Universidade Federal do Amazonas – UFAM
Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia – ICET
Bacharelado em Química Industrial

ANDREZA MIRANDA BARATA DA SILVA

REMOÇÃO DE RODAMINA 6G DE EFLUENTES SINTÉTICOS UTILIZANDO *CLITORIA FAIRCHILDIANA* COMO BIOSSORVENTE DE BAIXO CUSTO

ITACOATIARA - AM
2019

ANDREZA MIRANDA BARATA DA SILVA

REMOÇÃO DE RODAMINA 6G DE EFLUENTES SINTÉTICOS UTILIZANDO *CLITORIA FAIRCHILDIANA* COMO BIOSSORVENTE DE BAIXO CUSTO

Monografia de Graduação apresentada ao Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do grau de bacharel em química industrial.

Orientador

Prof° Dr. Paulo José de Sousa Maia

ITACOATIARA - AM
2019

Ficha Catalográfica

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

S586r

Silva, Andreza Miranda Barata da
Remoção de rodamina 6G de efluentes sintéticos utilizando Clitoria fairchildiana como biossorvente de baixo custo / Andreza Miranda Barata da Silva. 2019
33 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Paulo José de Sousa Maia
Coorientador: Gustavo Frigi Perotti
TCC de Graduação (Química Industrial) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Adsorção. 2. corantes. 3. Langmuir. 4. Freundlich. 5. parâmetros termodinâmicos. I. Maia, Paulo José de Sousa II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

ANDREZA MIRANDA BARATA DA SILVA

REMOÇÃO DE RODAMINA 6G DE EFLUENTES SINTÉTICOS UTILIZANDO *CLITORIA FAIRCHILDIANA* COMO BIOSSORVENTE DE BAIXO CUSTO

Monografia de Graduação sob o título Remoção de rodamina 6G de efluentes sintéticos utilizando *Clitoria fairchildiana* como biossorvente de baixo custo, apresentada por Andreza Miranda Barata da Silva e aceita pelo Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas, sendo aprovada por todos os membros da banca examinadora abaixo especificada:

_____

Drº. Paulo José de Sousa Maia
Orientador(a)
Universidade Federal do Rio de Janeiro

_____

Drº. Gustavo Frigi Perotti
Co-orientador
Universidade Federal do Amazonas

_____

Drª. Dominique Fernandes de Moura do Carmo
Universidade Federal do Amazonas

_____

Drº. Elson Almeida de Souza
Universidade Federal do Amazonas

ITACOATIARA-AM, 11 de julho de 2019.

Dedico este trabalho à minha mãe Socorro Barata e ao meu orientador prof. Dr. Paulo Maia.

AGRADECIMENTOS

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

Ao meu professor orientador Dr. Paulo José de Sousa Maia, pelo empenho dedicado ao meu projeto de pesquisa.

Aos meus amigos de trabalho e parceiros de pesquisa, Naiany Serrão e Joel Santos, por toda a ajuda e apoio durante este período.

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

RESUMO

Neste trabalho, um produto vegetal natural *Clitoria fairchildinana* (*CF*) foi usado como um biossorvente para remover a rodamina 6G (R6G) de efluentes de corantes sintéticos. A *CF* foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho (FTIR), titulação de Boehm e medição do ponto de carga zero (pHPCZ). A influência de vários fatores, como pH da solução, tempo de contato, massa adsorvente e concentração de R6G, foi estudada por experimentos em batelada. O tempo ótimo de contato para atingir o equilíbrio foi de 15 min. A dose ótima de adsorvente foi de 8 g L^{-1}. A capacidade máxima de adsorção de *CF* (73,84 mg g $^{-1}$) foi observada em pH 6,4 e 25° C. O estudo da cinética de adsorção e das isotermas revelou que o processo de adsorção foi melhor ajustado por pseudo-segunda ordem e modelo Langmuir, respectivamente. Os parâmetros termodinâmicos obtidos indicam que a adsorção de R6G é espontânea e controlada por entalpia. Os resultados obtidos mostram que o biossorvente de C. fairchildiana pode ser aplicado como um adsorvente de baixo custo para remoção de R6G de efluentes, uma vez que apresentou boa capacidade de adsorção quando comparado a outros biossorventes

Palavras-chave: Adsorção; corantes; Langmuir; Freundlich; parâmetros termodinâmicos.

ABSTRACT

In this work, a natural plant product Clitoria fairchildinana (CF) was used as a biosorbent to remove rhodamine 6G (R6G) from synthetic dye effluents. CF was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), Boehm titration and measurement of zero charge point (pHPCZ). The influence of various factors, such as solution pH, contact time, adsorbent mass, and concentration of R6G has been studied by batch experiments. The optimum contact time to reach equilibrium was found to be 15 min. The optimum adsorbent dose was 8 g L-1. The maximum adsorption capacity of CF (73.84 mg g−1) was observed at pH 6.4 and 25°C. The study of adsorption kinetics and isotherms revealed that the adsorption process was better fitted by pseudo-second order and Langmuir model, respectively. The obtained thermodynamic parameters indicate that the adsorption of R6G is spontaneous and enthalpy- driven. The results show that the C. fairchildiana biosorbent can be applied as a low cost adsorbent to remove R6G from effluents, since it presented good adsorption capacity when compared to other biosorbents.

Keywords: Adsorption; dyes; Langmuir; Freundlich; thermodynamic parameters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da rodamina 6G.----------13

Figura 2 – Espectro de FTIR na região de 4000 – 400 cm^{-1} do *CF* antes e depois da adsorção do corante R6G.----------20

Figura 3 – Determinação do ponto de carga zero em *CF* usando 50 mg do adsorvente em 20 mL de solução nos pHs na faixa 2-13 e temperatura 25 ºC.----------22

Figura 4 – Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção de R6G na *CF*. Condições: 25°C, pH 6,4, concentração do R6G 8,43 mg L-1 e tempo de contato 60 min.----------23

Figura 5 – Cinética de adsorção de R6G na *CF*; pH = 6,4 a 25°C, volume da solução 25 mL; massa adsorvente 200 mg e concentração de solução corante de 9,77 mg L^{-1}.----------24

Figura 6 – Cinética de adsorção nas condições otimizadas: (linha pontilhada) reação de pseudo-primeira ordem a 25°C, (linha tracejada) reação de pseudo-segunda ordem a 25°C e (símbolos) resultados experimentais, para R6G em *CF*.----------26

Figura 7 – Modelo de difusão intrapartícular a 25°C.----------27

Figura 8 – a) Isotermas de adsorção de R6G em *CF* a 25°C (concentração inicial de corante 0,000479 - 23,95 g L-1, tempo de contato 15 min, dosagem adsorvente 200 mg / 25 mL, pH = 6,4). b) Ajuste do modelo de isotérmica de adsorção de R6G em *CF* (concentração inicial de corante 0,000479 - 23,95 g L-1, tempo de contato 15 min, dosagem de adsorvente 200 mg / 25 mL, pH = 6,4).----------29

Figura 9 – a) Equação de Van't Hoff para cálculos dos parâmetros termodinâmicos (R2 = 0,8373); (b) Isotermas de adsorção de R6G em *CF* a 25°C – 55°C (Concentração inicial de corante 0,000479 - 23,95 g L^{-1}, tempo de contato 15 min, dosagem adsorvente 200 mg / 25 mL, pH = 6,4).----------31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos para adsorção de R6G na *CF*; volume de solução 25 mL; massa adsorvente 200 mg e concentração de solução corante de 9,77 mg L^{-1}.----------27

Tabela 2 - Parâmetros isotérmicos de Langmuir e Freundlich para adsorção de R6G por *CF* a 25°C; volume de solução 25 mL; massa adsorvente 200 mg, tempo de agitação 15 min.------30

Tabela 3- Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de R6G em *CF*.----------32

LISTA DE SIGLAS

CF – Clitoria Fairchildiana

FTIR- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

IFAM- Instituto Federal do Amazonas

IV- Infravermelho

PCZ- Ponto de carga zero

PPM- Partes por milhão

R6G – Rodamina 6 G

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....12
2. REFERÊNCIAL TÉORICO.....12
3. OBJETIVOS.....15
3.1. OBJETIVO GERAL.....15
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....15
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....16
4.1. REAGENTES UTILIZADOS.....16
4.2. OBTENÇÃO DA CLITORIA FAIRCHILDIANA.....16
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....16
4.4. DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS E SUPERFICIAIS.....17
4.5. DETERMINAÇÃO DO PH DO PONTO DE CARGA ZERO (PHPCZ).....17
4.6. DETERMINAÇÃO DA CONDIÇÃO ÓTIMA DE MASSA DO ADSORVENTE.....17
4.7. ESTUDOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....18
4.8. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....18
4.9. PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.....19
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....19
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....19
5.2. DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS E SUPERFICIAIS.....21
5.3. DETERMINAÇÃO DO PH DO PONTO DE CARGA ZERO (PHPCZ).....21
5.4. DETERMINAÇÃO DA CONDIÇÃO ÓTIMA DE MASSA DO ASDORVENTE.....23
5.5. ESTUDOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....24
5.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....28
5.6.1. MODELO DE EQUAÇÃO DE LANGMUIR.....29
5.6.2. MODELO DE EQUAÇÃO DE FREUNDLICH 30
5.7. PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.....31
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....32
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....33

