

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Yamil Lucas de Oliveira Salomón

**POTENCIAL DE BIOSSORVENTES DE BAIXO CUSTO NA  
REMOÇÃO DOS CORANTES VIOLETA CRISTAL E FUCSINA  
BÁSICA EM SISTEMA CONTÍNUO E DESCONTÍNUO DE  
ADSORÇÃO**

Santa Maria, RS  
2020



**Yamil Lucas de Oliveira Salomón**

**POTENCIAL DE BIOSSORVENTES DE BAIXO CUSTO NA REMOÇÃO DOS  
CORANTES VIOLETA CRISTAL E FUCSINA BÁSICA EM SISTEMA  
CONTÍNUO E DESCONTÍNUO DE ADSORÇÃO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Ambiental**.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Gustavo Allasia Picilli  
Coorientadora: Dra. Jordana Georjin

Santa Maria, RS  
2020

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Salomón, Yamil Lucas de Oliveira  
POTENCIAL DE BIOSSORVENTES DE BAIXO CUSTO NA REMOÇÃO  
DOS CORANTES VIOLETA CRISTAL E FUCSINA BÁSICA EM SISTEMA  
CONTÍNUO E DESCONTÍNUO DE ADSORÇÃO / Yamil Lucas de  
Oliveira Salomón.- 2020.  
114 p.; 30 cm

Orientador: Daniel Gustavo Allasia Piccilli  
Coorientadora: Jordana Georgin  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Ambiental, RS, 2020

1. Biossorvente. 2. Adsorção. 3. Corantes, 4. Efluente  
Simulado. 5. Leito fixo. I. Gustavo Allasia Piccilli,  
Daniel II. Georgin, Jordana III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

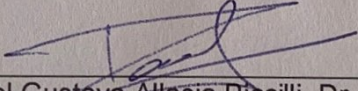
Declaro, YAMIL LUCAS DE OLIVEIRA SALOMÓN, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

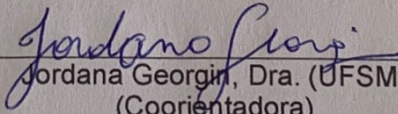
Yamil Lucas de Oliveira Salomõn

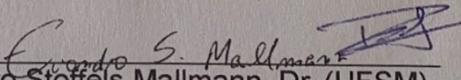
POTENCIAL DE BIOSSORVENTES DE BAIXO CUSTO NA REMOÇÃO DOS  
CORANTES VIOLETA CRISTAL E FUCSINA BÁSICA EM SISTEMA  
CONTÍNUO E DESCONTÍNUO DE ADSORÇÃO

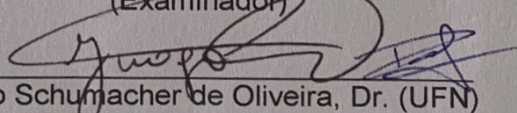
Dissertação apresentada ao Curso  
de Pós-Graduação em Engenharia  
Ambiental, da Universidade Federal  
de Santa Maria (UFSM, RS), como  
requisito parcial para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia  
Ambiental

Aprovado em 28 de agosto de 2020:

  
Daniel Gustavo Altasia Piccilli, Dr. (UFSM)  
(Presidente/Orientador)

  
Jordana Georjini, Dra. (UFSM)  
(Coorientadora)

  
Evandro Stoffels Mallmann, Dr. (UFSM)  
(Examinador)

  
Jivago Schumacher de Oliveira, Dr. (UFN)  
(Examinador)

Santa Maria, RS  
2020



## **DEDICATÓRIA**

Dedicado a minha família, aos meus pais Yamil Alcibíades Salomón Rodriguez e Zelly Beatriz Dória Lucas de Oliveira, aos meus irmãos Janaína Lucas de Oliveira Salomón e Said Lucas de Oliveira Salomón, e a minha avó Ruth Dória Lucas, por todo carinho, apoio e incentivo ao mestrado;

Dedicado a memória do meu avô, Antonio Lucas de Oliveira (in memoriam), em que o seu exemplo e a saudade sempre estiveram presentes;

Dedicado ao Prof<sup>o</sup>. Dr. Daniel Gustavo Allasia Picilli e a Dra. Jordana Georjin, pelo apoio e toda a atenção ao longo do mestrado. Vocês foram essenciais para o cumprimento desta etapa, como orientadores e amigos. Carrego comigo um pouco do que vocês são;

Dedicado a todos(as) pesquisadores(as) que contribuem para o desenvolvimento da pesquisa, ciência e tecnologia, em especial àqueles que dirigem os seus estudos na área de Engenharia Ambiental.

A vocês, dedico com carinho.





## AGRADECIMENTOS

Agradeço àqueles que foram essenciais no desenvolvimento desta dissertação e conclusão desta etapa, e a estes me dirijo, em especial:

- Ao Prof<sup>o</sup>. Dr. Daniel Gustavo Allasia Piccilli, meu amigo e orientador, pelo incentivo ao mestrado, pelos conselhos cotidianos e contribuições na pesquisa. Foi uma honra ser orientado por você e ser seu aluno;
- A Dra. Jordana GeorGIN, minha amiga e coorientadora, por sua colaboração na pesquisa e orientações, nas instruções em laboratório e pelo diário convívio, em que o aprendizado se manteve constante. Se tive algum êxito devo a você;
- Ao Me. Dison Stracke Pfinsten Franco e Me. Matias Schadeck Netto, meus queridos amigos e colegas, pela disposição em colaborar nos estudos e pelos ensinamentos nos modelos matemáticos e experimentos em laboratório, e por transformarem o que era complexo em fácil;
- Ao Prof<sup>o</sup>. Dr. Guilherme Luiz Dotto, pelo apoio e contribuições na pesquisa, além das aulas ministradas de adsorção que contribuíram para as práticas laboratoriais;
- Ao Prof<sup>o</sup>. Dr. Evandro Stoffels Mallmann e Prof<sup>o</sup>. Dr. Jivago Schumacher de Oliveira, banca examinadora, por aceitarem contribuir nesta pesquisa;
- A Eng. Nátalie de Paula, amiga de longos anos, pela companhia nos estudos desde antes do ingresso ao mestrado, por incentivar, ouvir e aconselhar;
- A Eng. Gabriela Dias Dezorzi e a Eng. Kelly Silva dos Santos, amigas e colegas do mestrado, por tornarem os momentos mais difíceis em alegres;
- Ao grupo de pesquisa em Modelagem Hidroambiental e Ecotecnologias da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM);
- Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEAmb), em especial a coordenadora Prof<sup>a</sup>. Dra. Andressa de Oliveira Silveira, por todo apoio institucional e educacional;
- A Universidade Federal de Santa Maria pelo ensino de qualidade;
- A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro;

A todos aqueles que colaboraram, da sua maneira, para o desenvolvimento desta dissertação e conclusão desta etapa: muito obrigado!



“A gente ainda vai bem longe, depois de estar cansado”



## RESUMO

### POTENCIAL DE BIOSSORVENTES DE BAIXO CUSTO NA REMOÇÃO DOS CORANTES VIOLETA CRISTAL E FUCSINA BÁSICA EM SISTEMA CONTÍNUO E DESCONTÍNUO DE ADSORÇÃO

AUTOR: Yamil Lucas de Oliveira Salomón  
ORIENTADOR: Daniel Gustavo Allasia Piccilli  
COORIENTADORA: Jordana Georgin

O potencial do pericarpo da noz-pecã (*Carya illinoensis*), os resíduos da semente de orelha de macaco (*Enterolobium contortisilquum*) e resíduos da semente de pau ferro (*Caesalpinia leiostachya*) foram avaliados para a remoção dos corantes violeta cristal (VC) e fucsina básica (FB) através do sistema contínuo e descontínuo de adsorção. Os biossorventes foram denominados de pó do pericarpo da noz-pecã (PPP), resíduos da semente de orelha de macaco (RSOM) e resíduos da semente de pau ferro (RSPF). O biossorvente PPP foi utilizado na remoção do corante VC e os biossorventes RSOM e RSPF testados na remoção de FB. As características morfológicas dos materiais apresentam superfícies rugosas e de diferentes tamanhos. Além disso, os biossorventes apresentaram grupos funcionais associados à celulose, lignina e hemicelulose. A dosagem ideal foi de 0,05 g/100 mL em PPP e 1 g L<sup>-1</sup> para o RSOM e RSPF. O melhor pH foi definido em 8,5 para a biossorção do VC no PPP, e pH de 9,0 para a biossorção de RSOM e RSPF em FB. O perfil cinético foi melhor ajustado para o modelo de ordem geral, sendo o equilíbrio alcançado rapidamente já nos primeiros 5 min para as diferentes concentrações iniciais do VC. Na cinética de RSOM e RSPF o modelo de pseudo-segunda ordem foi considerado mais adequado para descrever a biossorção da FB. As curvas de equilíbrio de PPP em VC foram melhor descritas pelo modelo de Langmuir, com capacidade máxima de biossorção de 642 mg g<sup>-1</sup>, sendo alcançada em 328 K. Os modelos de Langmuir e Tóth foram os melhores para representar as curvas de equilíbrio para a FB no RSOM e RSPF, respectivamente. Os experimentos de isoterma apresentaram capacidades máximas de 166,858 mg g<sup>-1</sup> (RSOM) e 110,317 mg g<sup>-1</sup> (RSPF), com concentração inicial de 500 mg L<sup>-1</sup> a 328 K. A termodinâmica foi favorável e endotérmica para PPP e para os biossorventes RSOM e RSPF o processo foi espontâneo, endotérmico e favorável. No experimento de efluente simulado as remoções de cor foram de 94,1% com PPP, 66% com RSOM e 54% com RSPF. Por fim, os materiais foram testados em leito fixo. Para o biossorvente PPP, a coluna operou durante 52,5 horas com altura de 25 cm, e os modelos adequados para descrever as curvas dinâmicas foram os modelos de Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson. Os biossorventes RSOM e RSPF também foram utilizados em leito fixo, atingindo tempos de ruptura de 710 e 415 minutos, com capacidade de biossorção de 124,5 mg g<sup>-1</sup> e 76,5 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Portanto, os materiais provenientes de resíduos vegetais podem ser utilizados como biossorventes eficazes para o tratamento de efluentes aquosos contendo os corantes VC e FB em sistema contínuo e descontínuo.

Palavras-chave: Biossorvente. Violeta Cristal. Fucsina Básica. Adsorção. Efluente simulado. Leito fixo.



## ABSTRACT

### POTENTIAL OF LOW-COST BIOSORBENTS IN THE REMOVAL OF CRYSTAL VIOLET AND BASIC FUCHSIN DYES IN A CONTINUOUS AND DISCONTINUOUS ADSORPTION SYSTEM

AUTHOR: Yamil Lucas de Oliveira Salomón

ADVISOR: Daniel Gustavo Allasia Piccilli

CO-SUPERVISOR: Jordana Georgin

The potential of pecan pericarp (*Carya illinoensis*), Pacara Earpod tree seed residues (*Enterolobium contortisilquum*), and ironwood seed residues (*Caesalpinia leiostachya*) were evaluated for the removal of crystal violet (CV) and basic fuchsin (BF) dyes through continuous and batch adsorption system. The biosorbents were called pecan pericarp powder (PPP), pacara ear pod seed residues (PETS) and ironwood seed waste (IWS). The PPP biosorbent was used to remove the CV dye and the PETS and IWS biosorbents were tested to remove BF. The morphological characteristics of the materials present rough surfaces and different sizes. Also, the biosorbents showed functional groups associated with cellulose, lignin, and hemicellulose. The ideal dosage was 0.05 g / 100 mL in PPP and 1 g L<sup>-1</sup> for PETS and IWS. The best pH was set at 8.5 for CV biosorption in PPP, and pH 9.0 for PETS and IWS biosorption in BF. The kinetic profile was better adjusted for the general order model, and the balance was reached quickly in the first 5 min for the different initial concentrations of the CV. In PETS and IWS kinetics, the pseudo-second order model was considered more appropriate to describe BF biosorption. The PPP balance curves in CV were best described by the Langmuir model, with a maximum biosorption capacity of 642 mg g<sup>-1</sup>, reaching 328 K. The Langmuir and Tóth models were the best to represent the balance curves for BF in PETS and IWS, respectively. The isotherm experiments showed maximum capacities of 166.858 mg g<sup>-1</sup> (PETS) and 110.317 mg g<sup>-1</sup> (IWS), with an initial concentration of 500 mg L<sup>-1</sup> at 328 K. The thermodynamics was favorable and endothermic for PPP and for the biosorbents PETS and IWS the process was spontaneous, endothermic and favorable. In the simulated effluent experiment, color removals were 94.1% with PPP, 66% with PETS, and 54% with IWS. Finally, the materials were tested in a fixed bed. For the PPP biosorbent, the column operated for 52.5 hours at a height of 25 cm, and the models suitable for describing the dynamic curves were the models of Thomas, Bohart-Adams, and Yoon-Nelson. The PETS and IWS biosorbents were also used in a fixed bed, reaching break times of 710 and 415 minutes, with a biosorption capacity of 124.5 mg g<sup>-1</sup> and 76.5 mg g<sup>-1</sup>, respectively. Therefore, materials plant residues can be used as effective biosorbents for the treatment of aqueous effluents containing the dyes CV and BF in a continuous and batch system.

Palavras-chave: Biosorbent. Crystal Violet. Basic Fuchsin. Adsorption. Simulated Effluent. Fixed Bed Operation.





## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difração de raio-X
DSC	Calorimetria Diferencial por Varredura
FB	Fucsina Básica
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
HCl	Ácido Clorídrico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH <sub>PZC</sub>	Ponto de Carga Zero
PTP	Pó Tratado do Pericarpo da noz-pecã
ROM	Resíduo de orelha de macaco
RPF	Resíduo de pau ferro
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria
VC	Violeta Cristal



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 OBJETIVOS .....	3
<b>1.1.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>3</b>
1.2 JUSTIFICATIVA .....	3
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	4
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
2.1 CORANTES .....	5
<b>2.1.1 Classificação</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1.2 Efeitos nocivos à saúde e ao meio ambiente</b> .....	<b>10</b>
<b>2.1.3 Corante Violeta Cristal</b> .....	<b>11</b>
<b>2.1.4 Corante Fucsina Básica</b> .....	<b>12</b>
2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES DE ORIGEM TÊXTIL .....	13
<b>2.2.1 Adsorção no tratamento de efluentes</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2.2 Tratamento de efluente simulado</b> .....	<b>18</b>
2.3 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DE ADSORÇÃO .....	18
<b>2.3.1 Definição e fatores de influência</b> .....	<b>18</b>
<b>2.3.2 Sistema descontínuo de adsorção</b> .....	<b>21</b>
2.4 ADSORVENTES .....	21
<b>2.4.1 Biossorventes de origem agrícola</b> .....	<b>22</b>
<b>2.4.2 Biossorventes em estudo</b> .....	<b>25</b>
2.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	29
<b>2.5.1 Modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, ordem     geral, Avrami e Elovich</b> .....	<b>29</b>
2.6 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO .....	30
<b>2.6.1 Modelos de Freundlich, Langmuir, Toth, Sips e Khan</b> .....	<b>30</b>
2.7 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO .....	31
2.8 SISTEMA CONTÍNUO DE ADSORÇÃO .....	32
<b>2.8.1 Modelos de Bohar-Adams, Clark, Thomas, Yoon-Nelson e MDR</b> .....	<b>35</b>
<b>3. RESULTADOS</b> .....	<b>37</b>
3.1 ARTIGO I: POWDERED BIOSORBENT FROM PECAN PERICARP (CARYA ILLINOENSIS) AS AN EFFICIENT MATERIAL TO UPTAKE METHYL VIOLET 2B FROM EFFLUENTS IN BATCH AND COLUMN OPERATIONS .....	38

3.2 ARTIGO II: UTILIZATION OF PACARA EARPOD TREE ( <i>ENTEROLOBIUM CONTORTISILQUUM</i> ) AND IRONWOOD ( <i>CAESALPINIA LEIOSTACHYA</i> ) SEEDS AS LOW-COST BIOSORBENT FOR REMOVAL OF BASIC FUCHSIN .....	68
<b>4. DISCUSSÃO .....</b>	<b>98</b>
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>101</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>102</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Anualmente, são produzidos cerca de 700.000 toneladas de corantes, e estão disponíveis no mercado uma quantidade de 100.000 corantes (YAGUB; SEN; ANG, 2012). Com o expressivo número de indústrias, dentre estas as fabricantes de tecidos, ocorre conseqüentemente o elevado consumo de água e de produtos químicos orgânicos (GUPTA et al., 2015). O violeta cristal (VC) é um dos mais importantes corantes catiônicos, também denominado de cloreto de hexametil pararosanilina (CHEN et al. 2008). É altamente tóxico e cancerígeno, pode causar irritação na pele e problemas digestivos (CHAKRABORTY et al. 2011). O corante básico fucsina básica (FB) pertence a classe dos corantes triarilmetano. É utilizado em industriais têxteis e de couro, além de uso medicinal. O corante FB causa preocupação com relação ao seu tratamento, devido as suas características de baixa biodegradação, a toxicidade e ser cancerígeno. Além disso, pode causar problemas de saúde relacionados a cegueira (EL HADDAD, 2016). Desse modo, o tratamento de efluentes torna-se necessário, por conta dos poluentes presentes e que são gerados nestas atividades (AKSU, 2005).

Neste sentido, insere-se a técnica de adsorção, comumente utilizada no tratamento de águas residuais, águas subterrâneas e efluentes industriais. Essa tecnologia oferece vantagens, como: operação em diversos cenários, fácil operação, flexibilidade, design versátil, reduzido consumo de energia e baixo custo (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). Dentre os adsorventes que podem ser utilizados no tratamento por adsorção encontram-se os biossorventes, que podem ser provenientes de resíduos agroindustriais, e portanto tornam-se alternativa ambiental para os problemas relacionados ao volume e descarte destes materiais (MIMURA et al., 2010). Assim, para que o adsorvente seja considerado economicamente viável, este material deve ser abundante na natureza, subproduto ou resíduo de setor industrial (ZAZYCKI et al., 2019). Dessa forma, o uso de resíduos agrícolas soluciona as dificuldades relacionadas ao seu destino, minimizando os impactos ambientais referentes ao solo, água e ar, além dos problemas de saúde pública, ocasionado por estes resíduos (OLIVEIRA et al., 2019). O uso de biossorventes também oferece outras vantagens, como: fontes abundantes, estabilidade química, regeneração e energia limpa (MO et al., 2018).

Neste estudo foi avaliado o potencial do pericarpo da noz-pecã (*Carya illinoensis*), os resíduos da semente de orelha de macaco (*Enterolobium*

*contortisilquum*) e do pau ferro (*Caesalpinia leiostachya*) como bioissorventes alternativos para a remoção dos corantes VC e FB de soluções aquosas. Foram realizadas técnicas de caracterização para investigar as particularidades dos materiais. Nos ensaios de adsorção foram realizados os efeitos de dosagem e pH, além de estudos de cinética, isoterma e termodinâmica de adsorção. Por fim, o potencial dos materiais foram avaliados para o tratamento de efluente simulado e experimento em sistema contínuo. Dessa forma, os estudos de adsorção buscam avaliar o potencial do pericarpo da noz-pecã, dos resíduos da semente de orelha de macaco e de pau ferro como uma alternativa simples e ecológica para o tratamento de efluentes aquosos de indústria têxtil.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial do pericarpo da noz-pecã, dos resíduos das sementes de orelha de macaco e de pau ferro como biossorventes para o tratamento de efluentes contendo corantes de origem têxtil.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Preparar e caracterizar o pericarpo da noz-pecã a partir das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raio-X (DR-X), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Método Braunauer, Emmet e Teller (BET) e Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ );
- b) Preparar e caracterizar os resíduos das sementes da orelha de macaco e de pau ferro a partir das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raio-X (DR-X);
- c) Avaliar os efeitos de dosagem e pH no processo de adsorção;
- d) Realizar os estudos de cinética, isoterma de equilíbrio e termodinâmica de adsorção;
- e) Avaliar o potencial dos biossorventes para o tratamento de soluções aquosas através do experimento de efluente simulado;
- f) Aplicar os biossorventes em sistema contínuo;

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Os efluentes líquidos gerados pelas indústrias têxteis possuem componentes nocivos e de alta toxicidade, além de produtos químicos e orgânicos presentes. Em razão disso, a remoção dessas substâncias torna-se mais difícil, em virtude da heterogeneidade das descargas industriais. Nesse sentido, a adsorção insere-se como uma importante técnica de tratamento de efluentes, apresentando como vantagens a sua fácil aplicação e o baixo custo, principalmente quando alinhada a biossorventes, como os resíduos agroindustriais. Desse modo, a aplicação das

técnicas de caracterização, bem como os estudos em sistemas descontínuos e contínuos tem como objetivo avaliar o potencial do pericarpo da noz-pecã, dos resíduos da orelha de macaco e dos resíduos do pau ferro no tratamento de efluentes aquosos, buscando uma alternativa simples, de baixo custo e ecológica.

### 1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está dividida em cinco itens e os resultados foram elaborados em forma de artigo. O primeiro item introduziu a temática e os objetivos. O segundo item é constituído da revisão bibliográfica, e irá abordar os corantes; o tratamento de efluentes; os aspectos fundamentais de adsorção; os adsorventes; a cinética, equilíbrio e termodinâmica de adsorção e o sistema contínuo de adsorção. O resultados estarão apresentados em forma de dois artigos no item três. E por fim, nos itens 4 e 5 estarão contidos a discussão e a conclusão, respectivamente.



## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 CORANTES**

Os vários tipos de corantes presentes no mercado podem ser utilizados em diversos ramos das indústrias, como setores responsáveis pela fabricação de tecidos, cerâmica, couro, alimentos, plásticos, géis para lavagem, vidro e entre outros (BHARATHI; RAMESH, 2013). Anualmente são produzidos mais de 700.000 toneladas de corantes, e estão disponíveis no mercado uma quantidade de 100.000 corantes (SEN; AFROZE; ANG, 2011). A variedade de corantes disponível no mercado se justifica caso seja levado em consideração que o processo de tingimento é um dos motivos para o sucesso dos produtos têxteis comercialmente (CARNEIRO; NOGUEIRA; ZANONI, 2007). Somente a indústria têxtil consome cerca de 10.000 toneladas por ano, gerando aproximadamente 100 toneladas por ano em efluentes (YAGUB; SEN; ANG, 2012). Desse modo, os efluentes gerados por essas indústrias contêm numerosos tipos de corantes (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

Devido a sua natureza, a presença de corantes em concentrações baixas (menos de 1 ppm para alguns corantes) pode ser detectáveis a olho nu, afetando assim a aparência estética (BANAT et al., 1996). Esse comportamento torna-se interessante, pois uma pequena quantidade lançada de efluentes pode causar uma mudança significativa na coloração dos rios, e confere atenção do público e autoridades por conta dessa mudança (GUARATINI; ZANONI, 2000; KHARAT, 2015). Dessa forma, a cor torna-se o primeiro contaminante indicado nas águas residuais, e portanto, deve ser tratado antes de ser descarregado aos corpos d'água (BANAT et al., 1996).

#### **2.1.1 Classificação**

Os corantes possuem uma série de variedades estruturais, conforme definidos por sua classe, como azo, antraquinona, ftalocianina, complexo direto, reativo, dispersivo, ácido, básico, neutro e metálico (CARNEIRO; NOGUEIRA; ZANONI, 2007; SONG et al., 2007; KURBUS; SLOKAR; MARECHAL, 2002). Dentre essas, os corantes azo, antraquinona e ftalocianina são os mais usados (AXELSSON et al., 2006). Além da classificação com base na estrutura química, os

corantes podem ser classificados de acordo com o método e domínio de uso, além da estrutura cromofórica (KURBUS; SLOKAR; MARECHAL, 2002). Em razão do tamanho das moléculas e da estrutura dos corantes, muitos efluentes coloridos são compostos de componentes orgânicos não-biologicamente oxidáveis (CHOY; MCKAY; PORTER, 1999). Dessa forma, a descoloração das águas torna-se difícil devido a complexidade da estrutura dos corantes (ROBINSON et al., 2001). A Tabela 1 apresenta a classificação dos corantes conforme a estrutura química e o método e domínio de uso.

Tabela 1 - Classificação dos corantes de acordo com a estrutura química e o método e o domínio de uso.

CLASSIFICAÇÃO	CARACTERÍSTICAS
De acordo com a sua estrutura química (C.I.). Exemplos: azo, antraquinona, trifenilmetano, índigo.	É determinada pelo grupo cromóforo.
De acordo com o método e domínio de uso (C.I.). Exemplos: diretos, ácidos, básicos, reativos, redutores, sulfúricos, crômicos, complexos metálicos, dispersos.	Possuem o mesmo processo utilizado no tingimento e solidez.

Fonte: (KURBUS; SLOKAR; MARECHAL, 2002).

A maior classe de corante no Índice de Cores (CI) correspondem aos corantes ácidos, nos quais são usados principalmente para tingir tecidos contendo nitrogênio, como lã, poliamida, acril modificado e seda. Esses compostos aniônicos são os mais difíceis de remover, mesmo por carvão ativado. Como consequência, pode ser comprometida a saúde de alguns organismos aquáticos e plantas (KOSWOJO et al., 2010).

Os corantes básicos têm alto brilho e, portanto maior intensidade de cor, tornando-os de difícil descoloração, enquanto complexo à base de metal corantes, como corantes à base de cromo, podem levar à liberação de cromo, elemento este que é cancerígeno, e acarreta em problemas no abastecimento de água (BANAT et al., 1996).

As classes dos corantes também se baseiam conforme a estrutura cromofórica das moléculas constituintes, os corantes podem ser como azo, antraquinona, complexo metálico, complexo azo metálico e ftalocianina. Dentre esses, os corantes azo são os mais utilizados, e contêm um ou mais grupos azo (–

N=N-) ligados a um grupo aromático. No entanto, os corantes azóicos representam preocupação de caráter ambiental, visto que estes foram projetados para resistir à degradação química e fotoquímica, e dessa forma o tratamento por métodos convencionais, como os processos químicos e biológicos, não apresentam eficiência na remoção desse tipo de corantes (EPOLITO et al., 2005). Os corantes à base de antraquinona também recebem atenção, pois são os mais resistentes à degradação devido às suas estruturas aromáticas fundidas e permanecem coloridas durante tempo (BANAT et al., 1996). No que se refere a estrutura cromofórica, existem as sub-classes, estas apresentadas na Tabela 2.

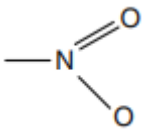
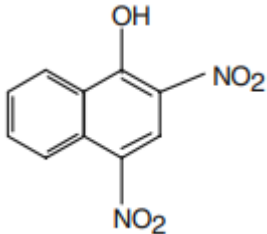
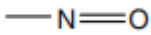
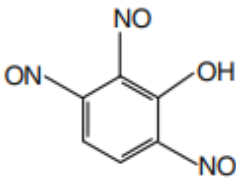
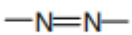
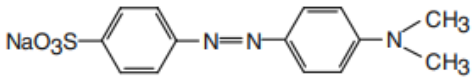
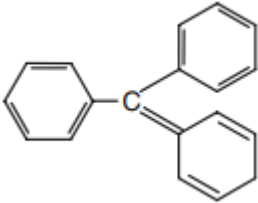
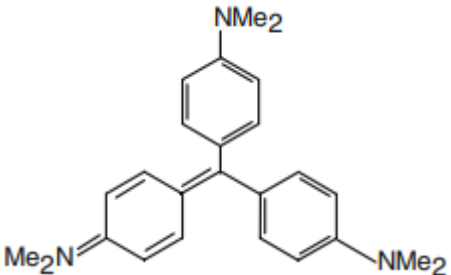
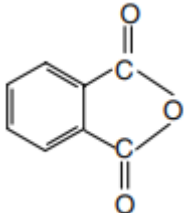
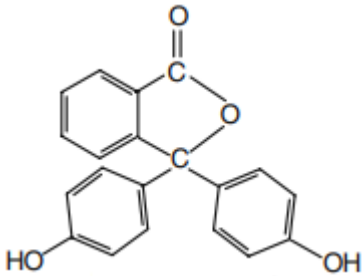
Tabela 2 - Classificação dos corantes conforme a estrutura cromofórica.

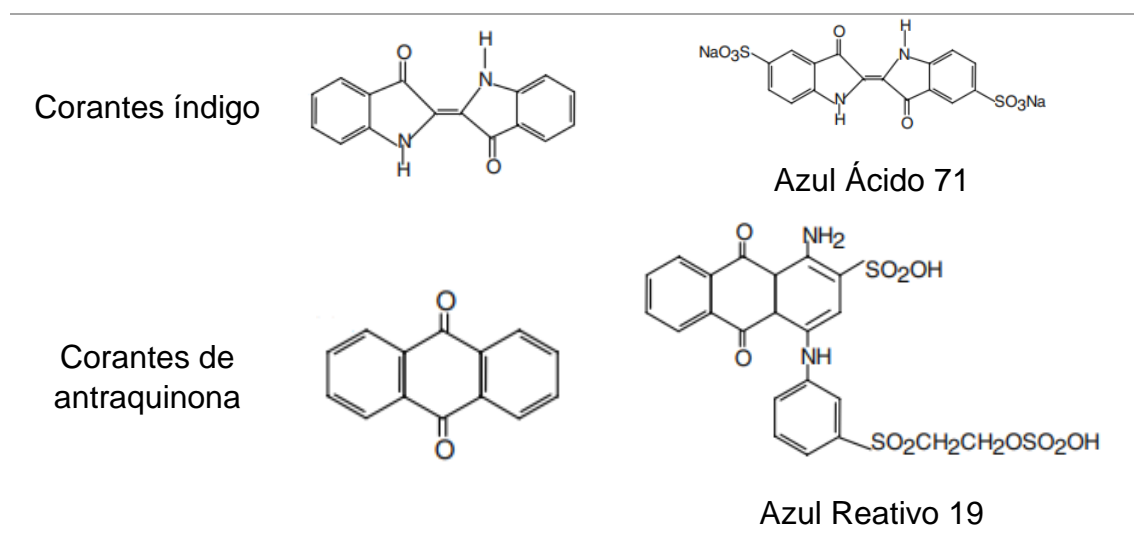
SUB-CLASSES	CARACTERÍSTICAS
$n \rightarrow \pi^*$ Exemplos: absorventes, fluorescentes e corantes com transferência de energia.	Baseada no tipo de excitação de elétrons, que acontece durante a absorção da luz
Doador – aceitador Exemplos: 1-aminoantraquinona, p-nitroanilina.	Possuem cromógenos com um elétron doador (par de elétrons não ligados), este se liga diretamente ao sistema de elétrons p conjugados.
Polieno acíclico e cíclico. Exemplos: poliolefina, anulenos, carotenóides, rodopsina.	O cromógeno polieno contém átomos de hibridação $sp^2$ (ou $sp$ ). Assim, as moléculas envolvem ligações simples e duplas que formam cadeias abertas, círculos ou combinação de ambos.
Cianina. Exemplos: cianinas, di- e tri- arilmetano substituído com amino, oxonóis, hidroxiarilmetanos.	Os cromógenos de cianina possuem um sistema de elétrons p conjugados, no qual o número de elétrons corresponde ao número de orbitais p.

Fonte: (KURBUS; SLOKAR; MARECHAL, 2002).

Além disso, as classes dos corantes podem também tipificar conforme o cromóforo presente. A Tabela 3 apresenta esta classificação e exemplos de corantes que se enquadram nesses tipos.

Tabela 3 - Classificação dos corantes de acordo com o cromóforo presente

Classe	Cromóforo	Exemplo
Corantes nitro		 Amarelo Ácido 24
Corantes nitroso		 Verde rápido 0
Corantes azo		 Alaranjado de Metila
Corantes de trifenilmetano		 Violeta Básico 3
Corantes de ftaleína		 Fenolftaleína



Fonte: (RAMALHO, 2005).

Ainda, os corantes podem ser classificados de acordo com as categorias de aplicações (Tabela 4).

Tabela 4 - Classificação de acordo com os métodos de aplicação.

CLASSE	SUBSTRATO	MÉTODO DE APLICAÇÃO
Corante ácido	Lã, nylon, seda, tintas, couro e papel.	Aplicado geralmente de banho neutro a ácido.
Corante básico	Tintas de papel, poliacrilonitrila, nylon tratado e poliéster.	Aplicado a partir de banhos de corantes ácidos.
Corante direto	Nylon, rayon, papel, couro e algodão.	Aplicado em banho neutro ou pouco alcalino contendo eletrólito adicional.
Corante dispersivo	Poliamida, poliéster acrílico, acetato e plásticos.	Dispersões aquosas finas frequentemente aplicadas por alta temperatura / métodos portadores de pressão ou temperatura mais baixa; corante pode ser acolchoado em pano e termofixo.
Corante reativo	Lã, algodão, seda e nylon.	Ocorre reação do local reativo do corante com o grupo funcional da fibra para se ligar covalentemente, sob influência do calor e pH.

---

Corante de enxofre	Rayon e algodão.	Substrato aromático misturado com sulfureto de sódio e reoxidado produtos insolúveis contendo enxofre em fibras.
Corante à cuba	Lã e algodão.	Corantes insolúveis em água solubilizados por queda de hidrogênio de sódio sulfito, depois esgotado em reoxidado e fibra.

---

Fonte: Adaptação de Yagub et al. (2014).

### 2.1.2 Efeitos nocivos à saúde e ao meio ambiente

A descarga de efluentes provenientes de corantes contém vários componentes nocivos e tóxicos (GUPTA et al., 2015), visto que a maioria dos corantes contém anéis aromáticos, tornando-os mutagênicos e cancerígenos (ROBINSON et al., 2001; SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2016). Por esta razão, legislações relacionadas as descontaminações de águas residuais vêm sendo aprovadas em diversos países, devido aos efeitos negativos em todas as formas de vida causados pelos efluentes originários de corantes (BANAT et al., 1996; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010; KANT, 2012). Existem aproximadamente 11.000 tipos de corantes nocivos, e estes comprometem a qualidade dos recursos hídricos ao se misturarem nos reservatórios de água doce (YAGUB et al., 2014).

Os principais poluentes aquáticos incluem metais pesados, metalóides, pesticidas, biocidas, produtos farmacêuticos e outros poluentes inorgânicos e orgânicos, podendo ser tóxicos para os seres humanos e a biota. No contexto da poluição, alguns casos possuem maior preocupação, por conta da sua persistência no ambiente, como a bioacumulação e toxicidade (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). Em seres humanos, alguns agentes encontrados nos corantes podem causar efeitos mutagênicos e/ou carcinogênicos (KOSWOJO et al., 2010).

