

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

Ana Lúcia Denardin da Rosa

**USO DE MICROALGAS PARA ADSORÇÃO DO CORANTE
RODAMINA B EMPREGADO NA INDÚSTRIA DE
TINGIMENTO DE ÁGATA**

Santa Maria, RS, Brasil
2018

Ana Lúcia Denardin da Rosa

**USO DE MICROALGAS PARA ADSORÇÃO DO CORANTE RODAMINA B
EMPREGADO NA INDÚSTRIA DE TINGIMENTO DE ÁGATA**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Civil**.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Carissimi
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Liliana Amaral Féris

Santa Maria, RS
2018

Rosa, Ana Lúcia Denardin da
USO DE MICROALGAS PARA ADSORÇÃO DO CORANTE RODAMINA B
EMPREGADO NA INDÚSTRIA DE TINGIMENTO DE ÁGATA / Ana Lúcia
Denardin da Rosa.- 2018.
131 f.; 30 cm

Orientador: Elvis Carissimi
Coorientadora: Liliana Amaral Féris
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, RS, 2018

1. Chlorella pyrenoidosa 2. Rodamina B 3. coluna de
leito fixo I. Carissimi, Elvis II. Amaral Féris ,
Liliana III. Título.

Ana Lúcia Denardin da Rosa

**USO DE MICROALGAS PARA ADSORÇÃO DO CORANTE RODAMINA B
EMPREGADO NA INDÚSTRIA DE TINGIMENTO DE ÁGATA**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Civil**.

Aprovado em 3 de setembro de 2018:

**Elvis Carissimi, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)**

Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)

William Leonardo da Silva, Dr. (UFN)

Rodrigo de Almeida Silva, Dr. (IMED)

Flávio Dias Mayer, Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS
2018

AGRADECIMENTOS

Em uma jornada tão árdua e com tantos desafios nunca estamos sós, sempre estamos cercados por um ser maior, por pessoas e espíritos amigos e profissionais que podem colaborar com nosso crescimento. Por isso é impossível deixar de agradecer aos que participaram e contribuíram seja com palavras, com gestos de carinho e apoio e com muito trabalho.

Primeiramente agradeço a oportunidade por fazer parte dessa reconhecida instituição de ensino (UFSM), desde minha tenra idade, quando circulava pelos corredores e jardins dessa universidade, adquirindo conhecimentos e compartilhando saberes. Certamente, sem essa vivência não seria essa pessoa que me tornei hoje.

Agradeço à minha maravilhosa família por sempre tornar minha vida mais leve e mais agradável de ser vivida. Meus pais, Edison e Nubia, grande exemplo de pessoas, seres humanos incríveis que são incentivadores da educação. Meus irmãos de sangue, Verônica e Bruno que mesmo de longe sempre torcem por mim.

À minha irmã do coração Gislayne, e a minha Tia Nara, muito obrigada por tudo. À grande companheira que a vida me trouxe, que certamente sem seu incentivo, palavras de carinho e grande ajuda, não teria conseguido concluir essa jornada. Calina, sou muito grata a tudo que fizeste por mim.

Agradeço a minha madrinha Ônica e a Tia Naia, que sempre estão orando por mim, nos meus momentos mais difíceis, me trazendo muito paz e energias boas.

Aos amigos, colegas do laboratório, e técnicos da UFSM, muito obrigada por dividirmos essa experiência juntos.

André, muito obrigada por toda ajuda no laboratório e também por essa grande amizade que compartilhamos, és um irmão que o doutorado me proporcionou. Carol, Mariana, Bárbara, Gustavo, Júlia, Bruna muita obrigada por todo auxílio e correria no laboratório.

Ao Prof. Elvis Carissimi, muito obrigada pela oportunidade de ser sua orientada. Nossa troca de experiência foi muito além da academia, muito obrigada.

Ao Prof. Guilherme, um grande profissional, que ama o que faz e divide o que sabe. Muito obrigada, foste muito importante nessa etapa da minha vida acadêmica. A Prof^a. Liliana muito obrigada.

Aos meus colegas de departamento da Universidade Federal de Rondônia, que proporcionaram o meu afastamento para cursar o doutorado, em especial, minha grande amiga e irmã de coração Prof^a. Elisabete.

À Prof^a. Hedda Sanders que está tornando essa pesquisa de doutorado em um projeto piloto entre as universidades UFSM/Ostifália/Wisconsin e as empresas de tingimento de ágata.

Agradeço também aos professores William Leonardo da Silva, Rodrigo de Almeida Silva e Flávio Dias Mayer por aceitarem participar da avaliação desse trabalho e por contribuírem com o mesmo. E a todos que de uma forma ou outra trilharam esses últimos 4 anos ao meu lado.

Muito obrigada!

RESUMO

USO DE MICROALGAS PARA ADSORÇÃO DO CORANTE RODAMINA B EMPREGADO NA INDÚSTRIA DE TINGIMENTO DE ÁGATA

AUTORA: ANA LÚCIA DENARDIN DA ROSA
ORIENTADOR: ELVIS CARISSIMI
CO-ORIENTADORA: LILIANA AMARAL FÉRIS

A rodamina B (RhB) tem sido amplamente utilizada no tingimento de pedras semipreciosas (ágata), que são exportadas do sul do Brasil e, nesse processo de tingimento, são gerados efluentes coloridos. Assim, o objetivo deste trabalho foi realizar estudo em batelada utilizando a microalga verde *Chlorella pyrenoidosa* (CP) e carvão ativo comercial (CA) e também estudo de leito fixo utilizando a microalga suportada em areia para a remoção do corante rodamina B. Inicialmente os adsorventes foram caracterizados por espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia dispersiva de raios X (EDX). Para a microalga também foi realizado ensaio para determinação da composição centesimal e para o carvão ativo comercial foi feita a difração de raios X (DRX), além disso, para ambos os adsorventes foi realizado o teste de pH de carga zero. Nos estudos em batelada foi avaliado os efeitos da massa dos adsorventes o pH, tempo de contato e temperatura. A cinética de adsorção foi estudada para a faixa de concentração de corante de 20 a 500 mg L⁻¹, utilizando modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. As isotermas de equilíbrio foram analisadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin. Nos estudos de leito fixo a *Chlorella pyrenoidosa* foi suportada em areia e utilizada como material biossorvente, os efeitos da taxa de fluxo (Q = 1,6-18,4 mL min⁻¹), concentração inicial de corante (C₀ = 32-368 mg L⁻¹) e massa de microalgas (M = 1,64-8,36 g) no leito fixo foram avaliadas em curvas de ruptura de biossorção. Os parâmetros foram otimizados por metodologia de superfície de resposta (RSM) e função de desejabilidade. A compatibilidade dos dados experimentais com modelos dinâmicos como BDST, Thomas e Yoon-Nelson foi investigada. Além disso, a regeneração do leito foi estudada. Nos ensaios de batelada os resultados mostraram que em concentração inicial de corante de 100 mg L⁻¹, a biomassa de microalgas e o carvão ativado apresentaram a maior capacidade de adsorção, em pH 8,0 e temperatura de 25 °C. O tempo necessário para atingir o equilíbrio foi de 120 minutos quando utilizada a microlaga e 90 minutos quando utilizada o carvão ativado. O modelo cinético que melhor ajustou os dados experimentais para os dois adsorventes foi pseudo-segunda ordem, com erro relativo médio menor que 2,4% e 5,3% para CP e CA respectivamente. A isoterma Sips apresentou o melhor desempenho, para os dois adsorventes sendo os valores calculados das capacidades de biossorção de 63,14; 53,46 e 54,19 mg g⁻¹ para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C, respectivamente quando utilizado a microlaga e 147,58, 140,01 e 137,27 mg g⁻¹ para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C quando utilizado o carvão ativado demonstrando, assim, que um aumento de temperatura afeta negativamente a capacidade de adsorção. Nos estudos de leito fixo, os resultados mostraram que nas condições ótimas a capacidade máxima da coluna foi de 48,7 mg g⁻¹ e a porcentagem de remoção foi de 61,7% quando a vazão foi de 1,6 mL min⁻¹, a concentração inicial de RhB de 368,0 mg L⁻¹ e quantidade de 5g microalgas. Os modelos dinâmicos mostraram ajustes nos dados experimentais (R² = 0,9919), e poderiam ser aplicados para a predição das propriedades da coluna e curvas de avanço. A regeneração da coluna foi

realizada para cinco ciclos de adsorção-eluição usando solução de HCl (0,5 M) como eluente. Os resultados indicaram que a adsorção com *Chlorella pyrenoidosa* e carvão ativo tem grande potencial para remoção de rodamina B dos efluentes de tingimento, além disso os estudos de leito fixo fornecem uma base importante para o futuro aumento de escala da biossorção de RhB em microalgas suportadas em areia.

Palavras-chave: *Chlorella pyrenoidosa*, Rodamina B, coluna de leito fixo.

ABSTRACT

USE OF MICROALGAE FOR ADSORPTION OF RHODAMINE B DYE EMPLOYED IN THE AGATE DYEING INDUSTRY

AUTHOR: ANA LÚCIA DENARDIN DA ROSA

ADVISOR: ELVIS CARISSIMI

CO- ADVISOR: LILIANA AMARAL FÉRIS

Rhodamine B (RhB) has been widely used in dyeing of semiprecious stones (agate), which are exported from the Southern Brazil, and in this dyeing process, colored effluents are generated. Then, the objective of this work was to carry out batch study use green microalgae *Chlorella pyrenoidosa* (CP) and commercial activated carbon (AC) and fixed bed study using the CP supported in sand for the removal of the rhodamine B dye. Initially the materials were characterized by Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray dispersive spectroscopy (EDX). For the microalgae was also carried out a test to verify biomass composition and for the commercial activated carbon was made the X-ray diffraction (XRD), besides for both adsorbents the the point of zero charge was carried out. In the batch studies the effects of pH, contact time and temperature were evaluated. Adsorption kinetics were studied for the dye concentration range of 20 to 500 mg L⁻¹, using pseudo-first-order, pseudo-second order and Elovich models. The equilibrium isotherms were analyzed by the Langmuir, Freundlich, Sips and Temkin models. In the fixed bed studies *Chlorella pyrenoidosa* was supported in sand and used as biosorbent material the effects of flow rate ($Q = 1.6-18.4 \text{ mL min}^{-1}$), initial concentration of dye ($C_0 = 32-368 \text{ mg L}^{-1}$) and microalgae mass ($M = 1.64-8.36 \text{ g}$) in the fixed bed column were evaluated in biosorption rupture curves, and these parameters were optimized by surface response (RSM) and desirability function. The compatibility of experimental data with dynamic models such as BDST, Thomas and Yoon-Nelson was investigated. In addition, bed regeneration was studied. In the batch tests the results show that in the initial concentration of dye was 100 mg L⁻¹, the microalgae biomass and the activated carbon had the highest adsorption capacity, at pH 8.0 and 25 °C temperature. The time required to achieve equilibrium time was 120 minutes when the CP was used and 90 minutes when the activated carbon was used. The kinetic model that better fitted the experimental data, for the two adsorbents, was pseudo-second order, with an average relative error lesser than 2.4% and 5.3% for CP and CA respectively. The Sips isotherm presented the best performance, for the two adsorbents being the calculated values of the biosorption capacities of 63.14, 53.46 and 54.19 mg g⁻¹ for the temperatures of 25, 35 and 45 °C, respectively when using the microlagae and 147.58, 140.01 and 137.27 mg g⁻¹ for the temperatures of 25, 35 and 45 °C when the activated carbon was used, thus demonstrating that a temperature increase has a negative effect on the biosorption capacity. In the fixed bed studies the results showed that under optimal conditions the maximum column capacity was 48.7 mg g⁻¹ and the removal percentage was 61.7% when the flow rate was 1.6 mL min⁻¹, the initial concentration of RhB of 368.0 mg L⁻¹ and amount of 5g microalgae. The dynamic models showed adjustments in the experimental data ($R^2 =$

0.9919), and could be applied to the prediction of column properties and breakthrough curves. Column regeneration was performed for five cycles of adsorption-elution using HCl solution (0.5 M) as the eluent. The results indicated that the adsorption with *Chlorella pyrenoidosa* and commercial activated carbon (AC) has great potential for the removal of rhodamine B from the dye effluents, in addition the fixed bed studies provide an important basis for future scale-up of fixed bed biosorption of RhB on microalgae supported on sand.

