cinética de adsorção e os fenômenos químicos que controlam esse processo. Os modelos mais utilizados são os de pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

2.2.3.1. Modelo de pseudoprimeira ordem

A equação cinética de pseudoprimeira (PPO) ordem, proposta no final do século 19 por Lagergren, é um dos modelos empíricos mais utilizados para descrever a cinética de adsorção de soluto na interface sólido/líquido. Esta equação descreve a taxa de adsorção com base na capacidade de adsorção do sólido, como também sugere que a adsorção de cada adsorvato envolve apenas um sítio da superfície do adsorvente. De acordo com o modelo PPO, a taxa de variação da adsorção de um dado adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em um dado tempo (PEREIRA, 2019; RODRIGUES, 2016). A equação diferencial desse modelo é representada pela Equação 6:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Equação 6})$$

em que q_e e q_t são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente (mg g^{-1}) e k_1 é constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}).

Integrando a Eq. (6), usando-se os limites de integração $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtêm-se a Eq. (7):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Equação 7})$$

Portanto, por meio de regressão não linear dos dados experimentais, os valores de k_1 e q_e podem ser determinados, formando um gráfico de q_t versus t (PEREIRA, 2019). Regressão não linear, entretanto, tem sido proposta a fim de obter equações mais precisas.

2.2.3.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

Para o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO), Ho e McKay partiram do pressuposto que o processo de adsorção que ocorre para cada adsorvato, dois sítios de adsorção estão envolvidos na interação (PEREIRA, 2019). Assim a taxa de variação de adsorção de um dado soluto com o tempo é diretamente proporcional ao quadrado da diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo (RODRIGUES, 2016). O PSO é derivado com base na capacidade de adsorção da fase sólida e é dado pela Equação (8):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 8})$$

em que k_2 é constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (min^{-1}).

Integrando a Eq. (8) usando os limites de integração $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtêm-se a Eq. (9):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{Equação 9})$$

Assim, por meio de regressão não linear dos dados experimentais, os valores de k_2 e q_e podem ser determinados, formando um gráfico de q_t versus t (PEREIRA, 2019). Regressão não linear, entretanto, tem sido proposta a fim de obter equações mais precisas.

2.2.3.3. Elovich

A equação de Elovich foi desenvolvida inicialmente para o estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido. Contudo, esse modelo vem sendo aplicado para descrever, também, o processo de adsorção de várias substâncias em meio líquido. A equação de Elovich descreve o mecanismo de adsorção química, ou seja, a interação entre o adsorvente e o adsorvato é apresentada por uma reação química (AGUIAR *et al.*, 2021; NASCIMENTO 2020).

A Equação 10 apresenta a equação de Elovich:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (\text{Equação 10})$$

em que α é a taxa de adsorção inicial (mg/g.min); β é a constante de adsorção (mg/g) e q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de biomassa (mg g^{-1}) no tempo t (min).

Para a forma não linear derivada da Equação 10, tem-se a seguinte equação:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (\text{Equação 10})$$

2.2.3.4. Difusão intrapartícula

De acordo com Pereira (2019), em 1963, Weber e Morris definiram a difusão intrapartícula como o fator determinante na velocidade de adsorção, estabelecendo que a

remoção do adsorvato varia de acordo com a raiz quadrada do tempo. O coeficiente de difusão intrapartícula (K_d) pode ser definido pela Equação (11).

$$q_t = K_d t^{\frac{1}{2}} + C \quad (\text{Equação 11})$$

sendo q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}) em um tempo t (min); K_d é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$); C é uma constante que pode ser relacionada à espessura da camada limite (mg g^{-1}).

Pelo gráfico q_t versus $t^{1/2}$ obtido, é possível determinar o valor de K_d e C pela inclinação e interseção da curva, respectivamente. A obtenção desses valores pode auxiliar na interpretação do processo, pois, assume-se que o valor de C seja diretamente proporcional ao efeito da camada limite no sistema de adsorção, ou seja, quanto maior o valor de C , maior será o efeito da camada limite (AGUIAR *et al.*, 2021; PEREIRA, 2019).

O processo de adsorção pode envolver várias etapas que possuem velocidades diferentes e, portanto, o gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ pode apresentar vários segmentos de reta, com cada reta correspondendo a uma etapa da adsorção (PEREIRA, 2019). O equilíbrio é alcançado quando q_t (mg g^{-1}) não sofre mudanças com o passar do tempo e se observa uma linha horizontal. O modelo de Webber e Morris sugere que, se o primeiro segmento de reta (estágios iniciais de adsorção) possuir coeficiente linear igual a zero (ou seja, o segmento de reta corta a origem), então a difusão intraporo controla o processo de adsorção. Entretanto, se o coeficiente linear for diferente de zero, então o processo que controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme cuja espessura é atribuída ao coeficiente linear em mg g^{-1} (NASCIMENTO, 2020).

2.3. Indústria têxtil

O processo de industrialização do Brasil teve seu início com a indústria têxtil. Esse setor é amplo e contém diversas etapas produtivas, sendo elas: fiação, beneficiamento dos fios, tecelagem e/ou malharia e enobrecimento (BASTIAN *et al.*, 2009). As atividades desenvolvidas pelo setor têxtil acabaram se modificando e realocando recursos produtivos no âmbito nacional com o passar dos anos. Inicialmente, teve seu primeiro polo têxtil localizado no Nordeste do Brasil, especialmente na Bahia. Com o tempo, passou a acumular fábricas na Região Centro-Sul, sendo São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais as mais importantes (FUJITA; JORENTE, 2015).

De acordo com a Associação Brasileira da indústria têxtil e de Confecção (ABIT, 2023), o Brasil é produtor de fibras até a confecção final do produto, com um faturamento de R\$ 161 bilhões em 2021, somando 22,5 mil unidades produtivas formais em todo o país. O volume de produção têxtil foi de 2,16 milhões de toneladas neste mesmo ano, tendo um investimento de R\$4,9 bilhões, aproximadamente. O setor está entre os cinco maiores produtores e consumidores de denim (tecido composto majoritariamente por algodão, utilizado para fazer o *jeans*) do mundo e entre os quatro maiores produtores de malhas do mundo (ABIT, 2023; MAMANI, 2023).

Além do mais, a indústria têxtil é o segundo maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para os setores de alimentos e bebidas. Ainda em 2021, 1,34 milhões de empregados diretos e 8 milhões indiretos foram gerados, dos quais 60% são de mão de obra feminina. Esse número representou 19,5% do total de trabalhadores alocados na produção industrial e 6% do valor total da produção da indústria brasileira de transformação (ABIT, 2023; MAMANI, 2023). A significância desta porção de empregos referentes à área têxtil na indústria de transformação nacional manifesta a importância do setor para a economia geral (PRADO, 2021; MAMANI, 2023).

Ao analisar o processo produtivo de um jeans como um todo, é possível identificar logo no início alguns impactos ambientais na obtenção das matérias-primas. Na produção das fibras mais utilizadas na confecção de jeans, como o algodão comum e o poliéster, há um impacto significativo considerando o alto consumo de água (aproximadamente 70% do consumo total no processo) e energia, uso intensivo de agroquímicos e desmatamento de grandes áreas de terra (AMUTHA, 2017; PERIYSAMY *et al.*, 2017; WACHHOLZ, *et al.*, 2023).

Em seguida, na fabricação dos fios existe um alto consumo de energia pelos maquinários e a geração de resíduos de poeira e fibras que são altamente tóxicas, contribuindo para a poluição do ar e acarretando riscos à saúde humana (PERIYSAMY *et al.*, 2017; WACHHOLZ, *et al.*, 2023). Posteriormente, é realizado o tingimento dos fios para a confecção do tecido jeans. Nesta etapa há uma geração de efluentes com corantes e substâncias que poluem a água e prejudicam todo o ecossistema aquático (AMUTHA, 2017; WACHHOLZ, *et al.*, 2023).

Segundo De Almeida *et al.* (2016) e Ribeiro *et al.* (2023), a indústria têxtil consome mais água na sua etapa de tintura e acabamento dos tecidos, produzindo cerca de 50 a 100 L de efluente por cada quilo de tecido acabado. Sendo assim, o efluente gerado pela indústria têxtil está entre os que mais poluem os corpos hídricos, devido à

alta concentração de matéria orgânica, sólidos em suspensão e, em especial, a presença de resíduos coloridos da etapa de tingimento. Logo, esta etapa de tintura, do ponto de vista ambiental, é o mais alarmante por causa dos variados produtos químicos adicionados durante este processo. Dentre os compostos usados na indústria têxtil, os corantes têm sido um dos maiores vilões das águas residuais (ANDRADE, 2003; HONORATO *et al.*, 2015; RIBEIRO *et al.*, 2023)

Isto posto, além da toxicidade, com a presença de compostos estáveis e de baixa biodegradabilidade, tais como aditivos e corantes, os contaminantes contidos nesses efluentes dificultam a oxigenação da água, afetando a penetração da luz solar no ambiente aquático, ocasionando a redução da atividade fotossintética e consequente eutrofização destas matrizes aquosas (ANDRADE, 2003; HASHEMIAN, *et al.*, 2013; HONORATO *et al.*, 2015; RIBAS, SILVA, 2023).

2.4. Corantes

Os corantes são definidos como substâncias capazes de aferir cor a um determinado produto, tais como tecido, papel, couro e diversos outros materiais. Os corantes têxteis têm ação sobre as fibras dos tecidos através de adsorção (ZANONI; YAMANAKA, 2016; RIBEIRO, *et al.*, 2023).

O uso de corantes é uma atividade realizada há mais de 4000 anos. No Egito, há pelo menos 3000 anos, as mulheres pintavam os cabelos em diferentes tonalidades, como também os interiores dos palácios eram pintados. No Brasil, no ano de 1500, nas sociedades indígenas brasileiras, os europeus notaram a importância da pintura na cultura deste povo e seu amplo significado, podendo ir da simples expressão de beleza e erotismo, à indicação de preparação para a guerra, ou, até mesmo, como uma das formas de aplacar a ira dos demônios (ALMEIDA *et al.*, 2017; LESSA, *et al.*, 2018).

Inicialmente, nos primeiros séculos, os pigmentos e corantes utilizados eram todos de origem natural, sendo derivados de minerais, animais e vegetais, como o corante índigo, que é extraído das plantas *Isatis tinctoria* e *Indigofera tinctoria* (BENKHAYA, *et al.*, 2020). No Brasil, o pau-brasil (*Caesalpinia echinata*) surgiu como uma nova fonte de corantes naturais para os europeus e durante muito tempo, foi o produto local mais precioso para os portugueses que o vendiam na Europa para o tingimento de tecidos (ALMEIDA *et al.*, 2017; LESSA, *et al.*, 2018).

De acordo com Dantas (2020) e Cardoso (2012), o emprego de corantes artificiais teve início em 1856, com William Henry Perkin, um químico inglês que sintetizou a Mauveína, considerada, então, como o primeiro corante sintético produzido. Atualmente, os corantes podem ser classificados de acordo com sua forma de fixação a fibra têxtil ou de acordo com sua estrutura química. Para tanto o Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil, série elaborada por Bastian *et al.* (2009), apresenta a classificação dos corantes pela fixação de acordo com o padrão adotado pela *Colour Index*, publicado pela *The Society of Dyers and Colourists* e a *Association of Textile Chemists and Colorists* (BASTIAN *et al.*, 2009; LEON, 2015).

2.4.1. Classificação e estruturas dos corantes

Os corantes mais utilizados na indústria são substâncias com alta absorvidade molar e com propriedades físico-químicas específicas para a fixação em diversos tipos de fibras naturais (algodão, seda, couro e cabelo, por exemplo) e nas sintéticas (poliamida, poliéster e acetato de celulose, por exemplo) (ZANONI; YAMANAKA, 2016; RIBEIRO, *et al.*, 2023).

Além de sua classificação quanto à origem (natural ou sintético), os corantes podem ser classificados em relação às suas estruturas químicas, cor e aos métodos pelos quais eles são fixados às fibras têxteis. Além dessas classificações, os corantes também são geralmente agrupados com base na carga das partículas após a dissolução no meio aquoso, tais como catiônicos, aniônicos e não iônicos (YAGUB *et al.*, 2014; ALMEIDA, *et al.*, 2019; BENKHAYA, *et al.*, 2020).

2.4.1.1. Classificação de acordo com suas estruturas química

A classificação pela estrutura química dos corantes se baseia na presença de grupos cromóforos e auxocromos formadores da estrutura molecular do corante. O grupo cromóforo, formado por grupos insaturados, é o principal responsável pela coloração observada, que resulta da absorção de radiação visível pela molécula do corante (BENKHAYA, *et al.*, 2020). Já os grupos auxocromos, que geralmente incluem grupos doadores ou receptores de elétrons, são responsáveis pela modulação da intensidade da cor (CHOI, 2013) Tabela 3 ilustra alguns desses grupos encontrados em moléculas corantes.

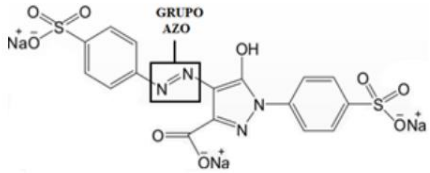

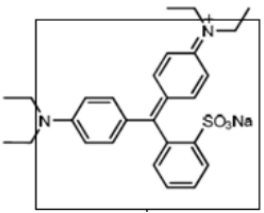
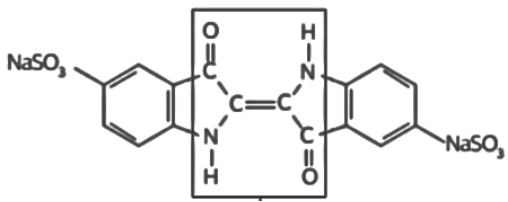
Tabela 3 – Principais formadores de grupos cromóforos e alguns grupos auxocromos de corantes.