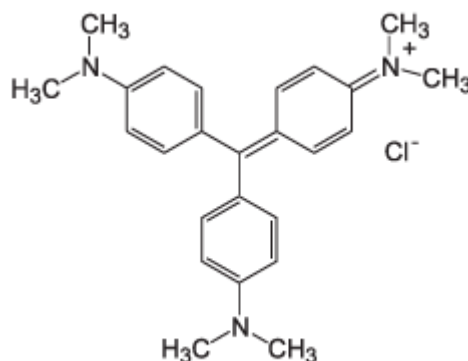
Outros efeitos nocivos dos corantes relacionam-se ao ecossistema aquático, pois a sua absorção e reflexo da luz solar entrando na água pode causar interferência no crescimento de bactérias (ALLEN; MACKAY; PORTER, 2004; EPOLITO et al., 2005; PARAB et al., 2009; KOSWOJO et al., 2010; BONILLA-

PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017) e algas, afetando a cadeia alimentar (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). Portanto, devido a essas ameaças à saúde humana e ao ambiente, as descargas de águas residuais provenientes de corantes em córregos e rios apresentam preocupação ambiental (BHARATHI; RAMESH, 2013; SHAKOOR; NASAR, 2017; LI et al., 2019).

### 2.1.3 Corante Violeta Cristal

As indústrias responsáveis pela produção têxtil, couro, plástico, cosméticos, alimentos e farmacêutica utilizam amplamente corantes sintéticos, gerando elevada quantidade de efluentes coloridos. No entanto, alguns dos corantes sintéticos são cancerígenos e mutagênicos (MITTAL; MAITY; RAY, 2015). O corante violeta cristal (VC) (Figura 1) é um tipo desses corantes: tóxico, genotóxico, altamente cancerígeno, não biodegradável e solúvel em água. As moléculas do VC pode acumular-se nas células podendo causar efeitos de risco à saúde (ELELLA et al., 2019). Além disso, é prejudicial por inalação, ingestão e contato com a pele (DIL et al., 2016). Outro aspecto negativo relaciona-se aos efeitos inibitórios na fotossíntese, visto que a coloração desses corantes afeta o seu processo e, conseqüentemente causa impacto nas condições aquáticas que envolvem o ecossistema (BAJPAI; JAIN, 2012).

Figura 1 - Estrutura molecular do corante violeta cristal ( $C_{25}H_{30}N_3Cl$ ).



Fonte: (SANTOS et al., 2005).

O VC é um corante catiônico de trifenilmetano (ELELLA et al., 2019). Violeta genciana, violeta básico 3 e violeta metila 2B são outras derivações de nome do corante violeta cristal. A Tabela 5 apresenta as suas propriedades físico-químicas. O VC possui aplicação como indicador de pH, na medicina é utilizado como ingrediente ativo na mancha de Gram e como agente bacteriostático (MITTAL et al., 2010). Além disso, possui utilização para animais em medicamentos veterinários (DIL et al., 2016). Os corantes básicos, como o violeta cristal, representam a classe mais brilhante de corantes, cuja concentração de menos de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  já pode produzir uma coloração acentuada (BAJPAI; JAIN, 2012).

Tabela 5 - Propriedades físicos-químicas do corante violeta cristal.

Corante	Violeta Cristal
C.I. número	42555
C.I. nome	Violeta Básico 3
Classe	trifenilmetano
Fórmula Empírica	$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$
Massa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ )	407,99
$\lambda \text{ max}$ (nm)	587

Fonte: (PARAB et al., 2009).

Apesar dos efeitos nocivos, como fatores carcinogênico e mutagênico, o corante violeta cristal ainda segue amplamente sendo utilizado nos processos das indústrias têxteis, coloração biológica e como agente dermatológico (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2016).

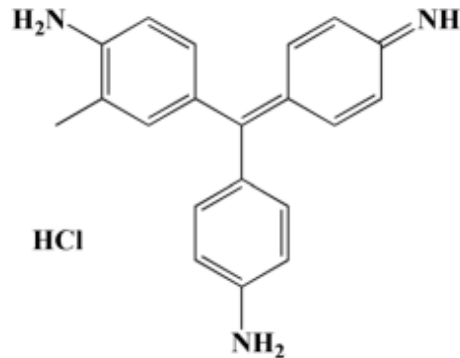
#### 2.1.4 Corante Fucsina Básica

O corante fucsina básica (FB) (Figura 2), também chamado de Violeta Básica 14, é um corante catiônico utilizado em indústrias têxteis, seda e couro (IBRAHIM et al., 2020). A FB pertence aos corantes da classe do triarilmetano e possui características inflamáveis. É utilizado na medicina por conter propriedades propriedades anestésicas, bactericidas e fungicidas (IBRAHIM et al., 2020). Além



disso, é amplamente utilizado como um agente de coloração para materiais na coloração de colágeno, músculo, mitocôndrias e bacilo da tuberculose (EL HADDAD, 2016).

Figura 2 - Estrutura molecular do corante fucsina básica ( $C_{19}H_{17}N_3HCl$ ).



Fonte: (PU et al., 2020).

As águas residuais contendo FB causam preocupação, devendo ser implementados sistemas que promovam a remoção do corante (EL HADDAD, 2016). Um dos principais problemas deve-se a estrutura aromática presente no FB, na qual contribui na toxicidade do corante, e provoca irritação por contato com a pele, órgão e danos no sistema nervoso, além de efeitos cancerígenos e mutagênicos (ZARGAR; PARHAM; HATAMIE, 2009). Além disso, causa efeitos adversos ao meio ambiente, como a redução na transparência da água, ainda que em baixas concentrações do corante, afetando assim o crescimento de organismos aquáticos (MITTAL et al., 2009). Portanto, torna-se necessário buscar alternativas eficazes no tratamento de águas residuais contendo o corante FB, minimizando o impacto no meio ambiente e reduzindo também os efeitos contra a saúde humana (PU et al., 2020).

## 2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES DE ORIGEM TÊXTIL

O tratamento de água residual contendo corantes é um tema de preocupação para ambientalistas e pesquisadores (ASAD et al., 2007; PARAB et al., 2009; BHARATHI; RAMESH, 2013; MITTAL, 2016; JAIN; GOGATE, 2018; YASEEN; SCHOLZ, 2019; BOUDECHICHE et al., 2019). As problemáticas desse cenário

referem-se essencialmente ao processamento úmido relacionado as atividades indústrias, devido ao elevado consumo da quantidade de água, gerando então, como consequência, efluentes que variam em composição e carga de poluição (CORREIA; STEPHENSON; JUDD, 1994). O potencial dos corantes têxteis também causa preocupação, tendo em vista a sua possível toxicidade e carcinogenicidade (BANAT et al, 1996; HISADA; TOMIZAWA; KAWASE, 2019). Dentre os compostos encontrados nos efluentes têxteis encontram-se principalmente: carbonatos, hidróxido, cloreto, peróxido, sulfito, nitrato, silicato, ácido, amido e outros, sendo estes utilizados nas fases de processamento (KHARAT, 2015). Os insuficientes processos de tratamento de efluentes de indústrias de origem têxtil provocam as contaminações causadas pelos corantes (GHODBANE; HAMDOUNI, 2010). Sendo assim, anteriormente a aplicação de tecnologias para a redução de poluição, deve ser identificado primeiramente os tipos genéricos das águas residuais das diversas operações que compõe os processos operados pela indústria (CORREIA; STEPHENSON; JUDD, 1994).

De modo geral, a maioria das indústrias têxteis possuem instaladas os sistemas baseados em: (a) tratamento químico e (b) tratamento químico seguido de tratamento biológico. No tratamento de águas residuais, ocorre a equalização de lotes de efluentes de diferentes concentrações, temperatura e pH, nos quais são descarregados em momentos e intervalos diferentes de vários processos, a fim de garantir a uniformidade. Ainda pode ocorrer a peneiração de sólidos de maior tamanho, remoção de óleo e graxa antes dessa equalização. O efluente é então levado para rápidas misturas e adição de coagulantes, e processado através de floculação e configuração. Os coagulantes e as adequadas doses de produtos químicos são determinados com base em estudos de tratabilidade de amostras dos efluentes.

No tratamento químico ocorre a redução da cor e sólidos em suspensão, além de significativa redução da demanda química de oxigênio (DQO) e da demanda bioquímica de oxigênio (DBO). No entanto, ainda assim, existem limitações experimentais para o tratamento de efluentes referentes a: cor, sólidos dissolvidos, resquícios de metais e baixa relação DBO/DQO (KHARAT, 2015). Além do mais, os métodos químicos e biológicos convencionais não são eficientes para o tratamento dos corantes azóicos, visto que estes foram criados para resistirem à degradação química e fotoquímica (SONG et al., 2007). Embora possua eficiência, o tratamento químico consome alta energia e agentes químicos (TÖRE; ÇALR'S, 2013).

As diversas matérias-primas e processos de produção utilizados pelas indústrias têxteis apresentam problemas relativos à avaliação das características dos efluentes, e conseqüentemente dificultam a definição da tecnologia de controle para tratamento (CORREIA; STEPHENSON; JUDD, 1994). Aliado a isso, estão: a alta heterogeneidade de sua composição (KURBUS; SLOKAR; MARECHAL, 2002) e a elevada solubilidade e estabilidade dos corantes na água (MITTAL; MAITY; RAY, 2015). Além do mais, a difícil remoção de corantes das águas residuais também se deve aos poluentes encontrados, visto que muitos não são biodegradáveis, além de serem tóxicos a plantas, animais e humanos (KOSWOJO et al., 2010; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). Desse modo, os processos de tratamento das águas residuais devem ser segregados, a fim de solucionar o problema (PAL; PAL, 2019). Presumivelmente, os processos de tratamento específico para a remoção de corantes não conseguem resolver o problema, então busca-se a aplicação de processos personalizados, envolvendo a combinação de métodos (BANAT et al., 1996).

Nesse sentido, diversos métodos foram desenvolvidos para a remoção de corantes das águas residuais, com o propósito de reduzir o impacto ao meio ambiente que estes provocam (GHODBANE; HAMDAROU, 2010; SIDDIQUE et al., 2017). Para que o tratamento das águas residuais seja eficiente, a determinação da composição qualitativa e quantitativa dos compostos tóxicos devem ser definidos com maior precisão possível (KURBUS; SLOKAR; MARECHAL, 2012). Os métodos de tratamento devem ser eficazes para que possam destruir ou isolar os corantes dos efluentes antes que sejam descarregados nos corpos d'água (SONG et al., 2007; JAIN; GOGATE, 2018). Um dos principais poluentes nos efluentes têxteis relaciona-se a cor, visto que a coloração em corpos d'água são facilmente detectáveis pelo olho humano, mesmo que em concentrações baixas. Portanto, a cor dos efluentes têxteis causa importância estética significativa (KHARAT, 2015). Para tal, verifica-se a redução da cor quando ocorre a clivagem das ligações  $-C=C-$ , das ligações  $-N=N-$ , ou dos anéis heterocíclicos e aromáticos (KURBUS; SLOKAR; MARECHAL, 2002). Os métodos utilizados para a redução da cor das águas residuais estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Métodos utilizados para o tratamento de água residuais com corantes

Métodos físicos	Métodos químicos	Métodos biológicos
Precipitação (coagulação, floculação, sedimentação); Adsorção; Osmose Reversa; Filtração; Combustão e Incineração; Destilação e Extração (métodos usados excepcionalmente).	Oxidação (oxigênio do ar, ozônio, oxidantes como NaOCl, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ); Redução (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ); Métodos compleximétricos; Troca iônica.	Tratamento aeróbio; Tratamento anaeróbio; Degradação por meio de fungos especiais.

Fonte: (KURBUS; SLOKAR; MARECHAL, 2002).

Além desses métodos, outras técnicas também têm sido utilizadas para a remoção de corantes, como: eletrólise, fotodegradação (ALI, 2010); equalização e homogeneização, flotação, processo Fenton, Radiação UV, eletrocoagulação, nanofiltração (SIDDIQUE et al., 2017); e osmose reversa (ELELLA et al., 2019). Assim, pesquisadores tem contribuído para o tratamento das águas residuais, a fim de desenvolver técnicas que sejam eficazes para a remoção de corantes (BHARATHI; RAMESH, 2013).

A avaliação na eficiência no tratamento relaciona-se à capacidade que o método possui para reduzir as concentrações das substâncias químicas presentes nas águas residuais (KURBUS; SLOKAR; MARECHAL, 2002). As tecnologias como coagulação, floculação, osmose reversa e precipitação podem apresentar pouca eficiência no tratamento de determinados corantes, além de serem economicamente inviáveis (AHMAD; MONDAL, 2009). Outros processos são insuficientes para a remoção de determinados tipos de corantes, como o corante à base de antraquinona, e isso se deve por alguns corantes serem recalcitrantes (CARNEIRO; NOGUEIRA; ZANONI, 2007). Além do corante à base de antraquinona, os corantes azo-reativos também representam preocupação para as indústrias no tratamento (AL-GHOUTI et al., 2003). Os tratamentos físico-químicos apenas realizam a transferência de fase dos corantes, além de produzirem elevada quantidade de lodo (CARNEIRO; NOGUEIRA; ZANONI, 2007).

### 2.2.1 Adsorção no tratamento de efluentes

A adsorção é o processo mais eficiente para o tratamento de efluentes contendo corantes e amplamente utilizado na remoção de contaminantes (ALLEN; MCKAY; PORTER, 2004; LIMA et al., 2008; AHMAD; MONDAL, 2009; SAAD; ISA; BAHARI, 2010; FENG et al., 2011; MITTAL; MAITY; RAY, 2016; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; CASTRO et al., 2017; HU et al., 2017). A aplicação da técnica de adsorção reduz os poluentes inorgânicos e orgânicos oriundos dos corantes (KANT, 2012). As vantagens desse método encontram-se na fácil operação e em diferentes cenários, flexibilidade, design versátil, requisitos de baixa energia e relação custo-benefício (BONILLA-PRETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; HABIBA et al., 2018). No processo de adsorção, ocorre a transferência do corante do efluente da água para uma fase sólida, reduzindo, dessa forma, o volume do efluente. Em seguida, o adsorvente pode ser regenerado ou mantido em local seco, sem contato direto com o meio ambiente (LIMA et al., 2008). Além do mais, na adsorção de corantes, não há produção de subprodutos mais perigosos (HISADA; TOMIZAWA; KAWASW, 2019).

Ainda que a adsorção seja uma técnica consolidada como tecnologia, ainda existem oportunidades para promover avanços a fim de solucionar os problemas atuais relacionados a poluição de águas subterrâneas e águas residuais, incluindo o tratamento de efluentes industriais (BONILLA-PRETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). Desse modo, o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de efluentes das indústrias segue sendo de interesse para pesquisadores, a fim de realizar a purificação de efluentes descartados, contribuindo assim na qualidade de água tratada, e também inserir essa água no processo produtivo da indústria (VILLALOBOS; CID; GONZÁLEZ, 2016). No entanto, a definição de um método para o tratamento de águas residuais se torna uma escolha difícil, pois cada tecnologia possui as suas vantagens e desvantagens, ou seja, cada método possui a sua limitação (SIDDIQUE et al., 2017). Considerando as legislações cada vez mais rígidas sobre as descargas de efluentes, então avanços ainda acontecem sobre a tecnologia utilizada na produção de corantes e na sua aplicação, reduzindo assim a quantidade de efluentes gerados (CHOY; MCKAY; PORTER, 1999; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010).

## 2.2.2 Tratamento de efluente simulado

As operações industriais demandam o uso de várias matérias primas, produtos químicos e processos industriais. Devido a esses produtos, os efluentes gerados contêm muitos compostos prejudiciais, como sólidos em suspensão, matéria orgânica e metais pesados (LAASRI; ELAMRANI; CHERKAOUI, 2007). Dessa forma, torna-se necessário o adequado tratamento, no qual pode ser realizado a reciclagem subsequente do efluente tratado ou reutilização nos processos internos de fabricação da indústria. No entanto, os diferentes sistemas de tratamento em escala piloto possuem problemas devido à ausência de fonte de efluentes reais. Assim, o preparo de águas residuais sintéticas deve ser ponderado, a fim de simular efluentes de indústrias de origem têxtil (YASEEN; SCHOLZ, 2019). Estudos estão sendo elaborados para remover corantes de efluentes têxteis, utilizando efluentes reais e simulados, com o propósito de obter informações das reações dos corantes individuais conforme determinados tipos de tratamento (O'NEILL et al., 1999).

Alguns autores realizam o preparo de águas residuais a partir da combinação com fonte de água, adição de corantes, nutrientes e diferentes produtos químicos e auxiliares. A mistura busca obter as características dos efluentes reais (YASEEN; SCHOLZ, 2019). Dentre alguns estudos em que incluem efluentes simulados, estão: composição de efluente têxtil simulado contendo corante vermelho 97, azul de metileno, verde malaquita e vermelho ponceau, além de cloreto de sódio e carbonato de sódio (GEORGIN et al., 2019); composição de efluente simulado a partir dos corantes azul de metileno, preto reativo 5 e verde malaquita, além de NaCl e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (MARQUES et al., 2019); e composição de efluente simulado contendo corantes vermelho procion, verde malaquita, azul de metileno e cristal violeta, além de compostos inorgânicos como NaCl e NaHCO<sub>3</sub> (GEORGIN et al., 2017).

## 2.3 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DE ADSORÇÃO

### 2.3.1 Definição e fatores de influência

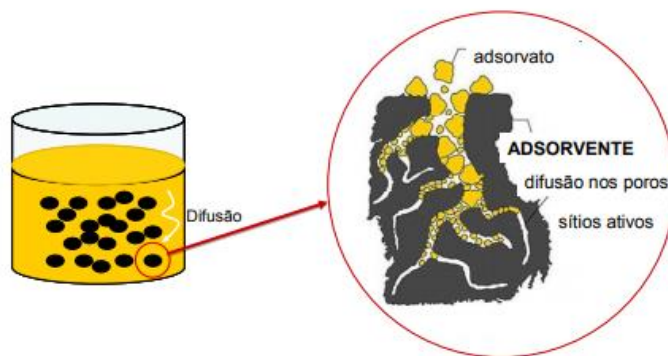
Ao abordar os fundamentos da adsorção, torna-se necessário diferenciar: adsorção física e quimissorção. A primeira envolve apenas forças intermoleculares relativas a circulação, e a segunda relaciona-se, essencialmente, com a formação de

uma ligação química entre a molécula de sorbato e a superfície do adsorvente. Embora a distinção entre esses processos seja importante de maneira conceitual, ainda existem casos intermediários, tornando difícil, dessa forma, a categorização. Então, a adsorção depende da formação de forças de van der Waals, ligação de hidrogênio e outras forças eletroquímicas de atração, além dos fenômenos de natureza química do adsorbato, da composição, da estrutura superficial e da porosidade do adsorvente. (RUTHVEN, 1984).

De modo geral, a adsorção caracteriza-se pela perda de energia e formação de novas ligações, e depende: (a) do repouso das moléculas de corante na superfície, (b) entrada das moléculas de corante nas cavidades da superfície do adsorvente e (c) formação de novas forças de atração, definindo-se como um processo físico-químico. Assim, na adsorção ocorre a transferência de massa, a qual estuda-se a capacidade de determinados sólidos em se concentrar na superfície das substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. No momento em que os componentes estão adsorvidos, então concentram-se sobre a superfície externa, e quanto maior for essa superfície externa por unidade de massa sólida, então mais favorecida será a adsorção. Por essa razão, os adsorventes devem ter superfícies porosas. A espécie que se concentra na interface do material é denominada de adsorbato ou adsorbato, e a superfície sólida na qual o adsorbato se acumula é chamada de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

Na adsorção, o principal desafio está na seleção do adsorvente, frente a grande variedade de materiais disponíveis, além do reconhecimento dos mecanismos de adsorção. No processo de adsorção de corante no adsorbato ocorrem três etapas principais: (a) a transferência do corante da solução para a superfície do adsorvente, (b) a adsorção do corante na superfície, e (c) transporte no interior da partícula do adsorvente (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013). A Figura 3 ilustra o esquema para o suposto mecanismo para a adsorção do adsorbato pelo adsorvente.

Figura 3 - Representação esquemática do suposto mecanismo para a adsorção do adsorvato pelo adsorvente



Fonte: (CALVETE, 2011).

A adsorção é influenciada por fatores como a área superficial, as propriedades do adsorventes e do adsorvato, a temperatura do sistema, a natureza do solvente e o pH do meio (VIDAL et al., 2014). A dosagem é um parâmetro importante e se refere a quantidade de adsorvente utilizada para que seja removida determinada concentração de adsorbato (PAL; PAL, 2019). Em geral, a porcentagem de corante aumenta a partir do aumento da dose de adsorvente, devido ao aumento da quantidade de locais de sorção na superfície do adsorvente (YAGUB et al., 2014). Dessa forma, com o maior número de locais, então a eficiência na remoção do adsorbato aumenta (PAL; PAL, 2019). A temperatura desempenha importância com relação a mobilidade do corante na solução aquosa e nas propriedades da superfície e do adsorvente. (CHERUIYOT et al., 2019). Outro importante parâmetro é o pH, este gera influencia na carga superficial do adsorvente (SHAKOOR; NASAR, 2017) e colabora para melhorar ou inibir a remoção de poluentes (AICHOOR et al., 2019).

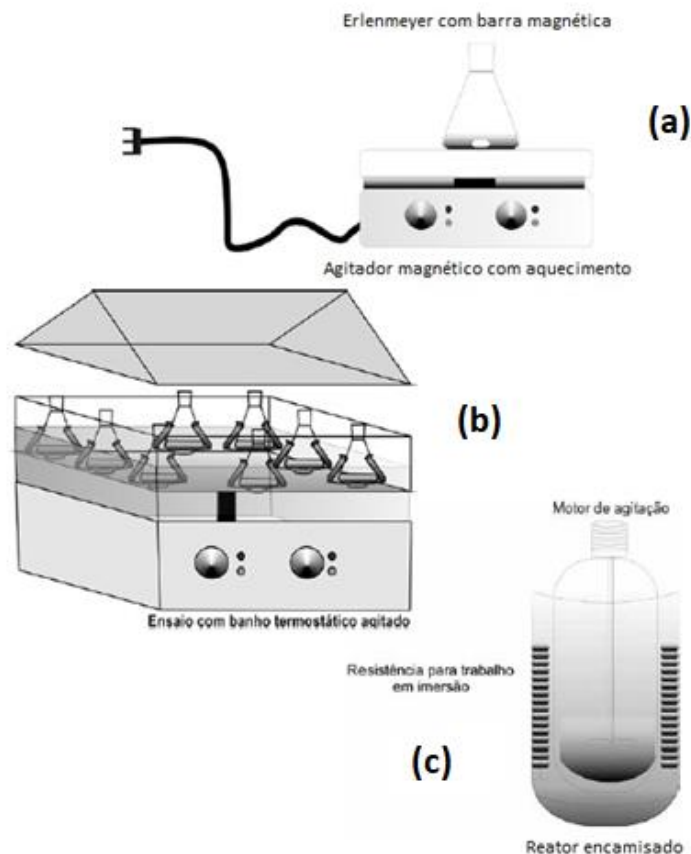
Devido alguns corantes orgânicos não serem facilmente biodegradáveis por conta da sua estrutura, então o tratamento de águas residuais se torna importante. Nesse sentido, a adsorção apresenta-se como a melhor técnica para o gerenciamento de águas residuais, onde os contaminantes são absorvidos no material esponjoso (SIDDIQUE et al., 2017). Assim, os processos de adsorção podem ser aplicados em sistema de adsorção em lotes e contínuos para o tratamento de água, oferecendo capacidades de remoção distintas (BONILLA-PETRICIOLET, MENDOZA-CASTILLO, REYNEL-ÁVILA, 2017).



### 2.3.2 Sistema descontínuo de adsorção

Os sistemas em batelada são mais simples experimentalmente, e possuem como principais variáveis envolvidas: a temperatura, a massa do adsorvente, a concentração do adsorbato e a velocidade de agitação. O volume a ser tratado e o tempo de contato irá definir sobre a decisão em modo de adsorção batelada ou coluna em uma escala industrial. O sistema contínuo é adequado para grandes volumes e menores tempos de contato (hidráulico), visto que o sistema descontínuo para grandes volumes levaria a um alto custo na implementação (RAULINO et al., 2014). A Figura 4 apresenta exemplos de ensaio em batelada.

Figura 4 - (a) ensaio em agitador magnético, (b) ensaio com banho termostático agitado, (c) ensaio em reator batelada encamisado



Fonte: (RAULINO et al., 2014).

## 2.4 ADSORVENTES

No tratamento de águas residuais de municípios e indústrias, o carvão ativado tem sido o adsorvente utilizado por quase três décadas (KAUSHIK et al., 2008), representando a técnica mais comum para a remoção de corantes devido à

sua eficiência, além da capacidade de adsorver diferentes tipos de corantes (KOSWOJO et al., 2010). No entanto, o custo do carvão ativado e a perda de eficiência de adsorção após a regeneração do carvão ativado limitaram o seu uso no tratamento de efluentes (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2007). Assim, diversos materiais têm sido estudados como alternativas para substituir os carvões ativados na adsorção de corantes têxteis (VILLALOBOS; CID; GONZÁLEZ, 2016).

Alguns estudos estão sendo realizados para a remoção de diferentes corantes de soluções aquosas, a partir do uso de adsorventes de baixo custo, facilmente disponíveis e que sejam eficazes na remoção (AHMAD; MONDAL, 2009; SAAD; ISA; BAHARI, 2010). Os adsorventes alternativos, ou seja, aqueles de baixo custo estão sendo propostos por vários pesquisadores, como os materiais naturais (materiais argilosos, zeólitos, materiais siliciosos), biossorventes (quitosana, turfa, biomassa), resíduos de indústrias (resíduos de pasta de carbono, lodo de hidróxido de metal) e resíduos agrícolas (bagaço, coco, caroço, espiga de milho, casca de coco, casca de arroz) (SAAD; ISA; BAHARI, 2010).

No processo de adsorção, os adsorventes usados para remover poluentes das águas residuais devem satisfazer simultaneamente cinco requisitos: disponibilidade imediata, preço baixo, regeneração conveniente (se necessário) e devem ser ecológicos (FENG et al., 2011; PAL; PAL, 2019), além de não serem tóxicos (PAL; PAL, 2019). Os materiais adsorventes podem remover os corantes por adsorção (corantes aniônicos) ou por adsorção combinada e troca iônica (corantes catiônicos). No entanto, muitos materiais adsorventes não possuem capacidade para a remoção de determinados corantes, devido à existência de diferentes tipos de corantes (KOSWOJO et al., 2010).

#### **2.4.1 Biossorventes de origem agrícola**

Resíduos agrícolas são aqueles resíduos gerados através da produção e processamento agrícola e florestal (MO et al., 2018). Assim, as agroindústrias realizam a transformação de matérias-primas em produtos industrializados de setores como da agricultura, pecuária, silvicultura e aquicultura (OLIVEIRA et al., 2019). Os principais tipos de resíduos agrícolas são: biomassa agrícola e florestal, como rejunte, palha, casca, escória e migalhas (MO et al., 2018). A Tabela 7 apresenta exemplos de materiais biossorventes utilizados na remoção dos corantes em estudo: violeta cristal e fucsina básica. No entanto, existem desafios

relacionados aos resíduos agroindustriais devido a geração dos seus grandes volumes (GEORGIN et al., 2018). Dessa forma, as atividades agroindustriais e florestais causam impactos ambientais devido ao destino e descarte dos resíduos agroindustriais, e estes podem provocar a poluição ambiental do solo, água, ar e levar a problemas de saúde pública (OLIVEIRA et al., 2019).

Tabela 7 - Estudos realizados com biossorventes para a remoção dos corantes violeta cristal e fucsina básica

<b>Corante Violeta Cristal</b>	<b>Corante Fucsina Básica</b>
Casca de pepino ( <i>Cucumis Sativus</i> ) (SHAKOOR; NASAR, 2019)	Carvão ativado de noz de cola (NWODIKA; ONUKWULI, 2017)
Casca de noz-pecã, casca de castanha, casca de araucária e cacto palma (PANG et al., 2019)	Casca de semente <i>Euryale ferox</i> <i>Salisbury</i> (KALITA et al. 2017)
Cactos Paddle ( <i>Tacinga palmadora</i> ) (GEORGIN et al. 2019)	Sorgo maltado (OYELUDE; DAWSON, 2014)
Casca de castanha do Pará ( <i>Bertholletia excelsa</i> ) (GEORGIN et al. 2018)	Soja sem óleo (GUPTA et al. (2008)
Casca de batata ( <i>Solanum tuberosum</i> ) (LAIRINI et al. 2017)	Casca de pistache (EL-AZAZY et al., 2019)
Sementes de abacate (BAZZO et al. 2016)	Cactos mandacaru (cereus jamacaru) (GEORGIN et al., 2020)
Folhas de abacaxi ( <i>Ananas comosus</i> ) (NEUPANE et al. 2014)	Caules de uva e casca de cortiça (OLIVELLA et al., 2013)

Fonte: Elaborado pelo Autor (2019).

Nesse sentido, os resíduos agrícolas podem ser facilmente convertidos em produtos de valor agregado (XU; MACKAY, 2017), por possuírem pouco ou nenhum valor econômico (BHARATHI; RAMESH, 2013). Os bio-resíduos geralmente são abundantes e provaram ser fontes ecológicas e econômicas de materiais adsorventes (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013; XU; MCKAY, 2017; MO et al., 2018). Além do mais, possuem estabilidade química, ciclo renovável e ciclo curto de regeneração (MO et al., 2018). Assim, estudos estão sendo desenvolvidos a fim de buscar soluções adequadas e eficientes com o uso de tipos de adsorventes baratos e com alta disponibilidade, em especial os resíduos (BHARATHI; RAMESH, 2013; SHAKOOR; NASAR, 2017).

Atualmente, ocorre uma tendência crescente para a utilização desses resíduos como adsorvente para o tratamento de água (RANGABHASHIYAM; ANU;

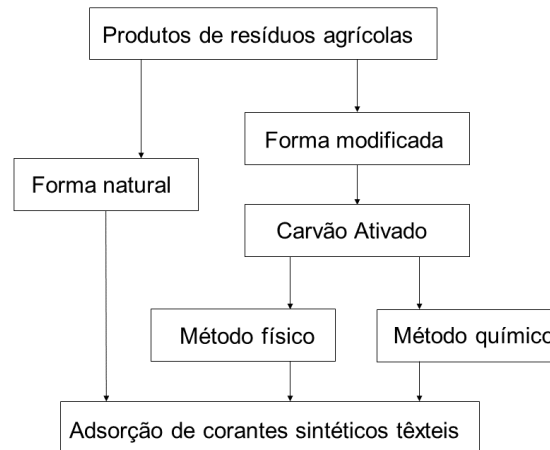
SELVARAJU, 2013; SHAKOOR; NASAR, 2017; MO et al., 2018). Algumas alternativas de baixo custo têm sido investigadas apresentando eficiência para o tratamento de águas residuais contendo corantes, como: serragem de *Prosopis Cineraria* (GARG; KUMAR; GUPTA, 2004); serragem de pau-rosa-indiano (*Dalbergia sissoo*) (GARG et al., 2004); cana de açúcar, fibra de coco, serragem e casca de eucalipto (KAUSHIK et al., 2008); casca de gergelim *Sesamum indicum L.* (FENG et al., 2011); pó de casca de pitache (MOUSSAVI; KHOSRAVI, 2011); casca de soja (CHANDANE; SINGH, 2014); casca de semente de abóbora (APOSTOL et al., 2015); casca da noz pecã (*Carya illinoensis*) (GEORGIN et al., 2017); serragem de cedro, serragem de pinheiro, palha de trigo e cana-da-Provença *Arundo donax* (FAYOUD et al., 2015); bagaço de cana (BHATTI; NAUSHEEN, 2014; GITA et al., 2017); casca de *Araucaria angustifolia* (GEORGIN et al., 2018); casca de *Artocarpus heterophyllus* (SARANYA et al., 2018); bambu (CHAN; CHEUNG; MCKAY, 2008); serragem de *Terminalia arjuna* (SHAKOOR; NASAR, 2018); casca de melancia (LATIF et al., 2019); cascas de *Musa acuminata* e *Solanum tuberosum* (REHMAN; FAROOQ; MAHMUD, 2019); sementes de chia (*Salvia hispanica*) (SILVA; PIETROBELLI, 2019), entre outros.

As vantagens do uso desses resíduos estão na sua abundância, no alto teor de celulose, lignina e hemiceluloses, alta afinidade para sequestrar moléculas orgânicas, características físico-químicas favoráveis à adsorção de corantes, tendo em vista que requerem pouco ou nenhum processamento antes do uso (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013). Além do mais, os grupos funcionais presentes contribuem no potencial para uso como materiais adsorventes (XU; MCKAY, 2017). Os resíduos agrícolas podem remover inclusive as classes tóxicas, como é o caso das classes catiônicas e aniônicas, embora seja necessário realizar ativação do material. Alguns fatores são importantes para contribuir na capacidade de adsorção de corante, como: pH da solução, concentração inicial do corante, dosagem do adsorvente e temperatura do processo (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013).

Existem formas e métodos no processo de adsorção de corantes sintéticos têxteis a partir de produtos de resíduos agrícolas (Figura 5). Os resíduos agrícolas podem ser usados a partir do material precursor, através de reciclagem, lavagem e transformação de partícula ou pode ser utilizado métodos de pré-tratamento do material. Os métodos de pré-tratamento aprimoram os grupos funcionais, buscando aumentar o número de locais ativos, favorecendo a adsorção (XU; MCKAY, 2017).

As características físicas e químicas específicas dos resíduos agrícolas também contribuem para a adsorção, como a porosidade, área superficial e resistência física (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013).

Figura 5 - Representação da adsorção de corantes sintéticos têxteis por resíduos agrícolas



Fonte: (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013).

## 2.4.2 Biossorventes em estudo

### 2.4.2.1 Pericarpo da noz-pecã (*Carya illinoensis*)

A noqueira-pecã (*Carya illinoensis*) é uma frutífera que possui capacidade para se adaptar à determinadas regiões, como aquelas de clima temperado, e subtropical de altitude que apresentem um regime de frio adequado às exigências das plantas. Assim, a cultura da noz-pecã representa uma alternativa produtiva nas pequenas propriedades relativas à agricultura familiar, especialmente na região sul do Brasil, adaptando-se bem ao longo de mais de 40 anos (MARTINS et al., 2017).

De acordo com dados da *International Nut & Dried Fruit (INC)* de 2017 e 2018, nos últimos 10 anos houve um aumento na produção global de noz-pecã, com o total de mais de 124.000 toneladas métricas na temporada 2017/2018. (INC, 2018). A América do norte representa 92% das nozes produzidas, com destaque para os Estados Unidos (51%) e México (41%), e em uma porção menor de produção está a África do Sul e a Austrália, estas com produção de 8% (INC, 2018). O cultivo comercial da noz-pecã vem crescendo em vários países, de diversos continentes, incluindo a América do Sul, com importância para os países como

Uruguai, Argentina, Chile, Peru e Brasil. Desses países, destacam-se em áreas de cultivo e envolvimento de produtores: o Brasil e a Argentina (MARTINS et al., 2018). No Brasil, o cultivo da noqueira-pecã compreende as regiões do Sul e Sudeste, com destaque para as regiões Sul, como Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Dentre esses estados, o Rio Grande do Sul possui destaque com relação a área de cultivo, produção e introdução de agroindústrias destinadas ao processamento da noz-pecã, tendo como maiores produtores os municípios de Anta Gorda e Cachoeira do Sul (MARTINS et al., 2017). A Tabela 8 apresenta o panorama da produção agrícola (lavoura permanente) do Brasil e Rio Grande do Sul.