Key words: *Chlorella pyrenoidosa*, Rhodamine B, Fixed bed column.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	7
RESUMO	9
ABSTRACT	11
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVO GERAL	15
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
1.3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
1.3.1 Beneficiamento da Água	16
1.3.2 Corantes	20
1.3.3 Tratamento dos efluentes provenientes de tingimento	21
1.3.4 Biossorção	26
1.3.5 Isotermas de adsorção	28
1.3.6 Cinética de adsorção	29
1.3.7 Fatores que influenciam na adsorção	31
1.3.8 Adsorção em leito fixo	32
1.3.9 Dessorção	35
1.4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
1.4.1 Preparação e caracterização dos sorventes	37
1.4.2 Estudo de adsorção	38
1.4.2.1 Estudo da quantidade de material adsorvente e pH	39
1.4.2.2 Experimentos cinéticos e de isotermas	40
1.4.3 Estudos de coluna de leito fixo em escala de bancada	41
1.4.3.1 Ensaio de regeneração	44
2 ARTIGO 1 - BIOSORPTION OF RHODAMINE B DYE FROM DYEING STONES EFFLUENTS USING THE GREEN MICROALGAE CHLORELLA PYRENOIDOSA	46
3 ARTIGO 2 - REMOVAL OF THE CATIONIC DYE, RHODAMINE B, FROM STONE DYEING EFFLUENTS USING ACTIVATED CARBON	55
4 ARTIGO 3 - FIXED BED BIOSORPTION OF RHODAMINE B BY THE GREEN MICROALGAE CHLORELLA PYRENOIDOSA SUPPORTED ON SAND	85
5 DISCUSSÕES	122
6 CONCLUSÕES	124
7 REFERÊNCIAS	125

1 INTRODUÇÃO

Os corantes são substâncias com elevado potencial de aplicação nas mais diversas áreas, utilizados para colorir os produtos finais de industriais têxteis, de pedras preciosas, couro, papéis, plásticos e alimentos. Estima-se que são mais de 100.000 corantes sintéticos no mercado, com uma produção anual de mais de 700.000 toneladas em todo o mundo (ALFAWAZ e ABDULLAH, 2016).

No Rio Grande do Sul, mais especificamente em Soledade, o corante orgânico, rodamina B é utilizado para o tingimento da ágata, uma vez que o município é o maior produtor e exportador mundial desse material, ganhando o título de Capital das Pedras Preciosas, conforme Lei Estadual nº 12.874 de 20/12/2007.

Para preparar o geodo para exportação são utilizados diversos processos de beneficiamento, dentre eles o tingimento. O processo de tingimento é feito por imersão das ágatas em uma solução alcoólica contendo os corantes.

Os geodos são imersos nesta solução por aproximadamente 8 dias, após são removidos desta solução e lavados para remover o excesso de corante (VILASBÔAS; SANTOS; SCHNEIDER, 2017). Os efluentes das águas de lavagem apresentam alta carga orgânica, sólidos em suspensão, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e cor rosa intenso com concentrações de rodamina B variando de 20 a 500 mg L⁻¹ (HARTMANN e SILVA, 2010).

Segundo Aksu e Tezer (2005), os efluentes coloridos, constituem um dos mais problemáticos a ser tratados, não só por suas propriedades, mas pela cor, que é o primeiro contaminante a ser reconhecido pelo ser humano. Além disso, os autores comentam que os corantes podem afetar significativamente a atividade fotossintética na vida aquática, reduzindo a penetração da luz e, podem ser tóxicos, devido à presença de compostos aromáticos complexos dificultando sua biodegradação.

Dessa forma, Silva e Schneider (2015) e Machado *et al.*, (2012) destacam que técnicas de tratamento destes efluentes coloridos, como degradação fotoquímica, oxidação química, processos oxidativos avançados e Ozonização (O₃), já foram testadas para mitigar os problemas causados pelo tingimento de ágata. Entretanto, estes geraram subprodutos tão ou mais prejudiciais à saúde humana, que os próprios corantes (PIZZOLATO *et al.*, 2002 e BARROS *et al.*, 2006).

Nesse sentido, a adsorção utilizando o carvão ativado é uma técnica mundialmente aceitável para tratamento de efluentes coloridos, pois apresenta alta eficiência e fácil operação, porém de alto custo. Crini (2006) destaca que diversos adsorventes alternativos vêm sendo estudados, a fim de diminuir o custo da operação, dentre eles os materiais residuais provenientes da agricultura e da indústria como: carvões ativados a partir de resíduos de madeiras, serragens, casca de arroz, cinzas volantes, além de materiais naturais como: argilas, zeolitas, quitosanas, biomassas de microalgas, bactérias e fungos.

Dentre estes adsorventes alternativos, a biomassa proveniente de microalgas verdes e azuis vem se destacando, uma vez que as microalgas são abundantes no meio ambiente e facilmente encontradas em muitos países nos ecossistemas aquáticos lênticos com excesso de nutrientes. Além de alguns gêneros, como *Chlorella* e *Spirulina*, serem produzidas para fins alimentícios sendo facilmente adquiridas no mercado.

A biossorção, como é chamada a adsorção quando utilizado materiais biológicos, como as microalgas, vem apresentando excelentes resultados para remoção de corantes provenientes da indústria têxtil, como o apresentado por Pathak *et al.*, (2015), entretanto ainda não é aplicado em escala industrial, mostrando que faltam muitos estudos sobre este tema.

Nesse sentido, pretende-se utilizar de forma inédita, a microalga verde *Chlorella pyrenoidosa*, como biossorvente para a remoção do corante rodamina B, que é utilizado no tingimento da ágata, em sistema de batelada e leito fixo, além da utilização de carvão ativo comercial em sistema de batelada.

1.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a remoção do corante orgânico, rodamina B, utilizado em tingimento de ágata, por meio de microalgas verdes e carvão ativado em ensaios de batelada e leito fixo.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o biossorvente (*Chlorella pyrenoidosa*) e o adsorvente comercial (carvão ativado) morfologicamente (MEV), estruturalmente (FTIR) e (DRX);

- Estudar da adsorção em escala de bancada para determinar os parâmetros operacionais mais adequados (pH, temperatura, relação dosagem de adsorvente-corante) em efluente sintético, utilizando os dois adsorventes.

- Ajustar modelos matemáticos (cinéticos e de isoterma) para avaliar o comportamento da adsorção.

- Realizar ensaio de adsorção em coluna de leito fixo utilizando a microalga como biossorvente, otimizando os parâmetros da coluna (vazão, concentração de RhB e massa de biossorvente).

- Ajustar modelos dinâmicos.

- Realizar ensaios de regeneração do biossorvente.

1.3 REFERENCIAL TEÓRICO

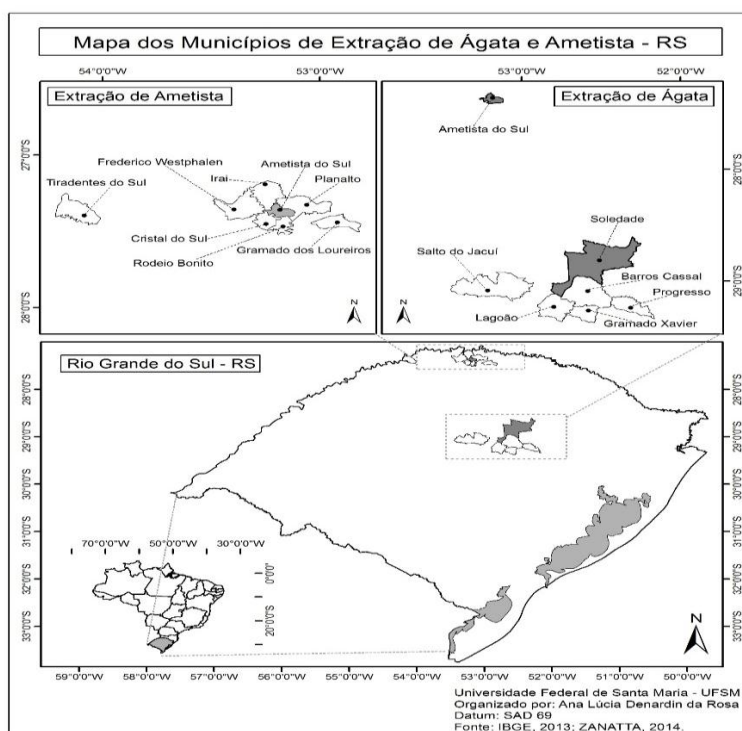
1.3.1 Beneficiamento da Água

O Brasil é um país internacionalmente reconhecido pela quantidade e variedade de “pedras preciosas”, produz aproximadamente um terço do volume de gemas do mundo, sendo o único a produzir água, ametista, citrino, turmalina, topázio, entre outros, além de ser o principal produtor de esmeralda (DNPM, 2015). No estado do Rio Grande do Sul, mais especificamente nas cidades de Soledade e Ametista do Sul estão localizados os maiores sítios de exploração dos geodos de água e ametista, conforme Figura 1.

Em Soledade são encontradas mais de 180 micro e pequenas empresas trabalhando no setor de gemas e joias. No caso da água, para obtenção do produto final, são necessários diversos processos de beneficiamento, conforme as Figuras 2 e 3, dentre eles o tingimento, que aumenta o valor agregado à peça (HARTMANN e SILVA, 2010).

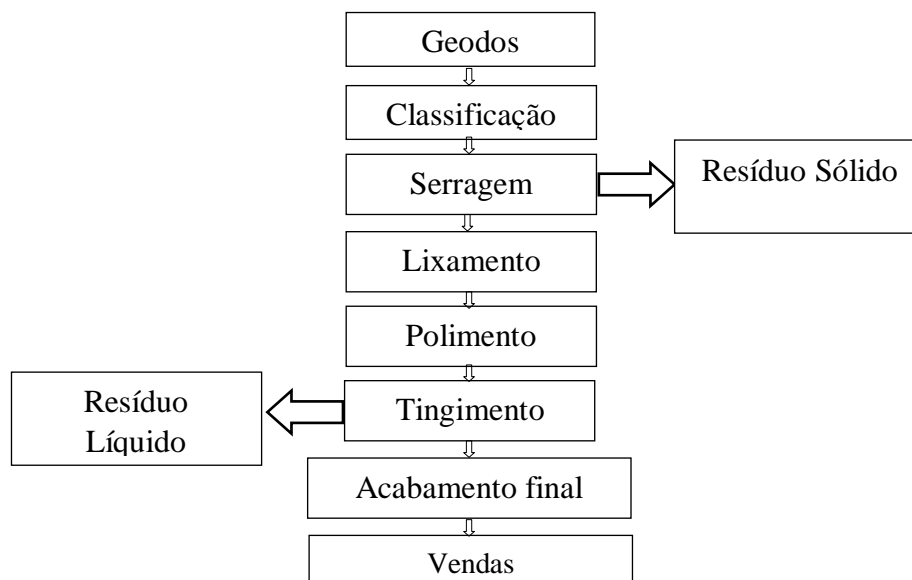
Zanatta (2014) realizou um diagnóstico com empresas situadas nos municípios de Soledade e Ametista do Sul, assim o autor comenta que entre 2005 e 2012 houve a diminuição tanto no número de estabelecimentos formais do setor quanto no número de vínculos a eles associados. Entretanto, há que se considerar que a presença da informalidade pressupõe uma ampliação nessa representatividade, principalmente quando se tem presente o processo de terceirização evidenciado pelas empresas locais há décadas, que acabou por transferir o ônus de tratar os resíduos gerados das grandes para as pequenas empresas.

Figura 1- Municípios onde há exploração de Ágata e Ametista



Fonte: Autor

Figura 2- Etapas do beneficiamento das Ágatas.



Fonte: (HARTMANN e SILVA, 2010).

Figura 3- Processo de extração, coloração e comercialização da ágata.



Fonte: Autor

Zanatta (2014) informa que das 104 empresas estudadas, no município de Soledade, sendo estas afiliadas à Associação dos Pequenos Pedristas de Soledade (APPESOL), e ao Sindicato das Indústrias de Joalheria, Mineração Lapidação, Beneficiamento e Transformação de Pedras Preciosas do RS (Sindipedras) e cadastradas na Prefeitura Municipal de Soledade, 81 trabalham com o tingimento das pedras, demonstrando assim que esse processo é muito utilizado.

Segundo Pizzolato *et al.*, (2002) e Vilasbôas *et al.*, (2017) o processo para a coloração das ágatas é realizado em recipientes plástico onde as pedras são colocadas em solução alcoólica de corantes orgânicos e, após 8 dias são removidas da solução e lavadas com água, na Tabela 1, são apresentados os processos de tingimento mais utilizados pelas indústrias do Rio Grande do Sul com corantes orgânicos e inorgânicos.