Formadores de grupos cromóforos	Auxocromos
-C=C-	-NH ₂
-C=N-	-NR ₂
-C=O-	-NHR
-N=N-	-COOH
-NO ₂	-SO ₃ H
-NO	-OH
-C=C-C=O-	-OCH ₃

Fonte: Adaptado de LESSA, *et al.* (2018)

Os formadores de grupos cromóforos determinam diferentes classes de corantes, sendo as principais: azo, antraquinona, metina, ftalocianinas, triarilmetano, nitro, nitroso e indigóide. Esta última é uma das classes mais relevantes para a indústria têxtil, uma vez que é usada há séculos no tingimento de algodão (PANDIT, *et al.*, 2022). Na Tabela 4, tem-se exemplos de algumas das principais classes de corantes utilizados.

Tabela 4 – Principais formadores de grupos cromóforos dos corantes Azo, Antraquinona, Trifenilmetanos e Indigóide.

Classe	Formador do grupo cromóforo	Exemplo/Estrutura
Corante Tartrazina		
Azo	-N=N-	
Fonte: OLIVEIRA, <i>et al.</i> (2010).		
Corante Azul Ácido 47		
Antraquinona	-C=O-	
Fonte: GOMES, (2010).		
Corante Azul Patente V		
Trifenilmetanos	-C=C-	
Fonte: PAVANELLI (2010)		
Corante Índigo Carmim		
Indigóide	-C=C-C=O-	
Fonte: PAVANELLI (2010)		

Fonte: Adaptado de LESSA, *et al.* (2018)

2.4.1.2. Classificação de acordo com a fixação a fibra têxtil

De acordo com Berradi *et al.* (2019), os corantes podem ser classificados de acordo com a fixação à fibra têxtil em ácidos, azoicos, básico, branqueadores, direto, dispersivos, reativos, sulfurosos, a cuba ou pré-metalizados. Na Tabela 5 estão resumidas algumas das propriedades gerais desses corantes.

Tabela 5 – Classificação e propriedades, segundo o método de fixação à fibra têxtil

Classe	Substrato	Métodos de aplicação	Estrutura química
Ácido	Lã, nylon, seda, tintas, couro e papel	Geralmente do banho neutro a ácido.	Antraquinona, xanteno, azo, difenilmetano, nitro, nitroso.
Azoicos	Algodão, viscose, acetato de celulose e poliéster	A fibra é impregnada por agente de acoplagem para que o corante consiga se fixar a ela.	Azo
Básico	Tintas, papel, nylon e poliéster	Aplicado a partir de banhos de corante ácido.	Azo, azina, trifenilmetano, acridina, antraquinona, metina
Branqueadores	Aplicado a todas as fibras	Possuem grupos carboxílicos azometino ou etilênicos, estes são ligados à anéis aromáticos.	Estilbenzenos, comarinas, naftalamidas, pirazol, azometino entre outros.
Direto	Nylon, papel, couro e algodão	Aplicado a partir de um banho neutro ou alcalino contendo eletrólito adicional	Ftalocianina, azo, tiazol e estilbeno.
Disperso	Poliamida, poliéster, acrílico,	Aplicado a partir de um banho neutro ou alcalino	Ftalocianina, azo, tiazol e estilbeno.

	acetato e plástico	contendo eletrólito adicional	
Reativo	Lã, algodão, seda e nylon	O local reativo no corante reage com o grupo funcional na fibra para ligar o corante sob influência do calor e do pH	Antraquinona, estileno, Ftalocianina, Azo, Básico.
Enxofre	Algodão	Substrato aromático revestido com sulfeto de sódio e reoxidado para produtos insolúveis contendo enxofre na fibra	Antraquinona, estileno, Ftalocianina, Azo, Básico.
A Cuba	Lã e algodão	Os corantes insolúveis em água solubilizam em bissulfito de sódio, em seguida são reoxidados nas fibras.	Indigóides, sulfuroso e antraquinona.
Pré-metalizados	Lã e couro	Apresentam grupos eletrofílicos reativos, formando ligações covalentes com os da fibra do tecido.	Antroquina e Azo

Fonte: Adaptado de HUNGER (2007); ABIQUIM (2011); YAGUB *et al.* (2014); LESSA, *et al.* (2018).

2.4.1.3. Corantes Catiônicos

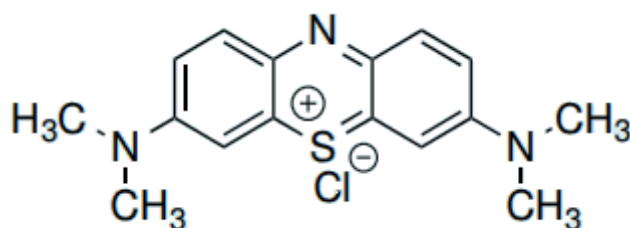
Os corantes catiônicos possuem uma carga positiva em sua molécula e são chamados de corantes básicos. Esses corantes são formados por diferentes estruturas químicas baseadas em grupos aromáticos substituídos. Esses corantes têm sua fixação por meio dos sítios catiônicos (positivos) do corante com os sítios aniônicos (negativos) da fibra, via interação iônica, interação de Van der Waals ou ligações de hidrogênio (ZANONI; YAMANAKA, 2016). Vários corantes são catiônicos principalmente em

corantes azoicos. Eles são amplamente utilizados em tingimento de acrílico, lã, nylon e seda (EREN *et al.*, 2007; SALLEH *et al.*, 2011).

2.4.1.3.1. Azul de Metileno

De acordo com Ribeiro *et al.* (2023), o azul de metileno (Figura 3) é um corante do tipo catiônico muito utilizado em diversos tipos de indústrias (LEAL *et al.*, 2011). Este é composto por anéis aromáticos heterocíclicos, sólido, verde escuro, solúvel em água, inodoro, possuindo fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e massa molar igual a 319,85 g/mol. É um corante catiônico de classe fenotiazinas, com várias aplicações em química (DA COSTA *et al.*, 2018).

Figura 3 - Estrutura molecular do corante Azul de Metileno.



Fonte: Da Costa, *et al.* (2018).

Dentre os corantes utilizados no setor industrial, o corante catiônico azul de metileno é amplamente utilizado para tingimento de algodão, madeira e seda, porém apresenta efeitos adversos sobre os ecossistemas aquáticos e humanos, para os humanos, pode causar náuseas, vômitos, hipertensão arterial, aumento da frequência cardíaca, dor de cabeça, necrose de tecido. Além disso, a degradação desse corante pode levar a subprodutos com toxicidade alta ao corpo humano (DO RÊGO JÚNIOR *et al.*, 2022; RIBEIRO, *et al.*, 2023).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

A Tabela 6 contém todos os reagentes utilizados neste estudo. Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com água deionizada, e com reagentes de grau analítico, sem purificação anterior à utilização.

Tabela 6 – Reagentes utilizados, com suas respectivas fórmulas, pureza e fornecedor.

Reagente	Fórmula	Pureza	Fornecedor
Azul de Metileno	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	-	-
Ácido Clorídrico	HCl	36,5%	Sigma-Aldrich
Ácido Nítrico	HNO_3	65,0%	-
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	-	Cromoline -Química fina
Ácido Acético	CH_3COOH	-	Synth
Biftalato de Potássio	$HKC_8H_4O_4$	99,5%	Vetec
Cloreto de Sódio	NaCl	99,8%	Synth
Hidróxido de Sódio	NaOH	98%	Synth

Fonte: Da autora (2023)

3.1.1. Instrumentação

A Tabela 7 apresenta todos os equipamentos utilizados na realização deste trabalho.

Tabela 7 – Lista de equipamentos utilizados no trabalho.

Instrumento	Marca e Modelo
Agitador magnético	Cientec
Agitador Orbital	Certomat MOII
Balança Analítica	Shimadzu AY220
Bomba a vácuo	Primatec
Banho incubador	Ethik Technology 501-DE P8/T5
Banho Ultratermostático	Lucadema SLSDu-15L
Centrífuga	Fanen LTDA 206 BL
Condutivímetro de bancada digital	Satra DS-703 ^a -BI
Espectrômetro de Infravermelho	IRAFinity-1
Espectrômetro Uv-vis	Ajmicronal AJX-3000PC
Estufa de secagem com circulação de ar	Lucadema SS Dc – 85 L
Peneiras Tyler	Bertel 40 E 60
pHmetro digital	MS TecnoPON Mpa210
Turbidímetro	HANNA Instruments (HI98703-02)

Fonte: Da autora (2023).

3.2. Obtenção e tratamento da biomassa

A biomassa utilizada foi a casca de mexerica, do tipo Ponkan (*Citrus reticulada* Blanco), da cidade de Belo Vale-MG (latitude 20°24'29" sul e longitude 44°1'6" oeste), adquirida no comércio local. O pré-processamento da biomassa consistiu em peneirar o material *in natura* (BN), após seco (a 60-80°C) e triturado, selecionando-se uma granulometria entre 0,250 mm e 0,425 mm (fração que passou por peneira de 40 mesh e ficou retida em peneira de 60 mesh).

Ensaio em pequena escala foram realizados para a modificação química da biomassa utilizando diferentes agentes modificantes, em acordo com os dados da Tabela

8. Em resumo, as modificações foram conduzidas utilizando-se 10,0 g do material *in natura* (BN) misturados com 25,0 mL ou 50,0 mL de soluções modificantes, em agitador magnético, por 60 minutos. As metodologias utilizadas foram adaptações da literatura (Tabela 8), que em geral avaliam concentrações de reagentes modificantes variando entre cerca de 0,1 a 5,0 mol L⁻¹. Neste primeiro ensaio, o foco foi analisar a natureza e o desempenho dos materiais modificados para definição do tipo de modificação a ser avaliada mais detalhadamente.

Após modificados, os materiais tratados foram então lavados com água deionizada, secos em estufa (à 60 °C por 24h) e armazenados para ensaios futuros.

Tabela 8 - Reagentes modificantes utilizados

Identificação	Reagente modificante	Concentração	Volume de solução	Massa de BM	Tempo de contato	Adaptado das Referências
BM-1	Ácido Acético	0,5 mol L ⁻¹	50 mL	10 g	60 min	SUN <i>et al.</i> , 2015
BM-2	Ácido Cítrico	0,25 mol L ⁻¹	50 mL	10 g	60 min	REN <i>et al.</i> , 2018
BM-3	Ácido Nítrico	0,25 mol L ⁻¹	25 mL	10 g	60 min	ABDIĆ <i>et al.</i> , 2018
BM-4	Hidróxido de sódio	0,10 mol L ⁻¹	50 mL	10 g	60 min	HUSEIN, 2013

Fonte: Da autora (2023).

3.2.1. Avaliação da capacidade adsortiva da biomassa tratada sob diferentes condições

Ensaio adsorptivos simples foram conduzidos pela dispersão de 10,0 mg de cada um dos biossorbentes modificados (BM-1, BM-2, BM-3 e BM-4) e *in natura* (BN) em 10,0 mL de uma solução de 10,0 mg L⁻¹ do corante azul de metileno (AM), em pH correspondente ao pH da água deionizada utilizada para preparar a solução de corante (pH entre 5 e 6).

Cada sistema foi agitado pelo período de 1 hora a 100 rpm em um agitador orbital, em temperatura ambiente. A mistura foi centrifugada e o sobrenadante foi analisado em espectrofotômetro UV-Vis na região do visível, como descrito na seção 3.6.6. A

porcentagem de remoção de AM para cada condição foi determinada como descrito na seção 3.6.6. Os experimentos foram realizados em duplicata.

Definido o melhor tratamento (BM-4), este material foi produzido em maior quantidade para realização dos ensaios de adsorção e estudos de caracterização, com algumas adaptações. Nesse sentido, cerca de 50,0 g do material *in natura* foram mantidos sob agitação com 350,0 mL de solução de hidróxido de sódio ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$), por 90 minutos. Posteriormente, o sistema foi lavado abundantemente com água e filtrado até pH neutro utilizando tecido organza. Após este processo, o material foi seco em estufa por 48h a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e novamente macerado, desfazendo os aglomerados formados. Este material, doravante denominado BM, foi armazenado para análises futuras de caracterização e estudos de adsorção.

3.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada para identificar a composição química dos biossorventes. Os espectros dos materiais BN e BM foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Varian 600-IR Series no modo ATR. Cada espectro foi obtido na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , em um total de 32 *scans*.

3.4. pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Um importante parâmetro para investigar o desempenho adsorativo de certo material como sorvente é o pH_{PCZ} , que permite estimar valores de pH em que a carga superficial do material é alterada. Para a determinação deste parâmetro para cada material investigado, foram misturados 10,0 mg do biossorvente com 10,0 mL de uma solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sob diferentes valores de pH inicial (2, 4, 6, 8, 10, 12). Os valores de pH das soluções de NaCl foram previamente ajustados a partir da adição de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após 24h sob agitação, o pH final de cada amostra foi aferido com um pHmetro de bancada. Os experimentos foram realizados em duplicata, sendo cada valor reportado a média observada. Então, plotaram-se os gráficos de pH inicial *versus* ΔpH (pH final – pH inicial), no qual o pH do PCZ (pH_{PCZ}) foi estimado a partir do ponto de intercepção da curva com o eixo das abscissas.

3.5. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raio X (EDS)

A preparação das amostras para análise de MEV consistiu em depositá-las na forma de pó sobre fitas de dupla face de carbono grafite, as quais foram previamente fixadas em porta amostras de alumínio. As amostras foram então banhadas com carbono para que sua superfície se tornasse condutora. As análises foram realizadas em microscópio de varredura (LEO EVO 40 XVP - Carl Zeiss), equipado com um sistema de microanálise de energia dispersiva de raio X (Bruker – Quantax EDX), empregando uma voltagem de filamento de 20 kV.