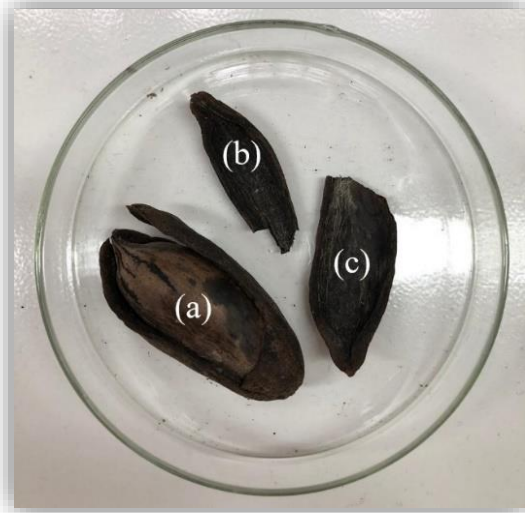
Tabela 8 - Panorama agrícola da noz (fruto seco) no Brasil e Rio Grande do Sul

	BRASIL	RIO GRANDE DO SUL
Quantidade produzida (tonelada)	7.373	3.480
Área destinada à colheita (hectares)	3.874	2.554
Área colhida (hectares)	3.874	2.554
Rendimento médio (kg/hectare)	1.903	1.363

Fonte: (IBGE, 2018).

Tendo em vista o destaque do Rio Grande do Sul na produção de noz-pecã, e consequentemente ao excesso de resíduos que podem ser gerados, como o pericarpo da noz pecã, material deste estudo, então este pode se tornar uma alternativa de biossorvente para o tratamento de efluentes aquosos, apresentando como vantagens a abundância, fácil disponibilidade e o baixo custo. O pericarpo é encontrado na parte externa do fruto (Figura 6), e no momento da maturação ocorre o rompimento do pericarpo, abrindo-se em quatro suturas e liberando o fruto.

Figura 6 - (a) noz-pecã envolvida com o pericarpo, (b) e (c) pericarpo da noz-pecã



Fonte: Elaborado pelo Autor (2019).

#### 2.4.2.2 Orelha de macaco (*Enterolobium contortisilquum*) e Pau ferro (*Caesalpinia leiostachya*)

A *Enterolobium contortisilquum* (Vell.) Morong – Mimosaceae, conhecida como orelha- de-macaco (Figura 7), é uma árvore de grande porte e rápido crescimento, heliófila, secundária inicial (SCALON et al., 2005). Anualmente registra a produção de grande quantidade de sementes viáveis (LORENZI, 2013). É uma árvore de origem brasileira, com ocorrência no Pará, Maranhão e Piauí até o Mato Grosso do Sul e Rio Grande do Sul, nas florestas pluvial e semidecídua (ARAÚJO; SOBRINHO, 2011). Pode crescer em diversos ambientes, como Bioma Amazônia, Bioma Mata Atlântica, Bioma Pantanal, ambiente fluvial ou ripário, além de poder ser encontrada também no Paraguai (CARVALHO, 2008). Possui uma variedade de utilizações, como na indústria de brinquedos, construção naval e civil a partir da madeira serrada e roliça, produção de energia, celulose e papel, saponina, alimentação animal, apícola, medicinal, paisagismo, e plantios com finalidade ambiental (CARVALHO, 2008). É utilizado na arborização e na recuperação de áreas degradadas, bem como em reflorestamentos mistos (DURIGAN et al., 2002).

Figura 7 - Resíduos da semente de orelha de macaco (*Enterolobium contortisilquum*)



Fonte: Elaborado pelo Autor (2020).

A *Caesalpinia ferrea* Mart. ex. Tul. var. *leiostachya* Benth, comumente conhecida como pau-ferro (Figura 8), é uma espécie secundária inicial que apresenta boa regeneração na floresta. A árvore tem de 10-20 m de altura, troncos lisos, escuros e com manchas brancas irregulares (LENHARD; SCALON; NOVELINO, 2010). Possui um fruto (vagem) lenhoso, indeiscente, achatado, preto e brilhante, de 3-5 cm de comprimento, com 2-4 sementes (LORENZI, 2013). O pau ferro é uma planta semidecídua, heliófita, seletiva, higrófito com ocorrência do Piauí até São Paulo na floresta pluvial da encosta Atlântica, com preferência por solos frescos e úmidos, tanto no interior da mata primária como em formações abertas e secundárias (ALVES et al., 2009). A ocorrência da árvore também é comum na Argentina, Paraguai e Bolívia (LORENZI, 2013). É muito utilizada para a arborização de parques e praças (LENHARD; SCALON; NOVELINO, 2010).



Figura 8 - Resíduos da semente de pau ferro (*Caesalpinia leiostachya*)



Fonte: Elaborado pelo Autor (2020).

## 2.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os estudos de adsorção com base na cinética e nas isotermas de equilíbrio, em particular, fornecem informações sobre o mecanismo de adsorção, isto é, como o corante é ligado ao adsorvente (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013).

### 2.5.1 Modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, ordem geral, Avrami e Elovich

Cada modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, ordem geral e Avrami têm suas próprias considerações, como: a pseudo-primeira ordem proposta por Lagergren (1898) considera a abordagem de adsorção à reação pseudo-química, esse conceito também é considerado na pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) e ordem geral (LIU; SHEN, 2008). No entanto, esses dois modelos levam em consideração expoente de segunda ordem e expoente  $n$ , respectivamente. O modelo Avrami é uma abordagem fracionária que pode descrever a cinética de adsorção (AVRAMI, 1939). O modelo de Elovich assume que o número de sítios aumentam exponencialmente com a adsorção, e isso implica em uma adsorção de multicamadas (GUBERNAK et al., 2003). O modelo de pseudo-

primeira ordem (Eq.1), modelo de pseudo-segunda ordem (Eq.2), ordem geral (Eq.3), modelo de Avrami (Eq.4) e Elovich (Eq. 5):

$$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (1)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (2)$$

$$q_t = q_n - \frac{q_n}{\left[k_n (q_n)^{n-1} t^{(n-1)} + 1\right]^{1/(n-1)}} \quad (3)$$

$$q_t = q_{Av} (1 - \exp(-k_{Av} t)^{n_{Av}}) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (5)$$

sendo:  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $k_n$  ( $\text{min}^{-1} (\text{g mg}^{-1})^{n-1}$ ),  $k_{Av}$  as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, ordem geral e modelos Avrami, respectivamente;  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_n$ ,  $q_{Av}$  os valores teóricos para a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $n$  e  $n_{Av}$  os expoentes dos modelos geral e Avrami, respectivamente;  $b$  é a velocidade inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ );  $a$  é a constante de dessorção do modelo de Elovich ( $\text{g mg}^{-1}$ ).

## 2.6 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O estudo isotérmico de adsorção contribui na compreensão do mecanismo de adsorção através das premissas subjacentes dos vários modelos e no planejamento do projeto operacional do sistema de adsorção em lote (SHAKOOR; NASAR, 2017).

### 2.6.1 Modelos de Freundlich, Langmuir, Toth, Sips e Khan

O modelo de Freundlich é uma aproximação empírica para descrever a adsorção em uma superfície heterogênea (FREUNDLICH, 1907). O modelo de Langmuir considera que os sítios de ligação apresentam igual afinidade e energia

em relação ao adsorbato, além disso, a adsorção ocorre em monocamada (LANGMUIR, 1918). O modelo Toth é derivado da teoria do potencial e é aplicável para descrever a adsorção heterogênea. Pressupõe que a maioria dos sítios possua energia de adsorção menor que a energia máxima de adsorção (TOTH, 2000). O modelo Sips (SIPS, 1948), conhecido também como isoterma Langmuir-Freundlich, considera o caso de uma molécula ocupando dois locais. O modelo Khan é um modelo isotérmico geral no qual considera a concentração de líquido puro (KHAN, 1997). Os modelos Freundlich (Eq.6), Langmuir (Eq.7), Toth (Eq.8), Sips (Eq. 9) e Khan (Eq. 10):

$$q_e = K_F C_e^{1/n_f} \quad (6)$$

$$q_e = q_L \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

$$q_e = q_T \frac{K_T C_e}{(1 + (K_T C_e)^{n_T})^{1/n_T}} \quad (8)$$

$$q_e = q_{mS} \frac{K_S C_e^{n_S}}{1 + K_S C_e^{n_S}} \quad (9)$$

$$q_e = \frac{q_S b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{a_K}} \quad (10)$$

sendo:  $K_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ )<sup>-1</sup> /  $n_f$  e  $1 / n_f$  é o fator de heterogeneidade (adimensional),  $q_L$  é a capacidade máxima de adsorção do modelo de Langmuir ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $q_T$  é a capacidade máxima de adsorção de Toth ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_T$  é a constante de Toth ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $n_T$  é o expoente de Toth (adimensional);  $q_{mS}$  é a capacidade máxima de biossorção de Sips ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_S$  é a constante de Sips ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $n_S$  é o expoente de Sips (adimensional, and  $0 \leq n_S \leq 1$ ),  $b_K$  é a constante da isoterma de Khan.

## 2.7 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Para avaliar a espontaneidade, a natureza endotérmica ou exotérmica do processo de adsorção e a aleatoriedade na interface adsorvente-adsorbato são utilizados os parâmetros termodinâmicos, como a mudança de energia livre de Gibbs

( $\Delta G^\circ$ ), alteração de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e alteração de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) (KHAN et al., 2015). As alterações de energia livre padrão de Gibbs ( $\Delta G^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>), alteração de entalpia ( $\Delta H^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>) e alteração de entropia ( $\Delta S^0$ , kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) são calculadas com as seguintes equações:

$$k_e = \frac{kM_W \gamma^{CV}}{\gamma} \quad (11)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(k_e) \quad (12)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (13)$$

$$\ln(k_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (14)$$

sendo:  $k_e$  constante de equilíbrio (adimensional),  $k$  parâmetro constante do ajuste isotérmico mais adequado (L mg<sup>-1</sup>),  $M_W$  peso molecular (g mol<sup>-1</sup>),  $\gamma$  coeficiente de atividade do corante em solução (sem dimensão, assumindo  $\gamma_{VC} = 1$ ),  $\gamma$  coeficiente de atividade unitária (1 mol L<sup>-1</sup>),  $T$  temperatura (K),  $R$  constante universal de gás (8,31 × 10<sup>-3</sup> kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

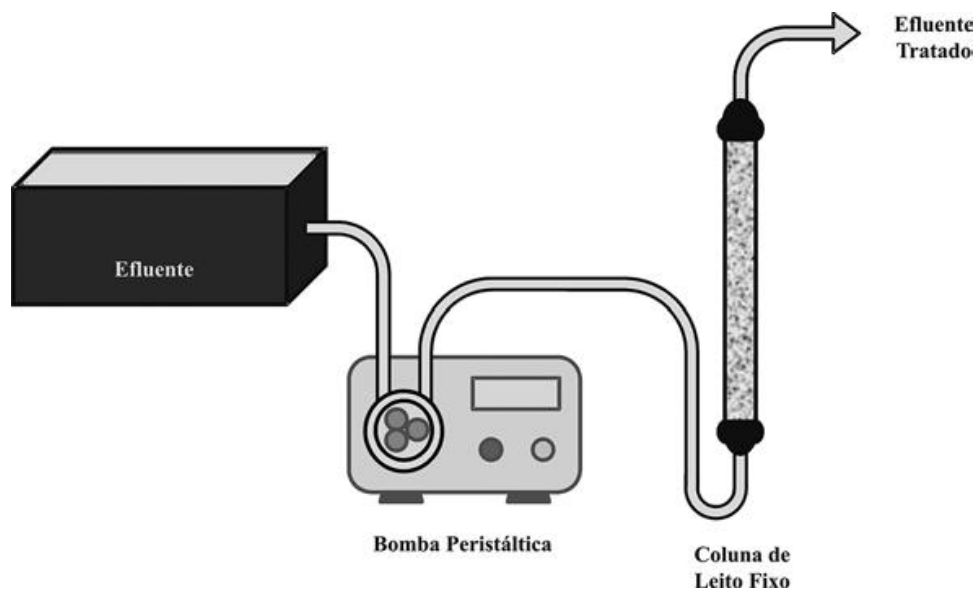
## 2.8 SISTEMA CONTÍNUO DE ADSORÇÃO

A aplicação de colunas de leito fixo são adequadas para a purificação de água em uso de larga escala, onde o tratamento de volumes significativos de fluidos pode ser realizado em tempos de operação. Esses testes de adsorção são necessários para o cálculo dos parâmetros que serão relevantes para o aumento de escala, como: os tempos de avanço e saturação, a capacidade de adsorção do leito, os parâmetros de transferência de massa, determinação do desempenho máximo do adsorvente e identificação do melhor cenário operacional dinâmico. No entanto, a eficácia da remoção em sistema contínuo geralmente é menor do que em sistema em batelada, e isso se deve pois as condições operacionais dos sistemas de adsorção dinâmicos envolvem tempos de permanência inferiores ao tempo de equilíbrio, desse modo as resistências à transferência de massa desempenham um papel fundamental na remoção de poluentes (BONILLA-PETRICIOLET, MENDOZA-CASTILLO, REYNEL-ÁVILA, 2017).

O desempenho da adsorção em colunas de leito fixo depende das condições operacionais e da geometria do leito, tendo como parâmetros principais de projeto: tamanho e distribuição dos adsorventes, vazão do fluido, concentração de adsorbato, pH, temperatura e massa do adsorvente. Além disso, para que a máxima capacidade de adsorção seja fornecida, essas condições podem ser simuladas (BONILLA-PETRICIOLET, MENDOZA-CASTILLO, REYNEL-ÁVILA, 2017).

O sistema convencional de leito fixo (Figura 8) é composto por uma coluna em que as partículas do adsorvente são inseridas, e assim ocorre a transferência da solução a ser tratada, com o bombeamento a partir de bomba peristáltica, podendo esta ser em vazão ascendente ou descendente (RAULINO et al., 2014).

Figura 8 - Representação de sistema convencional de leito fixo

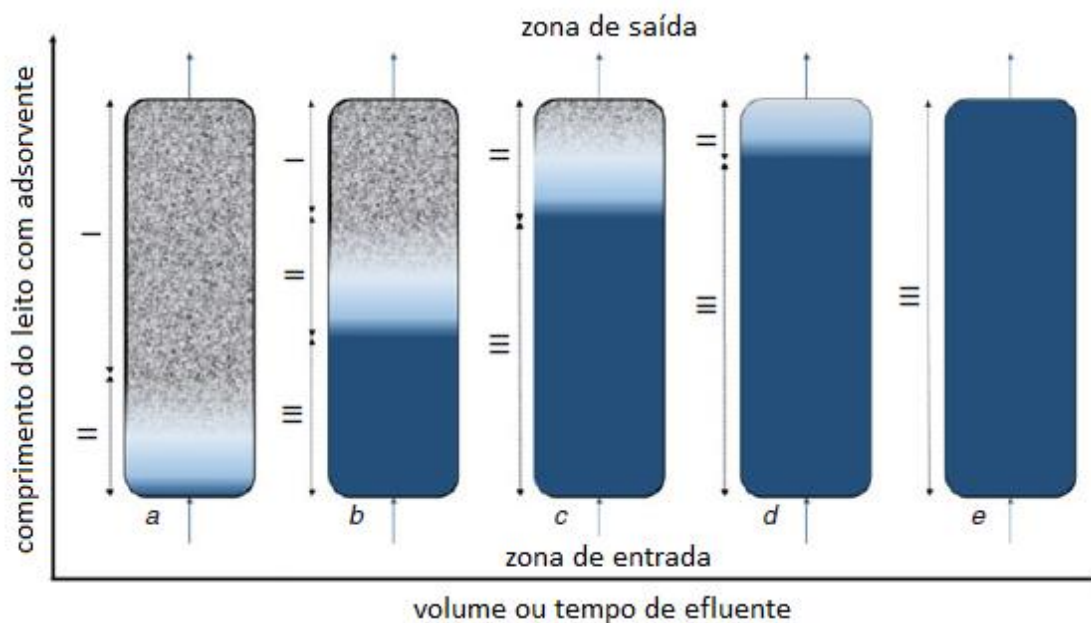


Fonte: Adaptação de Raulino et al. (2014).

Em nível de operação, a coluna de leito fixo apresenta um determinado tempo para que ocorra a adsorção de contaminantes, de maneira que a saída de efluentes cumpra os níveis permitidos da concentração. Este tempo de trabalho é denominado de curva de avanço (Figura 9). Considerando um fluxo vertical ascendente, em primeiro momento não há soluto no adsorvente, então o fluxo de líquido é iniciado pela coluna, ocorrendo assim a transferência do soluto para o adsorvente até um ponto acima do leito (ponto I). Dessa forma, começa a saturação das porções iniciais do adsorvente (ponto III), e a zona onde ocorre a remoção do soluto avança na direção à parte final da coluna. A parcela da coluna em que ocorre a redução do

solute é denominada de zona de transferência de massa (ponto II) (DOTTO et al., 2017). A suposição da zona de adsorção fornece a base de um projeto que possibilita a realização do aumento de escala (*scale-up*) de experimentos de pequena escala em laboratório (RAULINO et al., 2014).

Figura 9 - Avanço da transferência de massa através da coluna de leito fixo



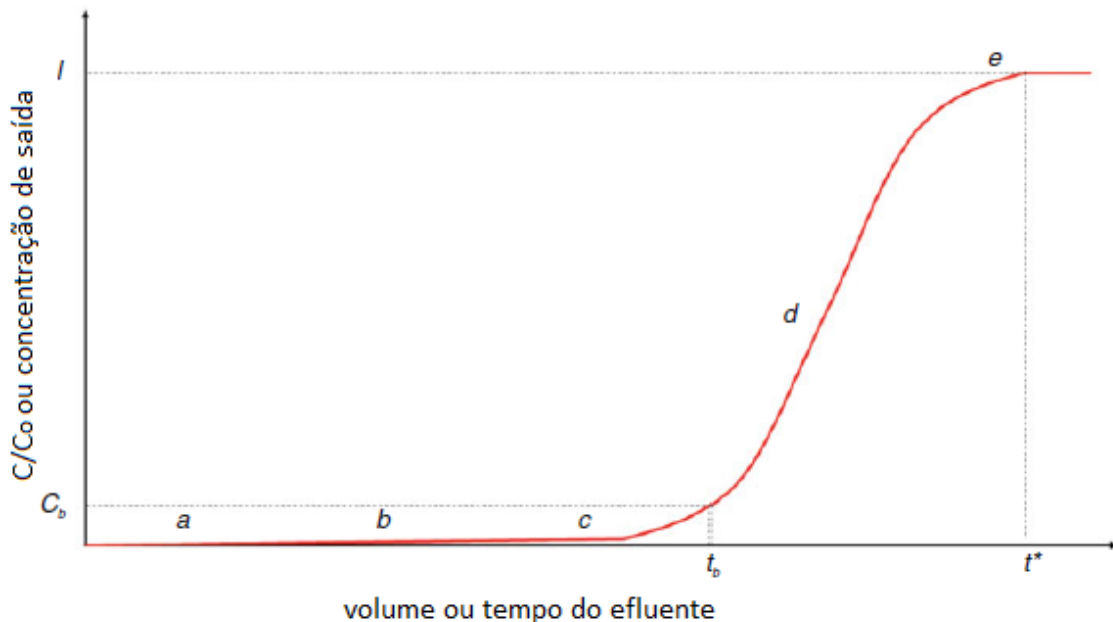
Fonte: Adaptado de Dotto et al. 2017.

Posterior a zona de transferência de massa atingir o final da coluna, então a concentração do adsorvato no líquido aumenta de forma gradual (ponto c na Figura 7), dado que nem todo o soluto pode ser removido. Desse modo, o início da zona de transferência de massa chega ao fim da coluna (ponto e), então considera-se que a coluna está saturada, pois não ocorre mais a remoção de soluto. A parte da curva entre os pontos c e e da Figura 6 é denominada de curva de avanço, e o ponto em que a concentração do adsorvido na saída da coluna atinge o limite máximo é chamado de ponto de ruptura.

Assim, o formato da curva de ruptura possui como característica fornecer informações sobre o comprimento da zona de transferência de massa, e quanto menor for essa zona, maior será a eficiência da coluna de leito fixo (DOTTO et al., 2017). A eficiência e o comportamento dinâmico de uma coluna de leito fixo são caracterizados pela concentração efluente/afluente *versus* tempo ou volume do

líquido tratado, ou seja, curva de ruptura, também denominada de “*breakthrough*” (RAULINO et al., 2014), conforme Figura 10.

Figura 10 - Perfil de concentração da concentração de soluto na saída do leito adsorvente durante o processo de adsorção



Fonte: (Dotto et al., 2017).

### 2.8.1 Modelos de Bohar-Adams, Clark, Thomas, Yoon-Nelson e MDR

Para descrever o experimento de leito fixo, serão escolhidos os seguintes modelos: Bohart-Adams, Clark, Thomas, Yoon-Nelson e modelo de dose modificada (MDR). O modelo de Bohart-Adams assume que o equilíbrio não é instantâneo e que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade de adsorção do adsorvente (BOHART; ADAMS, 1920). O modelo de Clark é uma combinação dos conceitos de transferência de massa com o modelo de Freundlich e negligencia o efeito de dispersão (CLARCK, 1987). Thomas propôs que o comportamento do avanço obedece à cinética Langmuir de adsorção-dessorção, e a dispersão axial é desconsiderada (THOMAS, 1944). O modelo de Yoon-Nelson supõe que a taxa de decréscimos na probabilidade do adsorbato seja proporcional à probabilidade de adsorção de adsorvido e à descoberta de adsorvido no adsorvente (YOON-NELSON, 1984). O modelo MDR é um modelo empírico proposto por Yan et al. (2001). Esse modelo pode superar Thomas, minimizando os erros em períodos mais

altos e mais baixos (YAN et al., 2001). O modelo de Bohart-Adams (Eq.15), modelo Clark (Eq. 16), modelo Thomas (Eq. 17), Yoon-Nelson (Eq. 18), modelo de dose modificada (MDR) (Eq. 19):

$$\frac{C_t}{C_0} = \left( 1 + \exp \left( k_{th} q_{th} \frac{m_{ads}}{Q} - k_{th} C_0 t \right) \right)^{-1} \quad (15)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{\left( \frac{C_0 Q t}{m_{ads} q_{mdr}} \right)^a + 1} \quad (16)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = \left( 1 + \exp(k_{YN}(T-t)) \right)^{-1} \quad (17)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = \left( 1 + \exp \left( k_{BA} N_{BA} \frac{Z}{u} - k_{BA} C_0 t \right) \right)^{-1} \quad (18)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = \left( \frac{1}{1 + A \exp(-rt)} \right)^{1/(n_F-1)} \quad (19)$$

sendo:  $k_{th}$  é a constante de Thomas ( $\text{mL mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ),  $q_{eq}$  é a capacidade de adsorção do modelo Thomas ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $m_{ads}$  é a massa adsorvente (g),  $Q$  é o fluxo volumétrico ( $\text{L h}^{-1}$ ),  $q_{mdr}$  é a capacidade de adsorção do modelo MDR ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $a$  é o expoente do modelo MDR (sem dimensão),  $k_{YN}$  é a taxa constante de Yoon-Nelson ( $\text{h}^{-1}$ ),  $T$  é a tempo necessário para a ruptura de adsorvido a 50% do modelo Yoon-Nelson (h),  $k_{BA}$  é a constante de taxa do modelo Bohart-Adams ( $\text{L mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ),  $N_{BA}$  é a capacidade de adsorção volumétrica do modelo Bohart-Adams ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $u$  é a velocidade linear ( $\text{cm h}^{-1}$ ),  $A$  (sem dimensão) e  $r$  ( $\text{h}^{-1}$ ) são constantes do modelo de Clark,  $n_F$  é o inverso do expoente do modelo de Freundlich (adimensional).



### 3. RESULTADOS

Os resultados obtidos na pesquisa estarão apresentados na forma de artigos. Neste item encontram-se os artigos no formato das respectivas revistas em que foram publicados, dividido em:

Artigo 1: Powdered biosorbent from pecan pericarp (*Carya illinoensis*) as an efficient material to uptake methyl violet 2B from effluents in batch and column operations, aceito e publicado em Advanced Powder Research;

Artigo 2: Utilization of Pacara Earpod tree (*Enterolobium contortisilquum*) and Ironwood (*Caesalpinia leiostachya*) seeds as low-cost biosorbent for removal of basic fuchsin, aceito e publicado em Environmental Science and Pollution Research.

### 3.1 ARTIGO I: POWDERED BIOSORBENT FROM PECAN PERICARP (CARYA ILLINOENSIS) AS AN EFFICIENT MATERIAL TO UPTAKE METHYL VIOLET 2B FROM EFFLUENTS IN BATCH AND COLUMN OPERATIONS

Yamil L. de O. Salomón<sup>1</sup>, Jordana Georgin<sup>1</sup>, Dison S. P. Franco<sup>2</sup>, Matias S. Netto<sup>2</sup>, Patricia Grassi<sup>2</sup>, Daniel G. A. Piccilli<sup>1</sup>, Marcos L. S. Oliveira<sup>3,4\*</sup>, Guilherme L. Dotto<sup>2\*\*</sup>

<sup>1</sup>Civil Engineering Post Graduation Program, Federal University of Santa Maria, 97105–900, Santa Maria, Brazil.

<sup>2</sup>Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, 97105–900, Santa Maria, Brazil.

<sup>3</sup>Department of Civil and Environmental, Universidad De La Costa, Calle 58 #55–66, 080002, Barranquilla, Atlántico, Colombia.

<sup>4</sup>Faculdade Meridional IMED, 304–Passo Fundo, RS, 99070–220, Brazil.

Y.O. Salomón (yamilsalomon@outlook.com); J. Georgin (jordana\_gin@hotmail.com); D.S.P. Franco (francodison@gmail.com); P. Grassi (engpatriciagrassi@gmail.com); M.S. Netto (matias\_s\_netto@hotmail.com); D.A. Piccilli (dallasia@gmail.com); M.L.S. Oliveira (msilva@cuc.edu.co); G.L. Dotto (guilherme\_dotto@yahoo.com.br).

\*Corresponding author: Department of Civil and Environmental, Universidad De La Costa, Calle 58 #55–66, 080002, Barranquilla, Atlántico, Colombia. Email: [msilva@cuc.edu.co](mailto:msilva@cuc.edu.co)

\*\*Corresponding author: Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria–UFSM, 1000, Roraima Avenue, 97105–900 Santa Maria, RS, Brazil. Email: [guilherme\\_dotto@yahoo.com](mailto:guilherme_dotto@yahoo.com).

#### **Abstract**

The application of dyes in industrial processes has become a growing preoccupation due to the high quantities of colored effluents generated, which need previous treatment before to be discarded in water bodies. A powdered biosorbent was then prepared from pecan pericarp and HCl, in order to treat colored effluents containing the dye methyl violet 2B (MV2B) using batch and fixed–bed operation modes. The new biosorbent, so called powdered pecan pericarp (PPP) was characterized by

functional groups related to cellulose, lignin, and hemicellulose. In addition, the material was composed of particles with different sizes, amorphous structure and rugous surface. The best pH for MV2B biosorption on the PPP was 8.5. The kinetic profile was better described by the general order model, being the equilibrium rapidly reached in the first 5 min for different initial concentrations MV2B. The equilibrium curves were better described by the Langmuir model, indicating homogenous biosorption. The maximum biosorption capacity of  $642 \text{ mg g}^{-1}$  was reached at 328 K. Biosorption was favorable and endothermic. PPP has removed 94.1% of color in the simulated effluent. The fixed-bed assays revealed that the column packed with PPP can operate during 52.5 h with height of 25 cm. The Thomas, Bohart-Adams and Yoon-Nelson models were suitable to describe the dynamic curves. Therefore, PPP can be used as an efficient and fast biosorbent to treat textile effluents containing MV2B dye.

*Keywords:* pecan nut pericarp; methyl violet 2B, biosorption, simulated effluent, fixed bed operation.

## 1. Introduction

The development of the textile and leather sectors represents an environmental concern regarding to the water sources, since there is a higher generation of colored effluents. These effluents contain harmful and toxic compounds like dyes [1]. More than a hundred thousand commercial dyes are available, with an annual production of 700,000 tons [2]. Approximately 2% of the dyes are discarded into water bodies during the manufacturing process [3]. Particularly, methyl violet 2B (MV2B) is a dye derivate from triphenylmethanes, used in textile industries and as dermatologic agent. MV2B is carcinogenic, mutagenic and can cause skin and eye irritation in human beings [4]. Although advances to improve the water management have been made, the quantities of colored effluents are still rising. Therefore, viable operations for the treatment and reuse of industrial waters and effluents are required [5, 6].

Biosorption can be applied for the removal of several contaminants including dyes [7]. Biosorption is efficient and possesses relative low cost and ease of operation. In general, the feasibility of the biosorption method depends on the following: characteristics of the biosorbent material, fluid proprieties, contaminants to be removed, operation conditions, process configuration, regeneration and final

disposal [8]. Biosorption is especially competitive when low cost biomasses are used as biosorbents. Among the used biosorbents, those of agro–industrial sources are viable alternatives for the reduction of water contamination [9]. Furthermore, the usage of biosorbents contributes for the solution of the final disposal of some solid residues, solving a public health problem [10, 11].

Nowadays, different works using these types of biosorbent materials have been reported: Shakoor and Nasar [12] used the solid wastes from wood processing (*Terminalia arjuna*) for the uptake of crystal violet from solutions. Georgin et al. [13] have also removed crystal violet from aqueous effluents using the *Araucaria angustifolia* barks. Danish et al. [14] prepared activated carbon from banana peel for the sorption of methylene blue. Another example is the application of activated carbon from Jeriva rock (*Syagrus romanzoffiana*) for drugs removal [15]. It was reported that biosorbents derived from pecan nut shells can be applied for dyes and metals removal from water [16, 17]. However, shells are not the unique waste derived from the pecan nut. During the pecan processing, the pericarp is also discarded, being an abundant waste without economic value. In this way, Hernández–Montoya et al. [18] demonstrated that pecan pericarp is a promising biosorbent for lead and acid blue 25, and also a suitable precursor for activated carbon preparation. In spite of the advances presented by Hernández–Montoya et al. [18], two fundamental aspects concerning the application of pecan pericarp as biosorbent were not elucidated, i.e. the fixed bed operation mode and the application in a simulated effluent containing several dyes and salts.

Here, it was verified the ability of powdered pecan pericarp (*Carya illinoensis*) (PPP) as biosorbent to uptake MV2B dye from aqueous solutions and colored effluents in discontinuous (batch) and continuous (fixed bed) biosorption systems. PPP was developed and characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transformed infrared spectroscopy (FT–IR), X–ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms (BET) and point of zero charge (pH<sub>pzc</sub>). Batch biosorption studies have considered the effects of pH, PPP dosage, kinetics, isotherms and thermodynamics. In addition, the biosorption capacity was tested with a simulated effluent. PPP biosorbent was also tested in fixed–bed assays using three different bed heights.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Preparation of the powdered pecan pericarp (PPP)

The pecan pericarp was obtained in the region of the Federal University of Santa Maria (UFSM). Pecan pericarp was washed with distilled water and dried at 50 °C for 48 h. After this step, the material was ground and sieved under 2 mm. This material was tested in the removal of MV2B, and lower values of biosorption capacity were obtained, thus a treatment using HCl was used. For this step, 5.00 g of the particulate pecan pericarp (lower than 2 mm) was added to 1 L of 20 % V/V of HCl. The mixture was stirred for 1 h at 298 K and vacuum filtrated. Lastly, the material was washed with distilled water until reaching pH 6.5; then it was dried for 12 h at 50 °C. The material was named powdered pecan pericarp (PPP).

### 2.2. Characterization of the powdered pecan pericarp (PPP)

The following techniques were used to investigate the textural and chemical features of PPP biosorbent: scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray powder diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms (BET) and point of zero charge (pH<sub>pzc</sub>). The SEM analysis was conducted using a Vega3 SB, from Tescan (Czech, Republic), in order to obtain information about the surface of PPP biosorbent. The FT-IR was done using a Rigaku Miniflex 300, from Shimadzu (Japan), operated in the range of 4000 to 400 cm<sup>-1</sup>, to identify possible functional groups on the PPP surface. The XRD was made to identify the crystallography phase of PPP biosorbent (Rigaku, Miniflex 300, Japan). The DSC assays were conducted to verify the profile of thermal degradation of the PPP biosorbent (DSC-60 Plus, Shimadzu, Japan). N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms were obtained in ASAP 2020 equipment aiming to calculate the surface area of the PPP biosorbent. The pH of the zero charge point was determined using the pH drift method as described by Ghaedi et al. [19].

### 2.3. Biosorption of MV2B on PPP: discontinuous and continuous experiments

For all the biosorption tests, a stock solution of 1000 mg L<sup>-1</sup> of MV2B dye (chemical formula: C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>Cl, 407.9 g mol<sup>-1</sup>, CAS: 548–62–9) was prepared using deionized water. Then, the experimental solutions were made from the dilution of the stock solution until the desired concentration and pH. The MV2B concentrations were determined using a spectrophotometer UV–Vis from Shimadzu, model UV1700 (Japan) at the wavelength of 590 nm.

The discontinuous biosorption experiments were carried out in a thermostatic agitator (Solar, SI222, Brazil) at 200 rpm, in four sequential steps: I) the effect of biosorbent amount was evaluated from 0.025 to 0.150 g, with an increment of 0.025 g, with a fixed pH of 8 at 298 K. The different PPP amounts were added in 100 mL of MV2B solution with an initial concentration of 100 mg L<sup>-1</sup> and stirred during 120 min; II) pH influence was assessed from 2.0 to 10.0, with an increment of 2 (the pH of the solutions was adjusted using NaOH/HCl). For this 0.05 g of PPP were added to 100 mL of MV2B solution, with 100 mg L<sup>-1</sup> of initial concentration, being the flasks stirred during 120 min at 298 K; III) The kinetic essays were conducted using the best PPP amount and pH previously determined, at 298 K. Three initial concentrations of MV2B were tested, 100, 200 and 300 mg L<sup>-1</sup>. Samples were collected at different times: 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70 and 80 min; IV) Isotherm equilibrium curves were obtained for 4 temperatures (from 298 to 328 K), with an initial concentration of 50, 100, 300, 400, 350 and 400 mg L<sup>-1</sup>. For each assay, 100 mL of solution was used and agitated until equilibrium. PPP amount and pH were the same used in the kinetic tests. After each essay, the samples were centrifuged at 4000 rpm for 30 min in a CentriBio, 80–2B equipment. The results were evaluated in terms of biosorption capacity in any moment ( $q_t$ , mg g<sup>-1</sup>), biosorption at equilibrium ( $q_e$ , mg g<sup>-1</sup>), and percentage of MV2B removal ( $R$ , %) [8].