Esta água de lavagem pode causar impactos ao meio ambiente devido aos volumes de efluente gerados (30 a 50 m³ dia⁻¹) e elevada quantidade residual de corantes orgânicos (20 a 500 mg L⁻¹), além de conter metais, óleos e surfactantes, oriundos dos outros processos de beneficiamento da ágata (CARISSIMI *et al.*, 2000). Nesse sentido, Hartmann e Silva, (2010) e Pizzolato *et al.*, (2002) desenvolveram estudos no qual uma das etapas foi a caracterização do efluente de uma fábrica de beneficiamento de ágata, em que o pH ficou entre 6 e 11, sólidos sedimentáveis variou de 0,5 a 2 mg L⁻¹, sólidos em suspensão entre 50 e 300 mg L⁻¹, turbidez entre 7,4 e 18,6 NTU, surfactantes de 1 a 5 mg L⁻¹, tensão superficial de 35 a 50 mN m⁻¹ e a demanda química de oxigênio (DQO) entre 190 e 300 mgO₂ L⁻¹, comprovando assim a necessidade de tratamento, visto que estavam fora dos parâmetros da legislação ambiental (CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005).

Tabela 1- Processos de tingimento de ágata.

	Coloração	Processo
Processos Clássicos (corantes inorgânicos)	Verde	Imersão das ágatas em solução aquosa de ácido crômico e cloreto de amônia. Após, procede-se a queima em temperatura de 150 a 300 °C.
	Vermelho	Imersão das ágatas em solução aquosa de ácido nítrico, perclorato de ferro e sucata de ferro. Após, procede-se a queima em temperatura de 150 a 240 °C.
	Azul	Imersão das ágatas em solução aquosa contendo ferrocianeto de potássio. Posteriormente, coloca-se em um banho de ácido sulfúrico comercial fervente.
	Preto	Imersão das ágatas em calda aquecida de açúcar. Após, coloca-se em um banho de ácido sulfúrico comercial fervente, depois levam-se as peças à mufla para queima em temperaturas entre 150 a 200 °C
Tingimento com Anilinas	Verde	Imersão das ágatas em solução alcoólica do corante Verde Brilhante.
	Vermelho	Imersão das ágatas em solução alcoólica de uma mistura de corantes de Rodamina B e Laranja Básico.
	Rosa	Imersão das ágatas em solução alcoólica de corante de Rodamina B.
	Roxo	Imersão das ágatas em solução alcoólica do corante de Rodamina B e Violeta Cristal.

Fonte: SILVA et al. (2007)

1.3.2 Corantes

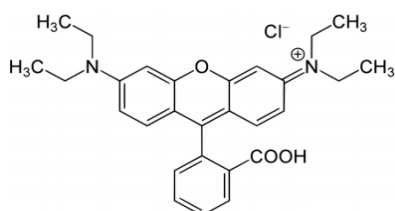
Os corantes são compostos orgânicos ou inorgânicos capazes de conferir cor a diversos materiais, sendo utilizados por indústrias alimentícias, têxteis, produção de tintas e tingimento de “pedras preciosas”. Dessa forma, a Associação Americana de Tintureiros e Coloristas (SDC) e a Associação Americana de Químicos e Coloristas Têxteis (AATCC) criaram uma lista com corantes e pigmentos, que servem como um banco de dados, para os fabricantes de produtos coloridos, que contem mais de 34.500 corantes e pigmentos em 11.570 códigos *Colour Index* (CI) de nomes genéricos (COLOUR INDEX, 2016).

A classificação geral separa os corantes em dois grandes grupos, o grupo dos inorgânicos que são representados principalmente por complexos de metais de transição, que apresentam alta estabilidade química e alto poder de tingimento, porém há limitação de tonalidades, já o grupo dos corantes orgânicos apresenta grande diversidade de tons com cores vibrantes sendo bastante utilizados (SARON e FELISBERTI, 2006).

Além disso, os corantes orgânicos são estruturalmente divididos em: cromóforos responsáveis pela cor e os grupos auxiliares responsáveis pela fixação da mesma, bem como podem ser classificados quanto à carga líquida: I) os aniônicos (corantes diretos, ácido e reativos) apresentam cargas líquidas negativas, por isso são solúveis em meios ácidos; II) os catiônico (corantes básicos) solúveis em meio básico e com carga líquida positivas; e III) os não iônico (corantes dispersos) que não possuem cargas predominates (GURR, 1971).

Carissimi *et al.*, (2000) destacam que dentre os diversos corantes orgânicos existentes, os mais utilizados para o tingimento das ágatas são: rodamina B, violeta cristal, verde brilhante, sendo a RhB o mais difícil de ser removido devido sua formulação química, Figura 4.

Figura 4- Fórmula do corante rodamina B



Fonte: GURR (1971)

A rodamina B, identificada pelo índice de cor 45170, é um corante catiônico orgânico altamente solúvel em água, tem massa molar de $479,02 \text{ g mol}^{-1}$ e pertence à classe dos xantenos. Em sua constituição química apresenta os grupos cromóforos (-C=C- /-C=N-/ Anel quinóides) e fórmula química ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$), seu contato com o ser humano pode causar irritações na pele, nas vias respiratórias e olhos, além de apresentar carcinogenicidade e neurotoxicidade (GUPTA e SUHAS, 2009; SHIMADA *et al.*, 1994).

1.3.3 Tratamento dos efluentes provenientes de tingimento

Segundo Gupta e Suhas (2009), a crescente preocupação sobre saúde e as maiores informações sobre as consequências ambientais, que os resíduos contendo corantes podem causar, estimularam os fabricantes e usuários de corantes, além do próprio governo, a tomar medidas substanciais para tratar essas águas residuárias. No Brasil existem legislações próprias para prevenir que o lançamento de efluentes contendo corantes seja destinado sem tratamento nos recursos hídricos.

Dentre essas legislações destacam-se a resolução CONAMA nº 23 de 12 de dezembro de 1996, que define os corantes como resíduos perigosos pertencentes a Classe I, a resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos e que em seus artigos 14, 15 e 16 trata sobre a não permissão da presença de corantes provenientes de fontes antrópicas. Já a resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011 dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementando e alterando parcialmente a resolução CONAMA nº 357.

Dentre as legislações estaduais, destaca-se a Resolução CONSEMA nº 355/2017, que dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos, para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul, em que não se deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor.

Nesse sentido, a remoção dos corantes dos efluentes vem sendo alcançada, basicamente, por três processos: físicos, químicos e biológicos, ou por uma combinação destes, com um ou mais dos seguintes métodos: adsorção, degradação química, fotodegradação, biodegradação, micro/nanofiltração e, em alguns casos, a precipitação (CRINI, 2006; GUPTA e SUHAS, 2009; SRINIVASAN e VIRARAGHAVAN, 2010).

No quadro 1 são apresentados os principais processos convencionais, estabelecidos e emergentes para remoção dos corantes, bem como suas vantagens e desvantagens.

As técnicas de remoção de corantes que envolvem tratamento por processos químicos, são bastante eficientes na remoção, porém geralmente apresentam custo elevado, existindo a questão associada à disposição do lodo criado, além das possíveis poluições secundárias devido à utilização de muitos produtos químicos (CRINI, 2006; GUPTA e SUHAS, 2009).

Quadro 1- Principais processos existentes e emergentes para a remoção de corantes.

Técnica de tratamento	Vantagens	Desvantagens
Coagulação Floculação	Simple e econômica.	Grande produção de lodos e problemas no manuseio e descarte.
Biodegradação	Economicamente atraente, tratamento publicamente aceitável.	Processo lento, sendo necessário criar um ambiente ótimo favorável e que necessita de muita manutenção.
Adsorção com carvões ativados	Adsorvente mais eficaz com grande capacidade de tratamento do efluente.	Ineficazes para remoção de corantes dispersos e de cuba, a regeneração é cara e resulta em perda do adsorvente.
Filtração por membranas	Remove todos os tipos de corantes, produzem um efluente tratado de alta qualidade.	Processo caro, utiliza altas pressões, entupimento das membranas, incapaz de tratamento de grandes volumes.
Oxidação	Processo rápido e eficaz.	Custo muito elevado de energia, necessidade de utilização de muito produtos químicos
Processos oxidativos avançados	Sem a produção de lodos, pouco ou ausência de consumo de produtos químicos, eficiência na remoção de corantes recalcitrantes.	Economicamente inviável, formação de subprodutos, limitações técnicas.
Biomassa	Baixo custo operacional, boa eficiência e selectividade, nenhum efeito tóxico sobre os microrganismos.	Processo lento, o desempenho depende em alguns fatores externos (pH, sais).

Fonte: Modificado de CRINI (2006).

Segundo Verma; Dash e Bhunia (2012), a coagulação/floculação ocorre tradicionalmente pela adição de coagulantes inorgânicos, como sulfato de alumínio ou cloreto férrico, a fim de promover agregação de partículas dissolvidas e colóide em flocos maiores, sendo removidos por sedimentação ou flotação. Entretanto, a fim de minimizar a poluição secundária oriunda da utilização de coagulantes inorgânicos, trabalhos têm sido

desenvolvidos com diferentes coagulantes, como lodo de estação de tratamento de água, quitosana, entre outros, e vem apresentando bons resultados em termos de remoção de corantes (MOGHADDAM; MOGHADDAM; ARAMI, 2010; SZYGUŁA *et al.*, 2009).

Outra técnica é a oxidação química, que utiliza hipoclorito de sódio (NaClO), essa é a técnica mais utilizada pelas indústrias de beneficiamento de ágata de Soledade, pois apresenta a vantagem de ser simples, barata e não exige gestão de resíduos sólidos. O tratamento é realizado em regime descontínuo, com doses NaClO na ordem de 80 mg L⁻¹ e apresenta bons resultados, chegando a remoção total da cor, principalmente para o verde brilhante e violeta cristal, entretanto os corantes não são completamente oxidados e subprodutos organoclorados, que apresentam potenciais cancerígenos, foram encontrados no efluente tratado (CARISSIMI *et al.*, 2000 e PIZZOLATO *et al.*, 2002).

Já os processos físicos são baseados na transferência dos corantes presentes nos efluentes para uma nova fase, assim os corantes não são degradados ou eliminados. Dentre os processos físicos de tratamento de efluentes contendo corantes, a filtração e a adsorção são os mais utilizados.

A técnica de filtração por membranas pode ocorrer por: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. Dessas, a microfiltração não é muito utilizada devido ao elevado tamanho dos poros sendo assim não eficaz, a temperatura e a composição química das águas residuárias determinam o tipo e a porosidade do filtro a ser aplicado.

Segundo Verma; Dash e Bhunia (2012), para a utilização da filtração por membrana, unidades de pré-tratamento para remoção de sólidos suspensos (SS) são quase obrigatórias para aumentar o tempo de vida das membranas, entretanto o processo ainda fica dispendioso e limita a aplicação desta tecnologia a pequenos volumes de efluentes. Já na osmose inversa, o efluente, sob pressão, é forçado através de uma membrana que é impermeável à maioria dos contaminantes, esse é um tratamento caro, uma vez que utiliza uma elevada pressão, e consequentemente apresenta um alto gasto energético, porém bastante eficaz (GUPTA e SUHAS, 2009).

Segundo Aksu e Tezer (2005), a adsorção tem-se mostrado o processo de tratamento mais promissor para a remoção de corantes não biodegradáveis em meio aquoso, sendo o carvão ativado o adsorvente mais comum para esta operação devido à sua eficácia e versatilidade, este é geralmente obtido a partir de materiais com alto teor de carbono e estrutura porosa. Na tentativa de diminuir os gastos no processo de tratamento, novos materiais adsorventes alternativos vêm sendo estudados.

Já o tratamento biológico para descoloração e degradação de efluentes, segundo Crini (2006), podem ser aeróbios e anaeróbios, ou uma combinação de ambos, sendo muitas vezes mais econômico, quando comparado com os tratamentos que envolvem os processos físicos e químicos, e baseiam-se na utilização dos efluentes contendo corantes como substrato para o crescimento e a manutenção de micro-organismos.

Os processos oxidativos avançados (POAs) são processos químicos de tratamento de efluentes que vêm sendo estudados para remoção de corantes. São baseados no poder oxidante dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente reativos em contato com compostos orgânicos. O radical $\bullet\text{OH}$ é geralmente formado através de reações que resultam da combinação de uma fonte luminosa, a radiação visível (Vis) ou ultravioleta (UV), com oxidantes, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3) e catalizadores como íons metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Barros *et al.*, (2006) estudaram o efluente de tingimento de ágata e a eficiência na remoção dos corantes orgânicos quando utilizado POAs. Os autores verificaram a remoção de 100% do corante, entretanto valores residuais de carbono orgânico total (COT) foram encontrados no efluente tratado, que pode ser explicado pela geração de diferentes subprodutos, desconhecidos pelos autores, mas que podem ser prejudiciais à saúde humana.

Nesse sentido, Srinivasan e Viraraghavan (2010) destacam que recentemente, diversos estudos vêm utilizando biomateriais para biosorver e biodegradar os corantes dos efluentes, sendo as turfas, quitosana, leveduras, fungos e biomassa de bactérias, os materiais mais utilizados. As microalgas são micro-organismos que também estão sendo estudadas, podendo ser utilizadas de diversas formas (vivas, biomassa seca e imobilizadas).