1. INTRODUÇÃO

A água é vital para todas as formas de vida conhecidas. No entanto, com o desenvolvimento da indústria, muitos poluentes (por exemplo, os corantes sintéticos utilizados em indústrias têxteis, papel, indústrias de impressão, etc) são direta ou indiretamente descarregados na água, causando uma grave poluição. A presença de baixas concentrações de corantes em efluentes (concentração menor que 1 ppm) é visível e indesejável. Essas substâncias alteram as características físicas e químicas da água e causa problemas na biota (RAMARAJU, 2014). Vale ressaltar que muitos corantes são cancerígenos e mutagênicos (RAMARAJU, 2014; VIEIRA, 2012; PONUSSAMI, 2009).

A remoção de corantes de efluentes é de grande importância em todo o mundo, tanto para questões ambientais como de reutilização de água (RAMARAJU, 2014; VIEIRA, 2012). Os efluentes da indústria de tintura constituem uma das águas residuais mais problemáticas a serem tratadas não só por suas altas exigências químicas e biológicas de oxigênio, sólidos suspensos e conteúdo em compostos tóxicos, mas também por cor, que são o primeiro contaminante a ser reconhecido pelo olho humano (AKSU, 2005; PONUSSAMI, 2009). A cor afeta a natureza das águas e inibe a penetração da luz solar nos corpos hídricos, o que tem causado efeito na fotossíntese da vida aquática (PONUSSAMI, 2009).

Uma vez que os corantes têm geralmente uma origem sintética e estruturas moleculares aromáticas complexas que os tornam muito estáveis, são geralmente difíceis de serem biodegradados e/ou foto degradados. Assim, os processos convencionais de tratamento biológico não são muito eficazes no tratamento de águas residuais de corantes; portanto, eles geralmente são tratados por processos físicos ou químicos (EL-SAIDA, 2012).

Existem muitas variedades químicas de corantes sintéticos, por exemplo, ácidas, básicas e dispersas, com estruturas tais como corantes com complexo metálico azo, diazo e antraquinona. As taxas mais altas de toxicidade foram encontradas entre os corantes diretos básicos e diazais (ALENCAR, 2012).

2. REFERÊNCIAL TEÓRICO

A rodamina 6G (R6G), representada na Figura 1, pertencente à família de compostos orgânicos chamados fluoronas. É um composto químico orgânico e um corante altamente solúvel em água, este composto apresenta uma maior resistência à degradação natural entre as

suas aplicações estão: a indústrias de tingimento de ágatas, indústria de alimentos para animais, indústrias têxteis, como traçador fluorescente em água e na produção de cartuchos de impressoras a jato e a laser, é também frequentemente misturada com herbicidas para mostrar onde ocorreu a aplicação (SCHNEIDER et al, 2000).

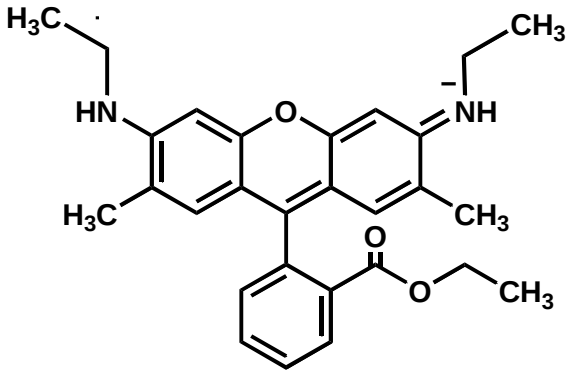

Figura 1: Estrutura da rodamina 6G

Os métodos mais usuais de tratamento de efluentes para a remoção de corantes sintéticos são: troca iônica, ultra filtração, processo de membrana (osmose reversa e eletro diálise), coagulação, precipitação química, redução e a adsorção (SAMPAIO, 2015; SAHAA, 2010; FU, 2011; PROCTOR, 2014; POONKUZHALIA, 2014; NGAH, 2002).

Os processos que envolvem troca iônica e adsorção sobre carvão ativado, adsorvente comumente utilizado industrialmente, são relativamente caros, pois envolvem alto custo de equipamento e operação. Já o processo de separação através de membrana possui uso limitado devido ao seu elevado custo, complexidade do processo e, principalmente, no tratamento de efluentes que contenham elevadas concentrações de corantes (POONKUZHALIA, 2014; NGAH, 2002).

Dentre esses métodos, a adsorção tem sido bastante utilizada, devido à sua eficiência, baixo consumo de energia, alta seletividade a nível molecular, fácil operação e habilidade para separar vários compostos químicos (DÁVILA-JIMÉNEZ, 2009; OLIVEIRA, 2008; ZHAO, 2014). Os adsorventes podem ser de origem mineral, orgânica ou biológica e alguns exemplos são: carvão ativado, zeólitas, argilas, materiais poliméricos e adsorventes provenientes da indústria agroindústrias, os quais são considerados rejeitos (DÁVILA-JIMÉNEZ, 2009; OLIVEIRA, 2008; ZHAO, 2014; POONKUZHALIA, 2014; NGAH, 2002).

Existem várias formas de interação entre moléculas, uma delas é a adsorção. Nessa interação, um fluído adere e é retido à superfície do adsorvente. Essa interação pode ocorrer por

meio de forças físicas ou química. Quando a adsorção ocorre por interações físicas as moléculas se aderem à superfície do adsorvente através de forças de Van der Waals, que são ligações intermoleculares muito fracas e incapazes de formar ligações químicas, fazendo com que a adsorção física seja um processo reversível. Contudo, quando o processo de adsorção se dá por meio de forças de natureza química a adesão do adsorvido à superfície do adsorvente se estabelece por ligações químicas, uma vez que há a formação de ligações químicas, trata-se de um processo exotérmico e irreversível. (MIMURA, et. Al., 2010)

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

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

Existem na literatura vários trabalhos descrevendo a utilização de materiais de baixo custo como bioadsorventes, dentre eles podemos destacar: casca de coco (AZEVEDO, et Al., 2007), lixo de damasco (NAL, 2006), resíduo de café (BOUDRAHEM, et Al., 2011), fibra piassava (AVELAR, et. Al., 2010), casca de arroz (KALDERIS et. Al., 2008) e semente de romã (UÇAR, et. Al., 2009). Muitos desses materiais são rejeitados pela indústria e não tem nenhuma aplicação ou quando são utilizados, são em poucas quantidades ou de forma errônea, tornando-se mais um problema ambiental.

Clitoria fairchildinana, sinonímia *C. racemosa Lindl*. (LORENZI, 2002), popularmente conhecida como faveira, sombreiro ou palheteira é uma espécie arbórea de médio a grande porte, com frondosa copa e flores atrovioláceas em rácemos pêndulos e fruto um legume deiscente. Cresce rapidamente e ocorre principalmente na região amazônica, em formações secundárias e apresenta nítida preferência por solos férteis e úmidos, podendo também ocorrer em áreas abertas e alteradas (LORENZI, 2002; PORTELA, et. Al., 2001).

O sombreiro (*Clitoria fairchildiana Howard*) é empregado na construção civil como divisórias de casas e forros. Pode ser usado para confecção de brinquedos e caixotaria, por possuir madeira moderadamente pesada e de média resistência, além de seu uso na arborização rural e urbana de parques, jardins, estradas, dentre outros, por suas características ornamentais e sombreamento (GUAJARÁ, et. Al., 2003). Por apresentar rusticidade e ser de rápido crescimento, tem sido útil nos reflorestamentos heterogêneos destinados à revegetação e recuperação de áreas degradadas (LORENZI, 2002).

Por ser uma espécie rústica e de rápido crescimento, é extremamente útil nos reflorestamentos heterogêneos destinados à reconstituição da vegetação e recuperação de áreas degradadas (LORENZI, 2002; PORTELA ET AL., 2001). Além disso, a faveira possui potencial para cobertura de áreas degradadas atuando como adubo verde, pois é capaz de nodular e fixar nitrogênio. Contudo, apenas a madeira da árvore é aproveitada, sendo descartado o restante da mesma.