3.6. Ensaios de adsorção

3.6.1. Efeito de pH

Em função da presença de diferentes grupos funcionais protonáveis na estrutura dos biossorventes, a carga líquida em sua superfície depende do pH do meio, sendo fundamental avaliar o efeito deste parâmetro na adsorção do meio (NAJERA NAVARRO, 2021). Desta forma, para a avaliação do efeito de pH sobre a capacidade adsorptiva dos materiais sorventes, foram misturados 10,0 mg de biossorventes (BN ou BM) com 10,0 mL de solução de corante AM 10,0 mg L⁻¹ em um valor de pH específico. Os valores de pH foram ajustados em aproximadamente 3, 4, 5, 7 ou 11, sendo o ajuste realizado para a água utilizada no preparo da solução do corante.

Para os ajustes de pH foram utilizadas soluções de NaOH e HCl (0,5 mol L⁻¹). Após preparados, os sistemas foram deixados sob agitação por 60 minutos, em agitador orbital, à temperatura ambiente, centrifugados e os sobrenadantes foram recolhidos e analisados em espectrofotômetro UV-Vis na região do visível. A porcentagem de remoção de AM para cada condição foi determinada como descrito na seção 3.6.6.

3.6.2. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção permite avaliar a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes presentes da fase líquida para o sorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A

cinética de adsorção dos materiais foi realizada utilizando 10,0 mg de biossorvente (BN ou BM) dispersos em 10,0 mL de solução de AM na concentração 10,0 mg L⁻¹, em pH igual a 7.

Os sistemas foram colocados sob agitação, em um banho encubador, a 120 rpm e a 25 °C, em tempos pré-determinados (10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 450 e 600 min). Decorrido o tempo estabelecido para cada conjunto de amostras, alíquotas foram recolhidas e centrifugadas para posterior análise em espectrofotômetro UV-Vis, na região do visível. A quantidade adsorvida de AM para cada tempo de contato foi determinada como descrito na seção 3.6.6. As análises foram realizadas em duplicata e os valores apresentados são a média dos ensaios.

3.6.3. Isotermas de sorção

Para a avaliação das isotermas de sorção, o experimento foi preparado misturando-se 10,0 mL de solução do corante AM em diferentes concentrações iniciais (10, 15, 20, 35, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 800 mg L⁻¹), em pH 7,00, com 10,0 mg de BN ou BM. Os sistemas foram agitados por 12 horas, a 120 rpm, em temperatura de 25 °C em banho encubador. Após esse período, alíquotas foram retiradas de cada sistema e quando necessário, diluídas adequadamente para análise no espectrofotômetro UV-Vis na região do visível para a determinação dos teores de corante AM em solução. A quantidade adsorvida de AM para cada tempo de contato foi determinada como descrito na seção 3.6.6.

3.7. Cálculo de quantidade adsorvida e porcentagem de remoção para os ensaios realizados

Para a determinação da quantidade de corante AM adsorvida, uma curva analítica foi preparada nas condições de cada análise realizada, sendo a faixa linear na faixa de concentração entre 0,1 e 15 mg L⁻¹. Previamente a análise de cada amostra, elas foram adequadamente diluídas e o valor de absorbância foi registrado em 664 nm.

A quantidade de corante adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg g⁻¹) foi determinada pela equação 1:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot m}{V} \quad (\text{equação 1})$$

sendo C_i a concentração inicial do corante na solução (mg L^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio do corante na solução (mg L^{-1}), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume de solução (L). Para os ensaios de cinética, a equação 2 também foi usada substituindo-se os termos q_e e C_e por q_t e C_t , que são, respectivamente, a quantidade adsorvida e a concentração de corante na solução após um tempo de contato t .

A porcentagem de remoção (%R) do corante do meio foi determinada por meio da equação 2:

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (\text{equação 2})$$

em que C_i é concentração inicial de corante na solução (mg L^{-1}) e C_f , a concentração final.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Tratamento do BN e determinação do melhor agente modificante

Os processos de modificação do biossorvente *in natura* com os reagentes modificantes (seção 3.2.1.) apresentaram rendimento relativamente baixos (20 a 30%), principalmente devido ao fato da dificuldade de filtrar o material na etapa de lavagem. A utilização tanto da bomba à vácuo quanto da filtração por gravidade foram inviáveis, pois o material obstruiu os poros do papel filtro, dificultando a passagem da água. Assim, a filtração foi feita por meio de telas próprias para esta etapa. A Tabela 9 contém as porcentagens de adsorção de AM obtidas para cada um dos biossorbentes modificados em comparação ao material BN.

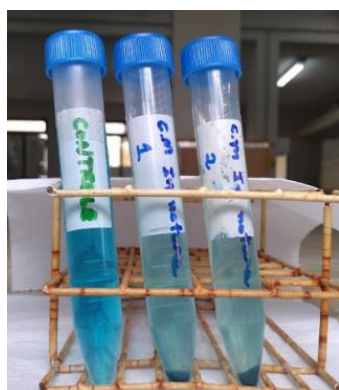
Tabela 9 – Ensaio de adsorção do azul de metileno pelos biossorbentes preparados pela modificação da casca de mexerica com NaOH, ácido acético, ácido nítrico e ácido cítrico.

Identificação	Reagente	Concentração	%R
BN	-	-	85,56
BM-1	Ácido acético	0,50 mol L ⁻¹	81,37
BM-2	Ácido cítrico	0,25 mol L ⁻¹	69,76
BM-3	Ácido nítrico	0,25 mol L ⁻¹	84,23
BM-4	NaOH	0,10 mol L ⁻¹	97,98

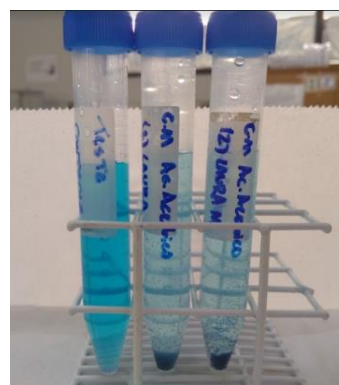
Fonte: Da autora (2023)

A porcentagem de remoção de AM da casca de mexerica *in natura* (BN) foi de 85,56%. Por se tratar de um material lignocelulósico, composto principalmente de proteínas, lipídios e carboidratos, a ação adsorvente é esperada (PEDREGUERA, et al., 2013). Para as modificações da biomassa com os ácidos acético, cítrico e nítrico (BM-1, BM-2 e BM-3), obtiveram-se, respectivamente, uma porcentagem de remoção de 81,37%, 69,76% e 84,23%, valores mais baixos ou da mesma ordem que aquele observado para o BN. Para o tratamento com NaOH (material BM-4), a %R alcançou um valor de 97,98%. Imagens dos experimentos de adsorção para os ensaios realizados a seguir mostram o resultado visual do processo de adsorção de AM (Figura 4).

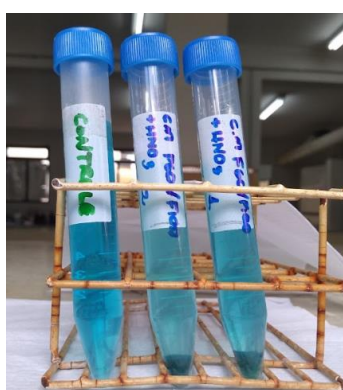
Figura 4 – Testes de adsorção dos materiais (a) BN, (b) BM-1, (c) BM-2, (d) BM-3 e (e) BM-4 utilizando solução de AM 10,0 mg L⁻¹, temperatura ambiente e pH neutro, agitação de 100 rpm.



(a) BN: %R 85,56%



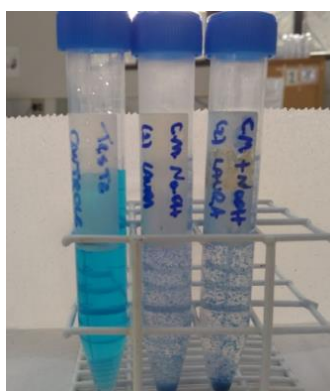
(b) BM-1: %R 81,37%



(c) BM-2: %R 69,76%



(d) BM-3: %R 84,23%



(e) BM-4: %R 97,93%

Fonte: Da autora (2023)

Sendo assim, de acordo com os dados de remoção obtidos nesses testes preliminares de adsorção, a modificação com NaOH foi escolhida para ser estudado no presente trabalho de forma mais detalhada e comparado com o biossorbente *in natura*.

4.2. Preparo e modificação do Biossorvente com NaOH

Para o preparo do biossorvente modificado com NaOH em maior escala, notou-se que ao misturar o solvente com o material *in natura* houve absorção da solução de NaOH, deixando o sistema pastoso e aumentando a viscosidade do sistema. Optou-se assim, por deixar o sistema sob baixa agitação por 90 minutos, ao invés de 60 minutos. A Figura 5 apresenta as imagens dos processos de modificação e lavagem do material.

Figura 5 – (a) Modificação, (b) lavagem (c) secagem e (d) produto (BM), da biomassa com solução de NaOH.



(a) Modificação



(b) Lavagem



(c) Secagem



(d) Produto

Legenda: Característica pastosa do material ao entrar em contato com a solução modificante (Figura a). Lavagem do material após processo de modificação (Figura b). Processo de secagem em estufa (Figura c). Produto macerado e pesado (Figura d).

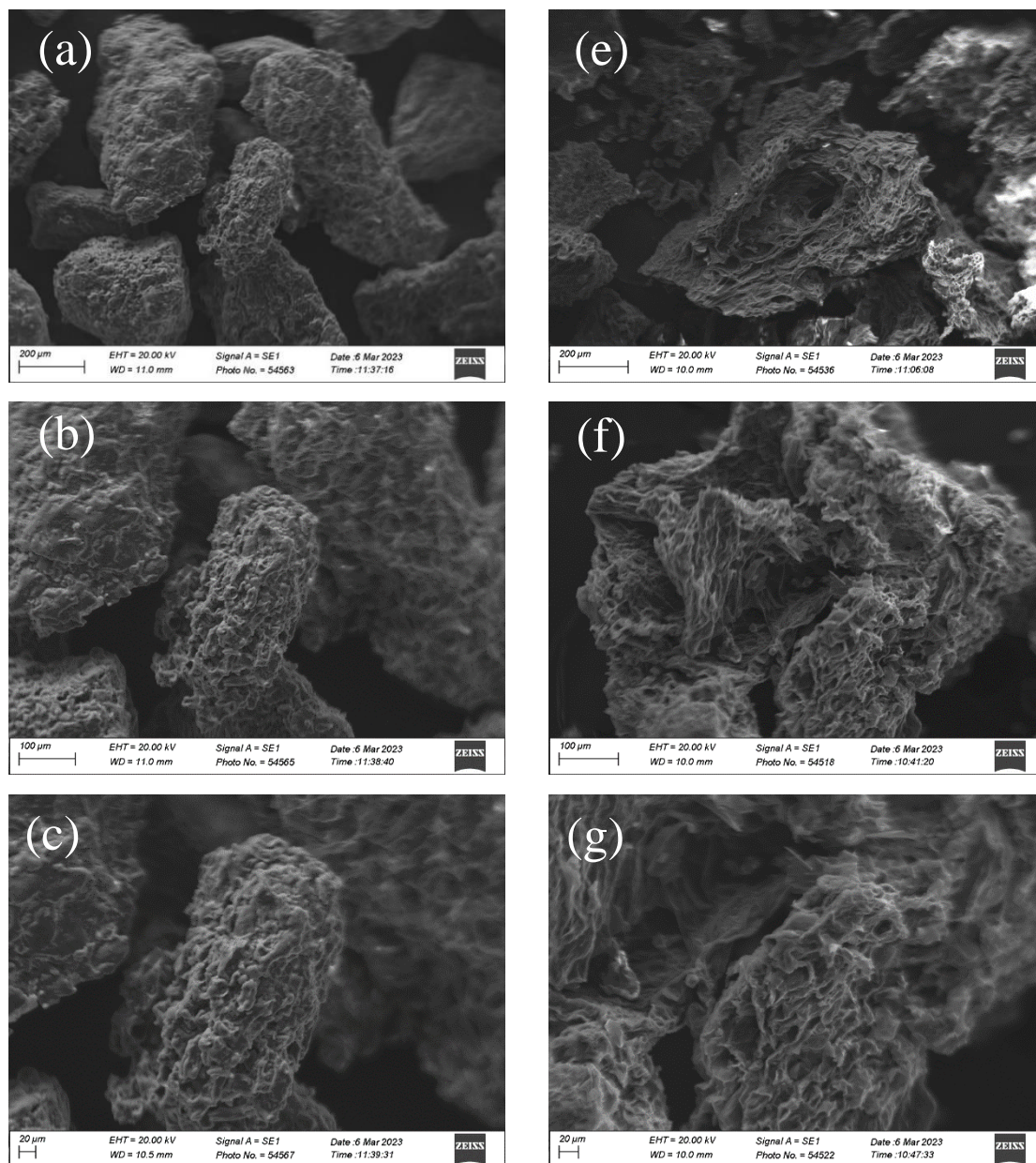
Fonte: Da autora (2023).

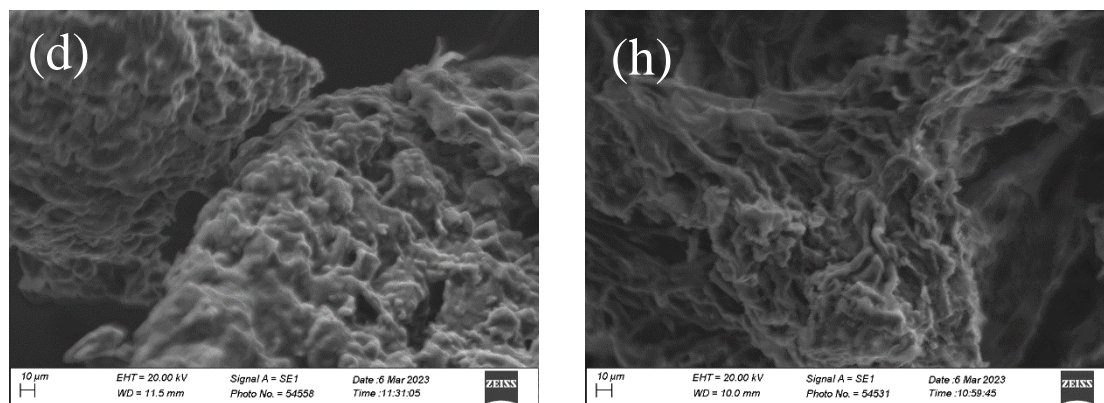
4.2.1. Caracterização dos materiais adsorventes

4.2.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a investigação da morfologia superficial dos materiais. A Figura 6 apresenta estas micrografias dos materiais BN e BM.