Daneshvar *et al.*, (2007), destacam que o processo de remoção de corantes sintéticos por meio de alguns micro-organismos é relativamente barato e os produtos finais, da completa mineralização, não são tóxicos. Dellamatrice (2005) também constatou que a biodegradação do corante índigo pela cianobactéria *Phormidium* utilizando um biorreator, no qual a cianobactéria foi capaz de produzir a completa remoção do corante sem formação de compostos tóxicos.

Sinha *et al.*, (2016) utilizaram células vivas de *Chlorella pyrenoidosa* em um fotobiorreator, os resultados mostraram que não só houve a biodegradação de Vermelho direto- 31, mas também foi constatado melhora na qualidade do efluente de uma indústria têxtil. Em que houve uma remoção de demanda química de oxigênio (DQO - 82,73%), demanda bioquímica de oxigênio (DBO - 56,44%), sulfato (54,54%), fosfato (19,88%) e sólidos totais dissolvidos (STD - 84.18%).

Além disso, os autores, supra citados, realizaram a avaliação do crescimento *C. pyrenoidosa* a diferentes concentrações do corante (10, 30, 50, 70 e 90 mg L⁻¹), em que foi observado um crescimento máximo com 50 mg L⁻¹ de corante, no oitavo dia, sendo esse, 1,3 vezes mais elevado do que o crescimento do controle, possivelmente devido à utilização de nitrogênio gerado durante a biodegradação do corante diazo, entretanto as concentrações de 70 e 90 mg L⁻¹ de corante provocaram a diminuição do crescimento das células.

Porém, a desvantagem em se utilizar biomassa viva, deve-se a tolerância dos corantes pelas algas, além da necessidade do processo ser realizado no ambiente de crescimento das algas e a utilização de meios destrutivos para recuperação dos corantes absorvidos intracelularmente. Nesse sentido, Aksu e Tezer (2005) afirmam que a utilização biomassa seca de microalgas como biossorbentes é mais vantajoso, pois os organismos mortos não são afetados pelos resíduos tóxicos, não exigem um contínuo fornecimento de nutrientes e que podem ser regenerados e reutilizados durante muitos ciclos.

As células mortas podem ser armazenadas ou utilizadas por longos períodos, à temperatura ambiente sem putrefação. Além da biomassa seca, outra forma de se utilizar as algas é por meio da imobilização das mesmas. Ergene *et al.*, (2009) destacam que a utilização de biomassa de algas imobilizada em alginato de sódio, oferece vantagens, como a melhor reutilização, elevada carga de biomassa e mínimo entupimento em sistemas de fluxo contínuo, sendo possível utilizar vários meios de imobilização, tais como, alginatos, poliacrilamidas, sílica gel, polissulfonas e álcool polivinílico, além de poder utilizar tanto células vivas quanto biomassa seca para imobilização.

Chia; Odoh e Ladan (2014), imobilizaram algas *Scenedesmus quadricauda* para remoção índigo azul, os autores comentam que a imobilização proporcionou importantes vantagens, tais como a exposição a concentrações mais elevadas de corantes sem perda de viabilidade celular do microorganismo, um melhor ambiente para a remoção de corante, e proteção dos micro-organismos contra mudanças de temperatura, pH e outros compostos tóxicos de águas residuais.

Também é possível realizar a modificação da superfície celular das algas por meio de tensoativos catiônicos, como Brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA), esses não são incorporados nas paredes celulares simplesmente cobrem a superfície, fornecendo adsorventes com potencial de carregamento positivo das partículas (GULER *et al.*, 2016). O mesmo autor utilizou HDTMA em *Spirulina sp.* removendo 75% do corante violeta cristal e 88% de safranina em três horas de contato.

O uso de microalgas para tratamento de efluentes representa uma boa alternativa, uma vez que alguns gêneros são bastante cosmopolita, facilmente encontrados, pois proliferam intensamente devido ao lançamento de compostos ricos em nutrientes em ambientes lênticos eutróficos, como barragens e lagos.

O gênero *Chlorella* também faz parte das algas clorofíceas, apresentam rápido crescimento em meio de cultura, sendo facilmente cultivadas em laboratório (FRANCESCHINI *et al.*, 2010). Por serem encontradas em diversas partes do mundo são muito estudadas e vêm sendo utilizadas para os mais diversos fins, desde consumo humano a produção de biodiesel. No Brasil há relatos da presença desse gênero como descrevem Nogueira (1999). Soldatelli e Schwarzbald (2010) encontraram esse gênero na cidade de Caxias do Sul/RS.

Já o carvão ativado é um adsorvente carbonáceo de natureza porosa e elevada área superficial, que pode ser produzido pela carbonização e ativação de diversas substâncias orgânicas. Tradicionalmente esse material é produzido de madeira, turfa (carvão fóssil) e carvão de pedra (brasa), que é ativado fisicamente, quando reage com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H₂O e CO₂ ou mistura de ambos) e quimicamente quando utilizados reagentes ativantes, sendo o mais utilizado o cloreto de zinco (DEMIRBAS, 2009).

Esse adsorvente é comumente utilizado e pode ser muito eficaz para remoção de muitos corantes, no entanto, a eficiência é diretamente dependente do tipo de materiais carbonáceo utilizado e das características das águas residuais, sendo que a maior limitação está relacionada ao custo desse material (SRINIVASAN e VIRARAGHAVAN, 2010).

1.3.4 Biossorção

Segundo Dogar *et al.*, (2010), a biossorção é definida como a acumulação e concentração de poluentes a partir de soluções aquosas através da utilização de materiais biológicos, permitindo assim a recuperação e/ou eliminação dos poluentes de forma ambientalmente aceitáveis, o processo envolve a integração de mecanismos de transporte ativo e passivo começando com a difusão do componente adsorvido para a superfície da célula, uma vez que o componente se difundiu para a superfície celular, irá ligar-se a locais na superfície celular, que apresentem uma certa afinidade química.

Dessa forma, a biossorção assemelha-se a adsorção convencional, em que os corantes são ligados à superfície da parede celular, a diferença reside na natureza do adsorvente, que

neste caso é o material de origem biológica (CHOJNACKA, 2010). Os biossorventes são mais seletivos do que os carvões ativados comerciais, podendo reduzir a concentração de corante a níveis de parte por bilhão (ppb), sendo uma nova abordagem, competitiva, eficaz e barata (AKSU e TEZER, 2005).

Na biossorção, assim como na adsorção convencional, a adsorção pode ocorrer fisicamente (fisissorção) ou quimicamente (quimissorção), conforme as forças envolvidas. Na adsorção física as forças envolvidas entre as moléculas do adsorvato e os átomos, que compõe a superfície do adsorvente são as forças de Van der Waals, assim as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e entalpia de adsorção da ordem de 20 a 40 kJ mol⁻¹, é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de múltiplas camadas de adsorvato sobre a superfície adsorvente, atingido rapidamente o equilíbrio (ATKINS e PAULA, 2013).

A adsorção química, segundo os mesmos autores, é um processo irreversível que envolve interações químicas entre o fluído adsorvido e o sólido adsorvente, com efetiva troca de elétrons entre eles, formando uma única camada sobre a superfície sólida, em que há liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química) e entalpia na ordem de 40 - 400 kJ mol⁻¹.

No caso da biossorção de corantes por meio de microalgas as trocas iônicas ocorrem, pois as paredes das células das algas são constituídas principalmente de polissacáridos, proteínas e lípidios que oferecem muitos grupos funcionais incluindo grupos amino, carboxilo, sulfatos, fosfatos, e imidazóis que irão se associar aos corantes (ERGENE *et al.*, 2009; AKSU e TEZER, 2005 e MONA; KAUCHIK; KAUCHIK, 2011b).

Nesse sentido, segundo Crini e Badot (2008) para o correto dimensionamento e compreensão de um sistema de adsorção utiliza-se a modelagem matemática como uma ferramenta que permite a obtenção de parâmetros de transferência de massa e de equilíbrio, auxilia na interpretação e análise dos dados experimentais, na identificação dos mecanismos envolvidos no processo de biossorção, na predição de respostas a mudanças de condições de operação, além de auxiliar na otimização dos processos.

Para tanto, são realizados estudos misturando quantidades conhecida de adsorvente a um volume fixo de solução, controlando (pH, temperatura, tempo de contato e taxa de agitação) medindo a concentração residual do corante em solução, em tempos pré-determinados.

1.3.5 Isotermas de adsorção

Os estudos dos mecanismos de adsorção são realizados pelas isotermas, uma vez que, essas representam a relação entre a quantidade adsorvida por unidade de massa de sorvente e a quantidade de soluto que permanece na solução em equilíbrio. Sendo possível determinar, em condições específicas, a quantidade máxima que o adsorvente pode remover de poluente, além de estimar a dosagem mínima de sorvente para se obter o objetivo do tratamento. Nesse sentido, faz-se necessário analisar os dados experimentais e estabelecer uma correlação como modelos existentes, para descrever o equilíbrio de adsorção.

Dentre os diversos modelos de isotermas utilizados para descrever dados experimentais de adsorção, destacam os modelos Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin, que são mais utilizados para remoção de corantes para biossorventes (SAEED; SHARIF; IQBAL, 2010; SINHA *et al.*, 2016; CRINI e BADOT, 2008; ERGENE *et al.*, 2009; FOO e HAMEED, 2010).

O modelo de isoterma de adsorção de Langmuir, Equação 1, é geralmente adotado para adsorção homogênea, e ocorre em sítios específicos, que são energeticamente idênticos, quando uma molécula atinge determinado sítio nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local, pois foi formada uma camada monomolecular na superfície do adsorvente (LANGMUIR, 1918).

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (1)$$

Em que: q_e representa a quantidade de corante adsorvido, sendo a massa de adsorvato por unidade de massa do adsorvente, expressa em (mg g^{-1}); q_m é a máxima capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1}), k_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}) e C_e representa a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}).

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que não assume sítios homogêneos e energeticamente idênticos nem a saturação dos mesmos com criação da monocamada, assim são utilizadas para descrever sistemas de superfícies heterogêneas que são formadas multicamadas, em que a energia de adsorção diminui exponencialmente com o aumento da superfície coberta pelo soluto, entretanto este modelo não converge em baixa cobertura da superfície do adsorvente (FREUNDLICH, 1906). A heterogeneidade do modelo é caracterizada pelo fator $1/n$ da Equação 2.

$$q_e = k_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Em que: k_F é a constante de Freundlich (mg g^{-1}) (L mg^{-1})^{1/n} e quando n assume valores maiores que 1, representa condições de adsorção favorável.

O modelo de Sips é um híbrido, ou seja, uma combinação matemática dos modelos de Langmuir e Freundlich e, pode ser expresso na forma da Equação 3 (SIPS, 1948):

$$q_e = \frac{q_{ms} \cdot (K_S \cdot C_e)^{m_T}}{1 + (K_S \cdot C_e)^{m_T}} \quad (3)$$

Em que onde, q_{ms} é a máxima capacidade de bioadsorção de Sips (mg g^{-1}), K_S a constante de Sips (L mg^{-1}) e m_T o expoente fracionário relacionado com o mecanismo de bioadsorção. Para baixas concentrações de corante, o modelo de Sips assume a forma do modelo de Freundlich para altas concentrações assume a forma de Langmuir.

Conforme, o modelo de isoterma de Temkin há um fator que mostra como acontecem as interações entre o adsorvato e o adsorvente, sendo a adsorção caracterizada por uma distribuição de energia uniforme, até um valor máximo e a isoterma assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento (aumento em cobertura da superfície do adsorvente), representada pela Equação 4 (PICCIN; DOTTO; PINTO, 2011).

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (4)$$

Sendo, R a constante universal dos gases ($8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T a temperatura (K); b o calor de adsorção e k_T a constante de equilíbrio correspondente a máxima energia de ligação (L mg^{-1}).

1.3.6 Cinética de adsorção

A adsorção é uma operação dependente do tempo, assim por meio de um modelo cinético é possível conhecer as resistências a transferência de massa na partícula do adsorvente, descrevendo a velocidade com que as moléculas de adsorvato são adsorvidas, além desses modelos fornecerem informação sobre os fatores que afetam essa reação (HO e MCKAY, 2000).

Segundo Choong *et al.*, (2006), a dinâmica de adsorção sólido-líquido pode ser descrita por três etapas consecutivas, uma referente a fase líquida e as outras duas referente a fase sólida. Na primeira etapa a resistência a transferência de massa está na fase líquida e há transferência de massa externa, ou seja, transporte de soluto da solução através do filme líquido para a superfície externa do adsorvente (difusão na camada limite), a segunda é a difusão intrapartícula, caracterizada pela difusão do soluto no poros e superfície do adsorvente, assim a resistência a transferência de massa está na fase sólida e a última etapa é aquela que as moléculas de adsorvato são efetivamente adsorvidas sobre a superfície, no interior dos poros do adsorvente, devido a interações químicas ou físicas.