Assim, em virtude da poluição causada por corantes sintéticos e para dar-se uso a essas vagens da árvore de sombreiro, esse trabalho se propôs a estudar a adsorção do corante R6G em diferentes condições experimentais, tais como pH, temperatura, tempo de contato e concentrações de adsorvente e adsorbato. Com isso poderemos obter informações relativas ao equilíbrio e à cinética de adsorção, bem como a caracterização física e química desse adsorvente.

3. Objetivos

3.1. Objetivo geral

Estudar os fenômenos de adsorção em um sistema sintético, constituído de corante R6G, utilizando as vagens da árvore *Clitoria fairchidiana* moídas e peneiradas como bioadsorvente.

3.2. Objetivos específicos

- Obtenção das amostras de vagem depois de moer e peneirar para obter-se a granulometria desejada;
- Caracterização do bioadsorvente utilizando técnicas como: Titulação de Boehm e Espectroscopia na região do infravermelho;

- Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ);
- Realização dos estudos de adsorção variando-se a concentração do corante, a massa de adsorvente e o tempo de contato (equilíbrio cinético), a temperatura (parâmetros termodinâmicos) e o pH do sistema;
- Realização dos estudos das isotermas de adsorção;

4. MATERIAIS E METÓDOS

4.1- Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados foram: ácido clorídrico (Nuclear), Bicarbonato de sódio (Dinâmica), Carbonato de sódio (Dinâmica), Hidróxido de sódio (SYNTH) e corante R6G (MERCK S/A).

4.2-Obtenção da *Clitoria fairchildiana*

As vagens de *Clitoria fairchildiana* (*CF*) foram coletadas na área urbana (3 ° 06'40.0 "S 59 ° 59'08.2" W) de Manaus (Amazonas, Brasil). As vagens foram lavadas, secas em estufa com circulação de ar a 80 ° C por 24 horas e trituradas em moinho de facas modelo ACB Labor. Posteriormente, o material foi peneirado em uma peneira de malha 100 (150 μm).

4.3- Caracterização do adsorvente

As vargens da *CF* foram adquiridas na Feira da Produção Familiar da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), localizada cidade de Manaus (Amazonas, Brasil). As vargens foram lavadas, secas em estufa com circulação de ar a 80 °C por 24 horas e trituradas em moinho de faca, em uma Mufla Quimis, modelo Q318M, com taxa de aquecimento de 10°C/min com fluxo de ar.

As vargens antes e depois do processo de adsorção foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV) utilizando espectrofotômetro Shimadzu, IRAffinity – 1S) e os espectros de IV obtidos foram registrados na região de 4000 a 500 cm^{-1}, a análise foi realizada no Instituto Federal do Amazonas (IFAM), localizado no distrito

industrial de Manaus, feito em colaboração com o doutorando do programa de materiais da UFAM, Mitsuo Takeno Lopes.

4.4- Determinação dos grupos funcionais e superficiais

As determinações dos grupos funcionais da vagem moídas foram realizadas por meio do método de neutralização seletiva, realizado segundo os procedimentos de titulação de neutralização por HCl segundo Boehm, 1966. Para isso, 0,5 g de vagem foram dispersos em 50 mL em cada uma das soluções $NaHCO_3$ (0,05 M), Na_2CO3 (0,025 M), NaOH (0,05 M) e HCl (0,05 M) e agitada durante 1 h. Após 1 h, as amostras foram filtradas e tituladas com NaOH (0,1 M) ou HC1 (0,1 M), dependendo da acidez ou basicidade da solução de partida usada. O número de grupos na superfície do adsorvente será analisado como se segue: $NaHCO_3$ (grupos carboxílicos), Na_2CO_3 (grupos carboxílicos e lactonas), NaOH (grupos carboxílicos, lactonas e grupos fenólicos) e HCl (sítios básicos). HCl neutraliza os grupos superficiais básicos.

4.5- Determinação do pH do ponto de carga zero (pHPCZ)

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

4.6- Determinação da condição ótima de massa do adsorvente

O efeito da quantidade de adsorvente no percentual de remoção da RG6 foi realizado na faixa de 25 mg a 600 mg mantendo o pH ótimo encontrado na etapa de pHPCZ , temperatura de 25 ° C, volume de solução de 25 mL, tempo de contato de 60 minutos e concentração do corante de 8.43 mg L^{-1}.

4.7- Estudos da cinética de adsorção

Os experimentos cinéticos foram conduzidos em triplicatas (desvio padrão ± 0,1), utilizando-se 25 mL de solução de RG6, com concentração de 9,77 mg L^{-1}, 200 mg de *CF*, em pH 6,4. A mistura foi colocada sob agitação num agitador com temperatura controlada a 25 ° C e 60 minutos de tempo de contato. O sobrenadante e a solução de corante foram então novamente analisados para o comprimento máximo de absorção do corante (λ = 522 nm).

A quantidade de R6G adsorvida em função do tempo foi calculada de acordo com a Eq. 1.

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) x\, v}{m} \qquad \text{Eq. 1}$$

Onde qt (mg g^{-1}) é a quantidade de R6G adsorvido no momento t, Ci (mg L-1) é a concentração inicial de R6G, Ct (mg L^{-1}) é a concentração do R6G na solução aquosa no tempo t, V (L) é o volume total da solução R6G usada e m (g) é a massa do *CF* usado.

4.8- Isotermas de adsorção

Os experimentos isotérmicos foram conduzidos em triplicatas (desvio padrão ± 0,1), utilizando-se 25 mL de solução de RG6 com intervalo de concentração entre 0,000479 - 23,95 g L-1, 200 mg *CF*, em pH 6,4. A mistura foi colocada sob agitação em um agitador com temperatura controlada (25°C – 55°C) e 60 minutos de contato. O sobrenadante e a solução de corante foram então novamente analisados para o comprimento máximo de absorção do corante (λ = 522 nm). A quantidade de R6G adsorvida em função da concentração de equilíbrio foi expressa de acordo com a Eq. 2.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) x\, v}{m} \qquad \text{Eq. 2}$$

Onde qe (mg g-1) é a quantidade de R6G adsorvida em função da concentração de equilíbrio Ce, Ci (mg L-1) é a concentração inicial de R6G, Ce (mg L-1) é a concentração de equilíbrio do R6G em solução aquosa, V (L) é o volume total da solução R6G utilizada e m (g) é a massa do *CF* utilizado.

4.9- Parâmetros termodinâmicos

A investigação termodinâmica é necessária para determinar se o processo de adsorção é favorável. Assim, a energia livre de Gibbs (ΔG °), entalpia (ΔH °) e entropia (ΔS °) determinam a mudança de calor no processo de adsorção do corante. Esses parâmetros são calculados pelas seguintes equações:

$$K_e = \frac{C_{Ads}}{C_e} \quad \text{Eq. 3}$$

$$lnK_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Eq. 4}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq. 5}$$

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

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do adsorvente

O adsorvente *CF* foi analisado por FTIR antes e depois dos estudos de adsorção da R6G e é possível observar o resultado na Figura 2.

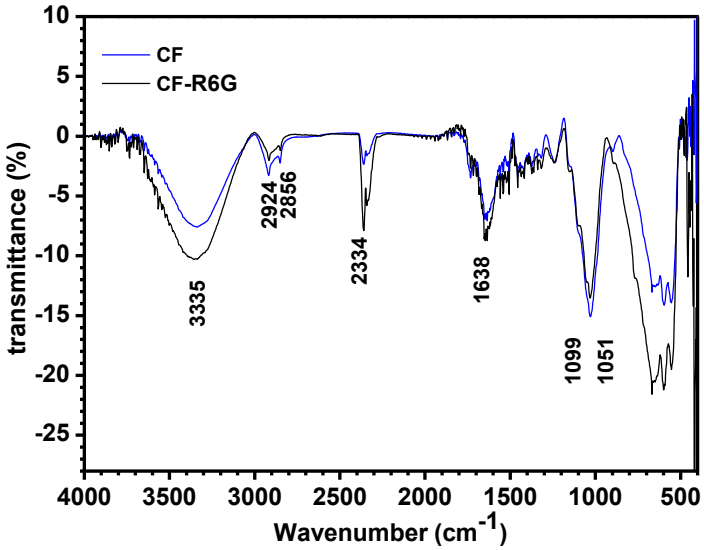

Figura 2: Espectro de FTIR na região de 4000 – 400 cm^{-1} do *CF* antes e depois da adsorção do corante R6G