Figura 6 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do material BN (a, b, c e d) e do material BM (e, f, g e h) em diferentes magnificações.





Fonte: Da Autora (2023).

As fotomicrografias do BN (a, b, c e d) mostraram uma superfície rugosa, contendo regiões com fibras e algumas cavidades, características de compostos lignocelulósicos (JANUÁRIO *et al.*, 2022). Já para o material BM (fotomicrografias e, f, g e h), a superfície apresentou regiões desobstruídas mais bem definidas (MAHMOUD.; MOHAMED, 2020; YALVAÇ; BAYRAK, 2020), sugerindo que houve uma desintegração da estrutura fibrilar do material *in natura*. As cavidades são profundas, não uniformemente distribuídas, que sugerem uma área de superfície maior em relação ao material BN e que, conseqüentemente, pode favorecer a adsorção de moléculas de adsorvato (VIDOVIX *et al.*, 2021; CHINNADURAI *et al.*, 2019; MERCI *et al.*, 2019).

Acoplada ao MEV, é possível realizar uma análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio mede a energia associada ao elétron ejetado da superfície do material. Como os elétrons de determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes na área selecionada (NASCIMENTO *et al.*, 2020)

A técnica de microanálise fornece uma análise qualitativa de como os elementos químicos estão distribuídos na superfície das biomassas (BN e BM), ou seja, a composição dos materiais eletroativos (FREITAS *et al.*, 2018). A análise elementar obtida está representada na Tabela 10 e na Figura 7, comprovando que os biossorventes são formados, para além de carbono, principalmente por oxigênio (O), elemento comumente presente em materiais lignocelulósicos (CUSIOLI *et al.*, 2020).

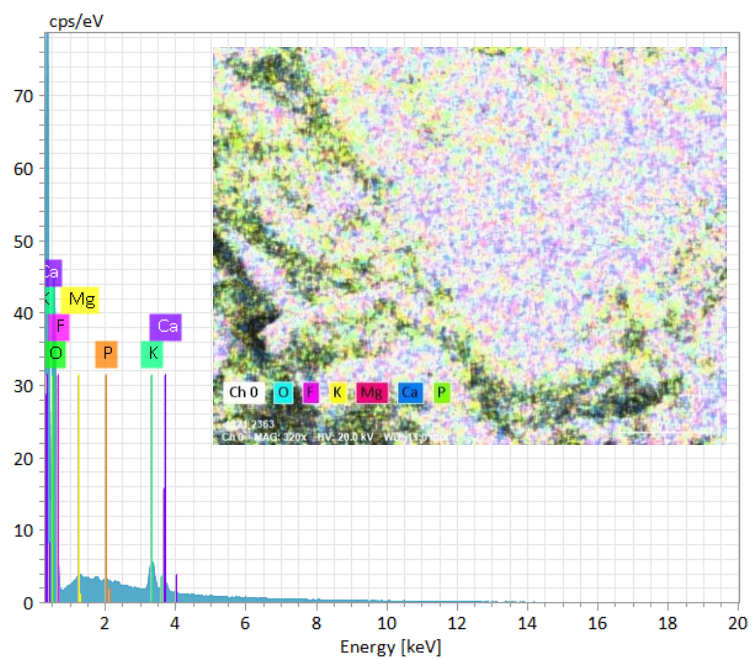
Tabela 10 – Porcentagem em massa de elementos obtidos por Espectroscopia de raios X por dispersão em energia das biomassas BN e BM.

Elemento	BN	BM
	%m/m	
Oxigênio (O)	20,45	12,61
Sódio (Na)		1,78
Flúor (F)	1,33	1,12
Potássio (K)	1,27	0,81
Magnésio (Mg)	0,66	
Cálcio (Ca)	0,51	0,90
Fósforo (P)	0,22	
Enxofre (S)		0,22

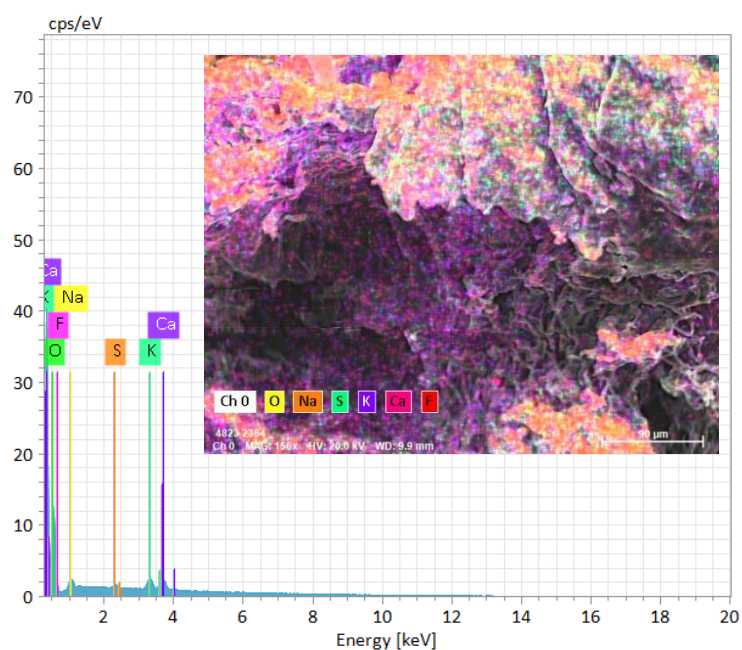
Fonte: Da Autora (2023)

Figura 7 – Gráficos e mapas dos elementos encontrados nos materiais BN e BM.

BN



BM



Fonte: Da Autora (2023).

Os elementos potássio, magnésio, cálcio e fósforo foram identificados na biomassa *in natura*, sendo uma composição comum para cascas cítricas (BARROS *et al.*,

2011). Além da composição do solo, onde o material foi produzido, este fato pode ser justificado, também, pela forma de cultivo das frutas, já que os fertilizantes utilizados geralmente são ricos em macro e microminerais (BALERINI *et al.*, 2020).

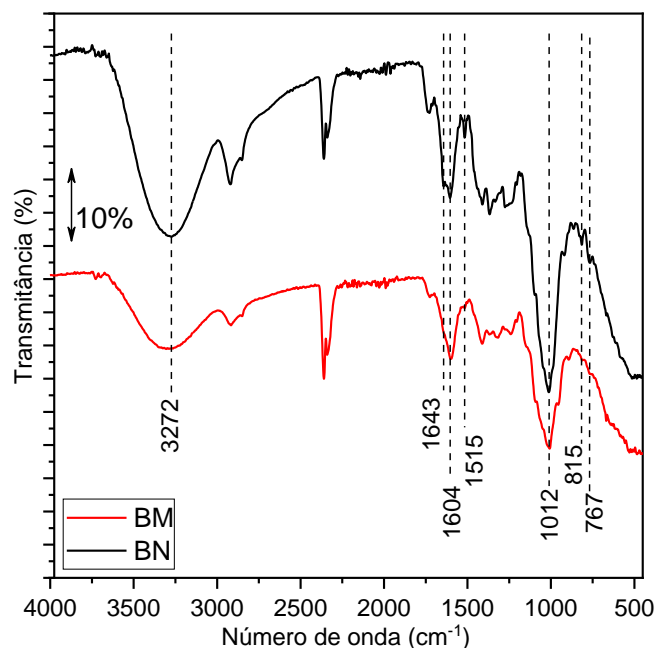
Para o material BM, observou-se o aparecimento dos compostos sódio e enxofre, evidenciando o tratamento químico realizado, principalmente para o elemento Na, já que foi utilizado hidróxido de sódio como reagente modificante. Para o enxofre, a causa para o aparecimento deste elemento na composição do material é o teor de impureza de sulfatos presente no reagente modificante, evidenciado no rótulo do reagente. Pode-se destacar também a possibilidade de contaminação cruzada no momento da análise do EDS.

A composição química e nutricional de frutas sofre variações em função do clima, do tipo de solo, da fertilização aplicada, entre outros. Sendo assim, a presença do flúor nos materiais, pode ser justificada por inúmeros motivos, como a composição do solo, a fertilização, ou até por uso de agrotóxicos no cultivo. É possível salientar também a possibilidade que na etapa de lavagem do material, a água corrente tenha influenciado a composição do material.

4.2.1.2. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier

Para a análise quantitativa e comparativa, os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier obtidos para os materiais *in natura* e modificado (BN e BM, respectivamente) são ilustrados na Figura 8 e mostram as mudanças apresentadas na composição química de superfície durante o tratamento químico do material *in natura*.

Figura 8 – Comparação dos espectros de FTIR dos bio sorventes in natura (BN) e modificado (BM)



Legenda: Espectros dos bio sorventes BN e BM. Linhas tracejadas destacam as bandas que tiveram deslocamento ou diminuição de intensidade.

Fonte: Da Autora (2023).

Os espectros de FTIR da casca de mexerica *in natura* (BM) e modificada (BN) apresentaram algumas semelhanças nas posições de algumas bandas, porém foram observadas alterações em relação a redução de intensidade relativa de algumas delas e o deslocamento no número de onda de outras bandas para o material modificado.

Para a casca de mexerica não tratada, a banda de absorção em torno de 3272 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento vibracional dos grupos hidroxila (O–H) de grupos fenólicos, álcoois e carbonilas presentes na casca, além da presença da celulose e das unidades de lignina presentes no material adsorvente (NNAJI *et al.* 2016; FERRAZ E COLS, 2015; RIBEIRO *et al.*, 2013; TORAB-MOSTAEDI, 2013).

Já para o material modificado quimicamente, houve um deslocamento desta banda, que apareceu com mínimo local em torno de 3305 cm^{-1} , o que pode corresponder à forma polimórfica da celulose (SOCRATES, 2001). A estrutura cristalina da celulose é complexa, apresentando 4 diferentes formas polimórficas. Dependendo do tipo de tratamento que a celulose recebe, possivelmente tem-se a presença da celulose do tipo II, geralmente é obtida por tratamento químico a partir da celulose I (SOUZA *et al.*, 2009).

Entre as duas estruturas citadas, a II é mais estável termodinamicamente e, portanto, sua conversão é favorável e o produto mais estável. Um exemplo, de processos desta natureza, ocorre durante a produção de metilcelulose (SOUZA *et al.*, 2009; RODRIGUES *et al.*, 2007; VIEIRA *et al.*, 2007).

Além disso, tanto para BN e BM é possível identificar a presença das bandas 2919 e 2852 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos vibracionais simétrico e assimétrico da ligação de C-H de alcanos alifáticos (grupos CH_2 e CH_3) de cadeias de celulose e hemicelulose. Corroborando a presença desta, a banda em 1367 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de flexão C-H da celulose e hemicelulose (MARINO *et al.*, 2015; PAVAN *et al.* 2008). Entretanto é importante ressaltar a diminuição da intensidade das bandas (2919 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} e 1367 cm^{-1}) após o tratamento químico do material, mostrando uma remoção parcial dos grupos apontados acima.

Para o material BN, uma banda de baixa intensidade em torno de 1727 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=O, possivelmente de ácidos carboxílicos protonados, ésteres ou carbonilas de cetonas (1700 - 1725 cm^{-1}) (CASTELO *et al.*, 2010). Já para o BM, esta banda sofreu uma diminuição de intensidade relativa após o tratamento, sugerindo que houve uma modificação estrutural daqueles grupos funcionais ou de composição do biossorvente devido à modificação com NaOH.

Para o material *in natura*, uma banda intensa em torno de 1604 cm^{-1} é observada, bem como a banda em 1515 cm^{-1} , que podem ser atribuídas a vibração de estiramento C=C de esqueleto aromático da lignina. É importante constatar que a banda em 1604 cm^{-1} sofre uma redução de intensidade relativa e desloca-se para menores números de onda (1598 cm^{-1}), enquanto a banda em 1515 cm^{-1} praticamente desaparece para o material modificado com NaOH, sugerindo uma menor quantidade desses grupos aromáticos na estrutura do BM (BALOGUN *et al.*, 2015). Essa tendência pode ser explicada pelo fato de que a modificação do biossorvente removeu grandes quantidades de hemicelulose e lignina da biomassa, visto que também é observado uma significativa diminuição de intensidade do pico 1515 cm^{-1} para o material BM. Adiciona-se a isso o quase desaparecimento da banda em 1643 cm^{-1} e redução da banda em 1411 cm^{-1} , associadas às ligações de amida I de proteínas após o tratamento químico, sugerindo a remoção parcial dessas macromoléculas (JOHNSON *et al.*, 2020).