The continuous biosorption essays were made using an acrylic column, with a maximum height of 25 cm and a diameter of 2.5 cm. In this study, three different bed heights were tested: 25, 12.5, and 8.3 cm. For achieving these heights, glass spheres were used. For all tests, the initial MV2B concentration was 100 mg L<sup>-1</sup>, pH was 8.5 and temperature was 298 K. The inlet solution was bombed with volumetric flow of 20 mL min<sup>-1</sup>, using a peristaltic bomb (Model AWV, Provitec, Brazil). The samples were taken in intervals of 30 min until saturation. Taking into account the breakthrough curves, breakthrough time ( $t_b$ ) and exhaustion time ( $t_e$ ), it possible to

obtain different information about the system, including mass transfer zone ( $Z_m$ , cm) (Eq. 1), volume of treated effluent ( $V_{eff}$ , mL) (Eq. 2) and maximum biosorption capacity of the column ( $q_{eq}$ , mg g<sup>-1</sup>) (Eq. 3) [20].

$$Z_m = Z \left( 1 - \frac{t_b}{t_e} \right) \quad (1)$$

$$V_{eff} = Qt_{total} \quad (2)$$

$$q_{eq} = \frac{QC_0}{m_{PPP}} \int_0^{t_{total}} \left( 1 - \left( \frac{C_t}{C_0} \right) \right) dt \quad (3)$$

where  $Z$  is the height of the fixed bed (cm),  $Q$  is the volumetric flow (mL min<sup>-1</sup>),  $t_{total}$  is total time of operation (min),  $C_0$  is the input MV2B concentration (mg L<sup>-1</sup>),  $C_t$  is the output MV2B concentration (mg L<sup>-1</sup>) and  $m_{PPP}$  is the biosorbent amount (g).

#### 2.4. Biosorption modeling in discontinuous and continuous systems

The modeling of discontinuous biosorption of MV2B on PPP was carried out considering isotherms kinetics and thermodynamics. For kinetics, the data were modeled by pseudo–first order, pseudo–second order, general order and Avrami models. These equations are presented in the supplementary material (S.1). Each of these models has its own considerations as follows: The pseudo–first order [21] considers that biosorption approach to pseudo–chemical reaction. This concept is also considered in the pseudo–second order [22] and general order [23] models. However, these two models take into account exponent on second–order and  $n$ , respectively. The Avrami model in turn is a fractional approach that can describe the biosorption kinetics [24]. For the isotherms, the Freundlich, Langmuir and Khan models were chosen. These models are in supplementary material (S.2). The Freundlich model is an empirical approximation for describing the biosorption onto a heterogeneous surface [25]. Langmuir model considers that the binding sites present in the biosorbent surface have equal affinity and energy in relation to the adsorbate [26]. The Khan model is a general isotherm model considering pure liquid concentration [27]. The estimation of the thermodynamic parameters ( $\Delta G^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>;  $\Delta H^0$ , kJ mol<sup>-1</sup> and  $\Delta S^0$ , kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) was done by the methodology proposed by Lima et al. [28]. The equations can be found in the supplementary material (S.3).

Breakthrough curves found in the continuous biosorption essays were described by Thomas, Bohart–Adams, Yoon–Nelson, and Modified–dose response (MDR) models. These equations are presented in supplementary material (S.4). The

Bohart–Adams model considers a non–instantaneous equilibrium and that the biosorption rate is proportional to the biosorption capacity of the biosorbent [29]. Thomas proposed that the behavior of the breakthrough obeys the Langmuir kinetics of biosorption–desorption and that the axial dispersion is disregarded [30]. The Yoon–Nelson model supposes that the rate of decreases in the likelihood of the adsorbate is proportional to the probability of being adsorbate biosorption and the adsorbate breakthrough on the biosorbent [31]. The MDR model is an empirical model proposed by Yan et al. [32]. This model can overcome Thomas, minimizing the errors at lower and higher biosorption periods.

The parameter estimation and fit quality evaluation of the models used for discontinuous and continuous biosorption were made using scripts on MatLab 2017. The build–in functions used were: “*particleswarm*”, “*lsqnonlin*” and “*nlinfit*”. The fit quality evaluation of each model was done through the following statistical parameters: coefficient of determination ( $R^2$ ), adjusted determination coefficient ( $R^2_{adj}$ ), average relative error ( $ARE$ ) and minimum squared error ( $MSE$ ). The equations are shown in the supplementary material (S.5).

### 2.5. Treatment of simulated effluent by biosorption with PPP

The industrial textiles effluents can be a mixture of several dyes and other compounds [33]. In this context, it was prepared a simulated effluent (Table 1) to be treated with PPP. The purpose was evaluating the PPP performance for the treatment of effluents in real conditions. In this test,  $3.5 \text{ g L}^{-1}$  of PPP biosorbent was added to 100 mL of effluent solution, with initial pH of 10.2. Further, it was agitated for 4 h at 150 rpm and room temperature. Before and after the biosorption the effluent was scanned, in the range of 300 to 800 nm, using a spectrophotometer UV–Vis (Shimadzu, UV–2600, Japan). The color removal efficiency was quantified comparing the areas below to the curves obtained in the spectrophotometric scan.

**Table 1.** Composition of the simulated effluent containing MV2B dye.

Compounds	$\lambda_{\max}$ (nm)	Concentration ( $\text{mg L}^{-1}$ )
MV2B	590	100
Basic Fuchsin	546	100
Methylene Blue	664	50
Malachite Green	615	50
NaCl	100	–
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	100	–

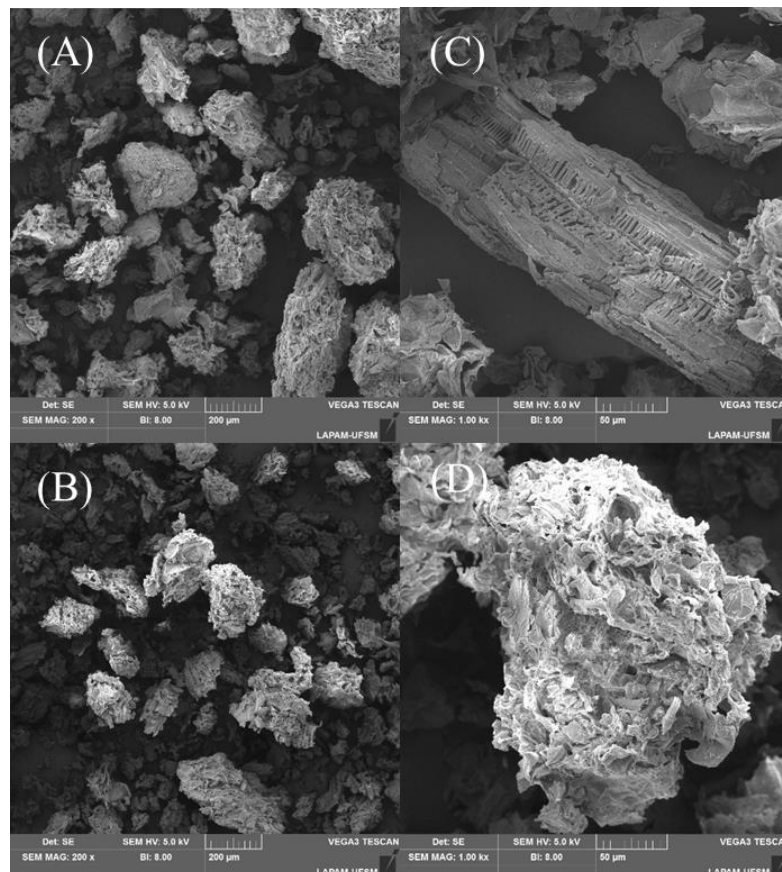


### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Features of PPP biosorbent

The SEM images of the untreated pecan pericarp (a, c) and PPP biosorbent (b, d) are presented in Fig. 1. Figs. 1 (a) and 1 (b) show that both, the untreated pecan pericarp and the PPP biosorbent, are powdered materials composed by particles of different shapes and sizes. In Fig. 1 (c) typical lamellar structures of the pecan pericarp can be observed. This lamellar structure disappeared in the PPP biosorbent (Fig. 1 (d)). Also the structure of PPP (Fig. 1 (d)) was more irregular in relation to the untreated pecan pericarp (Fig. 1 (c)), presenting more voids, cavities and cracks. It is possible to suppose that the HCl treatment has altered the surface of the material, probably due to the attack of the lignocellulosic fraction. The disorganized structure of PPP with voids, protuberances, cavities and cracks can be favorable for the biosorption since it enhances the penetration of dyes on the structure of the biosorbent [34].

**Fig. 1.** SEM images for the untreated pecan pericarp (a, c) and PPP biosorbent (b, d).



The FT-IR spectra of the untreated pecan pericarp (black) and PPP biosorbent (red) are presented in Fig. 2. Considering both spectra, strong and weak bands located in the region 3427–851  $\text{cm}^{-1}$  were observed. Before the discussion, it should be considered that the agricultural residues are mainly composed of hemicellulose, lignin, lipids, simple sugars, proteins, hydrocarbons and amide [10]. The bands of 3423  $\text{cm}^{-1}$  (red line) and 3427  $\text{cm}^{-1}$  (black line) can be related to the O–H bond stretch found on cellulose, lignin, and hemicellulose. This stretch can also be related to the water present on the material surface. For both materials, the C–H stretches, typical of aliphatic compounds and aldehydes can be found at 2993 and 2917  $\text{cm}^{-1}$  (red spectrum) and 2997 and 2921  $\text{cm}^{-1}$  (black spectrum). The C=O vibrations can be seen at 1621  $\text{cm}^{-1}$  (red spectrum) and 1634  $\text{cm}^{-1}$  (black spectrum). The C=C links of aromatic rings can be verified at 1488  $\text{cm}^{-1}$ . The signals at 1171 (red curve) and 1190  $\text{cm}^{-1}$  (black curve) are related to the C–O vibrations of the carboxylic acids. The bands at 1114 (red spectrum) and 1057  $\text{cm}^{-1}$  (black spectrum) are related to ethers, alcohols, and phenols. Lastly, the regions of 851 and 862  $\text{cm}^{-1}$  are vibrations associated with aromatic bonds. In the spectrum of the untreated material (black) the bands 1634, 1488, 1190 and 1057  $\text{cm}^{-1}$  were broader. In the treated material (PPP, red spectrum) the bands in this region were separated and sharper. It can be inferred that the treatment with HCl have exposed the functional groups of the material.

**Fig. 2.** FTIR bands for the untreated pecan pericarp and PPP biosorbent.

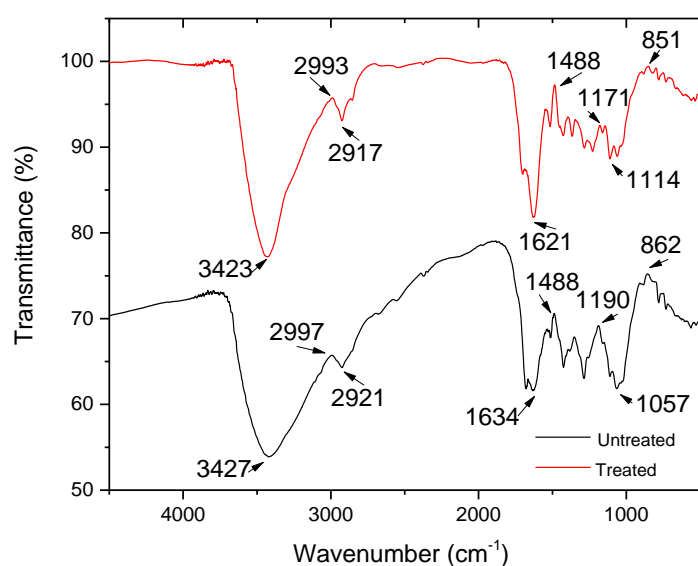
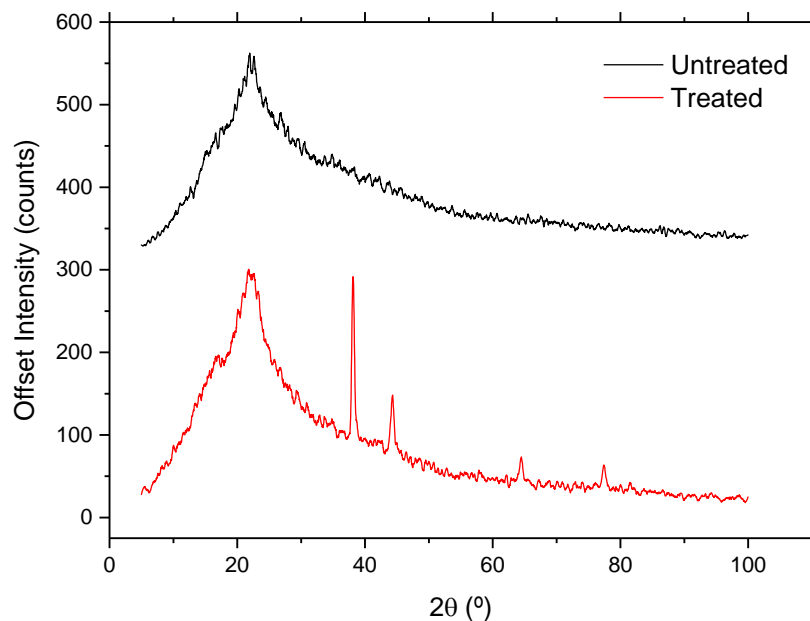


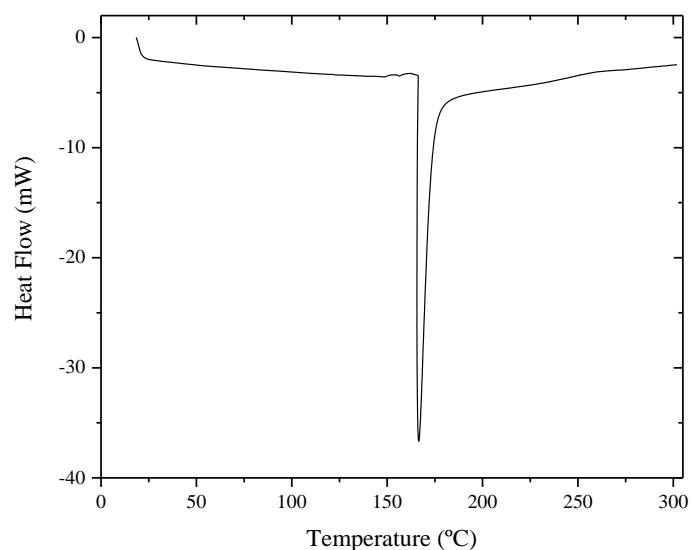
Fig. 3 shows the XRD patterns for the untreated (black) and treated material (red). Before the treatment, a typical curve of a material with amorphous structure can be visualized. After the acid treatment (red curve), the XRD exhibits new peaks at  $2\theta$  28.2°, 44.4°, 64.3° and 77.5°, which are characteristic of type I cellulose polymorph. It can be suggested that the acid hydrolysis has removed some amorphous regions of the cellulose, and consequently, the crystalline regions were exposed. Similar results have been reported by Sun et al. [35] in the treatment of bamboo fibers with acids.

**Fig. 3.** XRD for the untreated pecan pericarp and PPP biosorbent.



The thermal characterization of the PPP biosorbent is shown in Fig. 4. From room temperature until 160 °C the material loses moisture and volatiles. After this step, it is possible to observe a crystallization transition at 167 °C, here, there is a heat exchange between PPP and the neighborhoods due to the phase. This peak is characteristic of high crystalline material. The last step is an endothermic process until stabilization around 300 °C. This behavior is typical of materials with a high presence of lignin [36].

**Fig. 4.** DSC for the PPP biosorbent.



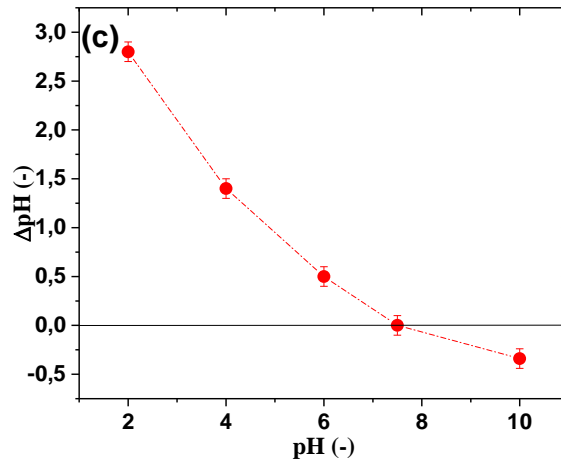
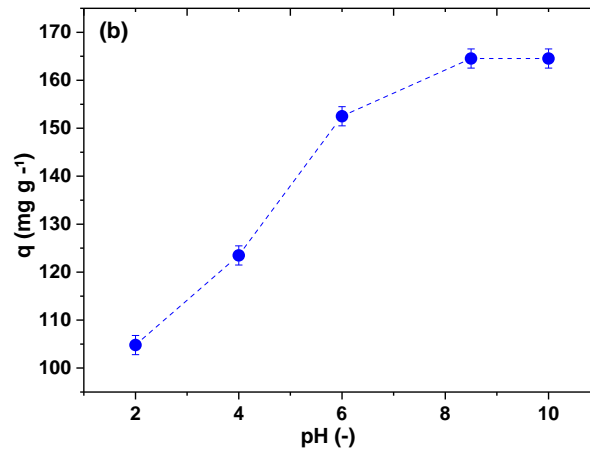
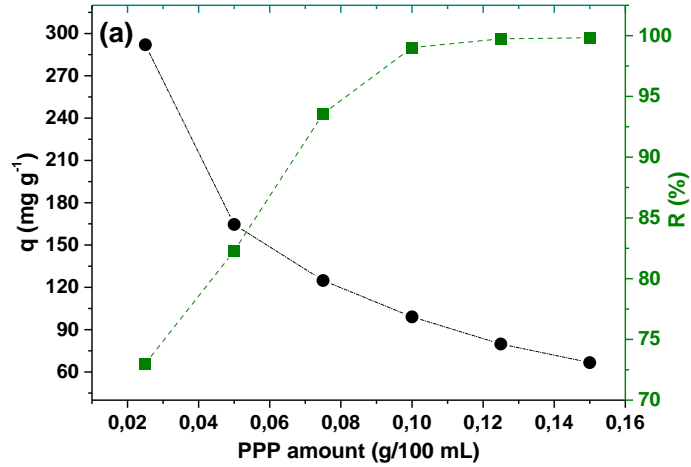
Concerning the surface area values obtained from BET method, the untreated material presented  $2.15 \pm 0.25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and the PPP biosorbent presented  $3.75 \pm 0.11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . The acid treatment provided a little increase in this parameter. Probably, this is related with the exposition of the structural functional groups and crystalline regions (revealed in Figs. 1, 2 and 3). However, both materials presented lower values of BET surface area, which are typical of lignocellulosic based biosorbents [7, 8].

### 3.2. Effects of PPP amount and pH on the MV2B biosorption

The effect of PPP amount in the MV2B biosorption is shown in Fig. 5 (a). The intersection between the curves of biosorption capacity (black curve) and removal percentage (green curve) indicates the optimal PPP dosage, which was selected for further experiments. This point was  $0.05 \text{ g}/100 \text{ mL}$ , corresponding to 82 % of removal percentage and  $164.5 \text{ mg g}^{-1}$  of biosorption capacity. The biosorption capacity values decreased with the PPP dosage rise. This behavior has been also found by Georgin et al. [37] when studying the biosorption of crystal violet and methylene blue onto Pará chestnut husk. This effect can be related to the increase of number of sites that are not occupied by the dye [38]. In addition, the agglomeration of PPP particles can cause a decrease in the available superficial area, thus decreasing the available

active sites. In opposite, the MV2B removal percentage increased with the PPP dosage due the increase of total biosorption sites.

**Fig. 5.** (a) Effect of PPP amount on MV2B biosorption, (b) effect of pH on the MV2B biosorption and (c) point of zero charge for PPP biosorbent.

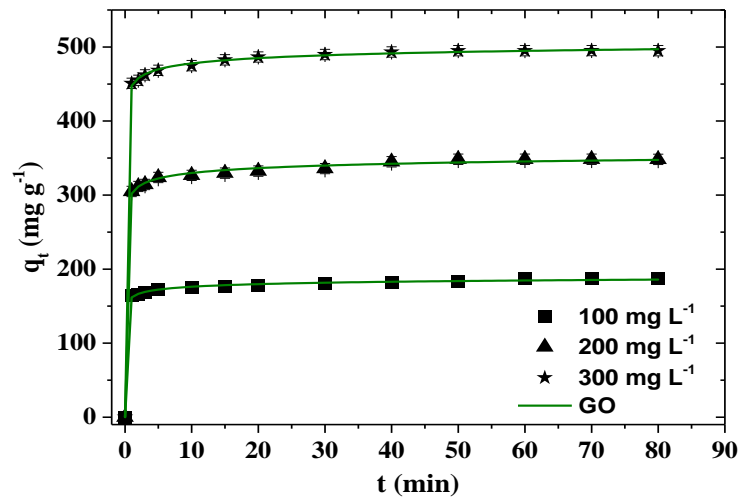


The pH is an important factor in the biosorption process, since establishes the biosorbent surface charge. Normally, at higher pH values, the biosorbent surface becomes negatively charged, and, at lower pH values, the surface is positively charged. In this study, as shown in Fig. 5 (b), the MV2B biosorption increased from 105 to 164.5 mg g<sup>-1</sup>, when the pH increased from 2 to 8.5. After this pH, the biosorption capacity remains constant. This trend can be explained on the basis in the MV2B characteristics and point of zero charge of the PPP biosorbent (Fig. 5 (c)). The point of zero charge of PPP was 7.5, then, the biosorbent surface is negative at pH values higher than 7.5, due to the deprotonation. At pH values lower than 7.5, the PPP surface is protonated. In this way, the MV2B that is cationic can be repelled by PPP at lower pH values, explaining the lower biosorption capacities. In opposite, MV2B is attracted by the PPP surface at pH higher than 7.5, justifying the higher values of biosorption capacity found at pH of 8.5.

### *3.3. Biosorption of MV2B on PPP: kinetics, isotherms and thermodynamics*

Fig. 6 shows the biosorption kinetics of MV2B onto the PPP biosorbent at three different initial dye concentrations. It is possible to verify that, for all initial concentrations, the kinetic profile was similar. Biosorption capacity presented an extremely high rate within 1 min of operation, attaining more than 90% of saturation. From 1 to 5 min, biosorption continued to increase, but with a lower rate, attaining 95% of saturation. From 5 min, a slower biosorption rate was observed, being the equilibrium attained with 40 min. This trend is associated with the progressive blocking of the biosorption sites by the MV2B molecules [39]. As expected, the increase of the initial MV2B concentration enhanced the biosorption capacity from 187.4 to 497.0 mg g<sup>-1</sup>. This is directly related with the increase in the concentration gradient, thus enhancing the overall mass transfer [8].

**Fig. 6.** Kinetic profiles of the MV2B biosorption on PPP biosorbent.



Results concerning the kinetic models used to interpret the biosorption of MV2B on PPP are presented in Table 2. Comparing the statistical parameters ( $R^2$ ,  $R^2_{adj}$ ,  $ARE$  and  $MSE$ ), pseudo-second order and general order models presented superior performance than the other models to represent the kinetic profiles. Comparing now pseudo-second order and general order models, both presented similar values of  $R^2$  and  $R^2_{adj}$ , but, the lower values of  $ARE$  and  $MSE$  were found using the general order model.

**Table 2.** Kinetic parameters for the MV2B biosorption on PPP.

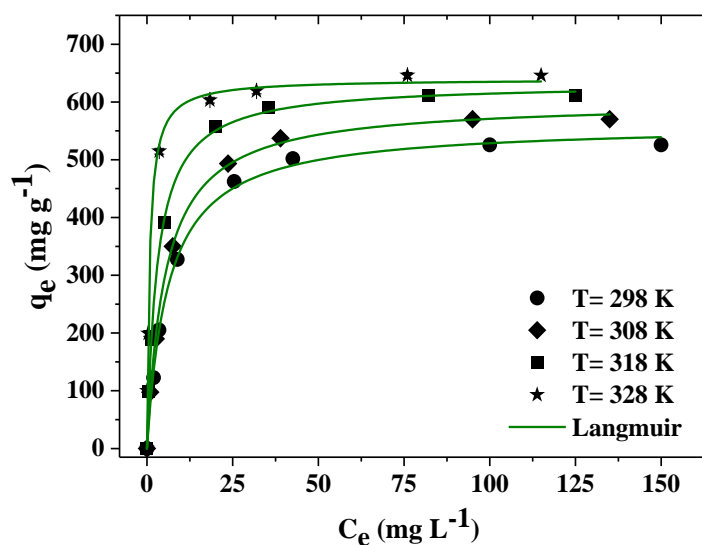
Model	MV2B Initial Concentration (mg L <sup>-1</sup> )		
	100	200	300
<b>Pseudo–first order</b>			
$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	178.9	335.1	483.4
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	2.331	2.259	2.588
$R^2$	0.981	0.982	0.9903
$R^2_{adj}$	0.956	0.958	0.9772
ARE (%)	3.123	3.17	2.281
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	46.81	155.54	175.30
<b>Pseudo–second order</b>			
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	182.1	341.0	490.0
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.036	0.019	0.018
$R^2$	0.992	0.993	0.997
$R^2_{adj}$	0.981	0.983	0.993
ARE (%)	2.17	2.22	1.37
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	19.72	62.62	56.52
<b>General order</b>			
$q_n$ (mg g <sup>-1</sup> )	214.4	392.2	544.0
$k_n \times 10^{13}$ (min <sup>-1</sup> (g mg <sup>-1</sup> ) <sup>n-1</sup> )	0.58	1.04	3.89
$n$ (-)	8.18	7.23	7.08
$R^2$	0.992	0.993	0.996
$R^2_{adj}$	0.980	0.982	0.991
ARE (%)	0.82	0.80	0.35
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	2.59	8.72	3.63
<b>Avrami</b>			
$q_{Av}$ (mg g <sup>-1</sup> )	178.9	335.1	483.4
$k_{Av}$ (min <sup>-1</sup> )	1.080	1.063	1.135
$n_{Av}$ (dimensionless)	2.159	2.125	2.271
$R^2$	0.981	0.982	0.990
$R^2_{adj}$	0.952	0.954	0.975
ARE (%)	3.12	3.17	2.28
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	46.81	155.54	175.30

In addition, the estimated value of biosorption capacity ( $q_n$ ) was coherent with the experimental. So, the general order model was the most suitable to represent the biosorption of MV2B on PPP biosorbent. This model was also the best to describe the adsorption kinetics of procion red onto avocado peel treated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> [40]. Evidently,  $q_n$  increased with the initial MV2B concentration. The  $n$  values were relatively high, demonstrating that higher increases of biosorption capacities can occur in short times. This is in agreement with the fast initial biosorption rate (90% of saturation with 1 min). The magnitude of  $k_n$  was extremely low. This parameter reflects the rate in entire biosorption period. So, it can be concluded that from 5 to 40 min, the biosorption capacity presented little changes until reach the equilibrium.



The equilibrium curves are shown in Figure 7. All curves were favorable and with a shape similar to the “L type”. The initial portion of the curves becomes more inclined with the temperature increase. Also, at higher temperatures, the plateau was encountered at higher values of biosorption capacity. This shows that increase of temperature enhanced the biosorption capacity, reaching  $642 \text{ mg g}^{-1}$  at  $328 \text{ K}$ . This effect is related with the decrease in the solution viscosity and consequent increase in the mobility of the MV2B molecules at higher temperatures.

**Fig. 7.** Isotherms for the MV2B biosorption on PPP biosorbent.



The adjusted parameters of each chosen model (Langmuir, Freundlich, and Tóth) are presented in Table 3. From the statistical values, the Langmuir model can describe the isotherms better in comparison with the Freundlich and Tóth models, presenting higher  $R^2_{adj}$  and lower  $ARE$  and  $MSE$ . The higher affinity between MV2B and PPP biosorbent at higher temperatures can be proved by the higher  $K_L$  values found at  $328 \text{ K}$ . The maximum biosorption capacity by the Langmuir model was  $639.7 \text{ mg g}^{-1}$  at  $328 \text{ K}$ . For comparative purposes, it was gathering information about another materials present in the literature for the sorption of MV2B, here presented in Table 4. At first, it can be seen that the majority of studies presented in Table 4 presented best results at pH and temperature similar to this work. Among all the materials used to uptake MV2B, PPP presented a better biosorption capacity. This indicates that the biosorbent prepared from pecan pericarp (PPP) can be viable and promising for the removal of MV2B from colored solutions.

**Table 3.** Isotherm parameters for the MV2B biosorption on PPP.

Model	Temperature (K)			
	298	308	318	328
<b>Langmuir</b>				
$q_{mL} (mg g^{-1})$	561.2	601.2	632.8	639.7
$K_L (L mg^{-1})$	0.162	0.188	0.333	1.294
$R^2$	0.998	0.999	0.999	0.993
$R^2_{adj}$	0.997	0.999	0.999	0.991
$ARE (%)$	2.52	2.04	2.37	9.34
$MSE (mg g^{-1})^2$	93.30	39.47	55.43	570.23
<b>Freundlich</b>				
$K_F((mg g^{-1})(mg L^{-1})^{-1/n_F})$	178.8	189.3	234.8	320.3
$1/n_F$ (dimensionless)	4.213	4.052	4.485	5.848
$R^2$	0.919	0.924	0.916	0.918
$R^2_{adj}$	0.886	0.894	0.882	0.885
$ARE (%)$	19.88	24.55	27.37	27.37
$MSE (mg g^{-1})^2$	3942.30	4602.87	6203.46	7005.12
<b>Kahn</b>				
$q_{mK} (mg g^{-1})$	525.81	570.0	610.95	614.89
$K_K (L mg^{-1})$	0.181	0.206	0.355	1.30
$n_K$ (dimensionless)	0.981	0.984	0.990	0.989
$R^2$	0.997	0.999	0.999	0.995
$R^2_{adj}$	0.994	0.998	0.998	0.9893
$ARE (%)$	3.303	2.165	2.445	8.05
$MSE (mg g^{-1})^2$	195.546	83.926	84.519	625.97

**Table 4.** Comparative analysis of different materials used for MV2B uptake from aqueous solutions.

Material	pH	T (K)	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Reference
PPP	8.5	328	639.7	This study
<i>Cucumis Sativus</i> Peel	8.0	300	149.3	[12]
Paddle cactus	10.0	328	228.7	[41]
Pará chestnut husk	4.0	328	83.6	[37]
Potato peels	6.0	305	555.0	[42]
Water hyacinth	7.8	302	322.6	[43]
Avocado seed	7.0	330	95.9	[44]
Activated PAL	8.0	305	218.1	[45]
Nanocomposite hydrogels	7.0	300	88.8	[46]
Pineapple leaf	8.0	305	158.7	[47]
Papaya seeds	8.0	300	86.0	[48]

The estimated thermodynamic parameters are presented in Table 5. For this, it was used the Langmuir constant for estimating the thermodynamic equilibrium constant. The standard Gibbs free energy presented variations from  $-27.51$  to  $-35.94$  kJ mol<sup>-1</sup>. These values indicated a highly favorable and spontaneous biosorption. Positive values found for the standard entropy ( $0.273$  kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) indicated a possible rearrangement of the MV2B molecules on the PPP surface. Lastly, the  $\Delta H^0$  value was  $54.71$  kJ mol<sup>-1</sup>, indicating an endothermic nature of the biosorption process.

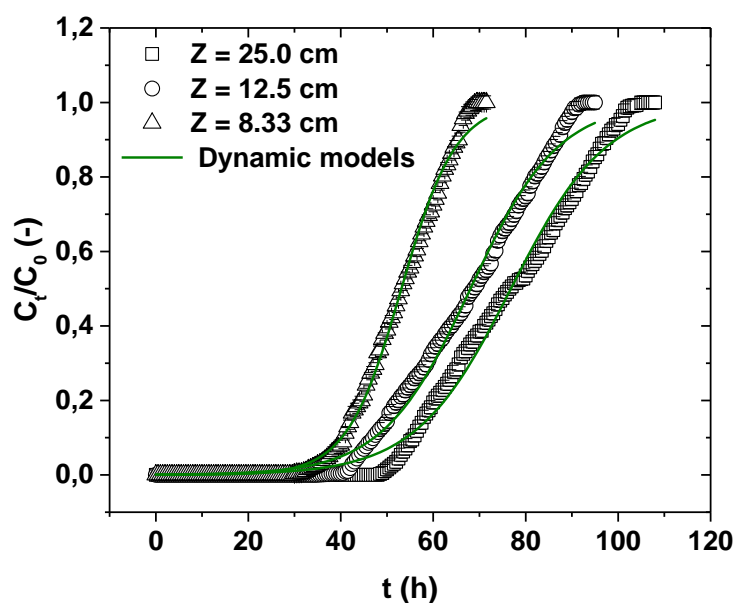
**Table 5.** Thermodynamic parameters for the MV2B biosorption on PPP.

T (K)	$k_e$ (-)	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
298.15	66085	-27.51		
308.15	76504	-28.80		
318.15	135988	-31.26	54.71	0.273
328.15	527752	-35.94		

### 3.4. Performance of PPP biosorbent in a continuous system

The breakthrough curves for the MV2B biosorption on PPP obtained at different bed heights are presented in Figure 8 and, the operational parameters are depicted in Table 6. It was found that the increase in the bed height provided an increase in the  $t_b$  and  $t_e$  values. From a phenomenological point of view, as the height increases the crystal violet remains in contact with PPP for a longer period, thus increase the adsorption capacity and the breakthrough time [49]. Furthermore, the amount of the adsorbent increases as well, leading to more surface area and adsorptive sites [50]. Consequently, the bed can operate for larger times, treating higher volumes of effluent ( $V_{eff}$ ). In opposite, the increase in the bed height provided less inclined curves, leading to higher values of  $Z_m$ . Concerning the biosorption capacity,  $q_{eq}$  increased with the decrease in the bed height. This occurs because at lower bed height, the amount of PPP is also lower, and consequently, the MV2B can occupy the biosorption sites effectively. The breakthrough times were higher than 37.5 h and the biosorption capacities were higher than  $245.4 \text{ mg g}^{-1}$ . These results indicate that PPP can be applied in the fixed bed biosorption, providing high breakthrough times and biosorption capacities.

**Fig. 8.** Breakthrough curves for the biosorption of MV2B on PPP at three different bed heights.



**Table 6.** Operational parameters for the fixed bed biosorption of MV2B onto PPP.

Variables	Bed height (cm)		
	25.0	12.5	8.3
$q_{eq}$ (mg g <sup>-1</sup> )	245.4	462.7	463.4
$V_{eff}$ (L)	129.6	114.0	85.8
$t_b$ (h)	52.5	43.5	37.5
$t_e$ (h)	100.0	89.0	66.0
$Z_m$ (cm)	11.87	6.39	3.58

The estimated parameters for each model used to fit the breakthrough curves are exhibited in Table 7. Taking into consideration the statistical parameters, the dynamic models (Bohart–Adams, Thomas and Yoon–Nelson) were the best to describe the breakthrough curves. It was achieved an  $R^2 > 0.991$  with an  $MSE \leq 4.78 \times 10^{-4}$ . Taking into consideration the theoretical concepts, Thomas can be considered the more adequate, whereas it assumes that the biosorption on the fixed bed behaves like the Langmuir isotherm. Also, the experimental stoichiometric biosorption capacity,  $q_{eq}$  (Table 6) was successfully predicted by  $q_{th}$  parameter of the Thomas model (Table 7).