O espectro de infravermelho do *CF* foi obtido antes e depois do processo de adsorção, Figura 2. Os espectros indicam a presença de grupos funcionais característicos de materiais lignocelulósicos. A faixa centrada em 3335 cm^{-1} indica a livre vibração de alongamento O – H do grupo –OH em moléculas de celulose, bem como ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares (MANZATO, et. Al., 2017) (OH, 2005), estes grupos são de pontos de ancoragem de grande importância para a adsorção de compostos. A banda a 2924 e 2856 cm^{-1} é devido ao estiramento C-H no grupo metil e metileno (PARIDA et. Al., 2015) (KUBO, KADLA, 2005). Geralmente, a faixa a 2332 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-H e à deformação em celulose e amido (BAILLÈRES, et. Al., 2002). A região entre 1750 e 1600 cm^{-1} é característica de grupos carbonílicos (ácidos carboxílicos, lactonas e carboníla). A banda intensa a 1638 cm-1, característica de C = O de grupos carbonila e a banda em 1035 cm^{-1}, relacionadas a ligação C-O de ésteres (ABIDI, et. Al., 2014) (MAITI, et. Al., 2013). De acordo com a literatura (WANG, et. Al., 2016), a banda a 1430 cm^{-1} está relacionada ao movimento de cisalhamento CH_2 em celulose e hemicelulose, esta banda está associada ao tipo cristalino de celulose I, o que era esperado, uma vez que a maioria das plantas superiores apresenta esse tipo de estrutura (MAIA et. al., 2018). O pico de vibração em 897 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento C - O - C no β-(1→4) ligação glicosídica em celulose (WANG et. al., 2016) (POLETTO et. al., 2012).

A Figura 2 também mostra os espectros de FTIR de *CF* após a adsorção de R6G. Os espectros mostram novos picos, os quais estão ausentes do espectro dos Picos *CF* at 1647 cm^{-1} e 1655 cm^{-1} correspondendo ao estiramento vibracional da ligação (C=C) e os picos encontrados a 1537 cm^{-1} e 1542 cm^{-1} confirmam a presença de ligações aromáticas de (C=C) no corante R6G. Contudo, no espectro após a adsorção do corante, os picos da *CF* foram predominantes, devido à pequena quantidade de corante R6G adsorvido.

5.2 Determinação dos grupos funcionais e superficiais

Os grupos funcionais presentes na superfície química do adsorvente foram quantificados aplicando-se a titulação de Boehm e observou-se uma prevalência de sítios ácidos, particularmente lactonas (1,53 mM g^{-1}), carbonílicos (0,28 mM g^{-1}) em comparação com o grupo funcional básico (0,06 mM g^{-1}). A maior quantidade de sítios ácidos mostra que a superfície é rica em grupos OH, que resulta em maior capacidade de adsorção de corantes catiônicos. Grupos carboxílicos e fenólicos não foram observados no *CF* pela titulação de Boehm. Grupos carboxílicos também não foram observados nas sementes de noni (POSTAI et. al., 2016). (DING et. al., 2014) também utilizaram a titulação de Boehm para quantificar os grupos superficiais em sementes de *Aleurites Moluccana.* Contudo, eles observaram concentrações majoritarias de grupos fenólicos.

5.3 Determinação do pH do ponto de carga zero (pHPCZ)

O PCZ do adsorvente *CF* foi obtido ao deixar o material em contato com soluções em diferentes pHs e o pH final foi obtido. O resultado desta análise pode ser observado na Figura 3.

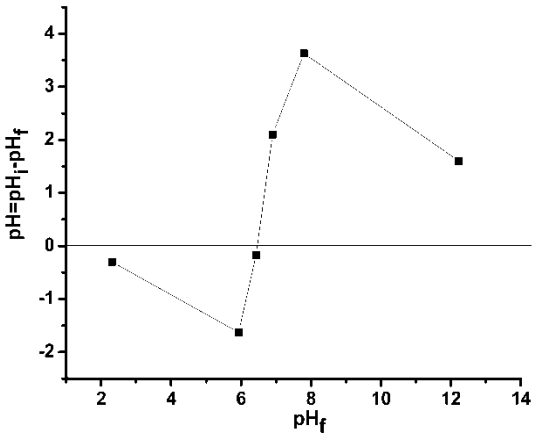

Figura 3: Determinação do ponto de carga zero em *CF* usando 50 mg do adsorvente em 20 mL de solução nos pHs na faixa 2-13 e temperatura 25 ºC.

É possível observar na Figura 3 o plot de ΔpH vs pH_f, onde o PCZ encontrado para o *CF* foi em 6.4, indicando que os grupos ácidos predominam na superfície do adsorvente e são provenientes dos grupos lactônicos e carbonila. Em pHs inferiores a 6.4 a superfície do adsorvente apresenta cargas positivas, mais adequado para a adsorção de corantes aniônicos. O PCZ está acima do encontrado nas sementes de Noni (*Morinda citrifolia*) que foi de 5.31 (SAMPAIO et.al., 2015) e sementes de *Aleurites Moluccana*, 5.84 (POSTAI et. al., 2016), mas bem acima do rabanete, que tem o pH 3.4 (MAGRIOTIS et. al., 2014) e o bolo do óleo de Jatropha que tem pH 5.0 (MUTHUSAMY et. al., 2014).

A influência do pH na adsorção do corante R6G foi investigada variando-se o pH inicial das soluções. O percentual de remoção (%R) para os pHs 5.0, 6.4 e 7.0 foi de 75.58 %, 86.54 % e 76.70 %, respectivamente, indicando que o mecanismo de absorção elétrica estática ocorreu durante o processo de adsorção. A capacidade máxima de adsorção alcançada foi 8.46 mg L^{-1} em pH = 6.4, sendo esse pH escolhido para as análises posteriores. Esse comportamento pode ser explicado pelo PCZ do material, bem como a natureza molecular dos corantes. Em pH 5.0 a quantidade adsorvida de R6G foi menor, como consequência da diminuição da carga negativa no adsorvente (TEMESGEN et. al., 2018). Assim, quando o pH da solução era inferior ao PCZ da *CF*, a superfície do adsorvente provavelmente tinha uma carga líquida positiva e, portanto, a adsorção de corante catiônico foi levemente inferior por causa das forças repulsivas entre a superfície positiva do adsorvente e as moléculas catiônicas (POSTAI et. al., 2016).

Por outro lado, quando o pH da solução foi superior ao PCZ, a superfície do *CF* provavelmente teria uma carga líquida negativa, o que favoreceu a adsorção do corante catiônico. Contudo, acima do pH 6.4 além da força de atração eletrostática entre o grupo amino

do corante e a superfície negativa do adsorvente, há as interações hidrofóbicas existentes entre a superfície do *CF* e o grupo éster (–$COOCH_3$) do R6G, que pode ter ocorrido também no processo de adsorção, diminuindo a capacidade de adsorção do *CF* nessas condições.

A redução da capacidade de adsorção de R6G com a diminuição do pH também foi relatado por Dammy et al. 2013, no emprego do resíduo Iraqi porcelanite rocks como adsorvente devido à diminuição da quantidade carga negativa no adsorvente.

Os resultados indicam que o principal mecanismo de adsorção é a interação eletrostática entre a superfície negativa do adsorvente e as partes positivas da molécula de corante. Assim, para os estudos posteriores utilizamos o pH igual a 6.4.

5.4 Determinação da condição ótima de massa do adsorvente

O efeito da dose de adsorvente na remoção do corante foi estudado variando a dose de adsorvente (25-600 mg) na solução de teste mantendo a concentração inicial de corante (9.77 mg L^{-1}), temperatura (25 °C) e pH (6.4). Os experimentos foram realizados no tempo de contato igual (60 min). Os resultados experimentais foram apresentados na Figura 4.

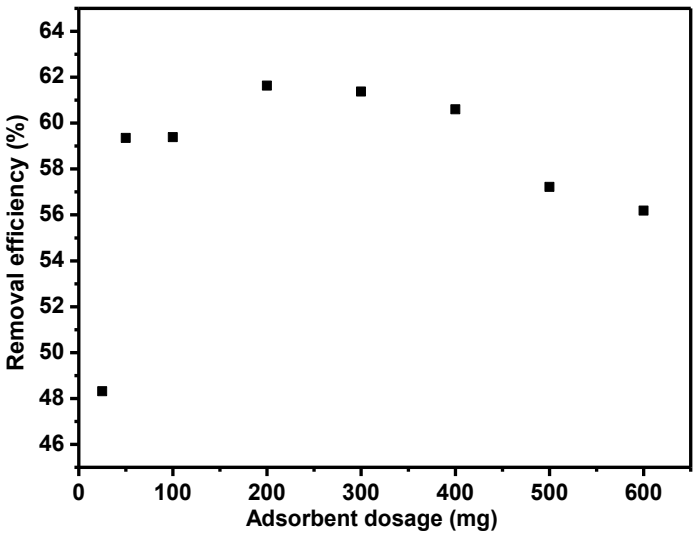

Figura 4: Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção de R6G na *CF*. Condições: 25°C, pH 6,4, concentração do R6G 8,43 mg L-1 e tempo de contato 60 min.