Nota-se no biossorvente não tratado, uma banda relativamente larga de baixa intensidade centrada em torno de 1274 cm^{-1} , o que pode ser relacionado a vibrações de estiramento C-O, em hemicelulose, como também vibrações de estiramento C-O dos

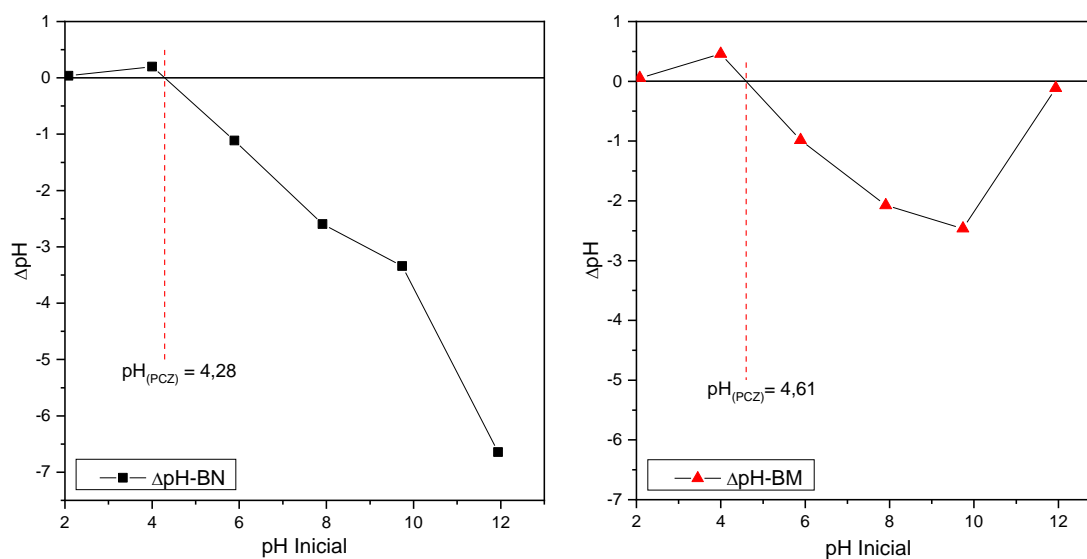
grupos acetil presentes na lignina. Entretanto, há uma significativa diminuição de intensidade do pico para o material tratado, podendo ser o resultado de uma remoção parcial de hemicelulose e lignina (MARINO *et al.*, 2015; SGRICCIA *et al.*, 2008).

Por fim, é observado para ambos os materiais uma banda em torno de 1012 cm^{-1} , sendo associada ao estiramento da ligação C–O–C de éteres e ésteres (ALBARELLI *et al.*, 2011; CASTRO *et al.*, 2011). Então, como citado anteriormente, é constatada a presença de celulose, hemicelulose e lignina no biossorvente sem tratamento pela presença das bandas em 815 cm^{-1} e 767 cm^{-1} (ABDIĆ *et al.*, 2018). Após o tratamento químico, há a diminuição de intensidade relativa das bandas, havendo, portanto, a remoção parcial da hemicelulose e lignina (MARINO *et al.*, 2015; ALEMDAR E SAIN, 2008).

4.2.1.3. pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O ensaio de ponto de carga zero (PCZ) foi realizado de modo a estimar o pH de mudança da carga superficial do adsorvente, o que pode ser útil na determinação das condições mais adequadas para a adsorção de compostos aniônicos ou catiônicos, haja vista que, quando o pH da solução adsortiva é maior que o PCZ, a superfície do adsorvente estará carregada negativamente e a adsorção de cátions será favorecida devido à atração eletrostática. Por outro lado, em valores de pH inferiores ao PCZ, a carga superficial do adsorvente será predominantemente positiva, favorecendo, então, a adsorção de ânions (LESSA, 2018). A capacidade de adsorção e os tipos de centros ativos de superfície são influenciados pelo pH no ponto de carga zero (LIU, 2012).

Na Figura 9 estão representadas as curvas de ΔpH versus pH inicial para cada biossorvente (*in natura* e modificado), com os respectivos valores de pH_{PCZ} .

Figura 9 - Gráficos de PCZ dos biossorventes (a) BN e (b) BM.

Fonte: Da Autora (2023).

As curvas obtidas indicaram uma mudança na carga superficial dos adsorventes avaliados no valor de pH igual a 4,28 para o material *in natura* e 4,61 para o material modificado com NaOH. Logo, para ambos os adsorventes, em meio aquoso ácido ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$) tem sua carga superficial líquida positiva, o que deve favorecer a adsorção de contaminantes aniônicos. Já para soluções em que o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, as cargas superficiais dos materiais são predominantemente negativas, potencializando a adsorção de espécies catiônicas, a exemplo de corantes catiônicos, como azul de metileno.

Supõe-se que em contato com uma solução aquosa (ácida ou básica), o biossorvente module o grau de protonação de superfície, tornando-se carregado em virtude do excesso de íons hidrônio ou hidroxila (MOSQUETTA, 2010). Provavelmente, para os materiais BN e BM, os grupos geradores de carga positiva ou neutra na superfície são protonado em baixos valores de pH.

É observado também que a casca de mexerica apresenta características de compostos lignocelulósicos, que são constituídos por compostos contendo carbono, hidrogênio, oxigênio e pouco nitrogênio (MONTEIRO, 2010). Estes compostos são responsáveis pela carga superficial do material devido à dissociação dos grupos funcionais presentes (RIBEIRO, 2011). Os autores Rodrigues (2016) e Silva *et al.* (2015) estudaram o comportamento de materiais com essas características (lignocelulósicos) e ambos apresentaram pH_{PCZ} abaixo de 5, corroborando o resultado encontrado para o material BN.

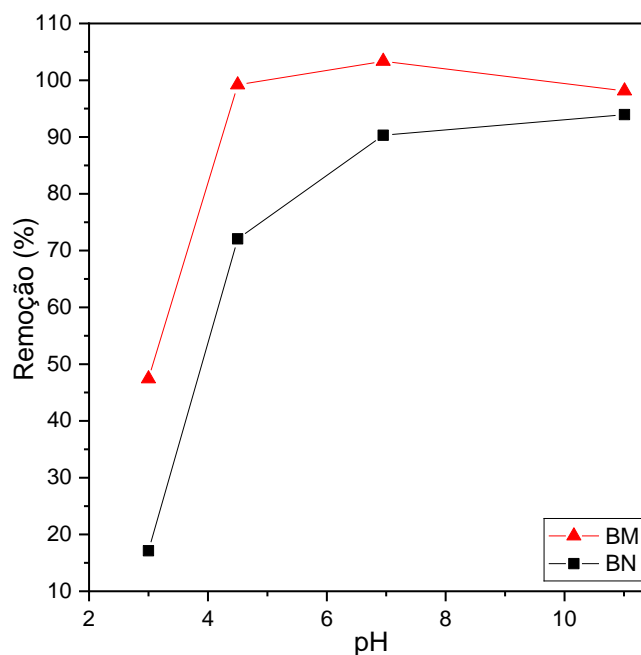
O comportamento do PCZ da casca de mexerica foi analisado por outros autores, como Ribeiro *et al.* (2011) e De Oliveira Carretta (2010) que, ao avaliarem o ponto de carga zero do material *in natura*, obtiveram um valor de pH_{PCZ} próximo ao do material analisado no presente estudo (em torno de 4,8). Entretanto, de acordo com Ribeiro *et al.* (2011), o pH_{PCZ} obtido para o material modificado com NaOH foi de 6, diferentemente do biossorvente tratado neste trabalho ($pH_{PCZ} = 4,61$). Isso pode ser atribuído ao fato da diferente metodologia utilizada no tratamento dos materiais e à diferença de composição química de cada material *in natura* causada pelas variações nas quais os frutos foram produzidos; o primeiro trabalho citado teve como objetivo desenvolver uma metodologia para a determinação de Ni (II) em matrizes alcoólicas, De Oliveira Carretta (2010) utilizou o material *in natura* para a biossorção de metais potencialmente tóxicos.

4.3. Estudos de adsorção

4.3.1. Efeito de pH

O pH da solução aquosa determina a carga superficial líquida do material adsorvente, uma vez que o biossorvente possui grupos funcionais em sua superfície que podem estar protonados, parcialmente protonados ou desprotonados em função do pH do meio aquoso (PEREIRA, 2019). Além disso, o pH da solução aquosa determina a distribuição das espécies do adsorvato na solução, interferindo também na capacidade de adsorção do adsorvente em meio aquoso. Por isso a necessidade de se avaliar o efeito do pH da solução sobre a capacidade de adsorção dos biossorventes produzidos neste trabalho. A Figura 10 apresenta o efeito do pH sobre a porcentagem de remoção de AM para os dois biossorventes produzidos.

Figura 10- Remoção do corante AM pelos biossorventes em diferentes valores de pH.



Legenda: Remoção do corante em pH 3.00, 4.50, 7.00 e 11.00. Condições: 25,0 °C; 120 rpm; 24 h; Concentração de AM de 10 ppm; 1,0 g/L de adsorvente.

Fonte: Da autora (2023).

É possível perceber que em pH igual a 3, a %R dos materiais foi baixa, com valores obtidos para BN e BM de 17,14 e 47,42%, respectivamente, sendo notável a diferença de performance entre o material *in natura* e modificado com NaOH. À medida que o pH aumentou, a %R aumentou intensamente para ambos BN e BM, alcançando valores similares em pH 11 para os dois materiais (93,29% e 97,89% respectivamente).

Os valores de %R baixos em pH 3 podem ser explicados pela alta disponibilidade de grupos protonados na superfície do adsorvente (valores de pH menores do que o pH_{PCZ} de ambos os materiais), o que pode ter gerado repulsão eletrostática entre a superfície do biossorvente e o corante. Soma-se a isso a competição do AM com os íons H^+ pelos sítios de adsorção, o que geralmente prejudica a remoção do corante em meio ácido (GIORGIN, 2019).

O valor de %R quase 3 vezes maior para o BM em relação ao BN, em pH 3, indica que a modificação superficial promovida pelo tratamento com NaOH favoreceu a adsorção do AM e sugere que outras contribuições, que não só a eletrostática, devem atuar na modulação da capacidade adsortiva do material nesta faixa de pH mais baixa. Provavelmente, existe a contribuição de ligações de hidrogênio entre o corante e grupos

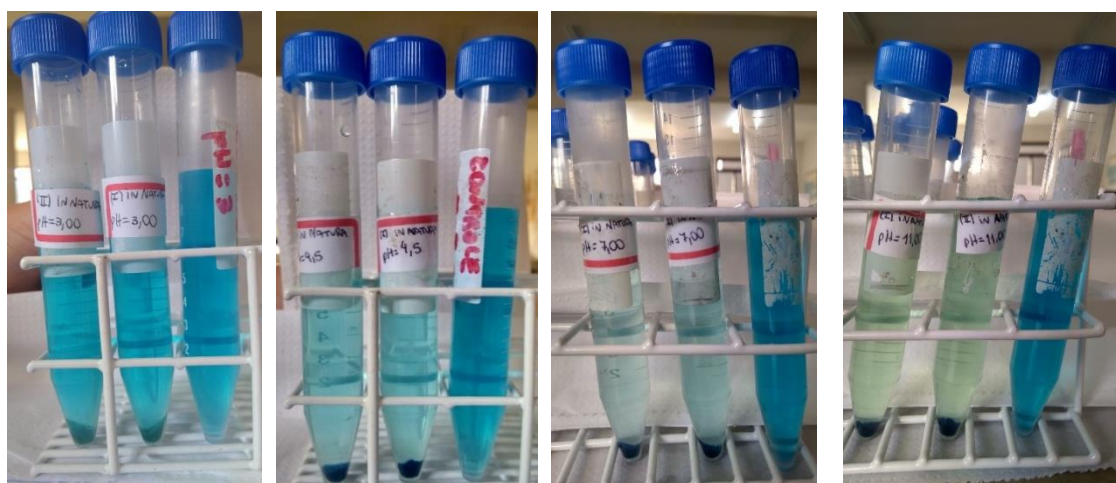
funcionais na superfície do material atuando na remoção do AM, pois ao protonar a superfície dos materiais, mais grupos doadores de ligação hidrogênio atuam para formar a interação com os pares de elétrons livre dos nitrogênios do corante AM, obtendo assim, um valor mais alto de %R. Dessa forma, o material BM deve possuir um balanço mais favorável entre grupos doadores de ligação de hidrogênio e grupos carregados positivamente.

O aumento nos valores de %R com o aumento do pH para ambos os materiais pode ser explicado pelo aumento no número de grupos desprotonados, gerando carga superficial menos positiva (ou negativa para valores de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$) na superfície dos adsorventes, que passam a contribuir para menor repulsão (ou atração eletrostática) do adsorvente pelo adsorvato. É interessante observar que para o BM, esse aumento na %R com o aumento do pH foi mais pronunciado na faixa 4,5 e 7 do que para o BN, que apresentaram valores de 99,18% para o material modificado e de 72,07% para o material não modificado, em pH 4,5, onde os materiais encontram-se próximos aos seus valores de pH_{PCZ} . Esse fato pode ser explicado, pois considerando que a superfície é praticamente neutra nesse valor de pH, para o BM parte dela é carregada positivamente e outra negativamente, e esses grupos negativos que já estão na superfície do material conseguem interagir atraindo eletrostaticamente o corante. Por outro lado, para o BN, nas proximidades do pH_{PCZ} a carga neutra deve ter menor contribuição de grupos negativamente carregados.

Em pH 11, a remoção levemente menor de 97,88%, em relação àquela observada em pH 7,00 (é possível observar uma coloração mais intensa em solução no sistema em pH 11 após adsorção – Figura 10). O que poderia explicar essa pequena redução na quantidade adsorvida, seria a competição com o íon sódio, dado que quando se aumenta o pH do meio, ele é aumentado adicionando-se hidróxido de sódio. Logo ele sendo um cátion, pode competir por sítios negativamente carregados do material e, consequentemente diminuir a remoção do AM.

Considerando os resultados apresentados e sabendo que o pH da solução de corante preparado utilizando água deionizada é próximo a 7, optou-se para os estudos subsequentes utilizar pH 7, devido à redução de custos com reagentes químicos e praticidade do processo em não precisar alterar o pH (JANUÁRIO, 2022; MULLEROVA et al., 2019; SUBBAREDDY et al., 2015). A Figura 11 apresenta as imagens dos ensaios adsorvivos para os valores de pH citados acima.

Figura 11 - Efeito de pH nos materiais nos BN (a) pH 3,00, (b) pH 4,50, (c) pH 7,00 e (d) pH 11,00 e BM (e) pH 3,00, (f) pH 4,50, (g) pH 7,00 e (h) pH 11,00.