**Table 7.** Estimated parameters for the fixed bed biosorption models.

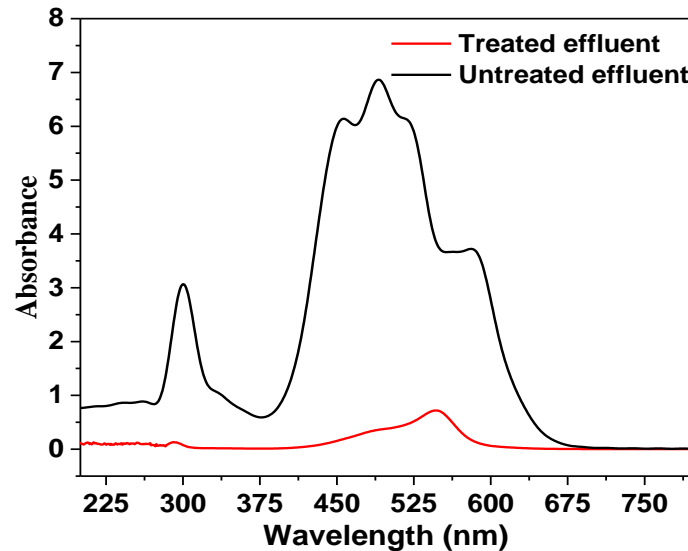
Model	Heights (cm)		
	25	12.5	8.3
<b>Thomas</b>			
$k_{th}$ (L mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	9.67×10 <sup>-4</sup>	1.05×10 <sup>-3</sup>	1.70×10 <sup>-3</sup>
$q_{th}$ (mg g <sup>-1</sup> )	245.9	465.5	465.4
$R^2$	0.991	0.993	0.996
$MSE$	1.08×10 <sup>-3</sup>	7.97×10 <sup>-4</sup>	4.78×10 <sup>-4</sup>
<b>MDR</b>			
$q_{mdr}$ (mg g <sup>-1</sup> )	242.6	459.3	461.5
$a$ (-)	7.24	6.97	8.91
$R^2$	0.990	0.990	0.994
$MSE$	1.21×10 <sup>-3</sup>	1.14×10 <sup>-3</sup>	6.90×10 <sup>-4</sup>
<b>Yoon–Nelson</b>			
$k_{YN}$ (h <sup>-1</sup> )	0.097	0.106	0.170
$\tau$ (h)	76.8	68.1	53.1
$R^2$	0.991	0.993	0.996
$MSE$	1.08×10 <sup>-3</sup>	7.97×10 <sup>-4</sup>	4.78×10 <sup>-4</sup>
<b>Bohart–Adams</b>			
$k_{BA}$ (L mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	9.67×10 <sup>-4</sup>	1.05×10 <sup>-3</sup>	1.70×10 <sup>-3</sup>
$N_{BA}$ (mg L <sup>-1</sup> )	18784.2	33283.4	38987.0
$R^2$	0.991	0.993	0.996
$MSE$	1.08×10 <sup>-3</sup>	7.97×10 <sup>-4</sup>	4.78×10 <sup>-4</sup>

### 3.5. Performance of PPP for the biosorption in a colored effluent

The spectra of the simulated effluent before and after the biosorption with PPP are shown in Figure 9. In the spectrum before biosorption, a broad band from around 400 to 670 nm can be verified. This band is relative to the presence of the dyes MV2B, methylene blue, malachite green and basic fuchsin in the effluent. Also, it can be seen a sharp band at 300 nm, which is relative to a product from degradation of some dyes during the effluent mixture. After biosorption with PPP (red spectrum) it is possible to observe a reduction in the absorbance. As a result, the area under the curve for treated effluent was extremely low, being that, the discoloration was 94.1%.

This shows that PPP can be used to treat colored effluents containing a mixture of dyes and salts.

**Fig. 9.** Visible spectra for the treated and untreated simulated effluent.



#### 4. Conclusion

It was investigated the ability of powdered pecan pericarp (PPP) as biosorbent for the removal MV2B dye from colored effluents in batch and fixed bed systems. In the batch operation, the biosorption was an extremely fast process, with 90% of saturation attained in 5 min, being the equilibrium reached in 40 min. The general order model was the best to describe the kinetic data. The maximum biosorption capacity obtained from the Langmuir model was  $642 \text{ mg g}^{-1}$ . Biosorption of MV2B onto TPP was a spontaneous favorable and endothermic operation ( $\Delta G^0 =$  from  $-10.39$  to  $-17.10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^0 = 0.216 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta H^0 = 54.72 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). In the fixed bed operation, the curves were inclined and the column can operate until 52.5 h without regeneration. The maximum biosorption capacity of the column was  $463.4 \text{ mg g}^{-1}$ . The dynamic models were suitable for describing the experimental values, in special the Thomas model, since it is based on the Langmuir isotherm. In the case of the simulated effluent treatment, the PPP biosorbent was able to achieve a color removal of 94.1%. All this information collected in relation to the biosorption of MV2B

indicates that the PPP biosorbent can be applied in the discontinuous and continuous systems, turning to be an alternative material for the treatment of industrial effluents.

## Supplementary Material

### S.1 Kinetic equations

The pseudo–first order model (Eq. 1), pseudo–second order model (Eq.2), general order (Eq.3), and Avrami model (Eq.4):

$$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (1)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (2)$$

$$q_t = q_n - \frac{q_n}{\left[k_n (q_n)^{n-1} t^{(n-1)} + 1\right]^{1/(n-1)}} \quad (3)$$

$$q_t = q_{AV} (1 - \exp(-k_{AV} t)^{n_{AV}}) \quad (4)$$

where  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $k_n$  ( $\text{min}^{-1}(\text{g mg}^{-1})^{n-1}$ ),  $k_{AV}$  are the kinetics constants of pseudo–first order, pseudo–second order, general order, and Avrami models, respectively;  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_n$ ,  $q_{AV}$  are the theoretical values for the biosorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $n$  and  $n_{AV}$  are the exponents of the general and Avrami models

### S.2 Isotherm models

The Freundlich model (Eq.5), Langmuir model (Eq.6), and Tóth model (Eq.7):

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

$$q_e = q_{mL} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$q_e = q_{mK} \frac{K_K C_e}{(1 + K_K C_e)^{n_K}} \quad (7)$$



where  $K_F$  is the Freundlich constant  $(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$ , and  $1/n_F$  is the heterogeneity factor (dimensionless),  $q_{mL}$  is the maximum biosorption capacity of Langmuir model  $(\text{mg g}^{-1})$ ,  $K_L$  is the Langmuir constant  $(\text{L mg}^{-1})$ ,  $q_{mT}$  is the maximum biosorption capacity of Khan  $(\text{mg g}^{-1})$ ,  $K_K$  is the Khan constant  $(\text{L mg}^{-1})$ ,  $n_K$  is the Khan exponent (dimensionless).

### S.3 Thermodynamics estimation

The standard Gibbs free energy change ( $\Delta G^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), enthalpy change ( $\Delta H^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), and entropy changes ( $\Delta S^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) were calculated as the following Equations:

$$k_e = \frac{kM_W \gamma^{MV2B}}{\gamma} \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(k_e) \quad (9)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (10)$$

$$\ln(k_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (11)$$

where  $k_e$  is the equilibrium constant (dimensionless),  $k$  is the constant parameter from the most suitable isotherm fit  $(\text{L mg}^{-1})$ ,  $M_W$  is the molecular weight of the MV2B  $(\text{g mol}^{-1})$ ,  $\gamma^{MV2B}$  the activity coefficient of MV2B dye in solution (dimensionless, assuming  $\gamma^{MV2B}=1$ ),  $\gamma$  is the unitary activity coefficient of MV2B  $(1 \text{ mol L}^{-1})$ ,  $T$  is the temperature (K),  $R$  the universal gas constant  $(8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1})$ .

### S.4 Fixed bed models

The Bohart–Adams (Eq.12), Thomas model (Eq.13), Yoon–Nelson (Eq.14), Modified–dose response (MDR) (Eq.15)

$$\frac{C_t}{C_0} = \left( 1 + \exp\left(k_{BA} N_{BA} \frac{Z}{u} - k_{BA} C_0 t\right) \right)^{-1} \quad (12)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = \left( 1 + \exp \left( k_{th} q_{th} \frac{m_{ads}}{Q} - k_{th} C_0 t \right) \right)^{-1} \quad (13)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = \left( 1 + \exp(k_{YN}(\tau - t)) \right)^{-1} \quad (14)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{\left( \frac{C_0 Q t}{m_{ads} q_{mdr}} \right)^a + 1} \quad (15)$$

where  $k_{th}$  is the constant of Thomas ( $L \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ),  $q_{th}$  is the biosorption capacity of the Thomas model ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $m_{ads}$  is the biosorbent mass ( $\text{g}$ ),  $Q$  is the volumetric flow ( $L \text{ h}^{-1}$ ),  $q_{mdr}$  is the biosorption capacity of the MDR model ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $a$  is the exponent of the MDR model (dimensionless),  $k_{YN}$  is the constant rate of Yoon–Nelson ( $\text{h}^{-1}$ ),  $\tau$  is the time required for 50% adsorbate breakthrough from Yoon–Nelson model ( $\text{h}$ ),  $k_{BA}$  is the rate constant of the Bohart–Adams model ( $L \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ),  $N_{BA}$  is the volumetric biosorption capacity of the Bohart–Adams model ( $\text{mg L}^{-1}$ ) and  $u$  is the linear velocity ( $\text{cm h}^{-1}$ ).

### S.5 Statistical evaluation

The coefficient of determination ( $R^2$ ) (Eq.16), adjusted determination coefficient ( $R^2_{adj}$ ) (Eq.17), average relative error ( $ARE$ ) (Eq.18), and minimum squared error ( $MSE$ ) (Eq.19):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{exp} - y_{pred})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{exp} - \bar{y}_{exp})^2} \quad (17)$$

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \frac{(n-1)}{(n-p-1)} \quad (18)$$

$$ARE = \frac{100\%}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{exp} - y_{pred}}{y_{exp}} \right| \quad (19)$$

$$MSE = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (y_{exp} - y_{pred})^2 \quad (20)$$

where  $y_{exp}$  is the experimental data,  $y_{pred}$  is the predicted value,  $n$  is the number of experimental values, and  $p$  is the number of parameters according to the model.

## References

- [1] V.K. Gupta, S. Khamparia, I. Tyagi, D. Jaspal, A. Malyiya, Decolorization of mixture of dyes: A critical review, *Global J. Environ. Sci. Manage.* 1 (2015) 71–94.
- [2] T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Equilibrium, Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption onto Pine Cone Biomass of *Pinus radiata*, *Water Air Soil Pollut.* 218 (2011) 499–515.
- [3] S.J. Allen, G. McKay, J.F. Porter, Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, *J. Colloid Interface Sci.* 280 (2004) 322–333.
- [4] G.K. Sarma, S. Sen Gupta, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension, *J. Environ. Manage.* 171 (2016) 1–10.
- [5] C.R. Holkar, A.J. Jadhav, D.V. Pinjari, N.M. Mahamuni, A.B. Pandit, A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches, *J. Environ. Manage.* 182 (2016) 351–366.
- [6] A.I. Ohioma, N.O. Luke, O. Amraibure, Studies on the pollution potential of wastewater from textile processing factories in Kaduna, Nigeria, *J. Toxicol. Environ. Health Sci.* 1 (2009) 34–37.
- [7] G. L. Dotto, S.K. Sharma, L.A.A. Pinto, Biosorption of Organic Dyes: Research Opportunities and Challenges. In: Sanjay K. Sharma. (Org.). *Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2015.
- [8] A. Bonilla–Petriciolet, D.I. Mendoza–Castillo, H.E. Reynel–Ávila, *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, Springer International Publishing, Berlin, 2017.
- [9] X. Pang, L. Sellaoui, D.S.P. Franco, G.L. Dotto, J. Georgin, A. Bajahzar, H. Belmabrouk, A. Ben Lamine, A. Bonilla–Petriciolet, Z. Li, Adsorption of crystal violet on biomasses from pecan nutshell, para chestnut husk, araucaria bark and palm cactus: Experimental study and theoretical modeling via monolayer and double layer statistical physics models, *Chem. Eng. J.* 378 (2019) 122101.

- [10] M. Xu, G. McKay, Removal of Heavy Metals, Lead, Cadmium, and Zinc, Using Adsorption Processes by Cost-Effective Adsorbents. In: A. Bonilla-Petriciolet, D.I. Mendoza-Castillo, H.E. Reynel-Ávila, Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, Springer International Publishing, Berlin, 2017.
- [11] A.V.B. De Oliveira, T.M. Rizzato, B.C.B. Barros, S.L. Fávaro, W. Caetano, N. Hioka, V.R. Batistela, Physicochemical modifications of sugarcane and cassava agro-industrial wastes for applications as biosorbents, *Bioresour. Technol. Rep.* 7 (2019) 100294.
- [12] S. Shakoor, A. Nasar, Adsorptive decontamination of synthetic wastewater containing crystal violet dye by employing *Terminalia arjuna* sawdust waste, *Ground. Sust. Develop.* 7 (2018) 30–38.
- [13] Georgin J., F.C. Drumm, P. Grassi, D. Franco, D. Allasia, G.L. Dotto, Potential of *Araucaria angustifolia* bark as adsorbent to remove gentian violet dye from aqueous effluents, *Water Sci. Technol.* 78 (2018) 1693–1703.
- [14] M. Danish, T. Ahmad, S. Majeed, M. Ahmad, L. Ziyang, Z. Pin, S.M. Shakeel Iqbal, Use of banana trunk waste as activated carbon in scavenging methylene blue dye: Kinetic, thermodynamic, and isotherm studies, *Bioresour. Technol. Rep.* 3 (2018) 127–137.
- [15] C.D.O. Carvalho, D.L. Costa Rodrigues, E.C. Lima, C.S. Umpierrez, D.F. Caicedo Chaguez, F.M. Machado, Kinetic, equilibrium, and, thermodynamic studies on the adsorption of ciprofloxacin by activated carbon produced from Jeriva (*Syagrus romanzoffiana*), *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2019) 4690–4702.
- [16] I.A. Aguayo-Villarreal, A. Bonilla-Petriciolet, R. Muñiz-Valencia, Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions, *J. Mol. Liq.* 230 (2017) 686–695.
- [17] M.A. Zazycki, M. Godinho, D. Perondi, E.L. Foletto, G.C. Collazzo, G.L. Dotto, New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions, *J. Clean. Prod.* 171 (2018) 57–65.
- [18] V. Hernández-Montoya, D.I. Mendoza-Castillo, A. Bonilla-Petriciolet, M.A. Montes-Morán, M.A. Pérez-Cruz, Role of the pericarp of *Carya illinoensis* as biosorbent and as precursor of activated carbon for the removal of lead and acid blue 25 in aqueous solutions, *J. Anal. Appl. Pyro.* 92 (2011) 143–151.
- [19] M. Ghaedi, F. Karimi, B. Barazesh, R. Sahraei, A. Daneshfar, Removal of Reactive Orange 12 from aqueous solutions by adsorption on tin sulfide nanoparticle loaded on activated carbon, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 756–763.

- [20] M. Suzuki, Adsorption engineering, Kodansha, Tokyo, 1990.
- [21] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, K. Sven. Vetensk. 24 (1898) 1–39.
- [22] Y.S. Ho, G. McKay, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, Trans. IChemE 76 (1998) 332–340.
- [23] Y. Liu, H. Xu, J.H. Tay, Derivation of a General Adsorption Isotherm Model, J. Environ. Eng. 131 (2005) 1466–1468.
- [24] M. Avrami, Kinetics of phase change. I: General theory, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103–1112.
- [25] H. Freundlich, Over the adsorption in solution, Z. Physic. Chem. A. 57 (1906) 358–471.
- [26] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Amer. Chem. Soc. 40 (1918) 1361–1403.
- [27] A.R. Khan, R. Ataullah, A. Al-Haddad, Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures, J. Colloid Interface Sci. 194 (1997) 154–165.
- [28] E.C. Lima, A. Hosseini-Bandegharai, J.C. Moreno-piraján, I. Anastopoulos, A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption, J. Mol. Liq. 273 (2019) 425–434.
- [29] G.S. Bohart, E.Q. Adams, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, J. Am. Chem. Soc. 42 (1920) 523–544.
- [30] H.C. Thomas, Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 1664–1666.
- [31] Y.H. Yoon, J.H. Nelson, Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life, American Ind. Hygiene Assoc. J. 45 (1984) 509–516.
- [32] G. Yan, T. Viraraghavan, M. Chen, A new model for heavy metal removal in a biosorption column, Ads. Sci. Technol. 19 (2001) 25–43.
- [33] K.A. Adegoke, O.S. Bello, Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents, Water Res. Ind. 12 (2015) 8–24.
- [34] N. Soltani, A. Bahrami, M.I. Pech-Canul, L.A. González, Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials, Chem. Eng. J. 264 (2015) 899–935.

- [35] L.Y. Sun, H.B. Lin, H.B. Deng, J.Z. Li, B.H. He, R.C. Sun, Structural changes of bamboo cellulose in formic acid, *Bioresour.* 3 (2008) 297–315.
- [36] B.B. Uzun, E. Yaman, Pyrolysis kinetics of walnut shell and waste polyolefins using thermogravimetric analysis, *J. Energ. Inst.* 90 (2017) 825–837.
- [37] J. Georgin, B.S. Marques, E.C. Peres, D. Allasia, G.L. Dotto, Biosorption of cationic dyes by Pará chestnut husk (*Bertholletia excelsa*), *Water Sci. Technol.* 77 (2018) 1612–1621.
- [38] J. Ooi, L.Y. Lee, B.Y.Z. Hiew, S. Thangalazhy–Gopakumar, S.S. Lim, S. Gan, Assessment of fish scales waste as a low cost and eco–friendly adsorbent for removal of an azo dye: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Bioresour. Technol.* 245 (2017) 656–664.
- [39] A. Witek–Krowiak, R.G. Szafran, S. Modelski, Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low–cost biosorbent, *Desalination* 265 (2011) 126–134.
- [40] J. Georgin, B.S. Marques, J.S. Salla, E.L. Foletto, D. Allasia, G.L. Dotto, Removal of Procion Red dye from colored effluents using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–/HNO<sub>3</sub>–treated avocado shells (*Persea americana*) as adsorbent, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2017) 6429–6442.
- [41] J. Georgin, D.S.P. Franco, F.C. Drumm, P. Grassi, M. Schadeck Netto, D. Allasia, G.L. Dotto, Paddle cactus (*Tacinga palmadora*) as potential low–cost adsorbent to treat textile effluents containing crystal violet, *Chem. Eng. Commun.* *In press* (2019) 1–12.
- [42] S. Lairini, K.E. Mahtal, Y. Miyah, K. Tanji, S. Guissi, S. Boumchita, F. Zerrouq, The adsorption of Crystal violet from aqueous solution by using potato peels (*Solanum tuberosum*): equilibrium and kinetic studies, *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (2017) 3252–3261.
- [43] M.R. Kulkarni, T. Revanth, A. Acharya, P. Bhat, Removal of Crystal Violet dye from aqueous solution using water hyacinth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study, *Res. Efficient Technol.* 3 (2017) 71–77.
- [44] A. Bazzo, M.A. Adebayo, S.L.P. Dias, E.C. Lima, J.C.P. Vagheti, E.R. Oliveira, A.J.B. Leite, F.A. Pavan, Avocado seed powder: characterization and its application for crystal violet dye removal from aqueous solutions, *Des. Water Treat.* 57 (2016) 15873–15888.

- [45] G. Tian, W. Wang, Y. Kang, A. Wang, Ammonium sulfide–assisted hydrothermal activation of palygorskite for enhanced adsorption of methyl violet, *J. Environ. Sci.* 41 (2016) 33–43.
- [46] G.R. Mahdavinia, H. Aghaie, H. Sheykhloie, M.T. Vardini, H. Etemadi, Synthesis of CarAlg/MMt nanocomposite hydrogels and adsorption of cationic crystal violet, *Carbohydr. Polym.* 98 (2013) 358–365.
- [47] S. Neupane, S.T. Ramesh, R. Gandhimathi, P.V. Nidheesh, Pineapple leaf (*Ananas comosus*) powder as a biosorbent for the removal of crystal violet from aqueous solution, *Des. Water Treat.* 54 (2014) 2041–2054.
- [48] F.A. Pavan, E.S. Camacho, E.C. Lima, G.L. Dotto, V.T.A. Branco, S.L.P. Dias, Formosa papaya seed powder (FPSP): Preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 230–238.
- [49] M. Dutta, J.K. Basu, Fixed-bed column study for the adsorptive removal of acid fuchsin using carbon-alumina composite pellet, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 11 (2014) 87–96.
- [50] J. Goel, K. Kadirvelu, C. Rajagopal, V.K. Garg, Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies, *J. Hazard. Mater.* 125 (2005) 211–220.

### 3.2 ARTIGO II: UTILIZATION OF PACARA EARPOD TREE (*ENTEROLOBIUM CONTORTISILQUUM*) AND IRONWOOD (*CAESALPINIA LEIOSTACHYA*) SEEDS AS LOW-COST BIOSORBENT FOR REMOVAL OF BASIC FUCHSIN

Yamil L. de O. Salomón<sup>1</sup>, Jordana Georgin<sup>1,2</sup>, Glaydson Simões dos Reis<sup>3</sup>, Éder Claudio Lima<sup>3</sup>, Marcos L. S. Oliveira<sup>4,5\*</sup>, Dison S. P. Franco<sup>2</sup>, Matias Schadeck Netto<sup>2</sup>, Daniel Allasia<sup>1</sup>, Guilherme Luiz Dotto<sup>2\*\*</sup>

<sup>1</sup>Sanitary and Environmental Engineering Department, Federal University of Santa Maria, 97105–900, Santa Maria, Brazil.

<sup>2</sup>Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, 97105–900, Santa Maria, Brazil.

<sup>3</sup>Graduate Program in Metallurgical, Mine, and Materials Engineering (PPGE3M). School of Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brazil.

<sup>4</sup>Department of Civil and Environmental, Universidad De La Costa, Calle 58 #55–66, 080002, Barranquilla, Atlántico, Colombia.

<sup>5</sup>Faculdade Meridional IMED, 304–Passo Fundo, RS, 99070–220, Brazil.

\*Corresponding author: Department of Civil and Environmental, Universidad De La Costa, Calle 58 #55–66, 080002, Barranquilla, Atlántico, Colombia. Email: [msilva@cuc.edu.co](mailto:msilva@cuc.edu.co)

\*\*Corresponding author: Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria–UFSM, 1000, Roraima Avenue, 97105–900 Santa Maria, RS, Brazil. Email: [guilherme\\_dotto@yahoo.com.br](mailto:guilherme_dotto@yahoo.com.br)

#### **Abstract**

Wastes from the Pacara Earpod tree (*Enterolobium contortisilquum*) and Ironwood (*Caesalpinia leiostachya*) seeds were studied as biosorbents for the removal of basic fuchsin from waters. Both biosorbents were prepared and characterized by different analytical methods. The characterization data showed that both materials was mainly composed of lignin, cellulose, and hemicellulose, such as: C-H, C=O, C=C, C-O, C-N and OH bonds. Both biosorbents exhibited roughened surfaces and surface functional groups which may. Furthermore, the XRD pattern show an amorphous phase with wide peak from 10 to 30° due to the lignin. In terms of dosage and pH, it is recommended the use of 1 g L<sup>-1</sup> and 9.0, respectively. The initial concentrations for the biosorption kinetics ranged from 50 to 500 mg L<sup>-1</sup>, were the Pacada ear and



the Ironwood reached an adsorption capacity of 145.62 and 100.743 mg g<sup>-1</sup> for the 500 mg L<sup>-1</sup>. The Pseudo-second order was found to be the proper model for describing biosorption of basic fuchsin onto Pacara Earpod tree and Ironwood, respectively. For the isotherm experiments, the maximum experimental biosorption capacity was found 166.858 and 110.317 mg g<sup>-1</sup> for the Pacada Earpod and Ironwood for the initial concentration of 500 mg L<sup>-1</sup> at 328 K. The Langmuir and the Tóth model were the best for representing the equilibrium curves for the basic fuchsin on the Pacada ear pod and the ironwood, respectively. Maximum adsorption capacities of 177.084 mg g<sup>-1</sup> and 136.526 mg g<sup>-1</sup> were achieved for Pacara Earpod tree and Ironwood, respectively. The biosorption process was spontaneous, endothermic and favorable for both biosorbents. The biosorbents were also applied for coloration removal of simulated textile effluents, reaching 66% and 54% for the Pacara Earpod and Ironwood, respectively. For the final application, the materials were used in fixed bed biosorption, with an initial concentration of 200 mg L<sup>-1</sup>, reaching breakthrough times of 710 and 415 min, leading to biosorption capacities of the column of 124.5 and 76.5 mg g<sup>-1</sup>, for the Pacara Earpod and Ironwood, respectively.

**Keywords** seed waste biosorbents; basic fuchsin; dyes; synthetic effluents; fixed-bed biosorption.

## Introduction

The industries of paper and cellulose, textile, leather treatment, and food can generate large quantities of effluents containing dyes, which without a proper treatment are discharged direct into the water bodies, affecting negatively its quality, endangering the environment and the living organisms (Madan et al. 2019, Sellaoui et al., 2017a). In this sense, legislation is becoming more and more rigid, and every industry is obliged to treat its effluents before discharging it into the environment (Nguyen and Juang 2019, Sellaoui et al., 2017b).

There are several methods used to tackle dye-effluents in aqueous media and adsorption is considered one of the most suitable due its simplicity in being designed, its high efficiency and easy operating conditions. Furthermore, it can be a low-cost technique when sorbents derived from agro-industrial wastes (Georgin et al. 2018). Different works using wastes and modified wastes can found in the literature; modified activated carbon from *Zizania latifolia* (Huang et al. 2012), *Cedrela odorata* seeds (Babalola et al. 2016), acid-activated kola nut pod carbon and base activated kola nut pod carbon (Nwodika and Onukwuli 2017), activation with NaOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> of *Ficus racemose* leaves in the removal of acid violet 17 (Jain et al., 2017), *Euryale ferox* *Salisbury* seed shell (Kalita et al. 2017), Sellaoui and collaborators (2017c) have studied the biosorption of reactive violet 5 using activated carbon from

cocoa shell. modified activated carbon from *Syagrus romanzoffiana* (Carvalho et al. 2019), tea residue removal acid blue 25 (Jain et al., 2019), tobacco residue activated carbon removal of methylene blue and acid blue 25 (Archin et al., 2019), cassava peel in the removal of direct black dye (Scheufele et al., 2019), sugarcane and cassava residues modified with NaOH removal of methylene blue (De Oliveira et al., 2019), residual biomass from the extraction of chia seed oil (*Salvia hispanica*) to remove reactive yellow B2R textile dye (Da Silva & Pietrobelli, 2019); Removal of crystal violet using pecan and para chestnut, araucaria bark, palm cactus has been explored by Pang et al. (2019); lemongrass leaves combined with cellulose acetate for adsorption of crystal violet (Putri et al., 2020) , mandacaru cactus (*Cereus jamacaru*) for basic fuchsin removal (Georgin et al., 2020), activated carbon from eucalyptus sawdust removing methylene blue (Han et al., 2020), and finally Araticum seeds (*Annona crassiflora*) in the removal of crystal violet (Franco et al., 2020). However, to the best of our knowledge, no work has been reported by using Pacara Earpod tree as biosorbent for tackling pollutants from water and few works have used ironwood to produce activated carbons to adsorb carbon dioxide (Nowrouzi et al. 2017).

The Pacara Earpod tree (*Enterolobium contortisilquum*) is a native forest species from southern Brazil, its height varies from 20–35 m, with a trunk diameter of 80–160 cm (Lorenzi 2013). The major application of this tree is related to the fruits, which are used in natural products and cosmetics, due to the presence of saponin, and the wood for the fabrication of furniture and toys. The other tree is the Ironwood (*Caesalpinia leiostachya*), with a height of 12–18 m, with a trunk of 50 to 80 cm of diameter (Lorenzi 2013). It is widely used for landscaping due to its extensive canopy. Its wood is hard, dense and resistant, and it is used in the manufacture of guitars and violins, and for civil construction, in the construction of beams, struts, and crampons (Lorenzi 2013). Thus, a further application of the residues from these trees (seed and sawmill) are needed.

In this study, it was investigated the removal of BF from aqueous solutions using the seeds from pristine form of Pacara Earpod tree (*Enterolobium contortisilquum*) and Ironwood (*Caesalpinia leiostachya*). The basic fuchsin (BF) dye is formed by salts (chloride or acetates) and by the functional group's rosaniline and pararosaniline with triaminotriphenylmethane (Kalita et al. 2017). The BF belongs to triarylmethane class, it possesses anesthetic, bacterial, and fungicide, and inflammable characteristics. It is highly used for the dyeing of fabrics and leather, in

addition to the coloration of collagen, muscle, and mitochondria. Because of its recalcitrant characteristics, its removal of the discarded effluents becomes necessary (El Haddad 2016). The biosorbents were characterized in relation to its morphology, surface functional groups and crystallinity. The biosorption studies were evaluated according to the effect of biosorbent dosages, effect of pH, kinetics and equilibrium. In addition, both biosorbents were tested in the treatment of synthetic effluents. Lastly, the biosorbents were tested on the fixed-bed biosorption process.

## **Materials and methods**

### **Chemicals**

The cationic dye basic fuchsin (BF) (chemical formula:  $C_{20}H_{20}ClN_3$ , molecular weight:  $337.86 \text{ g mol}^{-1}$ , Index number: 420510,  $\lambda_{\text{max}} = 546 \text{ nm}$ ), and all reagents used in this study were obtained from Sigma Aldrich. All the reagents were of analytical grade and utilized as received without any additional purification. To perform all biosorption tests, a stock solution of  $1 \text{ g L}^{-1}$  of BF was prepared using deionized water. The desired experimental solutions were obtained by diluting the stock solution also using deionized water. The natural pH of the solution was found and fixed at 9.0. All the biosorption experiments were done using a thermostatic agitator model MA 093, Marconi (Brazil) at 150 rpm.

### **Biosorbents: preparation and characterization**

The seed residues from the Pacara Earpod tree and Ironwood were collected from the ground of each tree species (Santa Maria ( $29^{\circ} 41' \text{ S}$ ;  $53^{\circ} 48' \text{ W}$ ), Brazil). To remove impurities, firstly, the materials were washed using distilled water several times. Afterwards, the material was dried at 323 K for 24 h. Then, the materials were ground using a knife mill and sieved (particle size lower than 0.85 mm). After that, 100 g of each material was mixed in 400 mL of ethanol (80 % v/v) under agitation (150 rpm) during 1 h. The materials were separated from the liquid through decantation and washed with distilled water until the water reaches a neutral pH. Lastly, the materials were dried at 323 K for 24 h and labeled PETS (Pacara Earpod tree seeds) and IWS (Ironwood seeds) and stored in airproof plastic bags for the further analyses.

The physicochemical characterization of biosorbents was performed in terms of its surfaces functional groups, crystallinity and morphologies. For the scanning electron microscopy (SEM), PETS and IWS samples were covered with gold through the sputtering process, for this, a current of 20 mA was applied for 90 s. Afterward, the images were obtained using a VEGA 3 from Tescan (Czech Republic) operating at 10 kV. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was done by mixing 100 mg of KBr with 1 mg of the samples. The mixture was pressed resulting in thin disks (less than 1 mm thick) with a diameter of 13 mm. The FT-IR analyses were done using a Shimadzu FT-IR equipment (Prestige-21, Japan) with 45 scans and 2.0  $\text{cm}^{-1}$  of resolution. The XRD was used to determine the crystallographic structure, using a Rigaku, model Miniflex 300 equipment (Japan).

### **Batch biosorption tests**

The biosorbent dosage effect was tested varying from 0.5 to 1.5  $\text{g L}^{-1}$  for each biosorbent material, in an aliquot of 50 mL at 50  $\text{mg L}^{-1}$  of initial BF concentration. The biosorption tests were agitated for 180 min at room temperature. The kinetic curves were performed using 1  $\text{g L}^{-1}$  of biosorbent dosage at different initial concentrations (50, 100, 150, 200, 250, and 500  $\text{mg L}^{-1}$ ) in 50 mL of BF solution at 298 K. The samples were agitated and collected in different intervals 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120, and 180 min. The equilibrium curves were obtained at different temperatures (298, 308, 318, 328 K) with initial concentrations varying from 50 to 500  $\text{mg L}^{-1}$ . Equilibrium was considered after three equal measurements of BF concentration in liquid phase (Sellaoui et al., 2017d).

The determination of the BF concentration before and after biosorption tests was made through UV-vis spectrophotometry; for this, an equipment UV mini 1240 from Shimadzu (Japan) was used operating at wavelength of 546 nm. To separate the biosorbents from solution, after the biosorption tests, the samples were centrifuged using a CentriBio, model 80-2B (Brazil) at centrifugal force of 1800 g for 20 min. All tests were made in triplicates ( $n=3$ ) and blanks were carried out to ensure reproducibility. The results were evaluated in terms of percentage of dye removal ( $R$ , %), biosorption capacity in function of time ( $q_t$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) and at equilibrium ( $q_e$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ).

## Kinetic, isotherm and thermodynamic models

The biosorption kinetics for the BF onto both biosorbents were analyzed by using Elovich, (Elovich and Larinov 1962), pseudo–first order (Lagergren 1898), pseudo–second order (Ho and Mckay 1998) and general order models (Liu and Shen 2008). For the equilibrium studies, the isotherm models of Langmuir (Langmuir 1918), Freundlich (Freundlich 1906), Sips (Sips 1948) and Tóth (Tóth 2002) were employed. More details are given in supplementary material (S.1 for kinetic and S.2 for isotherms). For the thermodynamic calculations, it was used the equilibrium constant estimated from the most suitable isotherm model (Lima et al. 2019), and the equations are presented in the supplementary material (S.3).

## Preparation and treatment of the textile synthetic effluent

The effluent was prepared (see its composition in Table 1) and both PETS and IWS were employed in its treatment. A dosage of 3 g L<sup>-1</sup> of each biosorbent was inserted inside a falcon tube 50 mL at 3 h of contact time at pH of 9.8, at room temperature and 150 pm. Total color removal was calculated from the difference between the areas under the spectral curves, before and after the treatment (Georgin et al. 2019; Leite et al. 2017).

**Table 1:** Concentration of the compounds in the synthetic effluent.

<b>Compounds</b>	<b>Concentration (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>λ max (nm)</b>
Basic Fuchsin	100	546
Methylene Blue	50	664
Malachite Green	50	615
Crystal Violet	50	590
NaCl	100	–
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	–
pH	9.8	–

## Fixed-bed assay and modeling

For the fixed bed biosorption, it was used a column made of acrylic with a height of 25 cm and 2.5 cm diameter. First, the column was filled with the desired biosorbent (28 g for the PETS and 29 g for the IWS). Second, the solution of BF (initial concentration of 200 mg L<sup>-1</sup>) was pumped using a controlled peristaltic pump (Provitec model AWV, Brazil) set to operate with a volumetric flow of 20 mL min<sup>-1</sup>. Samples were collected at the column output and quantified by UV-Vis spectrometry. The column performance was evaluated in terms of length of mass transfer zone ( $Z_m$ ), effluent volume ( $V_{eff}$ , mL), maximum biosorption capacity ( $q_{eq}$ , mg g<sup>-1</sup>) and percentage of removal (R, %) (Suzuki 1990). The breakthrough data were evaluated by the models of Bohart-Adams (Bohart-Adams 1920), Thomas (Thomas 1944) and Yoon-Nelson (Yoon-Nelson 1984). These models are presented in the supplementary material (S.4).