Quando a dose de adsorvente aumenta de 0,025 g para 0.2 g, a porcentagem de remoção de R6G também aumentou de 48.31% para 61.63%. Esse aumento da adsorção com o aumento na dose de adsorvente é atribuído ao aumento da superfície de sorção disponível e à

disponibilidade de mais sítios de absorção (TEMESGEN et. al., 2018). Dessa forma verificou-se que a massa mínima de *CF* necessária para a remoção do corante R6G é 200 mg.

Contudo, ao aumentar a dose de *CF* de 200 mg até 600 mg o percentual de remoção diminui de 61.67 % a 56.18 %, provavelmente devido ao produto polimerizado formado por condensação durante o processo de adsorção, acarretando na diminuição dos sítios livres para a adsorção. Esse fenômeno também pode ser explicado, com base no fato de que, com menor dose de adsorvente, o adsorbato (corante) é mais facilmente acessível e, por isso, a remoção por unidade de peso do adsorvente é maior. Com o aumento da dose de adsorvente, há menor aumento proporcional na adsorção, resultante de muitos locais remanescentes não saturados durante a adsorção (DAMMY, et Al., 2013). A maioria dos estudos sobre a remoção de R6G relatados na literatura usam uma massa superior a 1000 mg de adsorvente em um volume semelhante da solução (POSTAI, et. Al., 2016) (DING, et. Al., 2014) (TEMESGEN, et. Al., 2018).

5.5- Estudos da cinética de adsorção

O estudo de adsorção foi realizado adicionando-se uma quantidade conhecida de *CF* (200 mg), examinou-se 9,77 mg L^{-1} de solução de corante R6G em tempos diferentes, como mostrado na Figura 5.

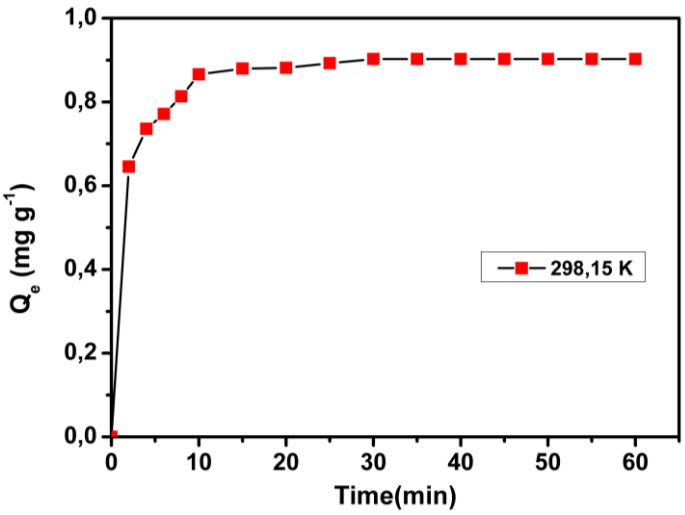

Figura 5: Cinética de adsorção de R6G na *CF*; pH = 6,4 a 25°C, volume da solução 25 mL; massa adsorvente 200 mg e concentração de solução corante de 9,77 mg L^{-1}.

Com base nos resultados, observou-se que a porcentagem de remoção do corante R6G é diretamente proporcional ao tempo de contato. O resultado mostrou que a taxa de adsorção de R6G na *CF* natural foi rápida e depois se tornou mais lenta perto do equilíbrio, sendo onde a velocidade de adsorção é igual a velocidade de dessorção. É possível observar que, em 1 min de tempo de contato, a adsorção do corante foi de aproximadamente 50%, caracterizando uma cinética de adsorção rápida. Aos 10 min de contato, a adsorção do R6G estava sendo removida da solução mais de 80% do RG6.

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

Para investigar ainda mais a adsorção de R6G em *CF*, o modelo de sorção de taxa de pseudo-primeira ordem (Eq. 6), modelo de sorção de taxa de pseudo-segunda ordem (Eq. 7) e modelo de difusão intra-partícula (Eq. 8) no equações não lineares a 25°C foram usadas para determinar as constantes cinéticas de sorção.

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \qquad \text{Eq. 6}$$

Onde qt e qe são a quantidade de R6G adsorvido no tempo t e no equilíbrio (mg g^{-1}), respectivamente, e k1 é a constante de taxa do processo de adsorção de pseudo-primeira ordem (1 / min).

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \qquad \text{Eq. 7}$$

Onde qt e qe são a quantidade de R6G adsorvida no tempo t e no equilíbrio (mg g^{-1}), k2 é a constante de taxa de adsorção (g mg^{-1} min^{-1}).

$$q_t = K_{int} t^{0.5} + \mathrm{C} \qquad \text{Eq. 8}$$

Onde qt é a quantidade de R6G adsorvida no tempo t, k_{int} é a taxa de difusão intrapartícula constante (mg g-1 min 0,5) e C é o intercepto. Portanto, k_{int} poderia ser estimado a partir da inclinação da porção linear da parcela da quantidade adsorvida (mg g^{-1}) contra a raiz quadrada do tempo.

A Figura 6 mostra os gráficos de Qt vs t para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Das duas parcelas, os parâmetros cinéticos da adsorção de R6G na *CF* foram determinados. A Tabela 1 mostra os parâmetros cinéticos, bem como o fator de regregração dessas parcelas. O coeficiente linear (R^2) para a pseudo-primeira ordem (R^2 = 0,975) e pseudo-segunda ordem (R^2 = 0,997) foi próximo de 1. No entanto, os valores teóricos da capacidade máxima de adsorção (qe, cal), ou seja, 0,922 mg g^{-1}, obtido da Eq. (9) (modelo pseudo-segunda ordem) foi muito próximo do resultado experimental (0,903 mg g^{-1}). Estes resultados demonstram que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem descreve melhor o processo de adsorção de R6G na *CF*. O mesmo comportamento foi observado por Debrassi e Rodriguez, 2011 aplicando cercas de cupins como sorventes (DEBRASSI, 2011) (VANAMUDAM, et. Al., 2014).

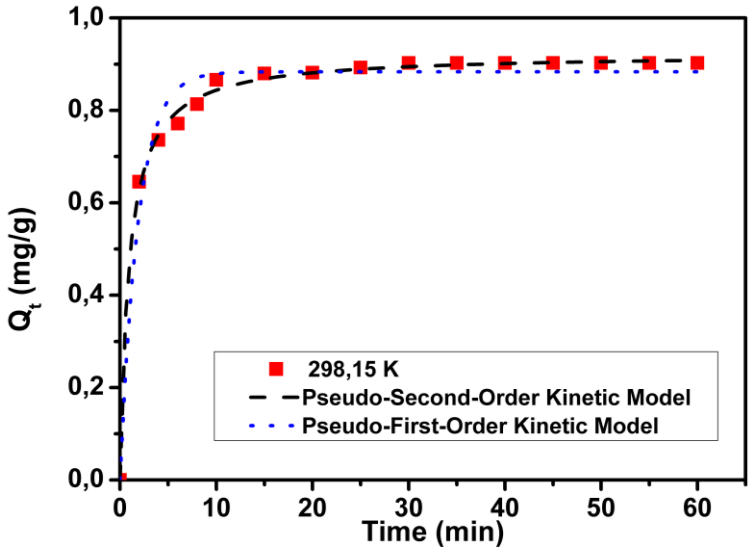

Figura 6: Cinética de adsorção nas condições otimizadas: (linha pontilhada) reação de pseudo-primeira ordem a 25°C, (linha tracejada) reação de pseudo-segunda ordem a 25°C e (símbolos) resultados experimentais, para R6G em *CF*.

Além disso, para explicar o mecanismo de adsorção no processo de biossorção da *CF*, também foi utilizado o modelo difusão-intrapartícula. Este modelo está relacionado com a difusão do adsorbato na superfície do biossorvente, e o ajuste do gráfico de qt vs $t^{0.5}$ é mostrado na Figura 7.