(a) BN: pH 3,00

(b) BN: pH 4,50

(c) BN: pH 7,00

(d) BN: pH 11,00



(e) BM: pH 3,00

(f) BM: pH 4,50

(g) BM: pH 7,00

(h) BM: pH 11,00

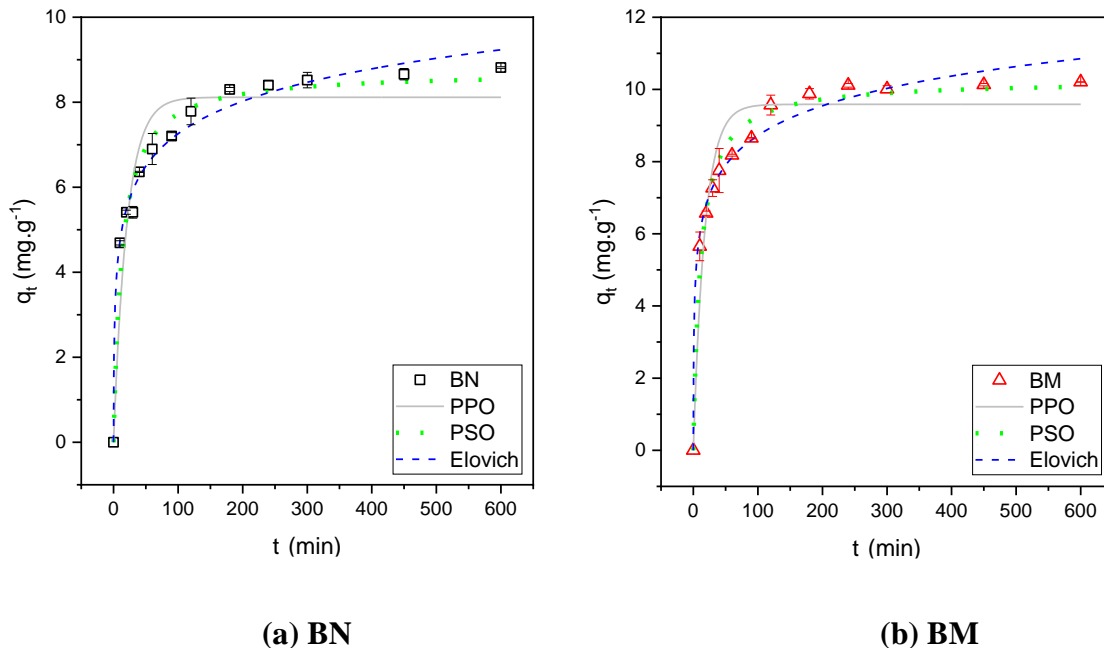
Legenda: testes adsorptivos para o material BN e BM nos pH 3,00, 4,50, 7,00 e 11,00.

Fonte: Da autora (2023)

4.3.2. Cinética de adsorção

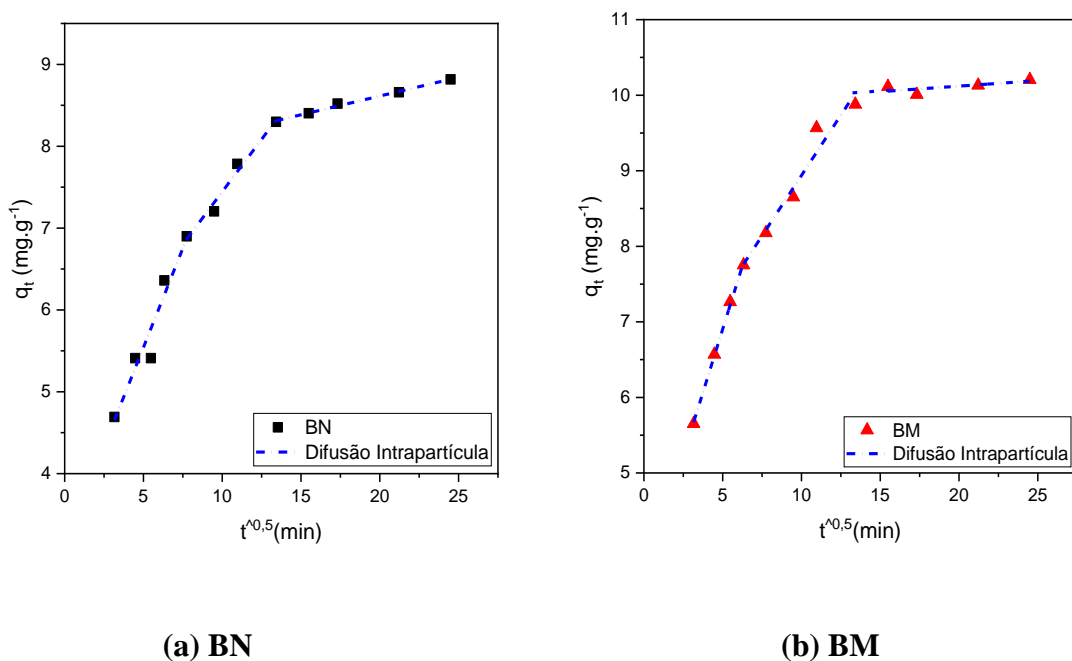
Para a adsorção, o estudo da cinética é importante, visto que revela a influência do tempo de contato sobre a quantidade de contaminante adsorvido pela biomassa (BRANDÃO, 2006). Então, as quantidades adsorvidas pelos biossorventes (BN e BM) em função do tempo de contato foram determinadas pelo estudo da cinética de adsorção (PEREIRA, 2019). Para analisar a taxa de adsorção em BN ou BM, bem como os mecanismos do processo, foram avaliados os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich (Figura 12) e modelo de difusão intrapartícula (Figura 13).

Figura 12 - Estudo cinético e ajuste dos dados experimentais pelos modelos de pseudoprimeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich para adsorção do AM ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$) pelos sorventes (a) BN e (b) BM a 25°C em pH 7. Barras de erro são os desvios padrões do valor médio.



Fonte: Da Autora (2023).

Figura 13 - Ajuste dos dados experimentais pelo modelo de difusão intrapartícula para os materiais (a) BN e (b) BM.



Fonte: Da Autora (2023).

A Figura 12 mostra que para os materiais BN e BM, a adsorção do corante aumentou rapidamente com o tempo até cerca de 90 minutos. Após, a taxa de remoção do azul de metileno diminuiu gradativamente até atingir o equilíbrio em cerca de 250 minutos. Os parâmetros de ajuste obtidos para cada modelo estão expressos na Tabela 11.

De acordo com os modelos teóricos ajustados, é observado para o biossorvente BN que o modelo de Elovich melhor descreveu o comportamento cinético do processo, com um coeficiente de determinação, R^2 , igual a 0,988. Este modelo tem sido proposto para descrever o mecanismo de adsorção química, ou seja, a interação entre o adsorvente e o adsorvato é apresentada por uma reação química (AGUIAR *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2009). Assim, as equações de Elovich retratam um processo de quimiossorção e considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente, onde α e β representam a taxa inicial de adsorção e a constante de adsorção, definida como à extensão da cobertura da superfície com a taxa da energia de ativação envolvida na quimiossorção, respectivamente (FRANÇA *et al.*, 2021; AGUIAR *et al.*, 2021 LIMA *et al.*, 2015.)

Já para o material BM, o comportamento cinético foi melhor representado pelo modelo de pseudo-segunda ordem (PSO), com um R^2 de 0,985. O modelo PSO é fundamentado no pressuposto de que a quimiossorção é a etapa limitante do processo de biossorção, ou seja, o sistema depende da capacidade de adsorção do biossorvente, a qual é relacionada com a quantidade de sítios ativos disponíveis (AGUIAR *et al.*, 2021; SILVA, 2019).

Entretanto, é observado para o biossorvente modificado também um valor de R^2 de 0,985, no modelo de Elovich, equivalente ao valor visto no modelo de pseudo-segunda ordem. Contudo, na Tabela 11, tem-se os dados das somatórias dos quadrados dos erros para cada um dos modelos, e para Elovich, o valor é levemente superior ao do PSO. Supondo assim, que o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou melhor os dados experimentais para o material BM.

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir dos modelos pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, para adsorção do AM nos biossorventes a 25 °C, pH 7,0.

Parâmetro	Biossorvente	
	BN	BM
q_e (exp)/ mg g ⁻¹	8,82	10,21
Pseudoprimeira ordem (PPO)		
q_e (teo)/ mg g ⁻¹	8,12	9,59
k_1 / min ⁻¹	4,84x10 ⁻⁰²	5,64 x10 ⁻⁰²
\sum Erros ² / mg ² g ⁻²	6,03	6,48
R ²	0,915	0,933
Pseudo-segunda ordem (PSO)		
q_e (teo)	8,72	10,26
k_2 / (kg mg ⁻¹ min ⁻¹)	8,85 x10 ⁻⁰³	8,94 x10 ⁻⁰³
\sum Erros ² / mg ² g ⁻²	1,76	1,43
R ²	0,975	0,985
Elovich		
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	7,96	18,37
β (mg g ⁻¹)	0,91	0,84
\sum Erros ² / mg ² g ⁻²	0,87	1,48
R ²	0,988	0,985
Difusão Intrapartícula		
C_1 (mg kg ⁻¹)	3,12	3,56
K_1 (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	0,48	0,67
R ² (1)	0,941	0,998
C_2 (mg kg ⁻¹)	4,88	5,74
K_2 (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	0,26	0,32
R ² (2)	0,981	0,956

Fonte: Da Autora (2023).

O modelo de difusão intrapartícula, em geral, é empregado para estabelecer os mecanismos de adsorção do processo (NASCIMENTO *et al.*, 2020; PEREIRA, 2019; TEODORO *et al.*, 2017; WEBER & MORRIS, 1963). Assim, o processo de adsorção pode envolver muitas etapas que possuem velocidades diferentes e o gráfico de q_t versus

$t^{0,5}$ (Figura 13) pode apresentar vários segmentos de reta, com cada reta correspondente a uma etapa da adsorção. Por consequência, se nos estágios iniciais, o segmento de reta possuir coeficiente linear (C – espessura da camada limite) igual a zero, isto é, o primeiro segmento de reta cortar a origem, o processo de adsorção é controlado apenas pela difusão intraporo, e se for diferente de zero, o processo de adsorção também é controlado pela difusão intrafilme (NASCIMENTO *et al.*; 2020; PEREIRA, 2019).

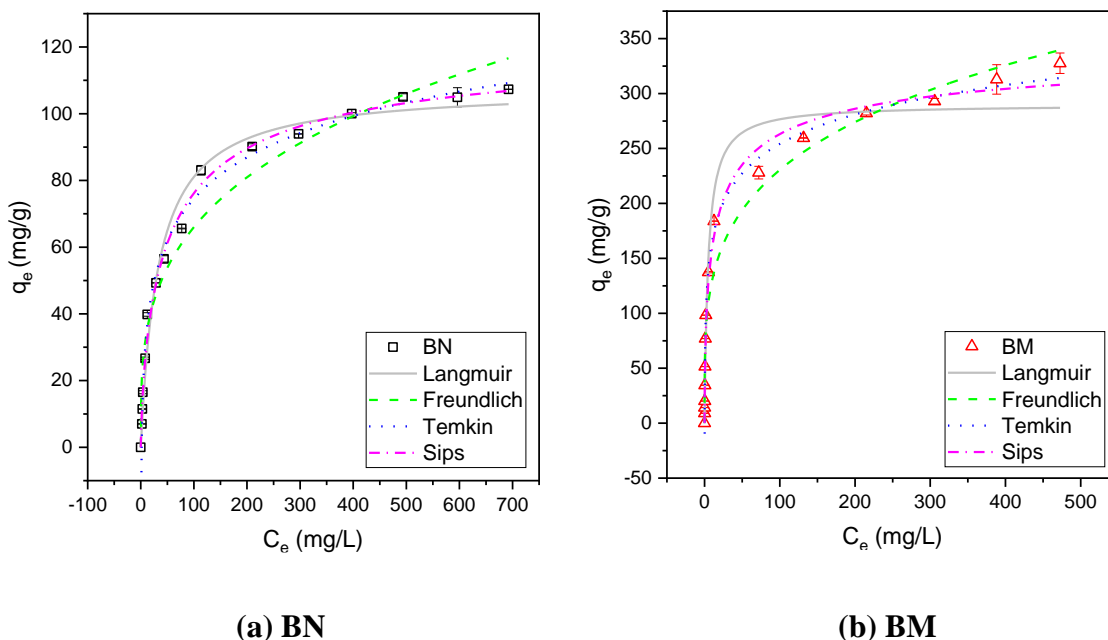
Então, de acordo com a análise dos parâmetros obtidos para o modelo de difusão intrapartícula dos materiais BN e BM (Figura 13), constatou-se a presença de três segmentos de retas na curva de qt versus $t^{0,5}$ para ambos os biossorventes. Contudo, somente os valores das duas primeiras retas estão apresentados na Tabela 11, visto que o último estágio é aquele de equilíbrio. As constantes de difusão intrapartícula (K_1 e K_2) e das constantes relacionada à espessura da camada limite (C_1 e C_2) apresentados foram obtidos por meio do valor da inclinação das retas e a interseção das retas com o eixo y, respectivamente (NASCIMENTO *et al.*, 2020; PEREIRA, 2019). Para ambos os biossorventes, as retas das primeiras etapas não cruzaram a origem ($C \neq 0$) apontando assim, que o mecanismo de difusão intrafilme orientou a taxa de adsorção dos materiais.

Ainda, os valores de K_1 e K_2 , para BM, apresentaram-se maiores que para os respectivos valores observados para o BN, sendo essa constante atribuída à taxa de adsorção de corante AM por unidade de tempo^{0,5}. Isso pode ser associado à abertura de poros de maior tamanho promovido pelo tratamento químico, que aumentaram o coeficiente de difusão do AM no interior dos poros, o que pode ser comprovado pelo MEV, já que o material BM apresentou uma superfície notoriamente mais heterogênea, com poros mais profundos e definidos.