## Fitness model evaluation

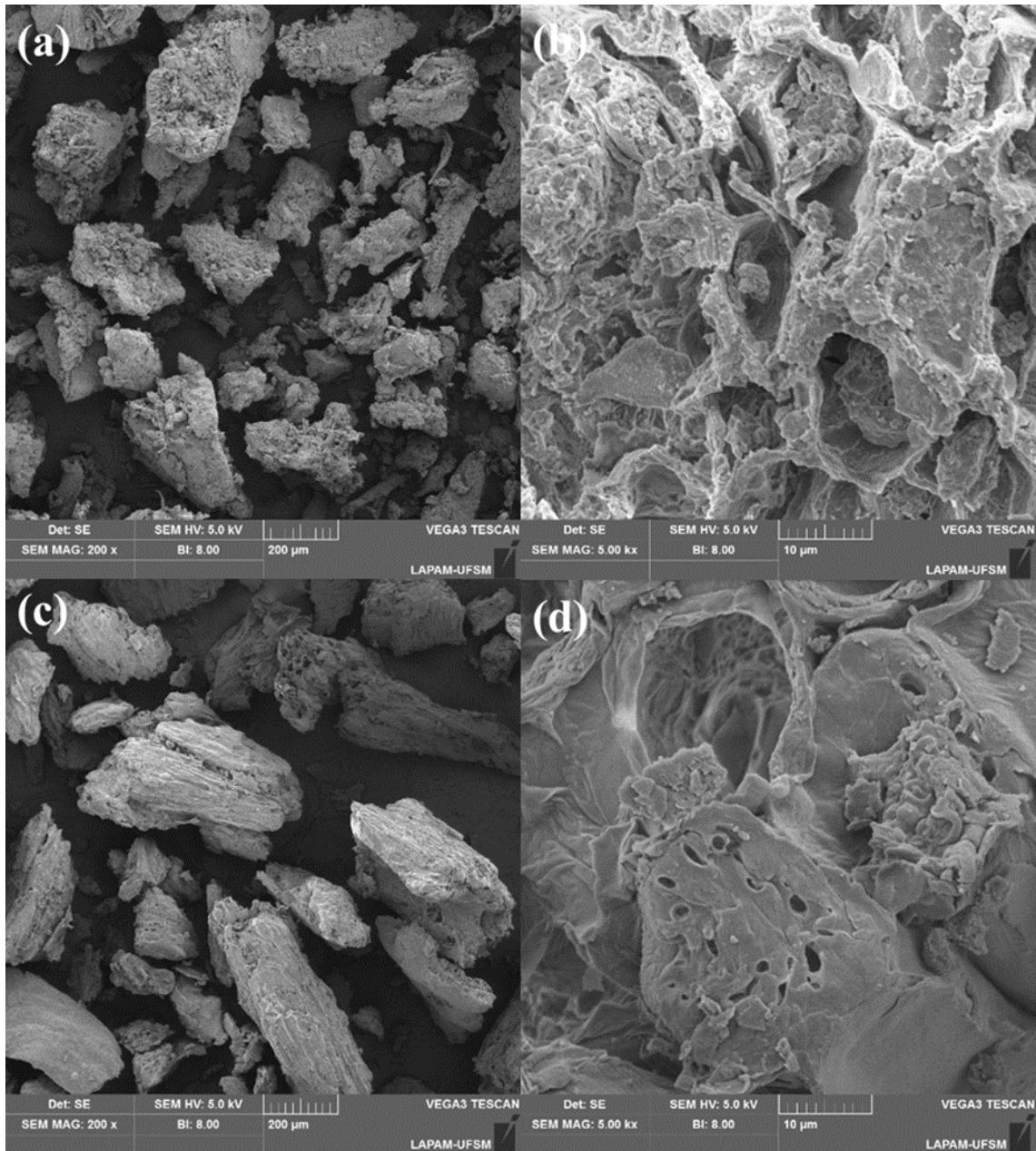
The fitness of the kinetic, isotherm and fixed bed models was evaluated by analyzing the values of determination coefficient ( $R^2$ ), adjusted determination coefficient ( $R^2_{adj}$ ), average relative error (ARE) and minimum squared error (MSE). The equations are shown in the supplementary material (S.5). The model parameters were estimated through script programming on Matlab 2017.

## Results and Discussion

### PETS and IWS characteristics

The obtained SEM images of the PETS and IWS are exhibited in Figure 1. The SEM images show different morphologies. IWS exhibits larger and more longed particles in comparison with PETS. Besides, both biosorbents presented roughened and irregular surfaces with the presence of protuberances and empty spaces. The presence of channels and holes provide higher contact between biosorbents and adsorbate BF, which may enhance the biosorption capacity of BF on both biosorbents.

**Fig. 1:** SEM images for the PETS (a) e (b) PETS, (c) e (d) IWS, with magnifications of  $\times 200$  and  $\times 5000$ .



FT-IR analysis was carried out to identify the presence of functional groups on both biosorbent surfaces, which permits further evaluations about the biosorption process between BF, PETS and IWS. FT-IR spectra of both biosorbents are presented in Figure 2. The main bands are in the region from  $3434$  to  $605\text{ cm}^{-1}$  with the presence of intense and minor bands. The signal at  $3434\text{ cm}^{-1}$  is due to the OH which is associated to carboxylic acids present in cellulose, pectin and lignin, and also can be attributed to the free water molecules on both biosorbents. The band deformation at  $2917\text{ cm}^{-1}$  is attributed to the C-H bond (alkyl, aliphatic and aromatic).

The band  $1731\text{ cm}^{-1}$ , for the IWS, is related to the C=O (Babalola et al. 2016). The C=C bond can be associated at  $1644\text{ cm}^{-1}$  for the PETS. In relation to the PETS, the band  $1535\text{ cm}^{-1}$  is due to C=O associated with ketone and carbonyl. The vibration found in the region of  $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  is attributed to C–O. The band at  $1050\text{ cm}^{-1}$  is related to C–N and C–O (Li et al., 2019). Lastly, the band at  $605\text{ cm}^{-1}$  is attributed to the C–H bond presented in aromatic chains.

**Fig. 2:** FT–IR spectra for the PETS (a) and IWS (b).

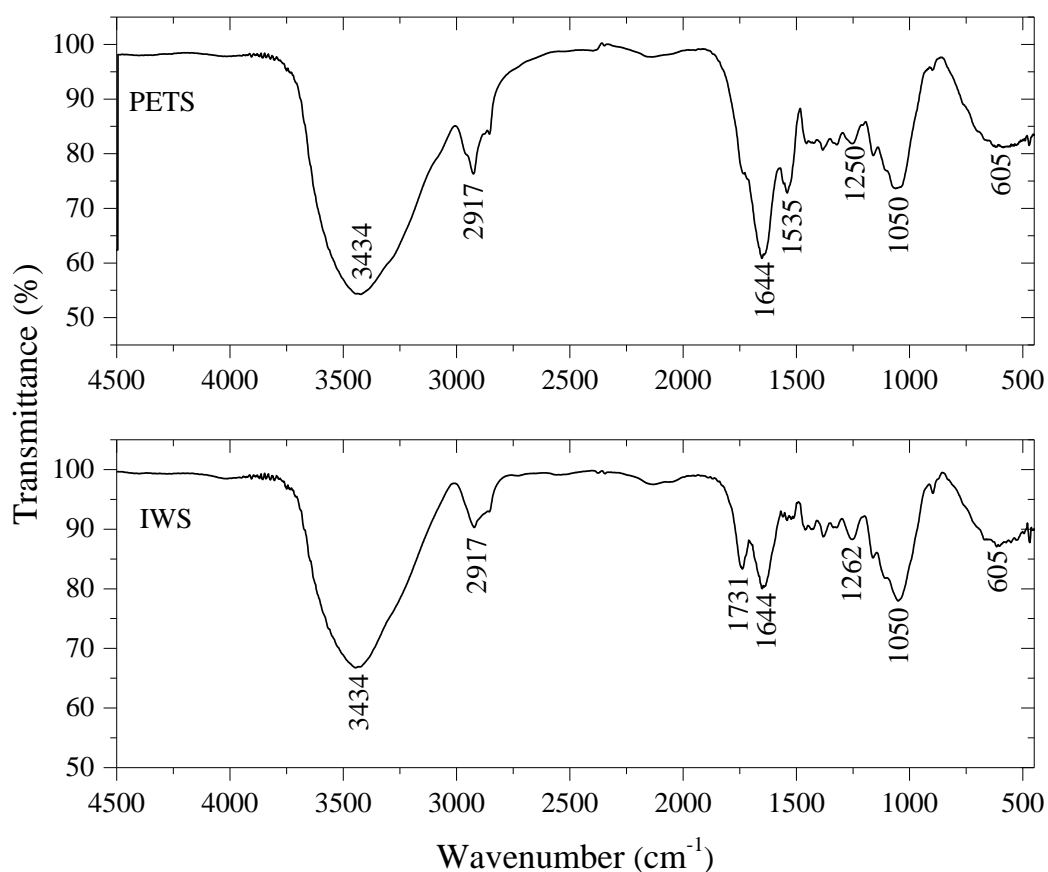
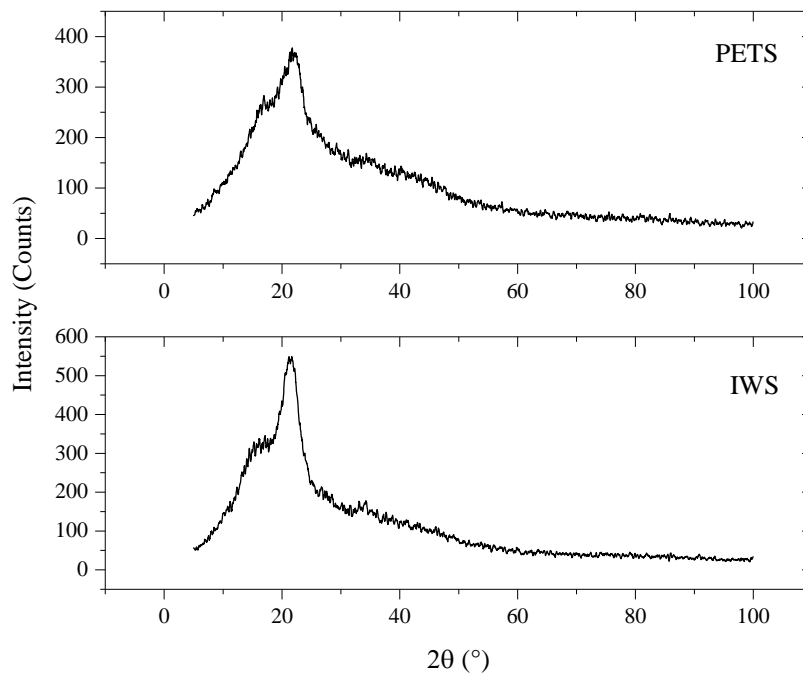


Figure 3 shows the XRD patterns for PETS and IWS biosorbents. Both the biosorbents showed similar spectra of XRD displaying an amorphous structure, characterized by the  $2\theta = 22^\circ$ . The wide peaks from  $10^\circ$  to  $30^\circ$  can also be attributed to the lignin content (Georgin et al. 2020). Similar XRD patterns were found by Hernandez et al. (2019) which applied a biosorbent based on golden trumpet tree bark in the adsorption of methylene blue, and Babalola et al. (2016) that applied a biosorbent *Cedrela odorata* seed for dyes biosorption.



**Fig 3:** XRD patterns for the PETS (a) and IWS (b).



### Evaluation of pH and dosage effects of BF biosorption

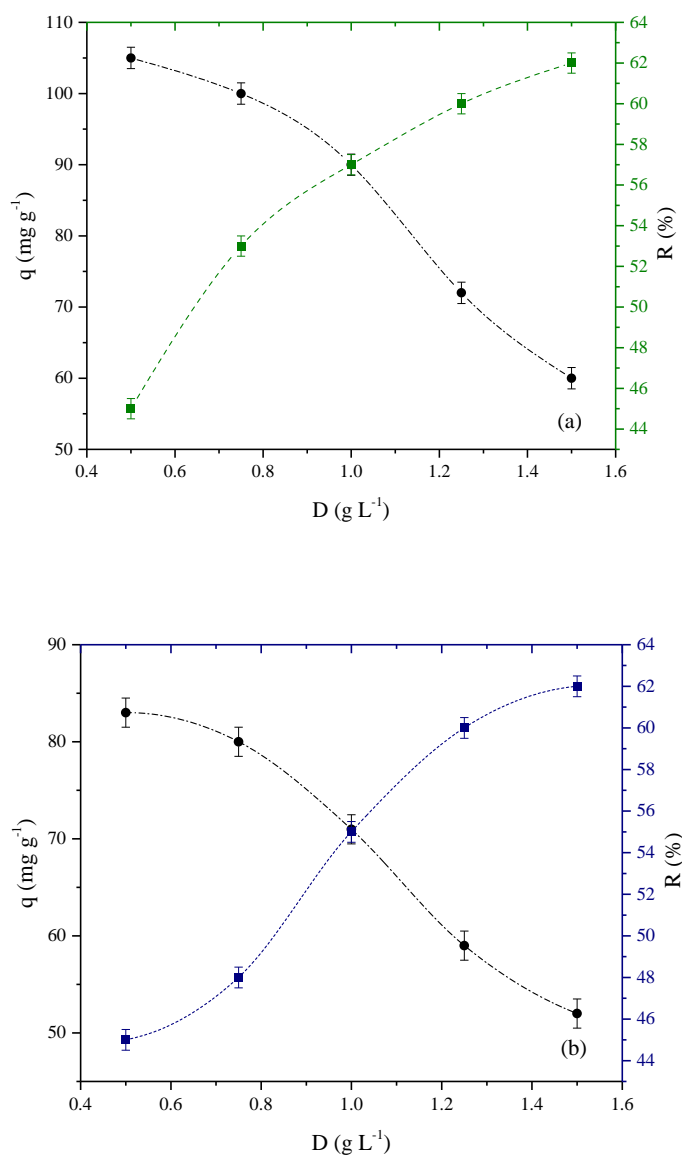
The most effective pH which the dye biosorption is maximized clearly depends of interaction of the system and biosorbent (Leite et al. 2017). Thus, the pH of the solution plays a crucial role which affects the dye biosorption efficiency. However, all biosorption experiments were performed at pH 9.0. The selected pH was chosen based on the results reported by previous works (Georgin et al. 2020; Gupta et al. 2008). Georgin et al. (2020) studied the biosorption of BF using a biosorbent from the mandacaru cactus (*Cereus jamacaru*). They studied the effect of pH (from 2 to 10) in the process and found that between 8 and 10 the adsorption was maximized.

The effect of biosorbent dosage is an important step to make the whole process feasible and applicable in the real industrial scale (dos Reis et al. 2020a, dos Reis et al. 2020b). In this work, the effect of biosorbent dosages on the BF removal over PTES and IWS were carried out using quantities ranging from 0.5 g L<sup>-1</sup> to 1.5 g L<sup>-1</sup>. Figures 4 (a) and (b) describes the effect of biosorbent dosages on BF removal using PETS and IWS, respectively. Both graphs exhibit similar behaviors and show that the BF removal increases as the biosorbent dosage increases. The chosen dosage was 1.0 g L<sup>-1</sup> for both materials PETS and IWS. At this dosage, the attained biosorption capacities were 88.0 and 73.0 mg g<sup>-1</sup> for PETS and IWS, respectively. In percentages, 1.0 g L<sup>-1</sup> of dosage corresponds to 57% of the percentage removal of

BF onto PETS (see Figure 4 (a)) while for IWS was 55%. At  $1.5 \text{ g L}^{-1}$ , the BF percentage removal was 62% for both biosorbents. This means that increasing 50% in the biosorbent dosage led to an increase in the order of only 5% and 7% in the BF removal for PETS and IWS, respectively; that was the reason for selecting  $1.0 \text{ g L}^{-1}$  for all biosorption tests.

From both graphs, it is observed that the BF removal increases as the biosorbent dosage increases, which indicates that there are larger numbers of accessible sorption sites at higher dosages (see Figure 4); however, the accessibility of the free sites become more difficult to be occupied due to repulsive forces between the BF and biosorbent particles (dos Reis et al. 2020a; dos Reis et al. 2020b).

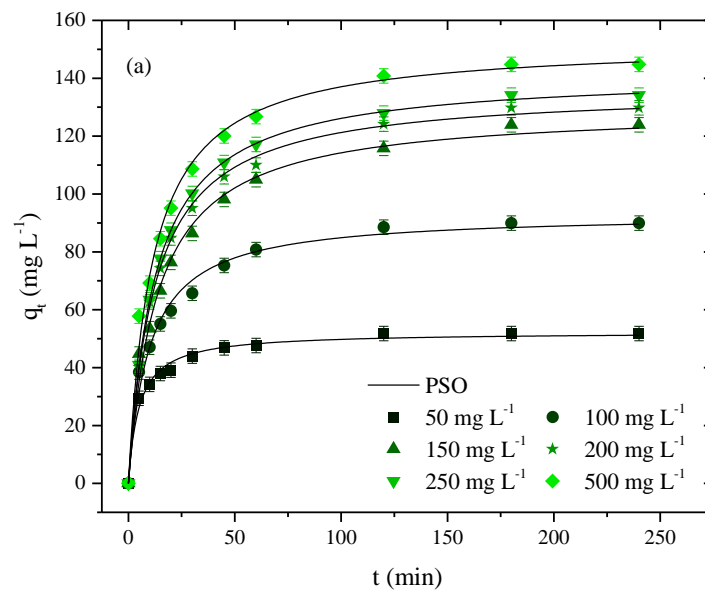
**Fig 4:** Dosage effect on the BF biosorption by PETS (a) and IWS (B) (operational conditions of:  $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 9$ ).

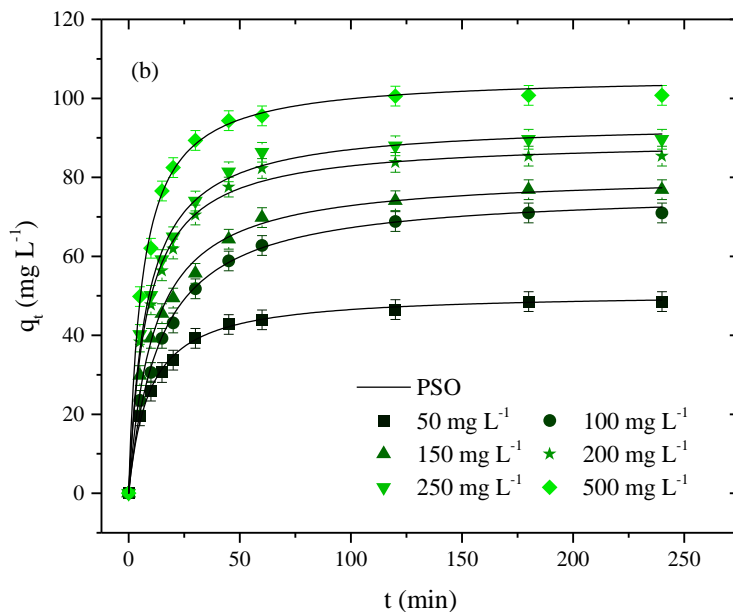


## Kinetics of biosorption and models

Knowledge about the kinetics of biosorption in the process is an essential step for designing a high–efficiency process (dos Reis et al. 2020a). The influence of the initial concentration on the biosorption kinetic profiles was evaluated and its curves are presented in Figure 5. Tables 2 and 3 show the kinetic modeling results. For both materials, it was found that the initial concentration of BF has great influence in the biosorption rate (Figure 5). However, the equilibrium time did not show important differences, being reached at 120 min for both biosorbents. At this equilibrium time, the biosorption capacity reached 166.86 and 110.32 mg g<sup>-1</sup> for PETS and IWS, respectively. It is possible to notice that for the first 40 min, both kinetic occurred very speedy which was due to the large numbers of available biosorption sites on the biosorbents, which are slowly occupied until the equilibrium is reached.

**Fig. 5:** Kinetic curves for the biosorption of BF onto PETS (a) and IWS (b)





Pseudo–first order model (PFO), pseudo–second order model (PSO), general order (GO) and Elovich models were employed and evaluated in the kinetic biosorption of BF on PETS and IWS biosorbents (see Figure 5 and Tables 2 and 3). About the kinetic models, among the four evaluated models, the kinetic data fitting showed that PSO was the most suitable kinetic model for both systems. The fitness of the models was analyzed according to the  $R^2_{adj}$ , ARE and MSE, meaning that lower ARE and MSE and higher  $R^2_{adj}$  values mean a smaller difference between theoretical (given by the kinetic models) and experimental  $q$  values. Elovich model provided the lowest ARE and MSE values and the highest  $R^2_{adj}$  (see Table 2). The same explanation is for IWS that exhibited that PSO provided the lowest ARE and MSE values and the highest  $R^2_{adj}$  (see Table 3).

**Table 2:** Estimated kinetic parameters for the PETS and BF system.

Model	BF Initial Concentration (mg L <sup>-1</sup> )					
	50	100	150	200	250	500
<b>Pseudo-first order</b>						
q <sub>1</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	48.5137	84.9505	116.4138	122.32952	127.3865	138.1233
k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0.1234	0.0699	0.0547	0.06029	0.0600	0.0632
R <sup>2</sup>	0.9421	0.9463	0.9593	0.97323	0.9809	0.9589
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.8595	0.8693	0.9003	0.93398	0.9526	0.8994
ARE (%)	7.7073	9.1587	8.5914	7.20575	6.2867	8.2695
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	14.6852	44.6369	66.2782	49.11416	38.2343	92.2480
<b>Pseudo-second order</b>						
q <sub>2</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	52.2251	93.2278	129.6409	136.20854	141.7451	152.445
k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	3.8244x10 <sup>-3</sup>	1.0898 x10 <sup>-3</sup>	5.7088 x10 <sup>-4</sup>	5.9442 x10 <sup>-4</sup>	5.6900 x10 <sup>-4</sup>	5.8321 x10 <sup>-4</sup>
R <sup>2</sup>	0.9892	0.9880	0.9914	0.99868	0.9998	0.9911
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.9733	0.9702	0.9786	0.99671	0.9995	0.9778
ARE (%)	3.2272	3.9544	3.8845	1.37433	0.3459	3.8221
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	2.7286	9.9570	14.0074	2.41624	0.3685	20.0451
<b>Pseudo-general order</b>						
q <sub>n</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	51.7644	89.9200	123.9267	129.77965	134.1644	144.7839
k <sub>n</sub> (min <sup>-1</sup> (g mg <sup>-1</sup> ) <sup>n-1</sup> )	2.7803 x10 <sup>-3</sup>	1.8051 x10 <sup>-3</sup>	1.4167 x10 <sup>-3</sup>	2.1481 x10 <sup>-3</sup>	3.0508 x10 <sup>-3</sup>	2.0082 x10 <sup>-3</sup>
n (-)	2.1180	1.9106	1.8284	1.74517	1.6613	1.7654
R <sup>2</sup>	0.9892	0.9880	0.9914	0.99868	0.9998	0.9911
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.9694	0.9660	0.9755	0.99624	0.9995	0.9746
ARE (%)	3.2169	4.7313	4.5590	2.21849	1.5083	4.6554
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	2.9917	14.1176	21.4483	7.51718	3.9925	32.7737
<b>Elovich</b>						
a (g mg <sup>-1</sup> )	201.1262	42.8921	29.1158	34.65758	35.7434	51.1286
b (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.1643	0.0685	0.0438	0.04234	0.0406	0.0399
R <sup>2</sup>	0.9881	0.9868	0.9890	0.98225	0.9771	0.9829
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.9703	0.9673	0.9727	0.95602	0.9433	0.9577
ARE (%)	3.3460	3.4756	3.9098	5.88329	6.8411	4.8862
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	3.0321	10.9269	17.8781	32.56815	45.8643	38.2826

**Table 3:** Estimated kinetic parameters for the IWS and BF system.

Model	BF Initial Concentration (mg L <sup>-1</sup> )					
	50	100	150	200	250	500
<b>Pseudo-first order</b>						
q <sub>1</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	46.3489	68.8657	73.4712	82.3737	86.4923	98.2865
k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0.0748	0.0528	0.0632	0.0822	0.0822	0.1055
R <sup>2</sup>	0.9743	0.9782	0.9586	0.9724	0.9724	0.9825
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.9365	0.9462	0.8987	0.9319	0.9319	0.9567
ARE (%)	6.6996	7.3782	8.8097	6.1730	6.1730	4.7274
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	6.4206	12.6488	26.1845	21.2672	23.4471	18.6659
<b>Pseudo-second order</b>						
q <sub>2</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	50.7919	76.7064	80.9217	89.5215	93.9975	105.7849
k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	2.1348x10 <sup>-3</sup>	9.2614x10 <sup>-3</sup>	1.1125x10 <sup>-3</sup>	1.3949x10 <sup>-3</sup>	1.3285x10 <sup>-3</sup>	1.6010x10 <sup>-3</sup>
R <sup>2</sup>	0.9973	0.9953	0.9913	0.9939	0.9939	0.9946
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.9933	0.9882	0.9785	0.9848	0.9848	0.9866
ARE (%)	2.1468	3.1846	3.8711	2.9476	2.9476	2.2258
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	0.6666	2.7412	5.4774	4.6951	5.1764	5.7399
<b>Pseudo-general order</b>						
q <sub>n</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	48.5518	70.9843	76.8678	85.3761	89.6449	100.7438
k <sub>n</sub> (min <sup>-1</sup> (g mg <sup>-1</sup> ) <sup>n-1</sup> )	6.4735x10 <sup>-3</sup>	6.938x10 <sup>-3</sup>	3.2711x10 <sup>-3</sup>	5.9690x10 <sup>-3</sup>	5.7772x10 <sup>-3</sup>	1.2158x10 <sup>-2</sup>
n (-)	1.7168	1.5342	1.7678	1.6695	1.6695	1.5354
R <sup>2</sup>	0.9973	0.9953	0.9913	0.9939	0.9939	0.9946
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.9924	0.9866	0.9754	0.9826	0.9826	0.9847
ARE (%)	2.7293	3.7973	4.7210	3.5741	3.5741	2.2127
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	1.3405	5.0197	9.0767	7.1152	7.8445	6.0919
<b>Elovich</b>						
a (g mg <sup>-1</sup> )	26.8965	15.6580	27.8355	72.5804	76.2095	245.9493
b (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.1286	0.0729	0.0754	0.0781	0.0744	0.0767
R <sup>2</sup>	0.9749	0.9762	0.9825	0.9674	0.9674	0.9541
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.9379	0.9413	0.9566	0.9199	0.9199	0.8880
ARE (%)	5.8794	6.2814	4.3838	6.1455	6.1455	7.6866
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	6.2747	13.8146	11.0772	25.0796	27.6503	48.9352

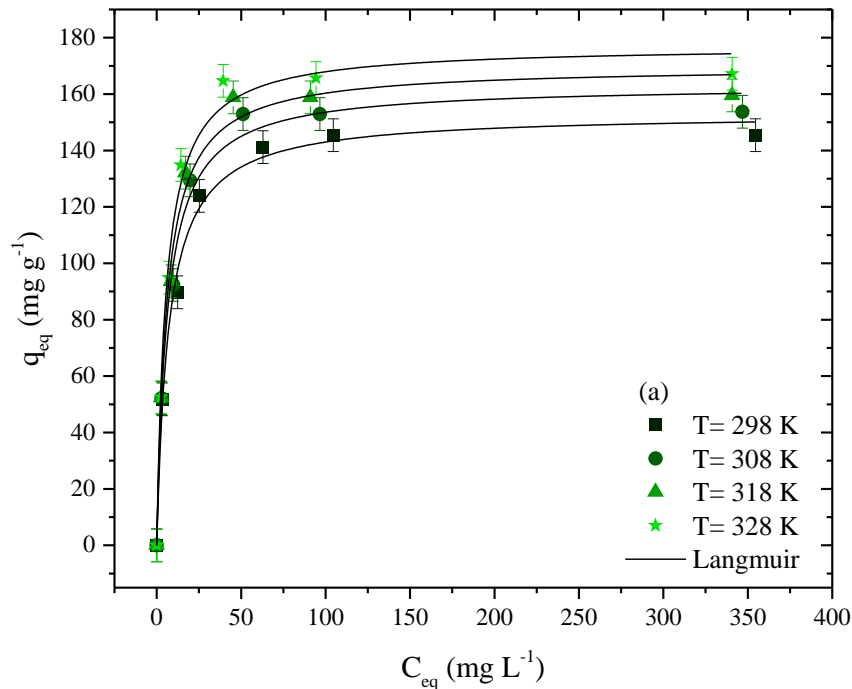
### Biosorption equilibrium and thermodynamics

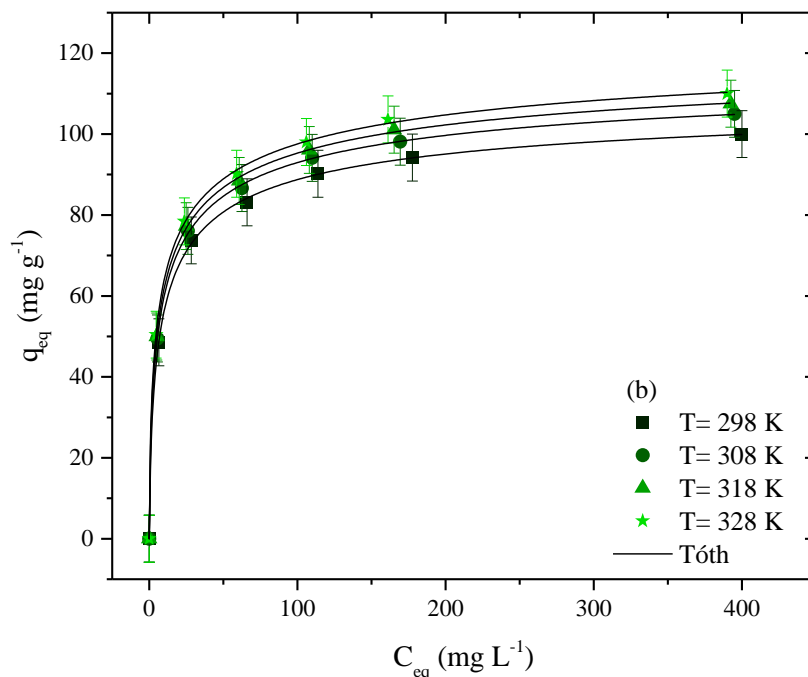
The biosorption process between BF and biosorbents was further studied through equilibrium isotherm models. Four isotherm models such as Langmuir, Freundlich, Sips, and Tóth were chosen to evaluate the fitness of the equilibrium data of BF onto PETS and IWS biosorbents. The Langmuir equilibrium isotherm of BF onto PETS and the Tóth model for IWS at different temperatures (298, 308, 318, 328

K) are displayed in Figure 6 while all four isotherm equilibrium parameters are shown in Tables 4 and 5 for PETS and IWS, respectively.

Based on temperature effect, it is observed that it shows a slight influence on BF maximum biosorption capacity for both biosorbents (see Figure 6 and Tables 4 and 5). For instance, for the biosorbent PETS, at 298 K the maximum biosorption capacity ( $q_{mL}$ ) was  $153.09 \text{ mg g}^{-1}$  and, at 328 K was  $177.08 \text{ mg g}^{-1}$  (see Table 4), while for the IWS the  $q_{mT}$  at 298 K was  $117.90 \text{ mg g}^{-1}$  and  $136.52 \text{ mg g}^{-1}$  at 328 K (see Table 5). These differences in the  $q_{mL}$  values can be due to the fact that increasing the temperature increases the mobility of BF on biosorbent surfaces and structures (Aksu et al. 2008). Besides, the increasing the temperature can slight modifies the biosorbent surface and structure, since organic matrixes are sensitive to temperature (Thakur and Singa 2015).

**Fig. 6:** Equilibrium curves for the biosorption of BF onto PETS (a) and IWS (b).





About the fitness of the isotherm models, it was analyzed as was done for the kinetic studies. In the light of  $R^2_{adj}$  and ARE and MSE values, Langmuir and Tóth were the most suitable for describing the equilibrium according with the systems (see Tables 4 and 5). As can be seen, Langmuir and Tóth isotherm parameters presented the highest  $R^2_{adj}$  and lowest ARE and MSE values (see Tables 4 and 5). Langmuir isotherm model is based on a homogenous process and assumes that the sorption occurs through monolayer, hereby the bonding of BF on the organic structure and surface of both biosorbents. On the other hand, the Tóth model indicates that the sorption occurs in multilayers or/and that the surface of the biosorbent tends to be heterogeneous.