Segundo Aksu e Tezer (2005) e Sölenner *et al.*, (2008), tanto os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem têm sido aplicados para os dados experimentais para prever a cinética de adsorção de biossorventes, em que a adsorção é uma pseudo-reação química. Esses modelos assumem que a força motriz da adsorção é a diferença entre a concentração da fase sólida a qualquer tempo e a concentração da fase sólida no equilíbrio, e a taxa de adsorção global é proporcional à força motriz, para o modelo de pseudo-primeira ordem, e para o modelo de pseudo-segunda ordem é proporcional ao quadrado da força motriz (HO e MCKAY, 2000).

Na maior parte dos casos a equações para descrever a adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/líquido segue a equação de velocidade de pseudo-primeira ordem de Lagergren, que é expressa pela Equação 5 (LAGERGREN, 1898).

$$q_t = q_1(1 - e^{-(K_1 \cdot t)}) \quad (5)$$

Sendo, q_1 o valor teórico da capacidade de biossorção (mg g^{-1}), q_t a capacidade de no momento t (mg g^{-1}) e K_1 a constante de velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1}).

A equação de primeira ordem de Lagergren não se encaixa bem para toda a gama de tempo de contato e é geralmente aplicável para os primeiros 20-30 min da operação de adsorção (HO e MCKAY, 1998).

Dessa forma, pode-se utilizar a equação de pseudo-segunda ordem, que prediz o comportamento ao longo de toda a gama de adsorção, além disso, a aplicabilidade desse modelo sugere que a quimiossorção controla a velocidade dos mecanismos de adsorção, sendo expresso pela Equação 6 (AKSU e TEZER, 2005).

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{K_2 \cdot q_2^2} + \frac{t}{q_2}} \quad (6)$$

Em que, q_2 é o valor teórico da capacidade de bioadsorção (mg g^{-1}), K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem. Além disso, é possível calcular a partir da constante k_2 .

Outro modelo que descreve a bioadsorção envolvendo a quimiosorção em superfície sólida é o modelo de Elovich (ELOVICH, 1957). Nesse modelo a taxa de bioadsorção decresce com o tempo devido à cobertura da camada superficial, e é representado pela Equação 7.

$$q_t = \frac{1}{a} \cdot \ln(1 + a \cdot b \cdot t) \quad (7)$$

Sendo a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e b é a constante de dessorção do modelo de Elovich (g. mg^{-1}) que indica a extensão da cobertura da superfície.

1.3.7 Fatores que influenciam na adsorção

O pH da solução de corante desempenha um importante papel em toda operação de adsorção, ele interfere na carga de superfície do adsorvente, no grau de ionização do material presente na solução e na dissociação de grupos funcionais sobre os sítios ativos do adsorvente e também na solução química do corante (CRINI e BADOT, 2008).

Dessa forma, espera-se que experimentos que utilizem adsorventes como algas, que possuam grupos reativos em sua estrutura (aminas, carboxilas e hidroxilas) sejam influenciados pelo pH, como demonstrado por diversos autores (ERGENE *et al.*, 2009; CHOJNACKA, 2010; MONA; KAUCHIK; KAUCHIK, 2011a e GULER *et al.*, 2016). Diferente do carvão ativo comercial, que não é influenciado pelo pH, uma vez que possuem estrutura inerte com ausência de grupos reativos (CRINI, 2006; CRINI e BADOT, 2008 e GUPTA e SUHAS, 2009).

Assim para indicar se a superfície do adsorvente irá se tornar carregada positiva ou negativamente em função do pH é utilizado o ensaio do potencial de carga zero (pH_{PCZ}), que representa o valor no qual a carga de superfície do adsorvente assume valor nulo. Em valores de pH maiores que pH_{PCZ} , a adsorção de cátions é favorecida, pois a carga de superfície é negativa, quando o pH é menor que pH_{PCZ} , a carga de superfície é positiva, e assim favorecida a adsorção de aniônios (CARDOSO *et al.*, 2012).

Segundo Chen *et al.*, (2011) e Danquah *et al.*, (2009) a maioria das algas apresentam cargas de superfície carregadas negativamente, isso devido aos grupos funcionais que formam a parede celular das algas. Tal afirmação pode ser comprovada no trabalho de Dotto; Lima; Pinto, (2012) que encontraram potencial de carga zero igual a 7 para *Spirulina platensis*, Gonçalves *et al.*, (2015), que encontraram potencial zeta variando de $(-35,4 \pm 0,4$ a $-48,1 \pm 0,9$ mV) para as algas *Chlorella vulgaris*, *Pseudokirchneriella subcapitata*; *Synechocystis salina* e *Microcystis aeruginosa* e Hornik *et al.*, (2013) encontraram para *Chlorella Pyrenoidosa* um potencial de carga zero de 6,79.

Outro fator que influencia na adsorção é a concentração inicial de corante, que segundo Mona; Kauchik; Kauchik, (2011b) fornece uma importante força motriz para superar toda resistência de transferência de massa de corante entre as fases aquosa e sólida. O aumento da concentração inicial de corante, aumenta o número de colisões entre corantes e adsorventes, o que aumenta a adsorção, com uma maior quantidade adsorvida, porém quando os sítios ativos do adsorvente forem saturados a percentagem de remoção tende a diminuir, como demonstrado por Khataee *et al.*, (2011) e Tsai e Chen (2010) que removeram melaquita verde utilizando biomassa seca de algas de *Vaucheria sp.* e *Chlorella sp.*, respectivamente.

Segundo Bhatnagar e Jain, (2005), as propriedades texturais dos adsorventes como: área de superfície, que é representada pela área por unidade de massa, o volume e tamanho dos poros, também são importantes na operação de adsorção, uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície.

Além disso, Bhatnagar e Jain (2005) comentam que a temperatura também pode alterar a operação de adsorção. O aumento da temperatura pode promover aumento a solubilidade do corante, e assim as forças de interação entre a água e o corante tornam-se mais forte do que as forças entre o corante e o biossorvente e conseqüentemente, é mais difícil que o corante seja adsorvido (FENG; XIONG; SHANG, 2013; SALLEH *et al.*, 2011).

1.3.8 Adsorção em leito fixo

Essa técnica, diferentemente da técnica de adsorção em regime descontínuo, é utilizada quando se deseja tratar grandes volumes de efluente, refletindo melhor o comportamento real da operação, em que é possível a partir dos ensaios de laboratório, realizá-los em escala industrial (CHERN e CHIEN, 2002). Entretanto os estudos preliminares em regime descontínuo se fazem necessários, uma vez que as isotermas de adsorção indicam

a eficácia de adsorção para remoção dos corantes, bem como a quantidade máxima que pode ser adsorvido por uma unidade adsorvente.

A adsorção em leito fixo consiste em fazer o efluente colorido passar por uma coluna contendo uma quantidade fixa de adsorvente, em que os corantes são removidos do efluente à medida que passam pela coluna. Inicialmente, a concentração do corante efluente à coluna é baixa, uma vez que o adsorvente pode, efetivamente, reter os compostos (adsorvatos) que entram na coluna. A concentração da solução efluente à coluna aumenta, à medida que o adsorvente retém o corante, até que, no ponto de saturação deste adsorvente, a concentração efluente se iguale à do afluente a coluna (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O tempo útil de utilização dessa coluna é influenciado pela capacidade de adsorver o corante, no qual o tempo de trabalho pode ser melhor definido pela análise da curva de ruptura. Assim, no interior da coluna, segundo Aksu e Gönen (2006), é formada uma zona de transição que se movimenta com o tempo, esse movimento pode ser graficado e é denominado Curva de Ruptura, que é expressa em termos da concentração a jusante/a montante (C/C_0) versus tempo ou volume de líquido tratado.

Segundo Kundu e Gupta (2005), o tempo que se forma a curva de ruptura são influenciados pelas condições de operação de leito fixo, além de ser influenciada pela isoterma de adsorção e pela difusão no interior das partículas adsorventes. Numa curva de ruptura ideal pressupõe-se que a remoção do corante é completa nos estágios iniciais de operação.

Segundo Nascimento *et al.*, (2014) o ponto de ruptura, designado por C_b , é escolhido como sendo o ponto em que a concentração do corante efluente à coluna é de 5 % de C_0 e isso acontece no tempo de ruptura (t_b). Da mesma forma, no tempo de exaustão (t_e), é escolhida o ponto de exaustão (C_e), que é quando a concentração efluente é 95%.

Em escala laboratorial esses experimentos são realizados geralmente em colunas de vidro no qual a suposição de uma zona de adsorção, ou zona de transferência de massa (ZTM), fornece a base para realizar aumento de escala (*scale-up*).

A ZTM é considerada como uma região dentro da coluna em que a concentração do corante varia de 95% a 5% do seu valor inicial (LIN *et al.*, 2017; ZANG *et al.*, 2017) No início, o adsorvente é atingido com uma alta concentração de corante, levando um tempo para que a ZTM se estabeleça, devido à resistência à transferência de massa existente, ao filme líquido situado nas vizinhanças da partícula, a vazão do líquido, a temperatura, dentre outros fatores (GUPTA *et al.*, 1997)

Esta zona de saturação parcial se move através da coluna na direção do fluxo e quando a ZTM atinge o final da coluna, a concentração de corante no efluente começa a aumentar gradualmente. A coluna opera até que a ZTM chega ao final da coluna e o efluente é praticamente corante livre e no final a curva de ruptura reflete a forma da ZTM.

Assim, o desempenho da adsorção na coluna é baseado nas Equações 8 à 11, conforme (GUPTA *et al.*, 1997; KUNDU e GUPTA, 2005; ZHENG *et al.*, 2016).

$$V_{eff} = Qt_{total} \quad (8)$$

$$Z_m = Z \left(1 - \frac{t_b}{t_e} \right) \quad (9)$$

$$q_{eq} = \frac{\left(\frac{QC_0}{1000} \right) \int_0^{t_{total}} \left(1 - \left(\frac{C_t}{C_0} \right) \right) dt}{M} \quad (10)$$

$$R\% = \frac{\int_0^{t_{total}} \left(1 - \left(\frac{C_t}{C_0} \right) \right) dt}{t_{total}} 100 \quad (11)$$

Sendo V_{eff} o volume efluente (mL), Q é a vazão (mL min^{-1}) e t_{total} é o tempo total de operação (min), o comprimento da ZTM é Z_m (cm), Z é a altura da coluna (cm), e M é a massa de adsorvente (g).

A capacidade máxima da coluna é q_{eq} (mg g^{-1}) e $R\%$ é a porcentagem de remoção do corante. A área acima da curva de ruptura é calculada pela integral nas Equações 10 e 11 para $C_t/C_0 = 0$ até $C_t/C_0 = 1$.

As curvas de ruptura podem ser modeladas, assim muitos modelos matemáticos empíricos e semi-empíricos simples, foram desenvolvidos e utilizados para remoção de corantes, dentre eles destacam-se: o modelo de Thomas, o tempo de serviço *versus* profundidade do leito (BDST) e o modelo de Yoon & Nelson (SADAF *et al.*, 2015; SIMSEK; BEKER; SENKAL, 2014; MAGDALENA, 2015 e ZHENG *et al.*, 2016).

O modelo BDST proposto por Bohart e Adams e modificado por (HUTCHINS, 1973) foi originalmente aplicado a um sistema sólido a gás, mas agora é usado com sucesso em outros sistemas. Esse modelo fornece uma relação linear entre o tempo de operação, ou seja,

o tempo necessário para alcançar a concentração de avanço desejada e a profundidade do leito, e pode ser expresso como Equação 12

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp\left(\frac{KN_0h}{u} - KC_0t\right) \quad (12)$$

Sendo K a constante de velocidade no modelo ($\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), N_0 a capacidade máxima de adsorção (mg L^{-1}), h é a altura do leito (cm), u a velocidade (cm min^{-1}), C_0 é a concentração do corante inicial (mg L^{-1}) e t é o tempo de operação (min).

Segundo Thomas (1944), seu modelo calcula a concentração máxima da fase sólida do soluto no adsorvente (q_{eq}) e a taxa de adsorção constante para uma coluna de adsorção. O modelo assume a cinética de Langmuir de adsorção/dessorção sem dispersão axial de modo que a força motriz para a adsorção obedece a cinética de reação de segunda ordem, sendo expressa em sua forma linearizada pelas Equações 13.

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp\left(\frac{K_{Th}q_{eq}m}{Q} - K_{Th}C_0t\right) \quad (13)$$

Em que, C_0 é concentração inicial da solução (mg L^{-1}), C_t a concentração da solução na saída da coluna (mg L^{-1}), K_{Th} é a constante de velocidade de Thomas ($\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_{eq} é a capacidade máxima de adsorção do modelo (mg g^{-1}), m é a quantidade de adsorvente na coluna (g), Q é vazão (mL min^{-1}) e t é o tempo (min).