4.3.3. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são curvas que relacionam a quantidade adsorvida (q_e) com a concentração de equilíbrio de uma espécie química (C_e), em uma dada temperatura, sendo que cada ponto da isoterma faz referência a um estado de equilíbrio termodinâmico diferente (NAJERA NAVARRO, 2021). Na Figura 14 são apresentadas as isotermas para o corante azul de metileno (AM) em BN e BM, a 25,0 °C.

Figura 14 - Isotermas de adsorção e ajuste dos dados experimentais pelos modelos Langmuir, Freundlich, Temkin e SIPS para adsorção do AM (faixa de concentração inicial entre 0 e 800 mgL⁻¹) pelos sorventes (a) BN e (b) BM, a 25 °C e pH 7.



Fonte: Da Autora (2023).

As isotermas mostraram um acréscimo da quantidade adsorvida (q_e) com o aumento da concentração de equilíbrio (C_e) do corante para ambos os materiais. As maiores capacidades de adsorção observadas na faixa de concentração investigada foram iguais a 107,32 mg g⁻¹ e 327,55 mg g⁻¹ para BN e BM, respectivamente, mostrando importante influência do tratamento químico para a biomassa modificada (BM) sobre a performance dos materiais. É interessante observar que para os dois materiais os perfis de isotermas são para adsorção extremamente favorável, ou seja, informam que a massa de adsorvato retido por unidade de massa de adsorvente é muito alta para uma baixa concentração de equilíbrio de adsorvato em solução (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Para caracterizar o equilíbrio foram utilizadas as isotermas dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips por regressão não linear, utilizando o programa OriginPro 8.1., com os parâmetros obtidos representados na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros isotérmicos obtidos a partir dos modelos Langmuir, Freundlich, Temkin e SIPS para adsorção do AM nos bioissorventes, a 25 °C.

Parâmetro	Bioissorvente	
	BN	BM
Langmuir		
K_L (teo)/ L mg ⁻¹	0,030	0,207
$q_{e\ MAX}$ (teo)/ mg g ⁻¹	107,75	289,92
R_L	0,046	0,010
$\sum \text{Erros}^2 / \text{mg}^2 \text{g}^{-2}$	356,97	7212,36
R^2	0,9843	0,9677
Freundlich		
K_F (teo)/ L mg ⁻¹	17,02	73,02
N	3,400	4,006
$\sum \text{Erros}^2 / \text{mg}^2 \text{g}^{-2}$	941,49	8049,94
R^2	0,9587	0,9640
Temkin		
A_T (L mg ⁻¹)	0,6321	7,1919
b_T	0,1380	0,0641
$\sum \text{Erros}^2 / \text{mg}^2 \text{g}^{-2}$	111,15	1080,66
R^2	0,9951	0,9951
Sips		
K_F (teo)/ L mg ⁻¹	0,019	0,071
$q_{e\ MAX}$ (teo)/ mg g ⁻¹	123,35	351,50
N	0,717	0,557
$\sum \text{Erros}^2 / \text{mg}^2 \text{g}^{-2}$	135,19	2547,59
R^2	0,9940	0,9886

Fonte: Da Autora (2023).

É observado pela Tabela 12, que para ambos os bioissorventes, o modelo de Temkin apresentou o menor valor para a somatória dos erros ao quadrado ($\sum \text{Erros}^2$) e o maior valor de coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9951$, para ambos BN e BM). Este modelo se caracteriza pela distribuição uniforme de energia até atingir a energia máxima

de ligação adsorvato-sítio e supõe uma redução proporcional da variação de entalpia de adsorção com o grau de cobertura da superfície (FREITAS *et al.*, 2018).

Os parâmetros A_T e b_T , são respectivamente, a constante de isoterma de Temkin ($L\ mg^{-1}$) e a constante relacionada à variação de entalpia de adsorção. Se b_T aumenta, com o incremento da temperatura, isso indica uma adsorção endotérmica, e se for o contrário b_T diminui com o aumento da temperatura, indicando uma adsorção exotérmica (FREITAS *et al.*, 2018; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2015).

Considerando que os demais modelos, especialmente Freundlich e SIPS, também renderam ajustes de boa qualidade, algumas análises foram realizadas em relação aos parâmetros obtidos.

Para o modelo de Freundlich, o valor de K_F relaciona-se à capacidade de adsorção enquanto o valor de n indica a intensidade da adsorção, ou seja, se ela é favorável ou não, assim como indica a distribuição dos sítios de adsorção quanto a sua energia (CHIACHIA PASTA, 2019). Pelas isotermas obtidas foi evidenciado que o processo de adsorção é favorável para os biossorventes, pois quando o valor de n de Freundlich é superior a 1, a adsorção é considerada favorável e o adsorvato prefere a fase sólida à líquida (LESSA *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2014). É importante ressaltar que quanto maior o valor de K_F , maior é a capacidade de adsorção, portanto, é o que foi observado para o material quimicamente modificado (FALONE E VIEIRA, 2004).

O modelo de Sips, que também é conhecida como isoterma de Langmuir-Freundlich e tal que, em baixas concentrações de adsorvato, a isoterma tem um comportamento semelhante à de Freundlich e em elevadas concentrações de adsorvato assemelha-se à de Langmuir (PEREIRA, 2019; FEBRIANTO *et al.*, 2009). Isto posto, quando n é igual a 1, a equação de Sips se reduz à equação de Langmuir para superfícies ideais. O bom ajuste a este modelo indica a natureza complexa de adsorção nos biossorventes.

Considerando que o modelo de Langmuir pressupõe que todos os sítios de adsorção na superfície dos biossorventes são energeticamente equivalentes, pode-se inferir, assim, que o parâmetro n no modelo de Sips está relacionado a heterogeneidade energética do sistema adsorvente-adsorvato, que pode originar-se do adsorvente, do adsorvato ou de uma combinação de ambos. Portanto, quando esse parâmetro se aproxima de 1, é sugerido que o sistema seja energeticamente homogêneo, e quando se afasta de 1, o sistema adsorvente-adsorvato apresenta heterogeneidade energética (ANTOLINEZ *et al.*, 2020). Nesse sentido, com os valores de n dos materiais BN e BM (0,717 e 0,557), é

possível afirmar que a biomassa *in natura* é menos heterogênea do que a modificada, o que, corrobora com os resultados já que o BM foi quimicamente alterado, apresentando uma heterogeneidade maior.

5. CONCLUSÃO

O corante azul de metileno foi removido de soluções sintética utilizando casca de mexerica de forma satisfatória, especialmente utilizando a modificação da biomassa com hidróxido de sódio.

De forma geral, os biossorventes BN e BM apresentaram a melhor eficiência de remoção do corante AM, com porcentagens de remoção que alcançaram 90,32% e 100%, respectivamente em pH 7. Entretanto, apesar da ótima eficiência, o material BN apresentou sua remoção máxima em pH 11,00, o que não apresenta vantagens do ponto de vista ambiental e econômico. Contudo, por ser o material sem modificação, já era esperado este tipo de resultado, não influenciando na escolha da faixa de pH (pH 7) para a continuação dos ensaios.

Para os materiais BN e BM, os dados de adsorção de equilíbrio seguiram preferencialmente as isotermas de Temkin e os dados cinéticos seguiram o modelo de Elovich e pseudo-segunda ordem, respectivamente. O modelo de difusão intrapartícula sugeriu que o mecanismo de difusão intrafilme orientou a taxa de adsorção dos materiais. Outro ponto importante, investigado no presente estudo, é que os biossorventes avaliados demonstraram serem ótimos adsorventes em meio aquoso de neutro a básico para remoção de corantes catiônicos ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$).

Por fim, foi notável a influência da modificação química para o material BM comparado com o biossorvente *in natura*, já que a capacidade de remoção do corante AM em solução aquosa foi maior. Portanto, o uso de biossorventes a partir de casca de mexerica para adsorção do corante azul de metileno pode ter potencial para aplicação em sistemas mais complexos, como amostras reais de efluentes, sendo assim potencialmente interessante para fins industriais e ambientais.

6. REFERÊNCIAS

ABDIĆ, Š. *et al.* Adsorptive removal of eight heavy metals from aqueous solution by unmodified and modified agricultural waste: tangerine peel. **International journal of environmental science and technology**, v. 15, p. 2511-2518, 2018.

AGUIAR, Ana Beatriz Soares et al. Aplicação de modelos cinéticos no processo de biossorção de zinco. 2021.

AKSU, Zümriye. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 997-1026, 2005.

ALBARELLI, J. Q. *et al.* **Effects of supercritical carbon dioxide on waste banana peels for heavy metal removal. The Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, n. 3, p. 343-351, 2011.

ALEMDAR, Ayse; SAIN, Mohini. **Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties.** *Composites Science and Technology*, v. 68, n. 2, p. 557-565, 2008.

ALMEIDA, CO de et al. Citricultura brasileira: em busca de novos rumos desafios e oportunidades na região Nordeste. **Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura**, p. 60-145, 2011.

ALMEIDA, Maysa Martins et al. Characterization of electric arc furnace dust and its application in photocatalytic reactions to degrade organic contaminants in synthetic and real samples. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 438, p. 114585, 2023.

ALMEIDA, M. R. MARTINEZ, S. T.; PINTO, A. C. Química de Produtos Naturais: Plantas que Testemunham Histórias *Rev. Virtual Quim.*, v. 9, n. 3, p.1117-1153, 2017

ALENCAR, VNS et al. Resíduos agroindustriais: uma alternativa promissora e sustentável na produção de enzimas por microrganismos. **Ciência, Tecnologia e Inovação: do campo à mesa. Recife: EDITORA IIDV. cap**, v. 31, p. 482-498, 2020.

AMARAL, Talita Barcelos Pereira et al. Aproveitamento de resíduos do processamento de produtos de origem vegetal e animal. 2023

AMUTHA, K. Environmental impacts of denim. In: **Sustainability in denim**. Woodhead Publishing, 2017. p. 27-48.

ANDRADE, F. de., Remoção de cor de efluentes têxteis com tratamento de lodos ativados e um polieletrólito orgânico. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. 2003.

ANTOLINEZ, Leidy Lorena Pérez et al. Uso de cáscara de cacao (*Theobroma cacao*) para la remocion de cromo en solución acuosa. **Revista EIA**, v. 17, n. 34, p. 259-271, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO [ABIT]. Perfil do Setor. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>> Acesso em: abr. 2023.

ARNOLD, Daniel. Aplicação de argilas e biossorventes na remoção da cafeína por adsorção. 2019.

BALERINI, Fabrício et al. Nutrients exportation in mandarin fruits managed in an organic production system in brazilian subtropics. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 42, 2020

BALOGUN, Ayokunle O. et al. Fourier transform infrared (FTIR) study and thermal decomposition kinetics of sorghum bicolour glume and albizia pedicellaris residues. **Waste and Biomass Valorization**, v. 6, p. 109-116, 2015.

BARROS, Helena Rudge de Moraes et al. Composição mineral e capacidade antioxidante de citros cultivados em Goiás. 2011

BASTIAN, Elza Y. Onishi; ROCCO, Jorge Luiz Silva. Guia técnico ambiental da indústria têxtil. **São Paulo: CETESB**, v. 85, 2009.

BENKHAYA, Said; M'RABET, Souad; EL HARFI, Ahmed. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, p. 107891, 2020.

BOLFE, Édson Luis; VICENTE, Luiz Eduardo. MAPEAMENTO DA CITRICULTURA IMAGENS SENTINEL-2 E RANDOM FOREST: O EXEMPLO DE CASA BRANCA, 2023.

BRANDÃO, P. C. Avaliação do uso de bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes. 2006. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2006.

BERRADI, Mohamed et al. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, v. 5, n. 11, p. e02711, 2019.

CARDOSO, Natali Farias. Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos. 2012.

CASTELO, Ana Virgínia Montenegro; MENEZZI, Cláudio Henrique Soares Del; RESCK, Ines Sabioni. Rendimento e análises espectroscópicas (RMN ¹H, ¹³C; IV) da composição química dos óleos essenciais de quatro plantas do cerrado. **Cerne**, v. 16, p. 573-584, 2010.

CASTRO, R. S.D *et al.* **Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: preconcentration of metal ions with a fruit waste.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 6, p. 3446-3451, 2011.

CHIACHIA PASTA, Paula. Análise da adsorção de contaminantes orgânico e inorgânicos de amostras aquosas em diferentes biossorventes. 2019.

CHINNADURAI, Deviprasath et al. Multiscale honeycomb-structured activated carbon obtained from nitrogen-containing mandarin peel: high-performance supercapacitors with significant cycling stability. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 8, p. 3486-3492, 2019.

CHOI, J.H. (2013). Dye. In: Luo, R. (eds) Encyclopedia of Color Science and Technology. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-27851-8_182-1

COSTA FILHO, Djalma Vitorino et al. Aproveitamento de resíduos agroindustriais na elaboração de subprodutos. In: **II Congresso Internacional das Ciências Agrárias–COINTER–PDVAgro**. 2017

DA COSTA, Djeson Mateus Alves; DE MELO, José Jackson Soares. Estudo da capacidade de remoção de azul de metileno pela biomassa da casca do limão taiti (*Citrus Latifolia*). **Holos Environment**, v. 18, n. 2, p. 271-282, 2018.

DANTAS, Sara Medeiros. Estudo da remoção dos corantes reativos vermelho bf-4b e amarelo bf-3r 200% usando argila Bentonita. 2020.

DE ALMEIDA, Érica Janaina Rodrigues; DILARRI, Guilherme; CORSO, Carlos Renato. A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. **BOLETIM DAS ÁGUAS, ¹Departamento de Bioquímica e Microbiologia, Universidade Estadual Paulista (UNESP)**, p. 1-18, 2016.

DE OLIVEIRA CARETTA, Talita. **Avaliação do potencial das cascas de maracujá amarelo e de mexerica como biossorventes de metais pesados**. 2010.