**Table 4:** Isotherm parameters model for the PETS and BF system.

Model	Temperature (K)			
	298	308	318	328
<b>Langmuir</b>				
$q_{mL}$ (mg g <sup>-1</sup> )	153.0952	163.1445	169.7453	177.0843
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.1413	0.1597	0.1700	0.1832
$R^2$	0.9933	0.9915	0.9910	0.9910
$R^2_{adj}$	0.9899	0.9872	0.9865	0.9866
ARE (%)	4.2243	3.7445	4.0405	4.7060
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	25.4102	36.7244	42.1425	45.8571
<b>Freundlich</b>				
$k_F((\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F})$	145.4118	153.7083	159.5580	167.1765
$1/n_F$ (dimensionless)	0.1706	0.1957	0.2081	0.2192
$R^2$	0.9092	0.8890	0.8803	0.8754
$R^2_{adj}$	0.8638	0.8335	0.8205	0.8131
ARE (%)	16.6603	19.0554	20.3250	21.3201
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	341.8679	478.1580	559.4117	637.9511
<b>Sips</b>				
$q_{mS}$ (mg g <sup>-1</sup> )	145.4118	153.7083	159.5580	167.1765
$k_S$ (mg L <sup>-1</sup> )	0.1706	0.1957	0.2081	0.2192
$n_S$ (dimensionless)	0.9900	0.9900	0.9900	0.9900
$R^2$	0.9864	0.9822	0.9810	0.9822
$R^2_{adj}$	0.9728	0.9645	0.9621	0.9644
ARE (%)	4.8851	6.2024	6.7556	6.9855
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	63.9900	95.7155	110.8561	113.7588
<b>Tóth</b>				
$q_{mT}$ (mg g <sup>-1</sup> )	153.3301	163.3825	169.9893	177.3296
$k_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.1459	0.1648	0.1752	0.1888
$n_T$ (dimensionless)	0.9900	0.9900	0.9900	0.9900
$R^2$	0.9932	0.9913	0.9907	0.9908
$R^2_{adj}$	0.9864	0.9826	0.9815	0.9815
ARE (%)	4.1928	3.7124	4.1436	4.8140
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	31.9756	46.8694	54.0682	59.1662

**Table 5:** Isotherm parameters model for the IWS and BF system.

Model	Temperature (K)			
	298	308	318	328
<b>Langmuir</b>				
$q_{mL}$ (mg g <sup>-1</sup> )	97.7650	101.0695	103.1584	105.9842
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.1303	0.1470	0.1550	0.1599
$R^2$	0.9894	0.9894	0.9882	0.9832
$R^2_{adj}$	0.9841	0.9842	0.9823	0.9748
ARE (%)	4.1828	4.3427	4.7857	5.6994
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	15.9511	17.2642	20.2725	30.8323
<b>Freundlich</b>				
$k_F$ ((mg g <sup>-1</sup> )(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n<sub>F</sub></sup> )	114.2514	116.8322	120.0194	130.1064
$1/n_F$ (dimensionless)	0.0925	0.1069	0.1091	0.0896
$R^2$	0.9865	0.9844	0.9839	0.9872
$R^2_{adj}$	0.9797	0.9766	0.9759	0.9808
ARE (%)	5.2968	5.7630	5.9267	5.3806
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	20.4468	25.5096	27.6417	23.4764
<b>Sips</b>				
$q_{mS}$ (mg g <sup>-1</sup> )	114.2514	116.8322	120.0194	130.1064
$k_S$ (mg L <sup>-1</sup> )	0.0925	0.1069	0.1091	0.0896
$n_S$ (dimensionless)	0.5650	0.5758	0.5663	0.5065
$R^2$	0.9995	0.9998	0.9998	0.9997
$R^2_{adj}$	0.9990	0.9996	0.9996	0.9995
ARE (%)	0.8777	0.5398	0.5307	0.6664
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	0.9161	0.4452	0.4683	0.6025
<b>Tóth</b>				
$q_{mT}$ (mg g <sup>-1</sup> )	117.9064	120.1569	123.6445	136.5265
$k_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.8145	0.8224	0.8746	1.1232
$n_T$ (dimensionless)	0.4687	0.4823	0.4709	0.3981
$R^2$	0.9996	0.9998	0.9998	0.9998
$R^2_{adj}$	0.9993	0.9997	0.9996	0.9996
ARE (%)	0.7458	0.4440	0.4647	0.5462
MSE (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	0.7035	0.3219	0.4185	0.4232

In any biosorption process, both energy and entropy should be considered and evaluated to determine if the process will occur spontaneously (Kasperiski et al. 2018). Thermodynamic parameters are very important indicators for a practical application of any biosorption process. In this study, the Langmuir parameter  $K_L$  and the  $K_T$  were used to determine the thermodynamic parameter Gibb's free energy change which is an indicator of feasibility of the process. Calculated thermodynamic parameters are shown in Table 6. The calculations were made according with the literature (Kasperiski et al. 2018; Leite et al. 2017). As can be seen in Table 6, the calculated Gibbs's free energy, ( $\Delta G^\circ$ ), and standard entropy ( $\Delta S^\circ$ ) displayed negative and positive values, respectively, which indicates that the BF biosorption process is

spontaneous and favorable for both biosorbents (Kasperiski et al. 2018; Leite et al. 2017). A negative value for the  $\Delta G^\circ$  suggests that the biosorption process is energetically favorable and spontaneous (Leite et al. 2017).

**Table 6:** Computed thermodynamic parameters for the biosorption of BF onto PETS and IWS.

Biosorbent	T (K)	$K_e$ (-)	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
PETS	298.15	47739.6	-26.7056	6.8665	0.1127
	308.15	53956.2	-27.9149		
	318.15	57436.2	-28.9861		
	328.15	61896.0	-30.1012		
	298.15	275187.0	-31.0477		
IWS	308.15	277856.1	-32.1138	8.2133	0.1312
	318.15	295492.4	-33.3187		
	328.15	379484.4	-35.0485		

### Biosorbent comparison with international literature

To date, several adsorbents/biosorbents have been reported to uptake BF from aqueous solutions. The maximum capacities concerning BF onto different materials are exhibited in Table 7. Taking into consideration that all studies were performed under optimized conditions in which the maximum capacities were obtained, it is possible to see that PTES and IWS displayed the highest biosorption capacities among all presented materials, and therefore, are effective biosorbent materials for BF removal. In addition, these materials are available in larger amounts as wastes, and are easily prepared. These findings indicate that PTES and IWS are promising materials in the biosorption field.

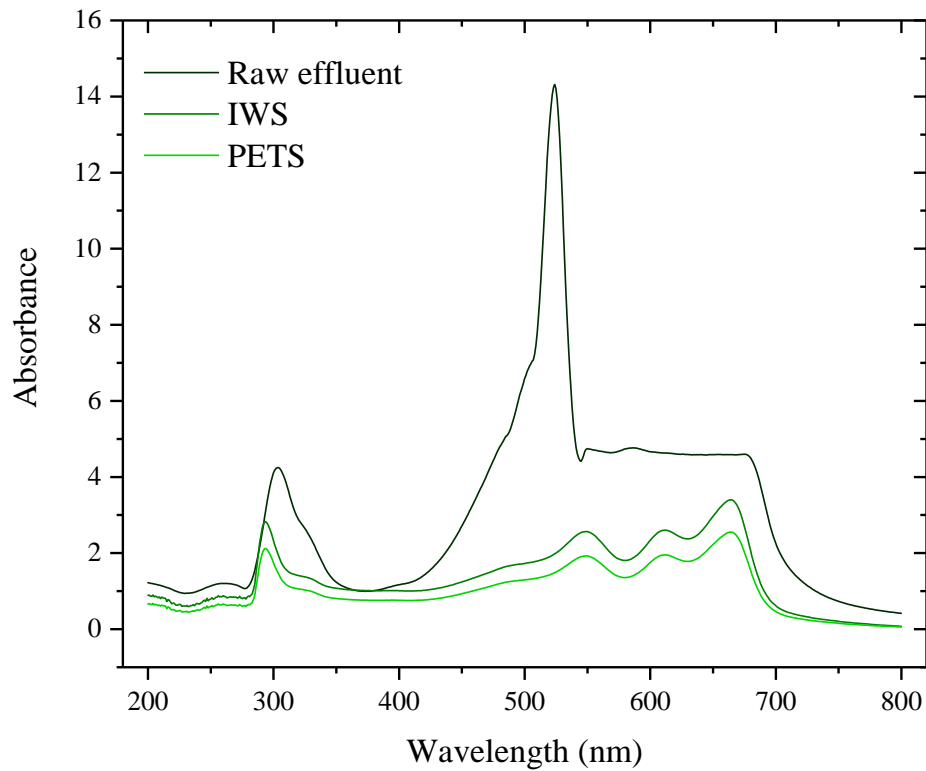
**Table 7:** Comparison of PETS and IWS in relation to the reported on the literature in terms of capacity.

Adsorbent/biosorbent	pH	T (K)	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	References
PETS ( <i>Enterolobium contortisiliquum</i> )	9.0	324	182.39	This study
IWS ( <i>Caesalpinia leiostachya</i> )	9.0	324	100.10	This study
Mesoporous Al-MCM-41 from natural palygorskite	6.5	298	54.44	Guan et al. (2018)
Base activated kola nut pod carbon	4.0	-	5.76	Nwodika and Onukwuli (2017)
Beta-cyclodextrin-carboxymethyl cellulose-graphene oxide	8	298	58.65	Yuan et al. (2017)
<i>Euryale ferox</i> Salisbury seed shell	<6.0	308	153.84	Kalita et al. (2017)
Calcined mussel shells	9.2	298	141.65	El Haddad (2016)
Iron–manganese oxide coated kaolinite	9	313	10.360	Khan et al. (2015)
Malted Sorghum Mash	4 -9	304	58.48	Oyelude and Dawson (2014)
Graphene-based magnetic nanocomposite	6.6	298	89.4	Wang et al. (2011)
Bottom ash	9.0	323	0.0091	Gupta et al. (2008)
Deoiled soya		303	0.0134	
Super absorbent polymer Jalshakti	6.5	300	11.7	Dhodapkar et al. (2007)

### Treatment of synthetic dye effluents

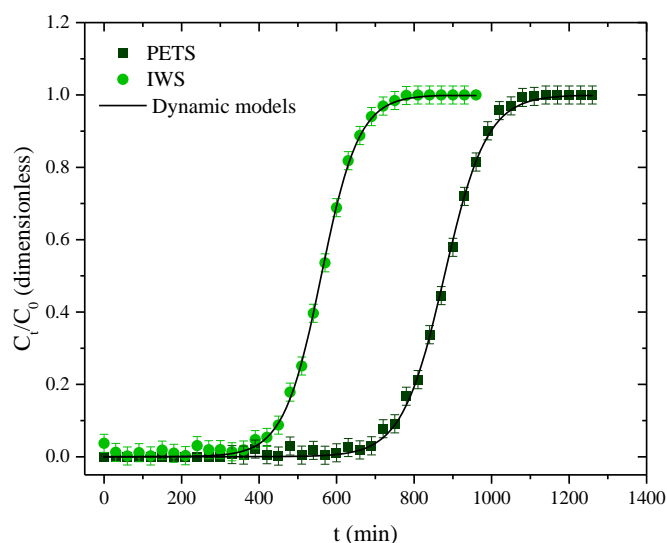
The kinetic and equilibrium studies provided results that proved the effectiveness of the PETS and IWS in removing BF from aqueous solutions. However, in this work, both biosorbents were tested in the treatment of simulated dye–house effluents. The UV–vis spectra of the untreated and treated effluents are shown in Figure 7. The efficiency of effluents treatment was monitored by the areas under the absorption bands from 190 to 800 nm (Leite et al. 2017). PETS biosorbent was able to remove 66% of the total dye mixture while IWS removed 54%, these differences are in accordance with the kinetic and equilibrium studies since PETS presented little better biosorption properties than IWS. Considering that the simulated effluent is complex and contain large amounts of dyes and other compounds, it can be stated that PETS and IWS can be applied in real wastewater treatment.

**Fig. 7:** UV–Vis spectra for the synthetic effluent before and after the treatment.



### Fixed-bed results

The important characteristics for determining the dynamic response of biosorption in a column are the breakthrough curves. The experimental breakthrough curves have been analyzed using three dynamic models (Bohart–Adams, Thomas and Yoon–Nelson) and compared which one was the most suitable model based on their  $R^2$  and MSE. The breakthrough curves for the PETS and IWS (Figure 8) show inclined behavior, presenting breakthrough times of 710 and 415 min, respectively. This leads to length of mass transfer zones of 10.91 and 14.19 cm. Furthermore, the maximum biosorption capacities estimated were 124.5 and 76.5 mg g<sup>-1</sup>. These results revealed that PETS possesses better characteristics to be applied in column biosorption.

**Fig. 8:** Breakthrough curves for the BF biosorption onto PETS and IWS.

The dynamic models (Bohart–Adams, Thomas, and Yoon–Nelson) achieved an  $R^2$  of 0.989 and MSE equals  $1.39 \times 10^{-4} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}^2$ . From the point of view of Thomas's model, it was possible to predict the biosorption capacity with ARE of 0.8 and 1.1% in relation to experimental values. Since the Thomas model takes into consideration that the biosorption depends on the Langmuir isotherm, it is in agreement with the most suitable model for both biosorbents.

**Table 8:** Estimated parameters for the dynamics models in relation to the BF/PETS and BF/IWS systems.

	Biosorbent	
	PETS	IWS
<b>Bohart–Adams</b>		
$k_{BA} \text{ (L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$9.148 \times 10^{-5}$	$1.029 \times 10^{-4}$
$N_{BA} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	7157	4568
$R^2$	0.9890	0.9890
MSE	$1.39 \times 10^{-4}$	$1.74 \times 10^{-4}$
<b>Thomas</b>		
$k_{th} \text{ (L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$9.148 \times 10^{-5}$	$1.029 \times 10^{-4}$
$q_{th} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	125.5	77.32
$q_{exp} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	124.5	76.47
$R^2$	0.9890	0.9890
MSE	$1.39 \times 10^{-4}$	$1.74 \times 10^{-4}$
<b>Yoon–Nelson</b>		
$k_{YN} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.01830	0.02058
$\tau \text{ (min}^{-1}\text{)}$	878.3	560.6
$T_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	880.0	570.0
$R^2$	0.9890	0.9890
MSE	$1.39 \times 10^{-4}$	$1.74 \times 10^{-4}$

## Conclusion

In this work, two different seed residues (PETS and IWS) were employed as biosorbents for the removal of basic fuchsin from aqueous media. Characterization data provided information that both biosorbents presented irregular and roughened surfaces and with presence of many functional surface groups that could enhance the biosorption properties. Yet, both biosorbents have their structures mainly composed of lignin, cellulose, and hemicellulose. In relation to the biosorption process, the best dosage was found to be  $1.0 \text{ g L}^{-1}$  for both materials. The kinetic studies gave results that increasing the initial concentration led to an increase in the final biosorption capacity. The pseudo-second order and the Elovich were the most suitable models to describe the BF biosorption kinetics onto PETS and IWS, respectively. The biosorption equilibrium studies showed that the equilibrium was slightly influenced by the temperature and that Langmuir was the most suitable model. The thermodynamics demonstrated that the BF biosorption process was favorable and endothermic for both biosorbents. In relation to the applicability of both biosorbents on synthetic effluent treatment, both showed good outcomes, with removal of 66% and 54% for PETS and IWS, respectively. This shows that they can be employed in the real wastewater treatment containing dyes. Last, the application in fixed-bed biosorption indicates that both materials can be applied for continuous removal of BF during 710 and 415 min. These results indicated that PETS and IWS can be successfully employed in different situations for the dyes removal from aqueous solutions.

## References

- Aksu Z, Tatli AI, Tunç Ö (2008) A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. *Chem Eng J* 142:23–39.
- Archin S, Sharifi SH, Asadpour G (2019) Optimization and modeling of simultaneous ultrasound-assisted adsorption of binary dyes using activated carbon from tobacco residues: Response surface methodology. *J Clean Prod* 239:.

- Babalola JO, Koiki BA, Eniyewu Y, Salimonu A, Olowoyo JO, Oninla VO, Omorogie MO (2016) Adsorption efficacy of *Cedrela odorata* seed waste for dyes: Non-linear fractal kinetics and non-linear equilibrium studies. *J Environ Chem Eng* 4:3527–3536.
- Bohart GS, Adams EQ (1920) Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J Amer Chem Soc* 42:523–544.
- Carvalho CDO, Costa Rodrigues DL, Lima EC, Umpierrez CS, Caicedo Chaguez DF, Machado FM (2019) Kinetic, equilibrium, and, thermodynamic studies on the adsorption of ciprofloxacin by activated carbon produced from Jeriva (*Syagrus romanzoffiana*). *Environ Sci Pollut Res* 26:4690–4702.
- Da Silva DCC, Pietrobelli JMTDA (2019) Residual biomass of chia seeds (*Salvia hispanica*) oil extraction as low cost and eco-friendly biosorbent for effective reactive yellow B2R textile dye removal: Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm studies. *J Environ Chem Eng* 7:103008.
- De Oliveira AVB, Rizzato TM, Barros BCB, et al (2019) Physicochemical modifications of sugarcane and cassava agro-industrial wastes for applications as biosorbents. *Bioresour Technol Reports* 7:100294.
- Dhodapkar R, Rao NN, Pande SP, Nandy T, Devotta S (2007) Adsorption of cationic dyes on Jalshakti®, super absorbent polymer and photocatalytic regeneration of the adsorbent. *React Funct Polym* 67:540–548.
- dos Reis GS, Cazacliu BG, Correa CR, Ovsyannikova E, Kruse A, Sampaio CH, Lima EC, Dotto GL (2020b) Adsorption and recovery of phosphate from aqueous solution by the construction and demolition wastes sludge and its potential use as phosphate-based fertilizer. *J Environ Chem Eng* 8:103605.
- dos Reis GS, Thue PS, Cazacliu BG, Lima EC, Sampaio CH, Quattrone M, Ovsyannikova E, Kruse A, Dotto GL (2020a) Effect of concrete carbonation on



phosphate removal through adsorption process and its potential application as fertilizer. *J Clean Prod* 256:120416.

El Haddad M (2016) Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *J Taibah Univ Sci* 10:664–674.

Elovich SY, Larinov OG (1962) Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. *Izv Akad Nauk SSSR Otd Khim* 2:209.

Franco DSP, Georgin J, Drumm FC, et al (2020) Araticum (*Annona crassiflora*) seed powder (ASP) for the treatment of colored effluents by biosorption. *Environ Sci Pollut Res* 27:11184–11194.

Freundlich HMF (1906). Over the Adsorption in Solution. *J Phys Chem* 57:385–471.

Georgin J, Franco D, Drumm FC, Grassi P, Netto MS, Allasia D, Dotto GL (2020) Powdered biosorbent from the mandacaru cactus (*Cereus jamacaru*) for discontinuous and continuous removal of Basic Fuchsin from aqueous solutions. *Powder Technol* 364: 584–592.

Georgin J, Franco DSP, Grassi P, Tonato D, Piccilli DGA, Meili L, Dotto GL (2019) Potential of *Cedrella fissilis* bark as an adsorbent for the removal of red 97 dye from aqueous effluents. *Environ Sci Pollut Res* 26:19207–19219.

Georgin, J, Drumm FC, Grassi P, Franco D, Allasia D, Dotto GL (2018) Potential of *Araucaria angustifolia* bark as adsorbent to remove gentian violet dye from aqueous effluents. *Water Sci Technol* 78:1693–1703.

Guan Y, Wang S, Wang X, Sun C, Wang Y, Hu L (2018) Preparation of mesoporous Al-MCM-41 from natural palygorskite and its adsorption performance for hazardous aniline dye–basic fuchsin. *Micro Meso Mater* 265:266–274.

- Gupta VK, Mittal A, Gajbe V, Mittal J (2008) Adsorption of basic fuchsin using waste materials—bottom ash and deoiled soya—as adsorbents. *J Colloid Interface Sci* 319:30–39.
- Hernandes PT, Oliveira MLS, Georgin J, Franco DSP, Allasia D, Dotto GL (2019) Adsorptive decontamination of wastewater containing methylene blue dye using golden trumpet tree bark (*Handroanthus albus*). *Environ Sci Pollut Res* 26:31924–31933.
- Ho YS, McKay G (1998) Pseudo—second order model for sorption processes. *Process Biochem* 34:451–465.
- Huang LH, Kong JJ, Wang WL, Zhang CL, Niu SF, Gao BY (2012) Study on Fe(III) and Mn(II) modified activated carbons derived from *Zizania latifolia* to removal basic fuchsin. *Desalination* 286:268–276.
- Jain SN, Gogate PR (2017) Adsorptive removal of acid violet 17 dye from wastewater using biosorbent obtained from NaOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation of fallen leaves of *Ficus racemosa*. *J Mol Liq* 243:132–143.
- Jain SN, Tamboli SR, Sutar DS, et al (2020) Batch and continuous studies for adsorption of anionic dye onto waste tea residue: Kinetic, equilibrium, breakthrough and reusability studies. *J Clean Prod* 252:119778.
- Kalita S, Pathak M, Devi G, Sarma HP, Bhattacharyya KG, Sarma A, Devi A (2017) Utilization of: *Euryale ferox* Salisbury seed shell for removal of basic fuchsin dye from water: Equilibrium and kinetics investigation. *RSC Adv* 7:27248–27259.
- Kasperiski FM, Lima EC, Reis GS, Da Costa JB, Dotto GL, Dias SLP, Cunha MR, Pavan F, Correa CS (2018) Preparation of CTAB—functionalized Aqai Stalk and its efficient application as adsorbent for the removal of Direct Blue 15 and Direct Red 23 dyes from aqueous media. *Chem Eng Commun* 205:1520–1536.

- Khan TA, Khan EA, Shahjahan (2015) Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron–manganese oxide coated kaolinite: Non–linear isotherm and kinetics modeling. *Appl Clay Sci* 107:70–77.
- Lagergren S (1898) About the theory of so–called adsorption of soluble substances. *Kung Svenska Vetenskap* 1898; 4:1–39.
- Langmuir I (1918) The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J Am Chem Soc* 40:1361–1403.
- Leite AJB, Lima EC, dos Reis GS, Thue PS, Saucier C, Rodembusch FS, Dias SLP, Umpierrez CS, Dotto GL (2017) Hybrid adsorbents of tannin and APTES (3–aminopropyltriethoxysilane) and their application for the highly efficient removal of acid red 1 dye from aqueous solutions. *J Environ Chem Eng* 5:4307–4318.
- Li Z, Sellaoui L, Dotto GL, et al (2019) Interpretation of the adsorption mechanism of Reactive Black 5 and Ponceau 4R dyes on chitosan/polyamide nanofibers via advanced statistical physics model. *J Mol Liq* 285:165–170.
- Lima EC, Hosseini–Bandegharaei A, Moreno–Piraján JC, Anastopoulos I (2019) “A Critical Review of the Estimation of the Thermodynamic Parameters on Adsorption Equilibria. Wrong Use of Equilibrium Constant in the Van’t Hoof Equation for Calculation of Thermodynamic Parameters of Adsorption.” *J Mol Liq* 273:425–34.
- Liu Y, Shen L (2008) A general rate law equation for biosorption. *Biochem Eng J* 38:390–394.
- Lorenzi H (2013) Brazilian trees: identification and cultivation manual for native Brazilian trees I, vol. 2– 4. Ed. –Nova Odessa, SP: Inst. Plantarum, 2013.
- Madan S, Shaw R, Tiwari S, Tiwari SK (2019) Adsorption dynamics of Congo red dye removal using ZnO functionalized high silica zeolitic particles. *Appl Surf Sci* 487:907–917.

- Nguyen CH, Juang RS (2019) Efficient removal of methylene blue dye by a hybrid adsorption–photocatalysis process using reduced graphene oxide/titanate nanotube composites for water reuse. *J Ind Eng Chem* 76:296–309.
- Nowrouzi M, Younesi H, Bahramifar N (2017) High efficient carbon dioxide capture onto as–synthesized activated carbon by chemical activation of Persian Ironwood biomass and the economic pre–feasibility study for scale–up. *J Clean Prod* 168:499–509.
- Nwodika C, Onukwuli OD (2017) Adsorption Study of Kinetics and Equilibrium of Basic Dye on Kola Nut Pod Carbon. *Gazi Univ J Sci* 30:86–102.
- Oyelude EO, Frimpong F, Dawson D (2015) Studies on the removal of basic fuchsin dye from aqueous solution by HCl treated malted sorghum mash. *J Mater Environ Sci* 6:1126–1136.
- Pang X, Sellaoui L, Franco D, et al (2019) Adsorption of crystal violet on biomasses from pecan nutshell, para chestnut husk, araucaria bark and palm cactus: Experimental study and theoretical modeling via monolayer and double layer statistical physics models. *Chem Eng J* 378:.
- Putri KNA, Keereerak A, Chinpa W (2020) Novel cellulose-based biosorbent from lemongrass leaf combined with cellulose acetate for adsorption of crystal violet. *Int J Biol Macromol* 156:762–772.
- Scheufele FB, Staudt J, Ueda MH, et al (2020) Biosorption of direct black dye by cassava root husks: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism assessment. *J Environ Chem Eng* 8:.
- Sellaoui L, Edi Soetaredjo F, Ismadji S, et al (2017c) New insights into single-compound and binary adsorption of copper and lead ions on a treated sea mango shell: Experimental and theoretical studies. *Phys Chem Chem Phys* 19:25927–25937.

- Sellaoui L, Lima ÉC, Dotto GL, et al (2017c) Physicochemical modeling of reactive violet 5 dye adsorption on home-made cocoa shell and commercial activated carbons using the statistical physics theory. *Results Phys* 7:233–237.
- Sellaoui L, Lima EC, Dotto GL, Lamine A Ben (2017a) Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: Equilibrium and positional entropy studies. *J Mol Liq* 234:375–381.
- Sellaoui L, Mechi N, Lima ÉC, et al (2017d) Adsorption of diclofenac and nimesulide on activated carbon: Statistical physics modeling and effect of adsorbate size. *J Phys Chem Solids* 109:117–123.
- Sips R (1948) Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *J Chem Phys* 16:490–495.
- Suzuki M (1990) *Adsorption Engineering*. Kodansha, Tokyo.
- Thakur VK, Singha AS (2015) *Surface modification of biopolymers*, John and Wiley & Sons, inc, New Jersey.
- Thomas HC (1944) Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *J Amer Chem Soc* 66:1664–1666.
- Tóth J (2002) *Adsorption Theory, Modelling and Analysis*, Dekker, New York.
- Wang C, Feng C, Gao Y, Ma X, Wu Q, Wang Z (2011) Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution. *Chem Eng J* 173:92–97.
- Yoon YH, Nelson JH (1984) Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *The Amer Ind Hyg Assoc J* 45:509–516.
- Yuan J, Qiu F, Li P (2017) Synthesis and characterization of  $\beta$ -cyclodextrin-carboxymethyl cellulose-graphene oxide composite materials and its application for removal of basic fuchsin. *J Iranian Chem Soc* 14:1827–1837.

#### 4. DISCUSSÃO

O potencial do pericarpo da noz-pecã (*Carya illinoensis*), e dos resíduos das sementes de orelha de macaco (*Enterolobium contortisilquum*) e de pau ferro (*Caesalpinia leiostachya*) foram utilizados na remoção dos corantes violeta cristal (VC) e fucsina básica (FB) através do sistema contínuo e descontínuo de adsorção. O biossorvente do pó do pericarpo da noz-pecã (PPP) foi utilizado na remoção de VC, e os resíduos das sementes de orelha de macaco (RSOM) e os resíduos das sementes de pau ferro (RSPF) foram testados na remoção de FB.

As imagens de MEV para o PPP apresentaram partículas de diferentes formas e tamanhos. Além disso, a estrutura do PPP era mais irregular em relação ao PPP não tratado, apresentando mais vazios, cavidades e fissuras. O tratamento com HCl provavelmente tenha alterado a superfície do material, devido ao ataque na fração lignocelulósica. As imagens MEV dos biossorbentes RSOM e RSPF apresentaram características morfológicas diferentes, com partículas maiores e mais longas de RSPF do que em RSOM. Além disso, os biossorbentes apresentaram rugosidade e superfícies irregulares. A presença de estruturas com canais, orifícios e rugosidade confere ao material maior capacidade de biossorção dos corantes. Os materiais PPP, RSOM e RSPF apresentaram no FTIR a ocorrência de água, e diversos grupos funcionais como ligações O-H e C-H, ácidos carboxílicos, cadeias aromáticas. Como os biossorbentes são oriundos de resíduos agrícolas, então são compostos principalmente por hemicelulose, lignina, lipídios, açúcares simples, proteínas, hidrocarbonetos e amida. Antes do tratamento ácido no PPP, os padrões DR-X apresentaram uma curva típica de estrutura amorfa. Após o tratamento ácido, novos picos foram exibidos no DR-X de PPP. Sendo assim, pode-se sugerir que o ataque ácido removeu algumas regiões amorfas e como consequência as regiões cristalinas se tornaram expostas. Os biossorbentes RSOM e RSPF apresentaram espectros semelhantes de DR-X, com estrutura amorfa, caracterizada por  $2\theta = 22^\circ$ . O padrão DR-X de RSOM e RSPF também exibiu picos amplos ( $10^\circ$  a  $30^\circ$ ) que podem ser atribuídos ao teor de lignina.

A dosagem ideal de PPP selecionada foi de 0,05 g/100mL, correspondendo a 82% de porcentagem de remoção e 164,5 mg g<sup>-1</sup> de capacidade de biossorção. A capacidade de biossorção diminuía com o aumento da dosagem de PPP. Esse comportamento pode estar relacionado ao aumento no número de locais que não são ocupados pelo corante. O pH definido para PPP foi de 8,5, com a biossorção

sofrendo aumento de 105 para 164,5 mg g<sup>-1</sup> quando o pH aumentou de 2 para 8,5. Após este pH, a capacidade de bioissorção permaneceu constante. A dosagem dos bioissorventes RSOM e RSPF escolhida foi de 1,0 g L<sup>-1</sup> para ambos os materiais. Nesta dosagem, as capacidades de bioissorção foram de 88,0 e 73,0 mg g<sup>-1</sup> para RSOM e RSPF, respectivamente. A remoção de FB correspondeu a 57% e 55% com o uso dos bioissorventes RSOM e RSPF, respectivamente. Nos estudos de dosagem foi observado que com o aumento da dosagem dos bioissorventes PPP, RSOM e RSPF ocorria o aumento da remoção dos corantes. Por fim, os experimentos de bioissorção de RSOM e RSPF foram realizados em pH 9,0.

Os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, ordem geral, Avrami e Elovich foram ajustados para definir o perfil cinético do PPP. A partir da comparação dos parâmetros estatísticos ( $R^2$ ,  $R^2_{adj}$ , ARE e MSE), o perfil cinético foi melhor ajustado para o modelo de ordem geral para PPP. Os maiores valores de  $R^2$  e  $R^2_{adj}$  foram apresentados nos modelos de pseudo-segunda ordem e de ordem geral. Como o modelo de pseudo segunda ordem e ordem geral apresentaram valores iguais, então foi escolhido o modelo com menor valor de ARE e MSE. Assim, foi definido o modelo de ordem geral para descrever o perfil cinético do PPP. Para a bioissorção de RSOM e RSPF foram ajustados aos dados experimentais os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, ordem geral e Elovich. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para descrever a bioissorção de RSOM e RSPF em FB. Os sistemas de RSOM e RSPF apresentaram valores iguais de  $R^2$  para os modelos de pseudo segunda ordem e ordem geral, mas o modelo de pseudo segunda ordem obteve menores valores de ARE e MSE.

Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Khan foram ajustados aos dados experimentais de PPP. O modelo de Langmuir descreveu melhor as curvas de equilíbrio de PPP, apresentando maior  $R^2_{adj}$  e menores valores de ARE e MSE se comparados aos modelos de Freundlich e Khan. As maiores capacidades foram encontradas em temperaturas mais altas, sendo a capacidade máxima de 624 mg g<sup>-1</sup>, alcançada em 328 K. Para as curvas de equilíbrio de RSOM e RSPF foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Tóth. Os modelos de Langmuir e Tóth representaram melhor as curvas de equilíbrio para os bioissorventes RSOM e RSPF, respectivamente. O modelo de Langmuir obteve maior valor de  $R^2$  para RSOM. Os modelos de Sips e Tóth obtiveram maiores valores de  $R^2$  e  $R^2_{adj}$ , mas os valores de ARE e MSE eram menores em Tóth, então este modelo foi

escolhido para descrever as isotermas de RSPF. As capacidades máximas das isotermas foram de 166,858 mg g<sup>-1</sup> (RSOM) e 110,317 mg g<sup>-1</sup> (RSPF), a 328 K.

Na termodinâmica de adsorção, a constante de Langmuir foi utilizada para estimar a constante de equilíbrio de PPP. A energia livre padrão de Gibbs variou de 27,51 a 35,94 kJ mol<sup>-1</sup>. Esses valores indicaram um comportamento altamente favorável e espontâneo de biossorção. A entropia padrão ( $\Delta S^\circ$ ) apresentou valor positivo (0,273 kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), indicando um possível rearranjo das moléculas de VC na superfície PPP. Por fim, o valor positivo da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) foi de 54,71 kJ mol<sup>-1</sup> e revela a natureza endotérmica do processo de biossorção. Para a biossorção de RSOM e RSPF em FB foram usados parâmetros de Langmuir para determinar a mudança de energia livre de Gibbs na termodinâmica de adsorção. Foram apresentados valores negativos para ambos materiais na energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), com variação de -26,7056 a -30,1012 kJ mol<sup>-1</sup> para RSOM e -31,0477 a -31,0485 kJ mol<sup>-1</sup> para RSPF, indicando processo espontâneo. Valores positivos foram encontrados na entropia padrão ( $\Delta S^\circ$ ), com 0,1127 kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> para RSOM e 0,1312 kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> para RSPF, revelando processo favorável de biossorção. Na entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) ambos biossorventes apresentaram valores positivos (6,8665 kJ mol<sup>-1</sup> para RSOM e 8,2133 kJ mol<sup>-1</sup> para RSPF), sugerindo natureza endotérmica.

A descoloração no experimento de efluente simulado com a utilização do biossorvente PPP foi de 94,1%. O efluente simulado era composto dos corantes violeta cristal, fucsina básica, azul de metileno, verde malaquita e dos sais NaCl e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Para o tratamento do efluente simulado com o uso de ROM e RPF estavam misturados os corantes fucsina básica, azul de metileno, violeta cristal, NaCl e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. O experimento de efluente simulado apresentou remoção de cor de 66% para RSOM e 54% para RSPF. Essas porcentagens de remoção indicam que os biossorventes PPP, RSOM e RSPF podem ser utilizados no tratamento de efluentes coloridos contendo em sua composição corantes e sais. Por fim, no sistema contínuo de adsorção com o biossorvente PPP a coluna operou durante 52,5 horas com altura de 25 cm. Também foram testados os biossorventes RSOM e RSPF, no qual atingiram tempo de ruptura de 710 e 415 minutos, respectivamente. As capacidade de biossorção foram de 124,5 mg g<sup>-1</sup> para RSOM e 76,5 mg g<sup>-1</sup> para RSPF. Portanto, os resultados indicaram que os biossorventes PPP, RSOM e RSPF podem ser eficazes no tratamento de efluentes coloridos em sistema contínuo e descontínuo, apresentando vantagens por serem ecológicos e de baixo custo.



## 5. CONCLUSÃO

Os bioissorventes do pericarpo da noz-pecã, e os resíduos da orelha de macaco e pau ferro foram avaliados para o tratamento de efluentes na remoção dos corantes violeta cristal (VC) e fucsina básica (FB) através do sistema contínuo e descontínuo de adsorção. Superfícies rugosas e estrutura amorfa estavam presentes nas características morfológicas dos materiais, e presença de grupos funcionais típicos de materiais compostos por celulose, lignina e hemicelulose. A dosagem ideal foi de 0,05 g/100mL para o PPP com pH definido em 8,5 em VC. E a melhor dosagem para ROM e RPF foi de 1 g L<sup>-1</sup> com pH ideal de 9,0 em FB. O perfil cinético foi melhor ajustado para o modelo de ordem geral para PPP, e o modelo de pseudo-segunda ordem para descrever a bioissorção de RSOM e RSPF em FB. O modelo de Langmuir descreveu melhor as curvas de equilíbrio de PPP, com capacidade máxima de 624 mg g<sup>-1</sup>, alcançada em 328 K. E os modelos de Langmuir e Tóth representaram melhor as curvas de equilíbrio para FB nos bioissorventes ROM e RPF, respectivamente. As capacidades máximas das isotermas foram de 166,858 mg g<sup>-1</sup> (RSOM) e 110,317 mg g<sup>-1</sup> (RSPF), a 328 K. A termodinâmica de adsorção foi favorável e endotérmica para PPP, e para os bioissorventes RSOM e RSPF o processo foi espontâneo, endotérmico e favorável.