Segundo Simsek *et al.*, (2014) e Zheng *et al.*, (2016) o modelo de Yoon e Nelson não requer dados detalhados sobre as características do soluto, tipo de adsorvente e as propriedades físicas do leito, sendo expresso pela Equação (14).

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp(K_{YN}\tau - K_{YN}t) \quad (14)$$

Em que, K_{YN} (min^{-1}) representa a constante da taxa de velocidade, τ (min) é o tempo necessário para reduzir a concentração inicial de corante a 50%.

1.3.9 Dessorção

A dessorção é uma das vertentes da regeneração importante de ser estudada, pois consiste em remover os poluentes adsorvidos, a fim de recuperar a capacidade de adsorção original do adsorvente, sem destruí-los, seu principal objetivo está relacionado com a facilidade e com a rapidez no processo, além da eficiência de recuperação da capacidade de

adsorção dos adsorventes e a recuperação de compostos de interesse (ZANELLA, 2014). Segundo Ansari e Mosayebzadeh (2010), a dessorção elucidada a possibilidade de regeneração do adsorvente após seu uso, buscando-se uma operação de adsorção eficiente e econômica com possibilidade de reutilização do mesmo, além de ajudar a identificar a natureza da adsorção.

Conforme Mall *et al.*, (2006), dependendo do agente regenerante utilizado para realização da dessorção, é possível obter informações sobre a ligação adsorvato/adsorvente, por exemplo, quando utiliza-se água como eluente, a ligação adsorvato/adsorvente é fraca, entretanto se for ácido ou base forte, tais como ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃) ou hidróxido de sódio (NaOH), a ligação é por troca iônica, caso seja utilizado ácidos orgânicos como o ácido acético (CH₃COOH), pode-se dizer que a adsorção do corante sobre o adsorvente é por quimissorção.

Além do eluente o pH é outro fator que influencia na dessorção, como descrito por Cardoso *et al.*, (2012), que estudou a adsorção/dessorção do corante vermelho reativo 120 (RR-120) utilizando a cianobactéria *Spirulina platensis* e carvão ativo comercial. Os autores citam que a dessorção do carvão ativo comercial foi menor do que 13 % para todos os eluentes testados (NaCl, NaOH e mistura dos dois), indicando que o adsorvente não poderia ser reutilizado, já a microalga em um pH 2,0 eluída com 0,50 mol de NaOH L⁻¹ foi reutilizada para a adsorção de RR-120, atingindo uma eficiência de sorção de cerca de 93 % no segundo ciclo, 90 % no terceiro ciclo e 88 %, no quarto ciclo de adsorção/dessorção quando comparado com o primeiro ciclo de adsorção/dessorção.

1.4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia apresentada descreve o que foi realizado nos 3 artigos científicos e a investigação experimental procedeu nas seguintes etapas: avaliação da remoção do corante rodamina B de efluente sintético por meio de ensaios em regime descontínuo utilizando microalga e carvão ativado, e ensaios de regime de leito fixo utilizando a microalga.

Os experimentos foram realizados na Universidade Federal de Santa Maria nos Laboratórios de Engenharia e Meio Ambiente (LEMA/UFSM), Laboratório de Processos Ambientais - Departamento de Engenharia Química – (LAPAM/UFSM) e Laboratório de Físico-Química do Departamento de Tecnologia e Ciência dos Alimentos (TCA/UFSM). No Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP), que faz parte do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

1.4.1 Preparação e caracterização dos sorventes

A biomassa de *Chlorella pyrenoidosa* em pó é produzida pela empresa Green Gen e o carvão ativo comercial é fabricado pela empresa AlphaCarbo®. A biomassa de *Chlorella pyrenoidosa* foi caracterizada em relação a sua composição centesimal ou (umidade, cinzas, proteína e lipídios), conforme as normas da A.O.A.C. (2005).

A umidade e o conteúdo de cinzas foram determinados pelo método gravimétrico (A.O.A.C. 950.46 e A.O.A.C. 920.153), o conteúdo de carboidratos foi obtido por diferença, o percentual de proteína foi obtido através do método de Kjeldhal utilizando fator de conversão 6,25 (A.O.A.C. 928.08) e foi quantificado o extrato etéreo que é um método aplicável na determinação do teor de lipídios, utilizando o método de Soxhlet (A.O.A.C. 960.39), esses ensaios foram desenvolvidos no Laboratório de Físico-Química do Departamento de Engenharia de Alimentos da UFSM.

As análises de espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia dispersiva de raios X (EDX) e difração de raios X, foram realizadas no Laboratório de Processos Ambientais - Departamento de Engenharia Química – (LAPAM/ UFSM),

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu, IR Prestige 21) foi utilizada para obter as informações sobre os grupos funcionais presentes nos adsorventes e para avaliar o mecanismo de remoção dos corantes. A avaliação foi realizada para o intervalo de 450 a 4000 cm^{-1} , sendo analisadas as amostras antes e após a saturação com os corantes para verificar a interação adsorvente/adsorvato.

Para caracterização morfológica das algas e do carvão ativo comercial foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) no microscópio eletrônico (VEGA 3, Tescan), antes e após a operação de adsorção, na condição ótima de adsorção do corante, para verificar se ocorreram mudanças na superfície dos adsorventes. As amostras foram metalizadas com ouro e utilizada aceleração de voltagem de 5 kV e ampliação de 100 a 1500 vezes com detector de elétrons secundários (SE).

Para determinar a composição elementar na superfície dos adsorventes foi usado o detector de dispersão de energia de raios-X (EDX-Oxford). Para verificar a cristalinidade dos adsorventes foram utilizados a análise de difração de raios-X (DRX) com um difratômetro de raios-X (Rigaku, Miniflex 300), o ângulo de varredura (2θ) foi mantido entre 5 e 100 ° e uma corrente de 10 mA e tensão de 30 kV.

A área de superfície específica foi determinada pela aplicação da equação BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) à adsorção/dessorção de N_2 a 77 K, o ensaio foi realizado no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP), que faz parte do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

O ensaio o potencial de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado pelo o Método de Park e Regalbuto (1995), já utilizado por (Dotto *et al.*, 2012). Nesse método onze frascos com 50 ml de uma solução aquosa contendo 25 mg de adsorvente com valores iniciais de pH no intervalo 1,0-12,0 (estes ajustados com HCl e NaOH) foram agitados até que o equilíbrio (cerca de 24 h).

Os valores de pH foram medidos antes e depois da agitação. O pH_{PCZ} das triplicatas é obtido por meio da média dos valores de pH final, na faixa onde se observa o efeito “tampão”, ou seja, onde o pH não varia.

1.4.2 Estudo de adsorção

Os estudos de adsorção foram realizados conforme metodologia descrita por Özer; Akkaya; Turabik, (2005); Aksu e Tezer (2005) e Dogar *et al.*, (2010). Em frascos bequeres de 250 ml contendo 100 ml de solução sintética de corante misturado a quantidades conhecida de adsorvente, controlando (pH, temperatura, tempo de contato) medindo a concentração residual do corante em solução, em tempos pré-determinados.

Inicialmente, foram realizados testes para determinar qual o filtro seria mais adequado para ser utilizado nos estudos. Esses deveriam reter os adsorventes e não poderiam modificar a concentração do corante na solução filtrada.

Também foi realizada a varredura para determinar o comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{m\acute{a}x}$) do corante rodamina B. Em seguida foram feitas as curvas de calibração ou curva padrão do corante, seguindo a lei de Lambert-Beer, em que foi contruído um gráfico da concentração conhecida da solução corante *versus* a sua absorbância medida em espectrofotômetro (V-1600 Spectrophotometer) para a RhB, no comprimento de onda previamente determinado.

Para avaliar os efeitos da operação sobre a eficiência de remoção de cor os experimentos foram realizados, em regime descontínuo, com as concentrações de biomassa de algas e carvão ativo comercial (0,1 – 2,0 g), em soluções com pH (2, 4, 6, 8, 10 e 12),

sendo ajustado utilizando soluções NaOH e HCl. Além disso, análises foram realizadas nas temperaturas (25, 35 e 45 °C), concentrações de corante (20, 100, 200, 300, 400 e 500 mg L⁻¹) e tempo de contato (5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180 e 240 min)

Alíquotas (5 mL) foram tomadas para verificação da concentração do corante residual na solução, entretanto, antes da análise, as amostras foram filtradas em papel filtro sem interação com o corante e a determinação da concentração do corante foi determinada por espectrofotometria através de curva padrão, previamente realizada. Todas as experiências foram realizadas em triplicata, sendo utilizada a Equação 15 e 16 para determinação da eficiência de remoção ($R\%$) e da capacidade de adsorção de corante (q_t)

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} 100 \quad (15)$$

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (16)$$

Em que C_0 é a concentração inicial do corante (mg L⁻¹), C_t concentração do corante no tempo t em (mg L⁻¹), V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente (mg).

1.4.2.1 Estudo da quantidade de material adsorvente e pH

Os ensaios para determinar a influência da quantidade de adsorventes utilizados na adsorção foram realizados variando a quantidades de adsorvente de 0,1- 2,0 g. A alga e o carvão foram colocados em contato com uma solução de 100 mg L⁻¹ de rodamina B mantidos em agitação com temperatura ambiente e o pH natural da mistura (4,5). O procedimento foi realizado com velocidade constante e após 4 horas, as amostras foram filtradas e determinada a absorbância das soluções.

De posse das melhores dosagens da quantidade de adsorvente foi estudado o efeito do pH sobre a quantidade de corante adsorvido. Em soluções de RhB de 100 mg L⁻¹ o pH foi ajustados com de HCl e NaOH para 2, 4, 6, 8 10 e 12, o ensaio de adsorção foi realizado durante 4 horas em temperatura ambiente (25 °C) e com agitação constante.

1.4.2.2 Experimentos cinéticos e de isoterma

Os experimentos cinéticos e de isoterma foram realizados em regime descontínuo na melhor condição da operação, em relação ao pH e a quantidade de adsorvente, mantendo-se constantes a velocidade e variando os valores de concentração de rodamina B (20-500 mg L⁻¹) e a temperatura (25, 35 45 °C). Para os estudos da cinética em diferentes concentrações alíquotas foram retiradas em tempos pré-estabelecidos até que fosse atingido o equilíbrio.

Já para os estudos das isotermas, em cada temperatura testada foi variada a concentração de RhB, após 4 horas de ensaio, as misturas de solução de corante e adsorvente foram filtradas e submetidas à análise espectrofotométrica para a determinação da capacidade de adsorção.

As análises da cinética das reações são importantes para determinação do tempo no qual as amostras atingirão o equilíbrio de adsorção e por meio dos experimentos de isotermas de adsorção, é possível obter a capacidade máxima de adsorção.

Os modelos cinéticos testados foram o de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, além do modelo de Elovich, descritos anteriormente e as isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips. Todos os parâmetros cinéticos e isotérmicos foram determinados por regressão não-linear usando o *software Statistic 10.0*, no qual a qualidade do ajuste foi medida de acordo com o coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) e erro relativo médio (ARE), Equações 17, 18 e 19 respectivamente.

$$R^2 = \frac{\sum (q_{exp} - \overline{q_{exp}})^2 - \sum (q_{exp} - q_{cal})^2}{\sum (q_{exp} - \overline{q_{exp}})^2} \quad (17)$$

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \left(\frac{N - 1}{N - P} \right) \quad (18)$$

$$ARE = \frac{100}{N} \sum \left| \frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right| \quad (19)$$

Em que q_{exp} são os valores experimentais da capacidade de adsorção (mg g⁻¹), $\overline{q_{exp}}$ é o valor médio experimental da capacidade de adsorção (mg g⁻¹), q_{cal} é o valor predito da capacidade de adsorção pelos modelos (mg g⁻¹), N é o tamanho da amostra e P é o número de parâmetros do modelo.