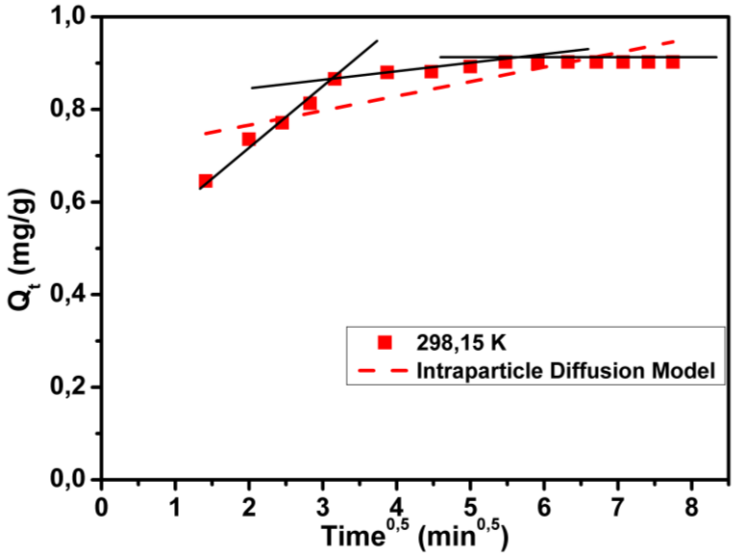

Figura 7: Modelo de difusão intrapartícular a 25°C.

Os parâmetros cinéticos obtidos a partir deste modelo estão listados na Tabela 1. Está claro na Figura 7 que a parcela não passou pela origem e apresentou duas regiões lineares, indicando que a difusão intrapartícula não é a etapa que controla o processo de adsorção R6G em *CF*. Além disso, os modelos cinéticos de difusão intraparticulada resultaram em coeficientes de correlação pobres, indicando que a adsorção de R6G na *CF* não é controlada por difusão nos poros.

Tabela 1: Parâmetros cinéticos para adsorção de R6G na FC; volume de solução 25 mL; massa adsorvente 200 mg e concentração de solução corante de 9,77 mg L^{-1}.

Pseudo-primeira ordem			**Pseudo-segunda ordem**			**Difusão Intrapartícular**		
R^2	K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2	K_{INT}	C
--	min^{-1}	$mg.g^{-1}$	--	$g.mg^{-1}.min^{-1}$	$mg.g^{-1}$	--	$mg.g^{-1}.min^{-}_{0,5}$	$mg.g^{-1}$
0.975	0.532	0.884	0.997	1.162	0.922	0.672	0.0313	0.704

Pode-se concluir que a melhor equação ajustada para a adsorção de R6G na *CF* é pseudo-segunda ordem. Vários estudos têm sido relatados sobre a adequação da cinética de pseudo-segunda ordem para a adsorção de corantes catiônicos usando superfícies heterogêneas como sementes de *Aleurites Moluccana* (POSTAI, et.Al.,2016) *Peels Eucalyptus* (ABD, 2017),

chá vive (HOSSAIN, ALAM, 2012), casca de arroz (DING, et. Al., 2014) e carbono ativo (ARIVOLI, et. Al., 2009) A cinética de pseudo-segunda ordem sugeriu que a taxa global de processo de adsorção de R6G é controlada por reação química (HOSSAIN, ALAM, 2012). Além disso, o modelo de pseudo-segunda ordem considera que o estágio limitante do processo de adsorção envolve forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (MAGRIOTIS, et. Al.,2014).

Quando comparados os valores de R^2 obtidos a partir de modelos cinéticos, os resultados mostram que o ajuste ao processo de adsorção seguiu na ordem: pseudo-segunda ordem> pseudo-primeira ordem> difusão intrapartícula.

5.6- Isotermas de adsorção

A razão da quantidade de corante R6G adsorvido na superfície do biossorvente a uma temperatura constante e a sua concentração na solução de equilíbrio é denominada isoterma de adsorção. Os resultados são apresentados na Figura 8a e a Figura 8b mostra o ajuste dos modelos de isoterma aos dados experimentais para a adsorção de R6G em *CF*. Essas isotermas são úteis para estimar a quantidade total de adsorvente necessária para adsorver uma quantidade necessária de solução de adsorbato (SELÇUK, et. Al., 2017). A isoterma é caracterizada por um grande aumento na quantidade adsorvida em baixas concentrações, diminuindo em torno de uma concentração de equilíbrio, e seguida por uma tendência à formação de um platô quando a concentração é maior.

Para projetar um sistema de sorção para remover o R6G de soluções aquosas, é importante estabelecer a correlação mais apropriada para as curvas de equilíbrio. Neste estudo, os dados de equilíbrio observados para a adsorção de R6G em *CF* a 25°C foram explicados pelos modelos de isotermas: Langmuir e Freundlich. As formas lineares das equações isotérmicas foram ajustadas (Figura 8b) e a Tabela 2 resume os parâmetros calculados das constantes isotérmicas para os diferentes modelos testados. O melhor ajuste para cada modelo isotérmico foi avaliado em termos do coeficiente de distribuição (R^2).

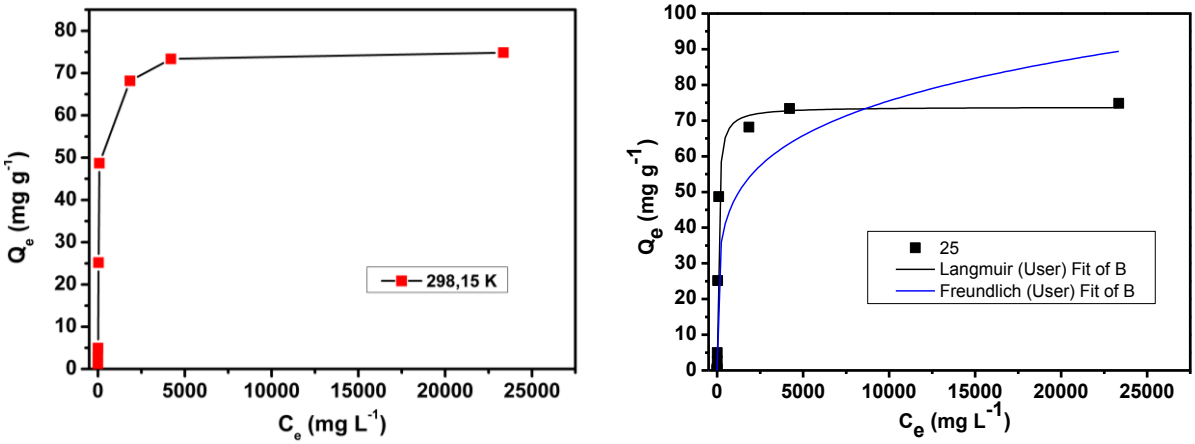

Figura 8: a) Isotermas de adsorção de R6G em *CF* a 25°C (concentração inicial de corante 0,000479 - 23,95 g L-1, tempo de contato 15 min, dosagem adsorvente 200 mg / 25 mL, pH = 6,4). b) Ajuste do modelo de isotérmica de adsorção de R6G em *CF* (concentração inicial de corante 0,000479 - 23,95 g L-1, tempo de contato 15 min, dosagem de adsorvente 200 mg / 25 mL, pH = 6,4).

5.6.1- Modelo de equação de Langmuir

O modelo isotérmico semi-empírico proposto por Langmuir é aplicável para a adsorção física de monocamadas em uma superfície homogênea e está relacionado à capacidade máxima de adsorção em monocamadas. Em sua derivação, a isoterma de Langmuir refere-se à adsorção homogênea, em que cada molécula possui constantes entalpias e energia de ativação de sorção. O modelo é representado pela seguinte Equação 9 não linearizada (TEMKIN, PYZHEV, 1940):

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \qquad Eq.9$$

Onde qe e Ce são as quantidades de R6G adsorvido (mg g − 1) e concentração de equilíbrio (mg L − 1), respectivamente, qm é o máximo de adsorção de R6G (mg g − 1), e KL (L mg-1) é a constante de Langmuir relativa à capacidade e intensidade de adsorção. Valores de qm, KL e coeficiente de regressão R^2 estão listados na Tabela 2. O maior valor de Qm (73,84 mg g-1) indica forte interação adsorvente-adsorvido (ANNADURAI, et. Al., 2001).

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de constante adimensional, comumente conhecida como fator de separação (RL), expressa por

Webber e Chakkravorti (TEMKIN, PYZHEV, 1940) (LANGMUIR, 1918), como a equação 10 representada como:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \qquad Eq. 10$$

Onde KL (L mg^{-1}) é igual a 0,0161 neste trabalho e Co indica a concentração inicial de adsorbato (0,479 mg L^{-1}). Assim, o menor valor de RL significa que a adsorção é mais favorável. Numa breve simplificação, o valor de RL indica que a natureza da adsorção é desfavorável (RL> 1), linear (RL = 1), favorável (0 <RL <1) ou irreversível (RL = 0).

O valor de RL na presente investigação é de 0,6688, o que indica que a adsorção tem sido favorável.