O experimento de efluente simulado apresentou remoção de cor de 94,1% para o PPP, e remoção de cor de 66% para RSOM e 54% para RSPF. Para o experimento em sistema contínuo, a coluna operou durante 52,5 horas com altura de 25 cm com o bioissorvente PPP. Os bioissorventes RSOM e RSPF também foram utilizados em sistema contínuo, atingindo tempos de ruptura de 710 e 415 minutos, com capacidade de bioissorção de 124,5 mg g<sup>-1</sup> e 76,5 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Portanto, os materiais PPP, RSOM e RSPF, provenientes de resíduos vegetais, podem ser utilizados como bioissorventes eficazes, de baixo custo e ecológicos no tratamento de efluentes aquosos contendo os corantes VC e FB em sistema contínuo e descontínuo.

## REFERÊNCIAS

- ADEGOKE, K. A., e BELLO, O. S. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. **Water Resources and Industry**, 12, 8–24, 2015.
- AHMAD, R. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). **Journal of Hazardous Materials**, 171, 767-773, 2009.
- AHMAD, R, MONDAL, P. K.. Application of Acid Treated Almond Peel for Removal and Recovery of Brilliant Green from Industrial Wastewater by Column Operation. **Separation Science and Technology**, 44, 1638-1655, 2009.
- AICHOOR, A., ZAGHOUANE-BOUANDIAF, H., ZUKI, F. B. M., AROUA, M. K., e VISERASLBORA, C. Low-cost, biodegradable and highly effective adsorbents for batch and column fixed bed adsorption processes of methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 7, 2019.
- AL-GHOUTI, M. A., KHRAISHEH, M. A. M., ALLEN, S. J., e AHMAD, M. N. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal Environmental Management**, 69, 229-238, 2003.
- ALLEN, S. J., MCKAY, G., e PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of colloid and interface science**, 280, 322-333, 2004.
- ALI, H. (2010). Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review. **Water, Air, & Soil Pollution**, 213(1-4), 251–273, 2010.
- ALVES, E. U., BRUNO, R.L.A., OLIVEIRA, A.U., ALVES, ALVES, A.U. Escarificação ácida na superação da dormência de sementes de pau ferro (*Caesalpinia ferrea* Mart.ex Tu. var. *leiostachya* Benth.). **Revista Caatinga**, 22, 1, 37-47, 2009.
- APOSTOL, L. C., GHINEA, C., ALVES, M., e GAVRILESCU, M. Removal of Erythrosine B dye from water effluents using crop waste pumpkin seed hulls as adsorbent. **Desalination and Water Treatment**, 57, 22585-22608, 2015.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, 40, 997-1026, 2005.
- ARAÚJO, A. P., SOBRINHO, S. P. Germination and production of seedlings of tamboril (*Enterolobium Contortisiliquum* (Vell.) Morong) on different substrates. **Revista Árvore**, 35, 3, 2011.
- ASAD, S., M.A., AMOOZEGAR, M. A, POURBABAEE, A. A., SARBOLOUKI, M. N., e DASTGHEIB, S.M.M. Decolorization of textile azo dyes by newly isolated halophilic and halotolerant bacteria. **Bioresource Technology**, 98, 2082–2088, 2007.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I: General theory. **The journal of Chemical Physics**, 7, 1103–1112, 1939.

- AXELSSON, J., NILSSON, U., TERRAZAS, E., ALIAGA, T. A., e WELANDER, U. Decolorization of the textile dyes Reactive Red 2 and Reactive Blue 4 using *Bjerkandera* sp. Strain BOL 13 in a continuous rotating biological contactor reactor. **Enzyme and Microbial Technology**, 39, 32-37, 2006.
- BAJPAI, S. K., e JAIN, A. Equilibrium and Thermodynamic Studies for Adsorption of Crystal Violet onto Spent Tea Leaves (STL). **Water**, 4, 52-71, 2012.
- BANAT, I. M., NIGAM, P., SINGH, D., MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye containin effluents: A review. **Bioresource Technology**, 96, 217-227, 1996.
- BAUTISTA-TOLEDO, I., FERRO-GARCÍA, M. A., RIVERA-UTRILLA, J., MORENO-CASTILLA, C., e VEGAS FERNÁNDEZ, F. J. Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry. **Environmental Science & Technology**, 39(16), 6246–6250, 2005.
- BAZZO, A., ADEBAYO, M. A., DIAS, S. L. P., LIMA, E. C., VAGHETTI, J. C. P., OLIVEIRA, E. R., e PAVAN, F. A. Avocado seed powder: characterization and its application for crystal violet dye removal from aqueous solutions. **Desalination and Water Treatment**, 57(34), 15873–15888, 2016.
- BOHART, G. S., ADAMS, E.Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. **Journal of the American Chemical Society**, 42, 523–544, 1920.
- BONILLA-PETRICIOLET, A., MENDOZA-CASTILLO, D. I., e REYNEL-ÁVILA, H. E. Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. Springer International Publishing, Berlin, Germany, 2017.
- BOUDECHICHE, N., FARES, M., OUYAHIA, S., YAZID, H., TRARI, M., SADAQUI, Z. Comparative study on removal of two basic dyes in aqueous medium by adsorption using activated carbon from *Ziziphus lotus* stones. **Microchemical Journal**, 146, 1010-1018, 2019.
- BHARATHI, K. S., e RAMESH, S. T. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. **Applied Water Science**, 3, 773-790, 2013.
- BHATNAGAR, A., e SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. **Chemical Engineering Journal**, 157, 277-296, 2010.
- BHATTI, H. N., e NAUSHEEN, S. Equilibrium and kinetic modeling for the removal of Turquoise Blue PG dye from aqueous solution by a low-cost agro waste. **Desalination and Water Treatment**, 55, 1934-1944, 2015.
- CARNEIRO, P. A., NOGUEIRA, R. F. P., e ZANONI, M. V. B. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. **Dyes and Pigments**, 74, 127-132, 2007.
- CARVALHO, P. E. R. Espécies arbóreas brasileiras. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica; Colombo, PR: Embrapa Florestas, v. 3, 2008.

CASTRO, K. C., COSSOLIN, A. S., REIS, H. C. O., e MORAIS, E. B. Biosorption of anionic textile dyes from aqueous solution by yeast slurry from brewery. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 60, 1-13, 2017.

CALVETE, T. **Casca de pinhão-in natura e carvão ativo- Adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. Tese de Doutorado - Instituto de Química/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2011.

CHAKRABORTY, S., CHOWDHURY, S., SAHA, P. D. Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. **Carbohydrate Polymers**, 86(4), 1533–1541, 2011.

CHANDANE, V., e SINGH, V. K. Adsorption of safranin dye from aqueous solutions using a low-cost agro-waste material soybean hull. **Desalination and Water Treatment**, 57, 4122-4134, 2014.

CHAN, L. J., CHEUNG, W. H., e MCKAY, G. Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon. **Desalination**, 218, 304-312, 2008.

CHEN, C.-H., CHANG, C.-F., HO, C.-H., TSAI, T.-L., LIU, S.-M. (2008). *Biodegradation of crystal violet by a Shewanella sp. NTOU1*. **Chemosphere**, 72(11), 1712–1720, 2008.

CHERUIYOT, G. K., WANYONY, W. C., KIPLIMO, J. J., MAINA, E. N. Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. **Scientific African**, 5, e00116, 2019.

CHOY, K. K. H., MCKAY, G., e PORTER, J. F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon, Resources. **Conservation and Recycling**, 27, 57-71, 1999.

CLARK, R.M. Modeling TOC Removal by GAC : The General Logistic Function. **Journal (American Water Works Association)**, Vol . 79, No. 1 , Cracking Down on Stable, 1987.

CORREIA, V. M., STEPHENSON, T., e JUDD, S J. Characterisation of textile wastewaters – A review. **Environmental Technology**, 15, 917-929, 1994.

DIL, E. A., GHAEDI, M., GHAEDI, A., ASFARAMA, A., JAMSHIDI, M., e PURKAIT, M. K. Application of artificial neural network and response surface methodology for the removal of crystal violet by zinc oxide nanorods loaded on activate carbon: kinetics and equilibrium study Ebrahim. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 59, 210-220, 2016.

DOTTO, G. L., SALAU, N. P. G., PICCIN, J. S., JÚNIOR, T. R. S. C., PINTO, L. A. A. (2017). **Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems**. In.: Bonilla–Petriciolet, A., Mendoza–Castillo, D. I., e Reynel–Ávila, H. E. (2017). *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer International Publishing, Berlin, Germany.

- EL-AZAZY, M., EL-SHAFIE, A. S., ASHRAF, A., ISSA, A. A.. Eco-structured biosorptive removal of basic fuchsin using pistachio nutshells: A definitive screening design-based approach. **Applied Sciences (Switzerland)**, 9(22), 2019.
- ELELLA, M. H. A., SABAA, M. W., HAFEEZ, E. A. E., e MOHAMED, R. R. Crystal violet dye removal using crosslinked grafted xanthan gum. **International Journal of Biological Macromolecules**, 137, 1086-1101, 2019.
- EL HADDAD, M. (2016). Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. **Journal of Taibah University for Science**, 10(5), 664–674, 2016.
- ELOVICH, S.Y., LARINOV, O.G..Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. **Izv Akad Nauk SSSR Otd Khim**, 2:209, 1962.
- EPOLITO, W. J., LEE, Y. H., BOTTOMLEY, L. A., PAVLOSTATHIS, S. G., Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4. **Dyes and Pigments**, v. 67, 35-46, 2005.
- FAYOUD, N., YOUNSSI, S. A., ALBIZANE, A., GALLART-MATEU, D., CERVERA, M. L. GUARDIA, M. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of the adsorption of methylene blue dye onto agro-based cellulosic materials. **Desalination and Water Treatment**, 57, 16611-16625, 2016.
- FENG, Y., YANG, F., WANG, Y., WU, L. M. Y., KERR, P. G., e YANG, L. Basic dye adsorption onto an agro-based waste material – Sesame hull (*Sesamum indicum* L.). **Bioresource Technology**, 102, 10280-10285, 2011.
- FREUNDLICH, H., HELLE, W.J.. Ueber die adsorption in lusungen. **J. Am. Chem. Soc**, 61, 2–28, 1907.
- GARG, V. K., AMITA, M., KUMAR, R., e GUPTA, R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. **Dyes and Pigments**, 63, 243-250, 2004.
- GARG, V. K., KUMAR, R., e GUPTA, R. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*. **Dyes and Pigments**, 62, 1-10, 2004.
- GEORGIN, J., DRUMM, F. C., GRASSI, P., FRANCO, D., ALLASIA, D., e DOTTO, G. L.. Potential of Araucaria angustifolia bark as adsorbent to remove gentian violet dye from aqueous effluents. **Water Science and Technology**, 2018.
- GEORGIN, J., FRANCO, D. S. P., DRUMM, F. C., GRASSI, P., NETTO, M. S., ALLASIA, D., e DOTTO, G. L. Paddle cactus (*Tacinga palmadora*) as potential low-cost adsorbent to treat textile effluents containing crystal violet. **Chemical Engineering Communications**, 1–12, 2019.
- GEORGIN, J., FRANCO, D., DRUMM, F. C., GRASSI, P., NETTO, M. S., ALLASIA, D., DOTTO, G. L.. Powdered biosorbent from the mandacaru cactus (*cereus*

jamacaru) for discontinuous and continuous removal of Basic Fuchsin from aqueous solutions. **Powder Technology**, 2020.

GEORGIN, J., FRANCO, D. S. P., GRASSI, P., TONATO, D., PICCILLI, D. G. A., MEILI, L., e DOTTO, G. L. Potential of Cedrella fissilis bark as an adsorbent for the removal of red 97 dye from aqueous effluents. **Environmental Science and Pollution Research**, 2019.

GEORGIN, J., MARQUES, B. S., PERES, E. C., ALLASIA, D., e DOTTO, G. L. Biosorption of cationic dyes by Pará chestnut husk (*Bertholletia excelsa*). **Water Science and Technology**, 77(6), 1612–1621, 2018.

GEORGIN, J., MARQUES, B. S., PICCILLI, D. G. A., e DOTTO, G. L.. Valorização dos resíduos do processamento da Noz pecã (*Carya illinoensis*) como adsorvente dos corantes azul de metileno e violeta cristal. **Engvista**, 19 (5), 1449-1465, 2017.

GEORGIN, J., MARQUES, B. S., SALLA, J. S., FOLETTO, E. L., ALLASIA, D., e DOTTO, G. L.. Removal of Procion Red dye from colored effluents using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-/HNO<sub>3</sub>-treated avocado shells (*Persea americana*) as adsorbent. **Environmental Science and Pollution Research**, 25(7), 6429–6442, 2017.

GHAEDI, M., KARIMI, F., BARAZESH, B., SAHRAEI, R., e DANESHFAR, A. Removal of Reactive Orange 12 from aqueous solutions by adsorption on tin sulfide nanoparticle loaded on activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 19(3), 756–763, 2013.

GITA, S., SHUKLA, S. P., CHOUDHURY, T. G., PRAKASH, C., e SINGH, A. R. A prototype of novel agro-waste based column bed device for removal of textile dye Optilan Red. **Water Science & Technology**, 76, 1251-1260, 2017.

GHODBANE, H., HAMD AOUI, O. Decolorization of antraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation. **Chemical Engineering Journal**, 160, 226-231, 2010.

GUARATINI, C. C. I., e ZANONI, M. V. B.. Corantes têxteis. **Química Nova**, 23, 71-78, 2000.

GUBERNAK, M., ZAPALA, W., and KACZMARSKI, K., “Analysis of amylobenzene adsorption equilibria on an RP-18e chromatographic column,”. **Acta Chromatographica**, no. 13, pp. 38–59, 2003.

GUPTA, V. K., KHAMPARIA, S., TYAGI, I., JASPAL, D., and MALYIYA, A.. Decolorization of mixture of dyes: A critical review. **Global Journal of Environmental Science and Management**, 1, 71-94, 2015.

GUPTA, V. K., MITTAL, A., GAJBE, V., MITTAL, J. Adsorption of basic fuchsin using waste materials—bottom ash and deoiled soya—as adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, 319(1), 30–39, 2008.

HABIBA, U., SIDDIQUE, T. A., LEE, J. J. L., JOO, T. C., ANG, B. C., AFIFI, A. M.. Adsorption study of methyl orange by chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane. **Carbohydrate Polymers**, 191, 79-85, 2018.

HAMEED, B. H., TAN, I. A. W., e AHMAD A. L.. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, 144(2), 235–244, 2008.

HISADA, M., TOMIZAWA, Y., e KAWASE, Y. Removal kinetics of cationic azo-dye from aqueous solution by poly- $\gamma$ -glutamic acid biosorbent: contributions of adsorption and complexation/precipitation to Basic Orange 2 removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 7, 2019.

HO, Y. S., e MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes, **Process Biochemistry**, 34, 451–465, 1999.

HU, F., FANG, C., WANG, Z., LIU, C., ZHU, B., e ZHU, L. Poly (N-vinyl imidazole) gel composite porous membranes for rapid separation of dyes through permeating adsorption. **Separation and Purification Technology**, 188, 1-10, 2017.

IBRAHIM, A. G., SAYED, A. Z., EL-WAHAB, H. A., SAYAH, M. M. Synthesis of a hydrogel by grafting of acrylamide-co-sodium methacrylate onto chitosan for effective adsorption of Fuchsin basic dye. **International Journal of Biological Macromolecules**, 159, 2020.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/15/0>. Acesso em: 15 nov. 2019.

International Nut & Dried Fruit (INC). Statistical Yearbook. Disponível em: <https://www.nutfruit.org/consumers/news/detail/inc-2017-2018-statistical-yearbook>. Acesso em: 15 nov. 2019.

JAIN, S. N., GOGATE, P. R. Efficient removal of Acid Green 25 dye from wastewater using activated *Prunus Dulcis* as biosorbent: Batch and column studies. **Journal of Environmental Management**, 210, 226-238, 2018.

KALITA, S., PATHAK, M., DEVI, G., SARMA, H. P., BHATTACHARYYA, K. G., SARMA, A., & DEVI, A. Utilization of: *Euryale ferox* Salisbury seed shell for removal of basic fuchsin dye from water: Equilibrium and kinetics investigation. **RSC Advances**, 7(44), 27248–27259, 2017.

KANT, R. Adsorption of Dye Eosin from an Aqueous Solution on Two Different Samples of Activated Carbon by Static Batch Method. **Journal of Water Resource and Protection**, 4, 93-98, 2012.

KAUSHIK, N., KAUSHIK, C. P., TUTEJA, R., e SHARMA, J. K. Studies on adsorption of triazine dyes by natural and chemical modified agro waste materials. **Rasayan Journal of Chemistry**, 1, 819-827, 2008.

KHAN, A. R., ATAULLAH, R., AL-HADDAD, A.. Equilibrium Adsorption Studies of Some Aromatic Pollutants from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon at Different Temperatures. **Journal of Colloid and Interface Science**, 194(1), 154–165, 1997.

KHAN, T. A., KHAN, E. A., SAHJAHAN. Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron-manganese oxide coated kaolinite: Non-linear isotherm and kinetics modeling. **Applied Clay Science**, 107, 70–77, 2015.

KHARAT, D. S. Treatment of textile industry effluents: limitations and scope. **Journal of Environmental Research and Development**, 9, 1210-1213, 2015.

KOSWOJO, R., UTOMO, R.P., JU, Y., AYUCITRA, A., SOETAREDJO, F. E., SUNARSO, J., e ISMADJ, S. Acid Green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan. **Applied Clay Science**. 48, 81-86, 2010.

KURBUS, T., SLOKAR, Y. M., e MARECHAL, A. M. L.. The study of the effects of the variables on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. **Dyes and Pigments**, 54, 67-78, 2002.

LAASRI, L., ELAMRANI, M. K., CHERKAoui, O. (2006). Removal of two cationic dyes from a textile effluent by filtration-adsorption on wood sawdust. **Environmental Science and Pollution Research - International**, 14(4), 237–240, 2006.

LAGERGREN, S. “Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens,”. **Handlingar**, 24, 4, 1-39, 1898.

LAIRINI, S., MAHTAL, K. E., MIYAH, Y., TANJI, K., GUISSI, S., BOUCHITA, S., ZERROUQ, F. The adsorption of Crystal violet from aqueous solution by using potato peels (*Solanum tuberosum*): equilibrium and kinetic studies. **Journal of Materials and environmental sciences**, 8, 3252-3261, 2017.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, 40,1361–1403, 1918.

LATIF, S., REHAMAN, R., IMRAN, M., IQBAL, S., KANWAL, A., e MITU, L. Removal of Acidic Dyes from Aqueous Media Using Citrullus Lanatus Peels: An Agrowaste-Based Adsorbent for Environmental Safety. **Journal of Chemistry**, 2019, 1-9, 2019.

LEE, L. Y., GAN, S., TAN, M. S. Y., LIM, S. S., LEE, X. J., e LAM, Y. F. Effective removal of Acid Blue 113 dye using overripe *Cucumis sativus* peel as an eco-friendly biosorbent from agricultural residue. **Journal of Cleaner Production**, 113, 194-203, 2016.

LENHARD, N. R., SCALO, S.P., NOVELINO, J. O. Crescimento inicial de mudas de pau ferro (*Caesalpinia ferrea* MART. ex Tul. var. *leiostachya* Benth.) sob diferentes regimes hídricos. **Ciência e Agrotecnologia**, 34, 4, 870-877, 2010.

LI, J., LI, H., YUAN, Z., FANG, J., CHANG, L., ZHANG, H., e LI, C.. Role of sulfonation in lignin-based material for adsorption removal of cationic dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**, 135, 1171-1181, 2019.

LIMA, E. C., ROYER, B., VAGHETTI, J. C. P., SIMON, N. M., CUNHA, B. M., PAVAN, F. A., BENVENUTTI, E. V., CATALUÑA-VESES, R., e AUROLDI, C. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, 155, 536-550, 2008.



LIMA, E. C., HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A., MORENO-PIRAJÁN, J. C., e ANASTOPOULOS, I. A Critical Review of the Estimation of the Thermodynamic Parameters on Adsorption Equilibria. Wrong Use of Equilibrium Constant in the Van't Hoff Equation for Calculation of Thermodynamic Parameters of Adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, 273. Elsevier B.V.: 425–34, 2019.

LIU, Y., e SHEN, L. A general rate law equation for biosorption. **Biochemical Engineering Journal**, 38, 390–394, 2008.

LORENZI, H. Árvores Brasileiras: Manual de Identificação e Cultivo de Plantas Arbóreas Nativas do Brasil. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, vol.2, 4 ed. 2013.

SUZUKI, M. Adsorption engineering, KODANSHA LTD., Tokyo and ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B. V., **Amsterdam exchive**, 1990.

MAGDY, Y. H., e ALTAHER, H. Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 6(1), 834–841, 2018.

MAHDAVINIA, G. R., AGHAIE, H., SHEYKHLOIE, H., VARDINI, M. T., e ETEMADI, H. Synthesis of CarAlg/MMt nanocomposite hydrogels and adsorption of cationic crystal violet. **Carbohydrate Polymers**, 98(1), 358–365, 2013.

MAHMOODI, N. M., ARAMI, M., BAHRAMI, H., e KHORRAMFAR, S. Novel biosorbent (*Canola* hull): Surface characterization and dye removal ability at different cationic dye concentrations. **Desalination**, 264, 134-142, 2010.

MARTINS, C. R., FRONZA, D., MALGARIM, M. B., BILHARVA, M. G., MARCO, R., e HAMANN, J. J. Cultura da noz-pecã para a agricultura familiar. In.: Alternativas para a diversificação da agricultura familiar de base ecológica. Autoria: Wolff, L. F., e Medeiros, C. A. B. Repositório: BDPA. EMBRAPA. 65-81, 2017.

MARTINS, C. R., FRONZA, D., ALBA, J. M. F., HAMANN, J. J., BILHARVA, M. G., MALGARIM, M. B., FARIAS, R. M., MARCO, R., e REIS, T. S. Situação e perspectiva da noqueira-pecã no Brasil. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 31 p. (Documentos 462 / Embrapa Clima Temperado), 2018.

MARQUES, B. S., FRANTZ, T. S., JUNIOR, T. R. S. C., PINTO, L. A. A., DOTTO, G. L. Adsorption of a textile dye onto piaçava fibers: kinetic, equilibrium, thermodynamics, and application in simulated effluents. **Environmental Science and Pollution Research**, 26, 28584–28592, 2019.

MENEZES, A. J., SIQUEIRA, G., CURVELO, A. A. S., e DUFRESNE, A. Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. **Polymer**, 50(19), 4552–4563, 2009.

MIMURA, A. M. S., VIEIRA, T. V. A., MARTELLI, P. B., e GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Química Nova**, 33, 1279-1284, 2010.

MITTAL, A., KAUR, D., MALVIYA, A., MITTAL, J., GUPTA, V. K. (2009). Adsorption studies on the removal of coloring agent phenol red from wastewater using waste

materials as adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, 337(2), 345–354, 2009.

MITTAL, H., KUMAR, V., SARUCHI, e RAY, S. S. Adsorption of methyl violet from aqueous solution using gum xanthan/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> based nanocomposite hydrogel. **International Journal of Biological Macromolecules**, 89, 1-11, 2016.

MITTAL, H., MAITY, A., e RAY, S. S. Effective removal of cationic dyes from aqueous solution using gum ghatti-based biodegradable hydrogel. **International Journal of Biological Macromolecules**, 79, 8-20, 2015.

MITTAL, H., MAITY, A., e RAY, S. S. Gum karaya based hydrogel nanocomposites for the effective removal of cationic dyes from aqueous solutions. **Desalination**, 364, 917-930, 2016.

MITTAL, A., MITTAL, J., MALVIYA, A., KAUR, D., GUPTA, V. K.. *Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials.* **Journal of Colloid and Interface Science**, 343(2), 463–473, 2010.

MIYAH, Y., LAHRICHI, A., IDRISSE, M., KHALIL, A., ZERROUQ, F. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: Equilibrium and kinetic studies. **Surf. Interfaces**, 11, 74–81, 2018.

MO, J., YANG, Q., ZHANG, N., ZHANG, W., ZHENG, Y., e ZHANG, Z. A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, 227, 395-405, 2018.

MORI, M. e CASSELLA, R.J. Sorption study of crystal violet cationic dye by polyurethane foam in aqueous medium containing sodium dodecyl sulfate. **New Chemistry**, 32 (8), 2039-2045, 2009.

MOUSSAVI, G., e KHOSRAVI, R. The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste, **Chemical Engineering Research and Design**, 89, 2182-2189, 2011.

NANDI, B., GOSWAMI, A., e PURKAIT, M. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, 42(3-4), 583–590, 2009.

NEUPANE, S., RAMESH, S. T., GANDHIMATHI, R., e NIDHEESH, P. V. Pineapple leaf (*Ananas comosus*) powder as a biosorbent for the removal of crystal violet from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, 54(7), 2041–2054, 2014.

NWODIKA, C., & ONUKWULI, O. D.. Adsorption Study of Kinetics and Equilibrium of Basic Dye on Kola Nut Pod Carbon. **Gazi University Journal of Science**, 30(4), 86–102, 2017.

OLIVEIRA, A. V. B., RIZZATO, T. A., BARROS, B. C. B., FAVARO, S. L., CAETANO, W., HIOKA, N., e BATISTELA, V. R.. Physicochemical modifications of sugarcane and cassava agro-industrial wastes for applications as biosorbents. **Bioresource Technology Reports**, 7, 2019.

OLIVELLA, M. À., FIOL, N., de la TORRE, F., POCH, J., VILLAESCUSA, I.. Assessment of vegetable wastes for basic violet 14 removal: role of sorbent surface chemistry and porosity. **Desalination and Water Treatment**, 53(8), 2278–2288, 2013.

O'NEILL, C., HAWKES, F. R., HAWKES, D. L., LOURENÇO, N. D., PINHEIRO, H. M., e DELÉE, W. Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 74, 1009-1018, 1999.

OOI, J., LEE, L. Y., HIEW, B. Y. Z., Thangalazhy-Gopakumar, S., Lim, S. S., & Gan, S. Assessment of fish scales waste as a low cost and eco-friendly adsorbent for removal of an azo dye: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, 245, 656–664, 2017.

OYELUDE, E. O., FRIMPONG, F., DAWSON, D.. Studies on the removal of basic fuchsin dye from aqueous solution by HCl treated malted sorghum mash. **Journal of Materials and Environmental Science**, 6(4), 1126–1136, 2015.

PAL, P., e PAL, A. Dye removal using waste beads: Efficient utilization of surface-modified chitosan beads generated after lead adsorption process. **Journal of Water Process Engineering**, 31, 2019.

PANG, X., SELLAOUI, L., FRANCO, D., DOTTO, G. L., GEORGIN, J., BAJAHZAR, A., ... LI, Z.. Adsorption of crystal violet on biomasses from pecan nutshell, para chestnut husk, araucaria bark and palm cactus: Experimental study and theoretical modeling via monolayer and double layer statistical physics models. **Chemical Engineering Journal**, 122101, 2019.

PARAB, H., SUDERSANAN, M., SHENOY, N., PATHARE, T., e VAZE, B. Use of Agro-Industrial Wastes for Removal of BasicDyes from Aqueous Solutions. **Clean Soil Air Water**, 37, 963-969, 2009.

PU H., TANG, P., ZHAO, L., SUN, Q., ZHAI, Y., LI, Z., GAN, N., LIU, Y, REN, X., LI, H. Preparation of a carboxymethyl  $\beta$ -cyclodextrin polymer and its rapid adsorption performance for basic fuchsin. **Royal Society Advances**, 10(35), 20905–20914, 2020.

RAMALHO, P. A. Degradation of dyes with microorganisms—Studies with ascomycete yeasts. PhD thesis, Biology Department, University of Minho, 2005.

RANGABHASHIYAM, S., ANU, N. e SELVARAJU, N. Sequestration of Dye from Textile Industry Wastewater Using Agricultural Waste Products as Adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 1, 629-641, 2013.

RAULINO, G. S. C., LIMA, A. C. A., VIDAL, C. B., MELO, D. Q., e NASCIMENTO, R. F. **Adsorção em leito fixo**. In.: Nascimento, R. F. (Coord.). Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. p. 91-114.

RAULINO, G. S. C., LIMA, A. C. A., VIDAL, C. B., MELO, D. Q., e NASCIMENTO, R. F. **Metodologia experimental**. In.: Nascimento, R. F. (Coord.). Fortaleza: Imprensa

- Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. p. 115-133.
- REHMAN, R., FAROOQ, S., e MAHMUD, T. Use of Agro-waste *Musa acuminata* and *Solanum tuberosum* peels for economical sorptive removal of Emerald green dye in ecofriendly way. **Journal of Cleaner Production**, 206, 819-826, 2019.
- ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., e NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, 77, 247-255, 2001.
- RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SAAD, S. S., ISA, K. M., e BAHARI, R. Chemically modified sugarcane bagasse as a potentially low-cost biosorbent for dye removal. **Desalination**, 264, 123-128, 2010.
- SALEM, N. M., e AWWAD, A. M. Biosorption of Ni(II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark. **Journal of Saudi Chemical Society**, 18(5), 379–386, 2014.
- SANTOS, G. S., MARQUES, E. P., SILVA, H. A. S., BEZERRA, C.W.B., e MARQUES, A. B. Identificação e quantificação do cristal violeta em aguardentes de mandioca (Tiquira). **Química Nova**, 28 (4), 583-586, 2005.
- SARMA, G. K., GUPTA, S. S., e BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension. **Journal of Environmental Management**, 171, 1-10, 2016.
- SCALON, S.P.Q., MUSSUR, R.S., WATHIER, F., GOMES, A.A., SILVA, K.A., PIEREZAN, L., FILHO, H.S. Armazenamento, germinação de sementes e crescimento inicial de mudas de mudas de mudas de *Enterolobium contortisiliquum* (Vell.) Morong(Vell.). **Acta Scientiarum. Biological Sciences.**, 27, 2, 107-112, 2005.
- SEN, T. K., AFROZE, S., e ANG, H. M. Equilibrium, Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption onto Pine Cone Biomass of *Pinus radiata*. **Water, Air & Soil Pollution**, 218, 499-515, 2011.
- SHAKOOR, S., e NASAR, A. Adsorptive treatment of hazardous methylene blue dye from artificially contaminated water using *cucumis sativus* peel waste as a low-cost adsorbent. **Groudwater for Sustainable Development**, 5, 152-159, 2017.
- SHAKOOR, S., e NASAR, A. Adsorptive decontamination of synthetic wastewater containing crystal violet dye by employing *Terminalia arjuna* sawdust waste. **Groudwater for Sustainable Development**, 7, 30-38, 2018.
- SIDDIQUI, S.I., RATHI, G., CHAUDHRY, S.A. Acid washed black cumin seed powder preparation for adsorption of methylene blue dye from aqueous solution: Thermodynamic, kinetic and isotherm studies. **J. Mol. Liq.**, 264, 275–284, 2018.

SIDDIQUE, K., RIZWAN, M., SHAHID, M. J., ALI, S., AHAMAD, R., e RIZVI, H. Textile Wastewater Treatment Options: A Critical Review. In: Anjum N., Gill S., Tuteja N. (eds) Enhancing Cleanup of Environmental Pollutants. Springer, Cham, 2017.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **The Journal of Chemical Physics**, 16:490–495, 1948.

SILVA, D. C. C., e PIETROBELLI, J. M. T. A. Residual biomass of chia seeds (*Salvia hispanica*) oil extraction as low cost and eco-friendly biosorbent for effective reactive yellow B2R textile dye removal: Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm studies, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 7, 2019.

SOLTANI, N., BAHRAMI A., Pech-Canul, M. I., & González, L. A. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, 264, 899–935, 2015.

SONG, S., YING, H., HE, Z., e CHEN, J. Mechanism of decolorization and degradation of CI Direct Red 23 by ozonation combined with sonolysis. **Chemosphere**, 66, 1782-1788, 2007.

SRIVASTAVA, V. C., MALL, I. D., e MISHRA, I. M. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA). **Chemical Engineering Journal**, 132, 267-278, 2007.

SRIHARSHA, D. V.; KUMAR, L.; SABITHA, J. Immobilized fungi on *Luffa cylindrica*: An effective biosorbent for the removal of lead. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 80, 589-595, 2017.

SUN, L.Y, LIN, H.B., DENG, H.B., LI, J.Z., HE, B.H. Sun, R.C. Structural changes of bamboo cellulose in formic acid. **Bioresources**, 3 (2), pp. 297-315, 2008.

TIAN, G., WANG, W., KANG, Y., & WANG, A. Ammonium sulfide-assisted hydrothermal activation of palygorskite for enhanced adsorption of methyl violet. **Journal of Environmental Sciences**, 41, 33–43, 2016.

THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **J. Am. Chem. Soc.**, 66,1664–1666, 1944.

TÖRE, G. Y., e ÇALR'S, M. A Case Study for The Evaluation of Different Color Removal Methods carried out on Textile Finishing Wastewater Treated by Sequencing Batch Activated Sludge System (SBASS), **Termotecnica**, 1, 13-20, 2013.

TÓTH, J. Calculation of the BET-Compatible Surface Area from Any Type I Isotherms Measured above the Critical Temperature. **J. Colloid Interface Sci.**, 225, 378–383, 2000.

VIDAL, C. B., LIMA, A. C. A., RAULINO, G. S. C., MELO, D. Q., NASCIMENTO, R. F. **Princípios Básicos**. In.: Nascimento, R. F. (Coord.). Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. p. 13-22.

VILLALOBOS, M. C., CID, A. A. P., e GONZÁLEZ, A. M. H. Removal of textile dyes and metallic ions using polyelectrolytes and macroelectrolytes containing sulfonic acid groups. **Journal of Environmental Management**, 177, 65-73, 2016.

WITEK-KROWIAK, A., SZAFRAN, R. G., e MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. **Desalination**, 265(1-3), 126–134, 2011.

XU, M., e MCKAY, G. Removal of Heavy Metals, Lead, Cadmium, and Zinc, Using Adsorption Processes by Cost-Effective Adsorbents. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**, 109–138, 2017.

YAGUB, M. T., SEN, T. K., e ANG, H. M. Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption by Pine Tree Leaves. **Water, Air & Soil Pollution**, 223, 5267-5282, 2012.

YAGUB, M. T., SEN, T. K., AFROZE, S., ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Sciences**, 209, 172-184, 2014.

YAN, G., VIRAGHAVAN, T., e CHEN, M. A new model for heavy metal removal in a biosorption column. **Adsorpt. Sci. Technol**, 19, 25–43, 2001.

YASEEN, D. A., e SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 16, 1193–1226, 2019.

YOON, Y. H., e NELSON, J. H. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. **American Industrial Hygiene Association Journal**, 45:8, 509-516, 1984.

ZARGAR, B., PARHAM, H., HATAMIE, A. (2009). Modified iron oxide nanoparticles as solid phase extractor for spectrophotometric determination and separation of basic fuchsin. **Talanta**, 77(4), 1328–1331, 2009.

ZAZYCKI, M. A., BORBA, P. A., SILVA, R. N. F., PERES, E. C., PERONDI, D., COLLAZZO, G. C., DOTTO, G. L. Chitin derived biochar as an alternative adsorbent to treat colored effluents containing methyl violet dye. **Advance Powder Technology**, 30, 1494-1503, 2019.