1.4.3 Estudos de coluna de leito fixo em escala de bancada

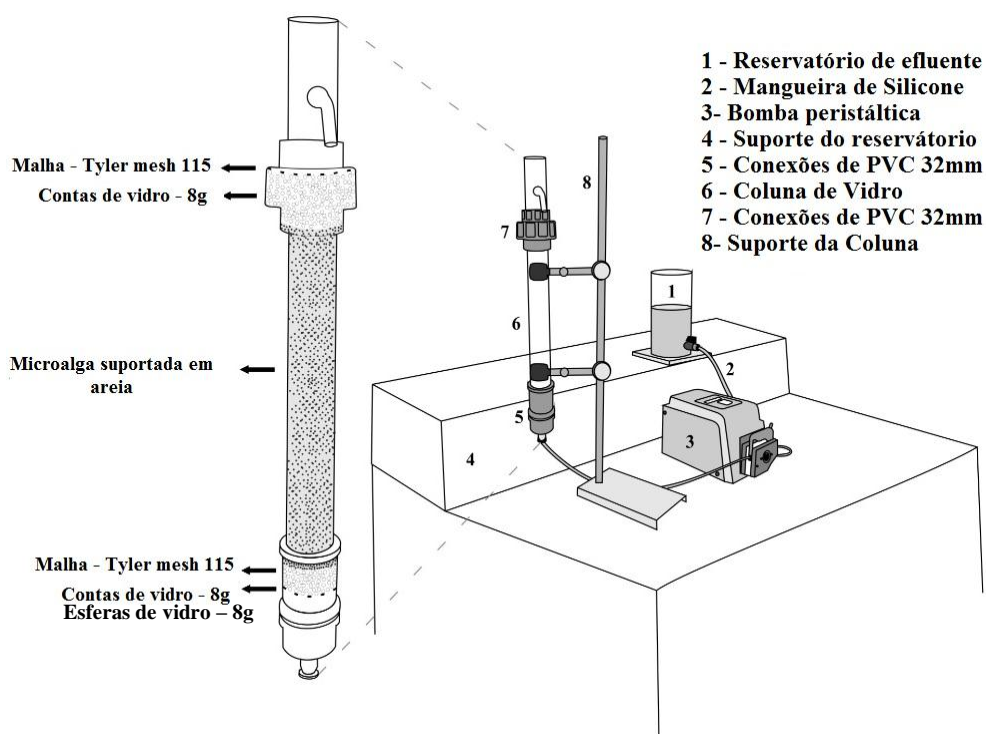
Os experimentos foram realizados em escala de bancada, utilizando uma coluna de vidro de 2,5 cm de diâmetro e 25 cm de comprimento, Figura 5, pela qual em fluxo ascendente era tratado o efluente sintético contendo rodamina B. Foi utilizada como adsorvente a microalga *Chlorella pyrenoidosa* suportada em areia, que tem sido utilizada, como meio de suporte de adsorvente, por outros pesquisadores como Dotto *et al.*, (2015) e Wan *et al.*, (2010), pois esses consideram a areia como material de suporte para a imobilização econômico e prático.

As areias utilizadas nessa pesquisa foram doadas por uma empresa local (Santa Maria/RS) e foram lavadas por diversas vezes com água da torneira e posteriormente com água destilada e seca em estufa por 24 horas a 60 °C. Foram utilizadas duas areias, tipo I e II, com granulometrias diferentes, devido a disponibilidade por parte da empresa, as mesmas apresentavam densidade de 2620 kgm⁻³ e diâmetro máximo de grão de 1,2 e 2,4 mm, respectivamente.

Também foram utilizadas esferas de vidro (diâmetro médio de 2 mm e densidade de 2300 kg m⁻³) para impedir que mistura de as areias e microalga fossem arrastadas da coluna.

Para estudo do leito fixo e a construção das curvas de ruptura, soluções de RhB em diferentes concentrações (32, 100, 200, 300 e 368 mg L⁻¹) foram bombeadas através do leito em diferentes vazões (1,6; 5,0; 10,0; 15,0 e 18,4 min L⁻¹) com uma bomba peristáltica (BT1002J, Longer). A coluna foi preenchida com (1,64; 3,0; 5,0; 7,0; 8,36 g) de microalgas, 101,0 g de areia tipo I e 101,0 g de areia tipo II e 8,0 g de esferas de vidro no topo e 8,0 g no fundo de coluna, essas condições foram selecionadas após vários testes preliminares. As microalgas e areia foram misturadas manualmente para garantir a homogeneidade.

Figura 5- Esquema do sistema de tratamento



Fonte: Autor.

O estudo de biossorção foi realizado em temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) e pH inicial de 8,0. As amostras foram coletadas em intervalos regulares até a saturação do leito, ou seja, quando a concentração de saída de rodamin B era a mesma que a do início da operação.

A concentração do corante foi determinada por um espectrofotômetro (espectrofotômetro V1600) no comprimento de onda de 554 nm. Os ensaios dos brancos foram realizados utilizando a contas de vidro e areias sem microalgas e não foi observado adsorção significativa quando se utilizou areia e esferas de vidro sem o biossorvente.

O desempenho da biossorção na coluna é baseado na curva de ruptura e as Equações 8 – 11 (seção 1.3.8) foram utilizadas para avaliar os parâmetros da coluna de leito fixo. Considerou-se o tempo de ruptura (t_b , min) quando $C_t/C_0 = 0,05$, ou seja, a concentração de RhB na saída atingiu 5% da concentração inicial e o tempo de exaustão (t_e , min) foi considerado quando $C_t/C_0 = 0,95$ (Lin *et al.*, 2017; Zang *et al.*, 2017). A área acima da curva de ruptura foi estimada pelo *software Origin® 6.0* e calculada pela integral nas Equações 10 e 11 de $C_t/C_0 = 0$ para $C_t/C_0 = 1$.

O processo de otimização dos parâmetros (vazão, concentração inicial e massa de microalga) foi analisado empregando-se a metodologia do delineamento do composto central

rotacional DCCR, superfície de resposta, bem como a função de desejabilidade (DF), utilizando o *software Statistic* versão 10.0 (StatSoft Inc., USA).

A função de desejabilidade (DF) é uma técnica amplamente utilizada para descobrir as condições ótimas globais (ASFARAM *et al.*, 2015; ROOSTA *et al.*, 2014). A resposta (y) é convertida em uma função de conveniência específica (d_{fi}) no intervalo de 0–1.

Entre muitos fatores que afetam o processo de bioissorção, com base em testes preliminares e na literatura, três fatores e níveis foram selecionados: vazão inicial (1,6; 5; 10; 15 e 18,4 mL min⁻¹), concentração inicial de RhB (32, 100, 200, 300 e 368 mg L⁻¹) e dosagem de bioisorvente (1,64; 3,0; 5,0; 7,0; 8,36 g) cujos efeitos foram investigados e as respostas consideradas foram: capacidade máxima da coluna e porcentagem de remoção.

O DCCR contém um conjunto de 17 experimentos cujos valores de cada fator são codificados para valores padrão (-1,68; -1; 0; 1; +1,68) na faixa apropriada de parâmetros, conforme a Tabela 2. Posteriormente, as respostas (q_{eq} e $R\%$) foram representadas em função de variáveis independentes, Q (valor codificado), C_0 (valor codificado) e M (valor codificado), de acordo com um modelo polinomial quadrático dado pela Equação 20.

$$Y = \mu + \alpha Q + \beta Q^2 + \gamma C_0 + \delta C_0^2 + \varepsilon M + \rho M^2 + \tau QC_0 + \xi QM + \theta C_0 M \quad (20)$$

Em que Y é a resposta (q_{eq} ou $R\%$), μ , α , β , γ , δ , ε , ρ , τ , ξ e θ são os coeficientes de regressão, que são apresentados para capacidade máxima da coluna e porcentagem de remoção.

O teste de Student foi utilizado para verificar a significância estatística da regressão não linear, a predição e a significância do modelo estatístico, dado pela Equação 20, foram avaliadas por análise de variância (ANOVA), para um nível de confiança de 95% (valor de $p < 0,05$) e teste F de Fischer. O coeficiente de determinação, R^2 , foi utilizado para verificar a proporção de variância explicada pelo modelo.

Escolhido o ponto ótimo foi realizada, também, análise da curva de ruptura com os modelos matemáticos dinâmicos, tempo de serviço *versus* profundidade do leito (BDST) e o modelo de Yoon & Nelson, descrito na seção 1.3.8. Esses modelos podem prever a taxa de bioissorção e a capacidade máxima do leito.

O *software Statistic 10.0* (StatSoft Inc., EUA) foi aplicado para determinar os parâmetros dinâmicos dos modelos por regressão não linear, utilizando Quasi-Newton como função objetivo e a qualidade do ajuste foi medida de acordo com o coeficiente de determinação (R^2) e o erro quadrático médio (CAVAS *et al.*, 2011; CHOWDHURY e SAHA, 2013).

Tabela 2: Matriz do desenho experimental (pH 8; temperatura 25 °C).

Experimento	Q (mL min ⁻¹)	C ₀ (mg L ⁻¹)	Massa (g)
1	-1 (5)	-1 (100)	-1 (3)
2	1 (15)	-1 (100)	-1 (3)
3	-1 (5)	1 (300)	-1 (3)
4	1 (15)	1 (300)	-1 (3)
5	-1 (5)	-1 (100)	1 (7)
6	1 (15)	-1 (100)	1 (7)
7	-1 (5)	1 (300)	1 (7)
8	1 (15)	1 (300)	1 (7)
9	-1,68 (1.6)	0 (200)	0 (5)
10	1,68 (18.4)	0 (200)	0 (5)
11	0 (10)	-1,68 (32)	0 (5)
12	0 (10)	1,68 (368)	0 (5)
13	0 (10)	0 (200)	-1,68 (1.64)
14	0 (10)	0 (200)	1,68 (8.36)
15	0 (10)	0 (200)	0 (5)
16	0 (10)	0 (200)	0 (5)
17	0 (10)	0 (200)	0 (5)

1.4.3.1 Ensaios de regeneração

Regeneração do biossorbente e recuperação dos corantes adsorvidos foram realizadas para verificar a reutilização em ciclos consecutivos do leito. Após o ciclo de biossorção (nas condições ótimas de acordo com a Seção 1.4.3) o ciclo de dessorção foi realizado com solução de HCl 0,5 M a vazão de 5 mL min⁻¹, estas condições foram selecionadas por vários testes preliminares, utilizando o sistema de laboratório representado na Figura 5.

Além disso, a escolha do eluente foi ratificada com base na literatura Hornik *et al.*, (2013) que confirmam que o HCl é indicado para a dessorção de corantes catiônicos quando se utiliza microalgas como biossorbente.

Este ciclo de biossorção-eluição foi realizado cinco vezes. Todas as experiências foram realizadas à temperatura ambiente e a concentração de RhB no topo da coluna foi determinada de acordo com a seção 1.4.3.

A massa de corante dessorvido (M_{des}) foi determinada a partir da área abaixo da curva de eluição, C_t versus t , estimada pelo *software Origin® 6.0*, multiplicada pela taxa de fluxo (5 mL min⁻¹). A eficiência de eluição (E%) foi calculada de acordo com a Equação 21.

$$E_{des} \% = \left(\frac{M_{des}}{M_{ads}} \right) \times 100 \quad (21)$$

Em que M_{ads} é a quantidade total de corante adsorvido no leito fixo (mg).

2 ARTIGO 1 - BIOSORPTION OF RHODAMINE B DYE FROM DYEING STONES EFFLUENTS USING THE GREEN MICROALGAE CHLORELLA PYRENOIDOSA

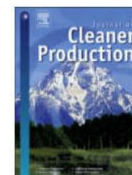
Journal of Cleaner Production 198 (2018) 1302–1310



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Cleaner Production

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jclepro



Biosorption of rhodamine B dye from dyeing stones effluents using the green microalgae *Chlorella pyrenoidosa*



Ana Lúcia Denardin da Rosa^{a,*}, Elvis Carissimi^a, Guilherme Luiz Dotto^b, Hedda Sander^c, Liliana Amaral Feris^d

^a Department of Sanitation and Environmental Engineering, Federal University of Santa Maria, UFSM, Roraima Avenue, 1000, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

^b Department of Environmental Processes Laboratory, Chemical Engineering, Federal University of Santa Maria, Roraima Avenue, 1000, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

^c Department of Supply Engineering: Environmental Engineering, Ostfalia University of Applied Sciences, Salzdahlumer Str. 46/48, 38302, Wolfenbüttel, Germany

^d Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul, Engenheiro Luis Englert Str, 90040-040, Porto Alegre, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 February 2018
Received in revised form
23 May 2018
Accepted 12 July 2018
Available online 17 July 2018

Keywords:

Dye removal
Biosorption
Dye
Rhodamine B
Chlorella pyrenoidosa

ABSTRACT

Rhodamine B has been widely used in dyeing of semiprecious stones (agate), which are exported from the Southern Brazil, and in this dyeing process, colored effluents are generated. So, the objective of this study was the use green microalgae *Chlorella pyrenoidosa* for the removal of rhodamine B dye from dyeing stones effluents. Biosorption was carried out in order to evaluate effects of pH, contact time and temperature. Biosorption kinetics was studied for the dye concentration range of 20–500 mg L⁻¹ using pseudo–first order, pseudo–second order and Elovich models. Equilibrium isotherms were analyzed by the Langmuir, Freundlich, Sips and Temkin models. Results showed that when the initial dye concentration was 100 mg L⁻¹, the microalgae biomass presented the highest biosorption capacity, at pH 8.0 and temperature of 25 °C. The time required to reach the equilibrium was 120 min. The kinetic model that better fitted the experimental data was pseudo–second order, with an average relative error lesser than 2.4%. The Sips isotherm presented the best performance, being the calculated values of biosorption capacities of 63.14; 53.46 and 54.20 mg g⁻¹ for the temperatures of 25, 35 and 45 °C respectively, demonstrating that a temperature increase has a negative effect on the biosorption capacity. Results indicated that the biosorption using *Chlorella pyrenoidosa* has a great potential for rhodamine B removal from dyeing stones effluents.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Dyes are substances with high potential for application in the most diverse areas. These compounds are used to color final products of textile, precious stones, leather, paper, plastics and food industries. It is estimated that there are more than 100,000 synthetic dyes on the market, with an annual output of more than 700,000 tons worldwide (Al-Fawwaz and Abdullah, 2016). Rhodamine B (RhB) is a water soluble dye of the xanthenes class and is widely used in biological, analytical, optical sciences (Hou et al., 2011). In Brazil, more specifically in the state of Rio Grande do

Sul, organic rhodamine B dye is used for dyeing agate, since the state is the largest producer and exporter of this material worldwide. To prepare the geode for export, several processing procedures are used, among them dyeing, which are performed to obtain different shades of products, making them more attractive to the market. However, colored effluents are generated, with concentrations of dyes ranging from 20 to 500 mg L⁻¹ (Carissimi et al., 2000).