Tabela 2: Parâmetros isotérmicos de Langmuir e Freundlich para adsorção de R6G por *CF* a 25°C; volume de solução 25 mL; massa adsorvente 200 mg, tempo de agitação 15 min.

Parâmetros	**Langmuir**	**Freundlich**
Qm (mg/g)	73.84	--
K_L (L mg^{-1})	0.016	--
K_F ((mg g^{-1})(mg L^{-1})^n)	--	12.101
n_f	--	5.029
R^2	0.9934	0.8506

5.6.2- Modelo de equação de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é puramente uma fórmula empírica para a análise de adsorção de equilíbrio de solutos em adsorventes microporosos heterogêneos. Descreve a adsorção não ideal e reversível, não restrita à formação de monocamada. Este modelo empírico pode ser aplicado à adsorção multicamadas, com distribuição não uniforme do calor de adsorção e afinidades sobre a superfície heterogênea. A equação não linearizada 11 do modelo de Freundlich é:

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

Onde Ce (mg L − 1) é a concentração de equilíbrio de R6G em solução, qe (mg g − 1) é a capacidade de adsorção de R6G para *CF* em equilíbrio, Kf é a constante de equilíbrio de Freundlich ((mg g-1) -1) n), enquanto 1 / n (adimensional) é uma função da força de adsorção no processo de adsorção e indica o tipo de isoterma.

Os valores de KF e n foram obtidos do qe vs Ce e são apresentados na Tabela 2. Se o valor de 1 / nf estiver entre (0 <1 / nf <1), mostrou que a isoterma é favorável, se 1 / n = 0, indica que a isoterma é irreversível e se 1 / n> 1 é desfavorável. Neste estudo, o 1 / nf é igual a 0,199, mostrou que a isoterma é favorável.

O valor nf indica o grau de não linearidade entre as duas fases como segue. Se nf = 1, então a adsorção é linear, se nf <1, então a adsorção é um processo químico; se nf> 1, a adsorção é um processo físico. A constante de Freundlich KF e nf foram 12,1 e 5,2 respectivamente, portanto, o valor de nf> 1 indica que a adsorção é o processo físico e o comportamento homogêneo da superfície.

5.7- Parâmetros termodinâmicos

O gráfico de lnKD vs 1 / T é linear (Figura 9a) e isotermas de adsorção de R6G em *CF* a 298.15 K - 328.15 K (Figura 9b) combinam com valores exotérmicos. Os valores de ΔH° e ΔS° foram calculados a partir da inclinação e do intercepto, respectivamente (Tabela 3).

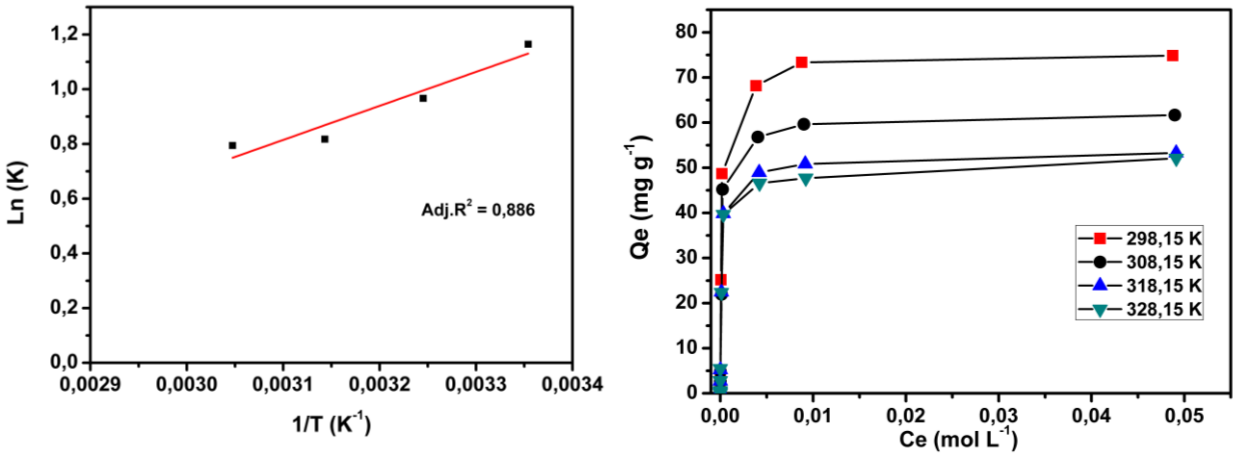

Figura 9: a) equação de Van't Hoff para cálculos dos parâmetros termodinâmicos (R2 = 0,8373); (b) Isotermas de adsorção de R6G em *CF* a 25°C – 55°C (Concentração inicial de corante 0,000479 - 23,95 g L^{-1}, tempo de contato 15 min, dosagem adsorvente 200 mg / 25 mL, pH = 6,4)

O valor negativo de ΔG° indica que o processo de adsorção do corante R6G é espontâneo e favorável, e quanto mais negativo for o valor de ΔG°, mais favorável será o processo energeticamente. Os valores negativos de ΔG° refletem a natureza espontânea do

processo de adsorção. A Tabela 3 também mostra que o aumento da temperatura leva a diminuição dos valores negativos de G˚, implicando que o processo de adsorção de R6G nas superfícies de *CF* é menos favorável a temperaturas mais altas (Figura 9b). Os valores de ΔH° foram negativos para o corante R6G, indicando que o processo é exotérmico por natureza. Em geral, a adsorção pode ser atribuída à adsorção física ou química. ΔH° para adsorção física varia de -4 a -40 kJ mol-1, comparado com o de adsorção química variando de -40 a -800 kJ mol-1. Além disso, os valores da Tabela 3 sugerem que a adsorção do corante na *CF* pode ser devida à ligação física (-10,32 kJ mol-1). Assim, o processo de adsorção do R6G no *CF* é governado pela entalpia.

Tabela 3: Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de R6G em *CF*.

Temp. (K)	**ΔG^0 (J mol^{-1})**	**ΔH^0 (kJ mol^{-1})**	**ΔS^0 (J K^{-1}mol^{-1})**	**R^2**
298.15	-2802.63	-10.32	-25.24	0.886
308.15	-2550.18			
318.15	-2297.73			
328.15	-2045.29			

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos mostram que o biossorvente de C. fairchildiana (*CF*) pode ser aplicado como um adsorvente de baixo custo para remoção de R6G de efluentes, uma vez que apresentou boa capacidade de adsorção quando comparado a outros biossorventes. Como um produto residual, ele fornece uma solução para o gerenciamento de resíduos sólidos e resolve o problema de seu descarte. O *CF* apresentou carga superficial neutra em pH 6,4 (PZC). O processo de adsorção do corante R6G indicou um bom ajuste ao modelo isotérmico de Langmuir a 25°C, mostrando uma cinética de pseudo-segunda ordem. Estudos termodinâmicos nesta pesquisa mostraram uma adsorção espontânea e um processo exotérmico.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABD, A.N., AUSTRALIAN JOURNAL OF BASIC AND Thermodynamic study of adsorption dye Rh6G on the surface of the Peels Eucalyptus powder in aqueous solution, 11 (2017) 26–33.

ABIDI, N., L. Cabrales, C.H. Haigler, Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy, Carbohydr. Polym. 100 (2014) 9–16. doi:10.1016/j.carbpol.2013.01.074.

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

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

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

ARIVOLI S., M. Thenkuzhali, P.M.D. Prasath, Adsorption of rhodamine B by acid activated carbon-Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, Orbital - Electron. J. Chem. 1 (2009) 138–155. doi:10.17807/orbital.v1i2.24.

AVELAR, F.F., BIANCHI, M.L., GONÇALVES, M., DA MOTA, E.G., 2010. The use of piassava fibers (Attalea funifera) in the preparation of activated carbon. Bioresource Technol., 101(12):4639-4645. [doi:10.1016/j.biortech.2010.01.103]

AZEVEDO, D., ARAUJO, J., BASTOS-NETO, M., TORRES, A.E.B., JAGUARIBE, E.F., CAVALCANTE, C.L., 2007. Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride. Microp. Mesop. Mat., 100(1-3):361-364. [doi:10.1016/j.micromeso.2006.11.024]

BAILLÈRES, H., F. Davrieux, F. Ham-pichavant, Original article Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a eucalyptus breeding program, 59 (2002) 479–490.

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

BOUDRAHEM, F., SOUALAH, A., AISSANI-BENISSAD, F., 2011. Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions using activated carbon developed from coffee residue activated with phosphoric acid and zinc chloride. J. Chem. Eng. Data, **56**(5):1946-1955. [doi:10.1021/je1009569]

DAMMY, M.A.A.L., Adsorption of Cationic Dyes From Synthetic Textile Effluent By Iraqi Porcelanite Rocks, 3 (2013) 1011–1021.