Departamento de Economia Rural – DERAL. Boletim Semanal, Divisão de Conjuntura Agropecuária Boletim Semanal. Secretaria da agricultura e do abastecimento, Paraná,

2022. Disponível em: <
https://www.agricultura.pr.gov.br/sites/default/arquivos_restritos/files/documento/2022-05/boletim_semanal_17_deral_12_maio_2022.pdf> Acesso em: 18 de maio de 2023

DO RÊGO JÚNIOR, Alrivan Gomes et al. Estudo da remoção de corante azul de metileno de soluções aquosas usando o bambu in natura (*Bambusa Vulgaris*) como adsorvente. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 6, p. e46711629314-e46711629314, 2022.

EL QADA, Emad N.; ALLEN, Stephen J.; WALKER, Gavin M. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 135, n. 3, p. 174-184, 2008.

EL QADA, Emad N.; ALLEN, Stephen J.; WALKER, Gavin M. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 135, n. 3, p. 174-184, 2008.

EMBRAPA EB de PA-Tangerina: Produção Brasileira, 2019. p. 5. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/brasil/tangerina/tangerina_brasil_producao.htm> Acesso em: 19 de maio 2023

FALONE, Sandra Zago; VIEIRA, Eny Maria. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, p. 849-854, 2004.

Febrianto, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *J. Hazard. Mater.* 162, 616–645 (2009).

FERRAZ, A. I. *et al.* **Chromium (III) biosorption onto spent grains residual from brewing industry: equilibrium, kinetics and column studies.** *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 12, p. 1591-1602, 2015.

FERREIRA, Patricia Cunico. **Estudos sobre a adsorção do corante reativo preto 5 de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão.** 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

FERREIRA-SILVA, Valéria et al. *Trametes lactinea* and *T. villosa* collected in Brazil are able to discolor indigo carmine. **Acta Botanica Brasilica**, v. 36, 2022.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATIONS OF THE UNITED NATIONS – FAO DATABASE, 2020. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data>> Acesso em: 18 de maio de 2023.

FOO, Keng Yuen; HAMEED, Bassim H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FRANÇA, Denise de Brito et al. Argilominerais modificados com sais de amônio e quitosana por reações em micro-ondas como adsorventes para diclofenaco de sódio. 2021.

FREITAS, Maria Paula Aguiar de et al. **Biossorção de corante reativo utilizando biomassa residual de origem lignocelulósica e fúngica**. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

FUJITA, Renata Mayumi Lopes; JORENTE, Maria José. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **ModaPalavra e-periódico**, n. 15, p. 153-174, 2015.

GEORGIN, Jordana et al. **Avaliação do potencial de cascas residuais como biossorventes para o tratamento de efluentes de simulados têxteis**. 2019. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Maria.

GIMBERT, Frédéric et al. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis. **Journal of hazardous materials**, v. 157, n. 1, p. 34-46, 2008.

GOMES, J. I. N. R. QUÍMICA DA COR E DOS CORANTES. Apontamentos da Opção IQuímica da Cor e dos Corantes, p. 1- 43. 2000.

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**, v. 209, p. 201-219, 2018.

HASHEMIAN, Saeedeh; ARDAKANI, Majeed Karimi; SALEHIFAR, Hamila. Kinetics and thermodynamics of adsorption methylene blue onto tea waste/CuFe₂O₄ composite. 2013.

HONORATO, Andressa C. et al. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, p. 705-710, 2015.

HUNGER, Klaus (Ed.). **Industrial dyes: chemistry, properties, applications**. John Wiley & Sons, 2007.

HUSEIN, Dalal Z. Adsorption and removal of mercury ions from aqueous solution using raw and chemically modified Egyptian mandarin peel. **Desalination and Water treatment**, v. 51, n. 34-36, p. 6761-6769, 2013.

JANUÁRIO, Eduarda Freitas Diogo et al. Investigation of Citrus reticulata peels as an efficient and low-cost adsorbent for the removal of safranin orange dye. **Environmental Technology**, v. 43, n. 27, p. 4315-4329, 2022.

JOHNSON, Joel B.; WALSH, Kerry; NAIKER, Mani. Application of infrared spectroscopy for the prediction of nutritional content and quality assessment of faba bean (*Vicia faba* L.). **Legume Science**, v. 2, n. 3, p. e40, 2020.

LEAL, Paulo Vitor Brandão; DOS ANJOS, Jeancarlo Pereira; MAGRIOTIS, Zuy Maria. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 2, n. 3, p. 38-42, 2011.

LEON, Vitória Brocardo de. **Aplicação de biossorventes no tratamento de efluentes contaminados com corante**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

LESSA, R. S. *et al.* **Validação de método para determinar corantes em efluentes.** Revista DAE, 2018.

LIMA, Éder Cláudio; ADEBAYO, Matthew Ayorinde; MACHADO, Fernando Machado. Kinetic and equilibrium models of adsorption. **Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications**, p. 33-69, 2015.

LIU W. *et al.* **Kinetics and thermodynamics characteristics of cationic yellow X-GL adsorption on attapulgite/rice hull-based activated carbon nanocomposites.** Environ Prog Sust Energ., v. 32, n. 3, p. 655–62, 2012

MAHMOUD, Mohamed E.; MOHAMED, Asmaa K. Novel derived pectin hydrogel from mandarin peel based metal-organic frameworks composite for enhanced Cr (VI) and Pb (II) ions removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 920-931, 2020.

MAMANI, Gustavo Santos. **Análise da dinâmica de deslocalização da Indústria têxtil no Brasil (1995-2021).** 2023.

Marino M, Silva LL, Duran N, Lj Tasic (2015) **Enhanced materials from nature: nanocellulose from citrus waste.** *Molecules* 20:5908–5923

MATTAR, M. S.; COSTA, H. B.; BELISÁRIO, M. Emprego de bioadsorventes na remoção de corantes de efluentes provenientes de indústrias têxteis. *Analytica*, v. 12, 2015.

MELLO, Ivani Souza et al. Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção-Uma pesquisa inovadora em universidades. **Revista de Ciências Agro-Ambientais, Alta Floresta**, v. 9, n. 1, p. 141-152, 2011.

MELLO, V. F. B. et al. Estudo e caracterização de propriedades da argila esmectita na remoção de corantes têxteis. *Matéria (Rio J.)*, Rio de Janeiro, v. 18, n. 4, p. 1467-1482, Dec. 2013.

MELO, D. Q. et al. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 258 p.

MERCI, Aline et al. Films based on cassava starch reinforced with soybean hulls or microcrystalline cellulose from soybean hulls. ***Food Packaging and Shelf Life***, v. 20, p. 100321, 2019

MOSQUETTA, R. Remoção de cobre em álcool etílico hidratado combustível utilizando amêndoas de baru (*Dypterix alata*). 2010. 54 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2010.

MULLEROVA, S. et al. Magnetically modified macroalgae *Cymopolia barbata* biomass as an adsorbent for safranin O removal. *Materials Chemistry and Physics*, 2019.

NAJERA NAVARRO, Keirom Osmany. Estudo da adsorção de Cd (II) e Ni (II) em biocarvões produzidos a partir de casca de café. 2021.

NNAJI, Chidozie Charles; EBEAGWU, Chinwe J.; UGWU, Emmanuel Ikechukwu. **Physicochemical conditions for adsorption of lead from water by rice husk ash**. *BioResources*, v. 12, n. 1, p. 799-818, 2017.

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

OLIVEIRA, Ana Paula da Silva et al. Consumo de corantes artificiais em balas e chicletes por crianças de seis a nove anos. 2010.

PANDIT, Pintu et al. (Ed.). **Textile Dyes and Pigments: A Green Chemistry Approach**. John Wiley & Sons, 2022.

PARK, Hyunjun et al. Enhanced adsorptive removal of dyes using Mandarin peel biochars via chemical activation with NH_4Cl and ZnCl_2 . *Water*, v. 13, n. 11, p. 1495, 2021

PAVAN, Flávio A. *et al.* **Ponkan peel: a potential biosorbent for removal of Pb (II) ions from aqueous solution.** *Biochemical engineering journal*, v. 40, n. 2, p. 357-362, 2008.

PAVANELLI, Sergio Pinton. *Degradação de corantes da indústria alimentícia por processos oxidativos e redutivos: monitoramento por espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI-MS).* 2010.

PEREIRA, Amanda Raimundi. *Síntese e caracterização de um derivado de celulose aminado e sua utilização na remoção de Cu (II) e As (V) de soluções aquosas mono-e multicomponente.* 2019.

PERIYASAMY, A. P.; WIENER, J.; MILITKY, J. *Life-cycle assessment of denim.* In: **Sustainability in denim.** Woodhead Publishing, 2017. p. 83-110.

PINHO, Rafael Justel do. *Espaçamento de plantio e porta-enxertos para tangerina IAC 2019Maria.* 2022

PIQUET, Ana Beatriz Malheiros; MARTELLI, Marlice Cruz. *Bioadsorventes produzidos a partir de resíduos orgânicos para remoção de corantes: uma revisão.* **Research, Society and Development**, v. 11, n. 3, p. e27311326506-e27311326506, 2022.

PRADO, M. V. *IEMI Inteligência de Mercado. Brasil Têxtil 2021. Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira.* São Paulo, v. 21, dez. 2021. Disponível em: . Acesso em: abr. 2023.

RANE, Ashwini; JOSHI, Sanket J. *Biodecolorization and biodegradation of dyes: a review.* **The Open Biotechnology Journal**, v. 15, n. 1, 2021.

REHMAN, Rabia et al. Utilization of chemically modified *Citrus reticulata* peels for biosorptive removal of Acid Yellow-73 dye from water. *J. Chem. Soc. Pak*, v. 35, n. 3, p. 611, 2013.

REN, Yimei; CUI, Chang; WANG, Pengjie. Pomelo peel modified with citrate as a sustainable adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solution. *Molecules*, v. 23, n. 6, p. 1342, 2018.

RIBAS, Felipe Brondani Teixeira; SILVA, William Leonardo da. Biossorção: uma revisão sobre métodos alternativos promissores no tratamento de águas residuais. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 27, 2023.

RIBEIRO, Alline Emanuele Chaves et al. Pesquisa e desenvolvimento em Processos Químicos: aplicações do conhecimento da Química em produtos e tecnologia de ponta. 2023.

RIBEIRO, Gabriela da Costa *et al.* **Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração e determinação de Ni (II) em matrizes alcoólicas utilizando cascas de mexerica (*Citrus reticulata* Blanco) como bioadsorvente.** 2011.

RIBEIRO, Gabriela C.; COELHO, Luciana M.; COELHO, Nívia M. Melo. Determination of nickel in alcoholic beverages by FAAS after online preconcentration using mandarin peel (*Citrus reticulata*) as biosorbent. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, p. 1072-1078, 2013.

RIBEIRO, Gabriela C. *et al.* **Removal of Cu (II) from Ethanol Fuel Using Mandarin Peel as Biosorbent.** *BioResources*, v. 8, n. 3, 2013.

RICE, Eugene W. et al. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater.** Washington, DC: American public health association, 2012.

RODRIGUES FILHO, Guimes et al. Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties. *Polymer degradation and stability*, v. 92, n. 2, p. 205-210, 2007.

RODRÍGUEZ-LAGUNA, Norma et al. An exact method to determine the conductivity of aqueous solutions in acid-base titrations. **Journal of Chemistry**, v. 2015, 2015.

RODRIGUES, Josilene Aparecida Vieira. Modificação de materiais lignocelulósicos através de reações de oxidação para adsorver cátions metálicos em solução aquosa. 2016.

SHALLA, Aabid H.; BHAT, Mushtaq A.; YASEEN, Zahid. Hydrogels for removal of recalcitrant organic dyes: A conceptual overview. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 5, p. 5938-5949, 2018.

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

SGRICCIA, N.; HAWLEY, M. C.; MISRA, M. **Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites**. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 39, n. 10, p. 1632-1637, 2008.

SILVA, Lícia Aparecida et al. Avaliação do uso de serragem de madeira tratada com ácido como bioadsorvente para a remoção de Diclofenaco de Sódio em meio aquoso. 2015.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts**. Wiley. West Sussex, p. 332, 2001.

SOUSA, A. G. *et al.* **Determinação condutométrica e potenciométrica de ácido acetilsalicílico em aspirina®: uma sugestão de prática para a análise instrumental**. Rev. Virtual Quim, v. 10, n. 3, p. 502-517, 2018.

SOUZA, Edmar Eustáquio de et al. Síntese e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar para produção de cuprofane. 2009.

SUBBAREDDY, Y. et al. Synthesis of efficient activated carbon from *Peltophorum pterocarpum* for the adsorption of Safranin O and its investigation on equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 2015.

SUN, Lei et al. Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids. *Bioresource Technology*, v. 198, p. 300-308, 2015.

TORAB-MOSTAEDI, Meisam. **Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions using tangerine (*Citrus reticulata*) peel: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies**. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ*, v. 19, n. 1, p. 79-88, 2013.

VAZ JUNIOR, Silvio. Aproveitamento de resíduos agroindustriais: uma abordagem sustentável. 2020

VIERA, Rose GP et al. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, v. 67, n. 2, p. 182-189, 2007.

VIDOVIX, Taynara Basso et al. Bisfenol A adsorption using a low-cost adsorbent prepared from residues of babassu coconut peels. *Environmental Technology*, v. 42, n. 15, p. 2372-2384, 2021.

VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *Journal of Environmental Management*, v. 160, p. 283-296, 2015.

WACHHOLZ, Larissa Aparecida et al. Perspectivas de gestão ambiental na moda brasileira: um estudo de práticas na produção de jeans. *Perspectivas*, v. 19, n. 1, p. 2023

Weber, W. J. & J. Carrell Morris. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 89, 31–60 (1963)

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, n. 2–3, p. 366–373, 2009.

YAGUB, Mustafa T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. ***Advances in colloid and interface science***, v. 209, p. 172-184, 2014.

YALVAÇ, Gizem; BAYRAK, Bahar. Use of natural and effective mandarin peel in elimination of malachite Green from the aqueous media: adsorption properties, kinetics and thermodynamics. ***Desalination and Water Treatment***, v. 177, 2020.

ZANONI, MARIA V. BOLDRIN; YAMANAKA, HIDEKO. Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 2016.