DÁVILA-JIMÉNEZ, M.M., ELIZALDE-GONZÁLEZ, M.P., HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., Performance of mango seed adsorbents in the adsorption of anthraquinone and azo acid dyes in single and binary aqueous solutions, Bioresour. Technol. 100 (2009) 6199–6206, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.105.19692231.

DEBRASSI C.A.R. A., Adsorption of cationic dyes from aqueous solution by termite feces, a non-conventional adsorbent, Clean-Soil Air Water, Clean-Soil Air Water. 39 (2011) 549–556.

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

EL-SAIDA, A. G.; GAMAL, A.M. Potential Application of Orange Peel (OP) as an Eco-friendly Adsorbent for Textile Dyeing Effluents, Journal of Textles, Volume 7, Issue 3, Spring 2012

FU F., WANG Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. Journal of Environmental Management, 92 (2011), pp. 407–418.

GUAJARÁ, M.; CARVALHO, A. G.; SANTOS, W.; GONÇALVES, K. Aspectos da biologia de Euphalerus clitoriae Burckhardt & Guajará, 2000 (Hemiptera: Psyllidae) sob condições de campo. Floresta e Ambiente, Rio de Janeiro, v. 10, n. 1, p. 69-75, 2003.

GUILARDUCI, V.V. Da Silva, J.P. De Mesquita, P.B. Martelli, H. De Fátima Gorgulho, Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino, Quim. Nova. 29 (2006) 1226–1232. doi:10.1590/S0100-40422006000600015.

HOSSAIN, M.A. , M.S. Alam, Adsorption kinetics of Rhodamine-B on used black tea leaves, Iran. J. Environ. Heal. Sci. Eng. 9 (2012) 1–7. doi:10.1186/1735-2746-9-2.

KALDERIS, D., BETHANIS, S., PARASKEVA, P., DIAMADOPOULOS, E., 2008. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. Bioresource Technol., 99(15): 6809-6816. [doi:10.1016/j.biortech.2008.01.041]

KUBO, S. J.F. Kadla, Hydrogen bonding in lignin: A fourier transform infrared model compound study, Biomacromolecules. 6 (2005) 2815–2821. doi:10.1021/bm050288q.

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

LORENZI, H. Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. Nova Odessa: Plantarum, 2002. v. 1. 368 p.

MAGRIOTIS Z.M., S.S. Vieira, A.A. Saczk, N.A. V Santos, N.R. Stradiotto, Removal of dyes by lignocellulose adsorbents originating from biodiesel production, J. Environ. Chem. Eng. 2 (2014) 2199–2210. doi:10.1016/j.jece.2014.09.012.

MAIA, P.J.S., E.M. Barbosa, M.L. Vega, H.N. da Cunha, E.A. de Souza, F.A. de Freitas, Synthesis and characterization of a perylene derivative and its application as catalyst for ethanol electro-oxidation, Chem. Pap. 72 (2018) 1021–1030. doi:10.1007/s11696-017-0344-z.

MAITI, S., J. Jayaramudu, K. Das, S.M. Reddy, R. Sadiku, S.S. Ray, Ac ce p te us t, Carbohydr. Polym. (2013). doi:10.1016/j.carbpol.2013.06.029.

MANZATO, L., L.C.A. RABELO, S.M. DE SOUZA, C.G. DA SILVA, E.A. SANCHES, D. REBELO, L.A.M. MARIUBA, J. SIMONSEN, New approach for extraction of cellulose from tucumã's endocarp and its structural characterization, J. Mol. Struct. 1143 (2017) 229–234. doi:10.1016/j.molstruc.2017.04.088.

MIMURA, A.M.S., SALES, J.R.C, PINHEIRO, P.C., Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção sobre o Carvão, Química nova na escola, Vol 32, N° 1, fevereiro de 2010.

MUTTHUSAMY, S., S. Venkatachalam, P.M.K. Jeevamani, N. Rajarathinam, Biosorption of Cr(VI) and Zn(II) ions from aqueous solution onto the solid biodiesel waste residue: Mechanistic, kinetic and thermodynamic studies, Environ. Sci. Pollut. Res. 21 (2014) 593–608. doi:10.1007/s11356-013-1939-8.

NAL, Y., 2006. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. J. Hazard. Mat., **137**(3):1719-1728. [doi:10.1016/j.jhazmat.2006.05.036]

NGAH W.S.W., ENDUD C.S., MAYANAR R. Removal of copper(II) ions from aqueous onto chitosan and crosslinked chitosan beads, Reactive Functional Polymer, 50 (2002), pp. 181- 190.

OH, S.Y., D. Il Yoo, Y. Shin, G. Seo, FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide, Carbohydr. Res. 340 (2005) 417–428. doi:10.1016/j.carres.2004.11.027.

OLIVEIRA, L.S., FRANCA, A.S., ALVES, T.M., ROCHA, S.D.F., Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters, J. Hazard. Mater. 155 (2008)

PARIDA, C., S.K. Dash, C. Pradhan, FTIR and Raman Studies of Cellulose Fibers of Luffa cylindrica, Open J. Compos. Mater. 5 (2015) 5–10. doi:10.4236/ojcm.2015.51002.

POLETTO, M. A.J. Zattera, R.M.C. Santana, Structural Differences Between Wood Species : Evidence from Chemical Composition , FTIR Spectroscopy , and Thermogravimetric Analysis, (2012). doi:10.1002/app.

PONUSAMI, V. GUNASEKAR, V.; SRIVASTAVA, S. N. Kinetics of methylene blue removal from aqueous solution using gulmohar (Delonix regia) plant leaf powder: multivariate regression analysis, J. Hazard. Mat. 169 (2009) 119–127.

POONKUZHALIA K., RAJESWARIB V., SARAVANAKUMARC T., VISWANATHAMURTHIB P., PARKC S., GOVARTHANANC M., SATHISHKUMARD P., PALVANNAN T. Reduction of hexavalent chromium using Aerva lanata L.: Elucidationof reduction mechanism and identification of active principles. Journal of Hazardous Materials, 272 (2014), pp. 89-95.

PORTELA, R.C.Q.; SILVA, I. L. Crescimento inicial de mudas de Clitoria fairchildiana Howard E Peltophorum dubium (Sprenge) Taub em diferentes condições de sombreamento. Ciência Florestal, Santa Maria, v. 11, n. 2, p. 163-170, 2001. 52'

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

PROCTOR D.A., SUH M., CAMPLEMAN S.L., THOMPSON C.M. Assessment of the mode of action for hexavalent chromiuminduced lung cancer following inhalation exposures. Toxicology, 325 (2014), pp. 160–179.

RAMARAJU, B.,REDDY, P.M.K.; SUBRAHMANYAM, C. Low cost absorbent from agricultural waste for removal of dyes, Environ. Prog. Sustain. Energy 33 (2014) 38–46.

SAHAA B., ORVIG C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. Coordination Chemistry Reviews, 254 (2010), pp. 2959–2972.

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

SCHNEIDER, I. A. H., Pizzolato, T. M., Machado, Ê. L., Carissimi, E., 2000. Fotodegradação solar e oxidação química (NaOCl) de corantes empregados na indústria de tingimento de ágatas. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES -Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.

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

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

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

UÇAR, S., ERDEM, M., TAY, T., KARAGÖZ, S., 2009. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl2 activation. Appl. Surf. Sci., **255**(21):8890-8896. [doi:10.1016/j.apsusc.2009.06.080]

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

VANAMUDAN, P.A., Khusbu Bandwala, Padmaja, Adsorption property of Rhodamine 6G onto chitosan-g-(N-vinyl pyrrolidone)/montmorillonite composite, Int. J. Biol. Macromol. 69 (2014) 506–513.

VIEIRA, S.S.; MAGRIOTIS, Z M.; SANTOS, N.A.V.; CARDOSO, M.G.; SACZK, A. A. Macauba palm (Acrocomia aculeata) cake from biodiesel processing: an efficient and low cost substrate for the adsorption of dye, Chem. Eng. J. 183 (2012) 152–161

WANG, T., H. Yang, J.D. Kubicki, M. Hong, Cellulose Structural Polymorphism in Plant Primary Cell Walls Investigated by High-Field 2D Solid-State NMR Spectroscopy and Density Functional Theory Calculations, Biomacromolecules. 17 (2016) 2210–2222. doi:10.1021/acs.biomac.6b00441.

ZHAO, B., SHANG, Y., XIAO, W., DOU, C., HAN, R. Adsorption of Congo red from solution using cationic surfactant modified wheat straw in column model, J. Environ. Chem. Eng. 2 (2014) 40–45, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.025.