It is known that colored effluents are one of the most problematic ones to be treated, not only because of their high amounts of chemical and biochemical oxygen demand or amounts of suspended solids and toxic compounds, but also because of the color, which is the first parameter to be recognized by human beings, causing aesthetic repugnance. In addition, these dyes can significantly affect photosynthetic activity in

* Corresponding author.

E-mail address: eng.analucia@yahoo.com.br (A.L.D. da Rosa).

aquatic life, reduce light penetration and may also be toxic due to the presence of complex aromatic compounds, making their biodegradation difficult (Aksu and Tezer, 2005). Barros et al. (2006) and Pizzolato et al. (2002) emphasize that techniques such as photochemical degradation, chemical oxidation and advanced oxidative treatment processes have already been tested to mitigate the problems caused by agate dyeing. However, they have generated byproducts that are as harmful to human health as the dyes themselves.

Some authors (Crini, 2006; Gupta and Suhas, 2009; Srinivasan and Viraraghavan, 2010; Sharma et al., 2011; Solís et al., 2012) point out that adsorption is an acceptable technique for treatment of colored effluents and that several adsorbents have been studied in order to reduce the process cost, among them residual materials from agriculture and industry such as carbons activated from residues of wood, sawdust, rice husks, fly ash, as well as natural materials such as clays, zeolites, chitosan, microalgae biomass, bacteria and fungi. Biosorption, as the adsorption is called when using biological materials such as microalgae, has presented excellent results for dye removal (Dogar et al., 2010; Ergene et al., 2009; Kousha et al., 2014, 2015; Pathak et al., 2015; Tsai and Chen, 2010). Therefore, the main goal of this work was to use the microalgal species *Chlorella pyrenoidosa* belonging to the *Chlorophyta* division as a biosorbent for the removal of rhodamine B from dyeing stones effluents. The species was used because it is widely cultivated worldwide (Pathak et al., 2015) and has been successfully employed to remove heavy metals (Zhou et al., 2012) and food dyes (Hornik et al., 2013; Sinha et al., 2016) from aqueous solutions.

2. Methodology

2.1. Materials

The *Chlorella pyrenoidosa* powder biomass was produced by Green Gen company, UK; the rhodamine B dye was supplied by MERCK™; the AP40 0.45– μm fiberglass filters were produced by Milipore™ and the NaOH and HCl solution used for pH adjustment were from Vetec™.

2.2. Characterization

The biomass of *Chlorella pyrenoidosa* was characterized in relation to moisture, ashes, protein and lipids, according to standards by (AOAC, 2005). Moisture and ash content were determined by the gravimetric method (AOAC 950.46 and AOAC 920.153). Carbohydrate content was obtained by difference. Protein percentage was obtained by the Kjeldhal method using 6.25 (AOAC 928.08) conversion factor. Ethereal extract was quantified, which is a method applicable in lipid content determination using the Soxhlet method (AOAC 960.39). The point of zero charge was also performed (pH_{pzc}) according to the methodology presented by Park and Regalbuto (1995).

The materials were also analyzed before and after biosorption by Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), and the morphology was verified by scanning electron microscopy (SEM). FTIR analyzes were (Shimadzu, IR Prestige 21) in the range of 450–4000 cm^{-1} to identify the surface functional groups. SEM was carried out with an electron microscope (VEGA 3, Tescan), in which the samples were metalized with gold and used voltage acceleration of 5 kV and magnification range from 250 to 1000 times when using secondary electron detector (SE). In order to determine the elemental composition on the biosorbent surface, X-ray energy dispersion detector (EDX–Oxford) was used. All the analyses were carried out in triplicates.

2.3. Biosorption experiments

The discontinuous experiments were carried out in triplicates using 250 mL glass beakers with 100 mL of rhodamine B solution, in which, to maintain stirring uniformity, the DBO BODTRAK II equipment agitator table was used at a speed of 100 rpm. After the biosorption operation, samples were filtered using an AP40 filter, which did not show interaction with the dye, and the dye concentration was determined by a spectrophotometer (V1600 Spectrophotometer) at a 554 nm wavelength.

Dye removal percentage ($R\%$) and biosorption capacity of the biosorbent (q_t) were determined by Eqs. (1) and (2), respectively.

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \text{vol}}{m} \quad (2)$$

where, C_0 is the initial dye concentration (mg L^{-1}); C_t is the dye concentration at time t in (mg L^{-1}); vol represents the solution volume (L); m is the mass of biosorbent used (g).

2.3.1. Effect of biosorbent amount

Initially, a test was carried out to evaluate biomass amount effect on color removal efficiency and biosorption capacity. Thus the amount of microalgae dry biomass ranged from 0.5 to 2.0 g, in the normal pH of the dye solution (pH 4.5) at room temperature ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) and dye concentration of 100 mg L^{-1} . After 4 h aliquots were removed to measure the final concentration of the dye solution.

2.3.2. pH effect

The pH evaluated were 2, 4, 6, 8 and 10, using NaOH or HCl (0.5 mol L^{-1}) solutions in a solution of 100 mg L^{-1} of dye, keeping the temperature at 25°C where at the end of the 4-h test the dye concentration was measured by means of previous filtration of the microalgae.

2.3.3. Contact time – biosorption kinetics

Upon obtaining optimum mass (0.1 g) and pH (8), found in previous studies, tests were carried out to determine the kinetic profile. At room temperature, dye concentration ranged from 20 to 500 mg L^{-1} , that are the same range concentrations found in the effluents of the agate dyeing industries according to Pizzolato et al. (2002). Aliquots were taken at times of 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180 and 240 min.

The experimental data were fitted to the models of pseudo–first order (Eq. (3)) (Lagergren, 1898), pseudo–second order (Eq. (4)) (Ho and McKay, 1998) and Elovich (Eq. (5)) (Elovich, 1957) models.

$$q_t = q_1 \left(1 - e^{-(k_1 t)} \right) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2}} \quad (4)$$

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

where q_1 and q_2 are the theoretical values of the biosorption capacity (mg g^{-1}) determined by the models of pseudo–first and pseudo–second orders, respectively; k_1 is the biosorption rate constant (min^{-1}) of pseudo–first order; k_2 is the rate constant ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) of pseudo–second order; b the initial biosorption rate

($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$) and a the desorption constant of the Elovich model (g mg^{-1}).

2.3.4. Biosorption isotherms

Using the same optimum values of mass and pH, at temperatures of 25, 35 and 45 °C, the aliquots were sampled for determination of isotherms after 4 h of test at initial dye concentrations of 20, 100, 200, 300, 400 and 500 mg L^{-1} . With the experimental data obtained, the Langmuir (Eq. (6)) (Langmuir, 1918), Freundlich (Eq. (7)) (Freundlich, 1906), Sips (Eq. (8)) (Sips, 1948) and Temkin (Eq. (9)) (Piccin et al., 2011) models were adjusted which are frequently used in modeling dye removal when using biosorbents (Crini and Badot, 2008; Ergene et al., 2009; Foo and Hameed, 2010; Saeed et al., 2010; Sinha et al., 2016).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (6)$$

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_{ms} (k_s C_e)^{m_T}}{1 + (k_s C_e)^{m_T}} \quad (8)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_T C_e) \quad (9)$$

where q_e represents the amount of dye adsorbed (mg g^{-1}); q_m the maximum biosorption capacity in the monolayer (mg g^{-1}); q_{ms} the maximum biosorption capacity of Sips (mg g^{-1}); k_L the Langmuir constant (L mg^{-1}); k_F the Freundlich constant (mg g^{-1}) (L mg^{-1})^{1/n}); k_s the Sips constant (L mg^{-1}); k_T the equilibrium constant corresponding to the maximum binding energy (L mg^{-1}); C_e represents the equilibrium concentration (mg L^{-1}); when n presumes values higher than 1, it represents favorable biosorption conditions, m_T the fractional exponent related to the biosorption mechanism, R the universal gas constant ($8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$); T the temperature (K) and b the biosorption heat.

2.4. Adjustment of kinetic and isotherm models

The kinetic and isotherms parameters were determined by nonlinear regression using the Statistic 10.0 software, in which adjustment quality was measured according to the coefficient of determination (R^2) (Eq. (10)), adjusted coefficient of determination (R^2_{adj}) (Eq. (11)) and average relative error (ARE) (Eq. (12)).

$$R^2 = \frac{\sum (q_{\text{exp}} - \bar{q}_{\text{exp}})^2 - \sum (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2}{\sum (q_{\text{exp}} - \bar{q}_{\text{exp}})^2} \quad (10)$$

$$R^2_{adj} = 1 - \left(1 - R^2\right) \left(\frac{N-1}{N-P}\right) \quad (11)$$

$$ARE = \frac{100}{N} \sum \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right| \quad (12)$$

where q_{exp} are the experimental data (mg g^{-1}); \bar{q}_{exp} is the mean of the experimental data (mg g^{-1}); q_{cal} are values predicted by the models (mg g^{-1}); N is the sample size and P is the number of the model parameters.

3. Results and discussion

3.1. Microalgae characterization

The microalgae biomass composition is shown in Table 1. The composition obtained for the *Chlorella pyrenoidosa* biomass (Table 1) was similar to the one obtained by (Um and Kim, 2009) in which the dry biomass consisted on average of 57% of proteins, 26% of carbohydrates and 2% of lipids. The biomass is composed mainly by proteins and carbohydrates. The biomolecules contains a series of functional groups that can be potential binding sites for the rhodamine B dye.

The FT-IR spectra of biomass before and after dye biosorption are shown in Fig. 1. Both show a similar pattern, in which no abrupt changes or new bands were observed after dye biosorption. It suggests little likelihood of any biodegradation of the dye during the biosorption process, also indicating that the interaction of the dye with the biosorbent is physical and presented low energy. However some changes in some peaks were observed, the broad peak at 3410.29 shifting to 3425.72 cm^{-1} , suggests overlap of O-H and N-H stretching vibrations, indicating the presence hydroxyl groups (Mona et al., 2011a; Wang et al., 2017). The bands of 2960.17 and 2927.10 cm^{-1} were intensified after biosorption, indicating a stretching of the methylene ($-\text{CH}_2$) and methyl ($-\text{CH}_3$) groups. A C=O stretching of amines was observed in 1724.44 to 1643.42 cm^{-1} . At 1547.94 to 1454.39 cm^{-1} were attributed to C=C stretching of aromatic rings (Cardoso et al., 2012; Dotto et al., 2012). The bands 1401.00 to 1245.10 cm^{-1} were assigned to the aromatic ethers C-O stretching, and the bands observed at 1079.22 to 1057.04 cm^{-1} represented the P-O stretching (Daneshvar et al., 2017; Li et al., 2015; Marzbali et al., 2017). In addition it can be seen that the transmittance values were lower for the algae when there was no presence of the dye, consequently, more energy was required to generate the bands, this confirms that microalgae prior to biosorption had more available sites for dye binding. This composition shows the potential of using microalgae as a biosorbent, since they contain many functional groups such as amino, carboxyl, hydroxyl, sulfates, phosphates that shall associate with dyes (Aksu and Tezer, 2005; Ergene et al., 2009; Mona et al., 2011b).

As shown in Fig. 2 (a, b and c), the microalgae are of the cocoid type, a typical form of *Chlorella* (Tsai and Chen, 2010), with different particle sizes, thus being unformed, presenting a rigid and homogeneous morphological structure, besides a rough and irregular surface with the presence of some grooves and protuberances. The SEM images after biosorption are shown in Fig. 2 (d, e and f). The microalgae were grouped into large agglomerates; however, it was clear that there was a persistence of the cocoid form and integrity of the cell walls.

The elemental composition of the microalgae has been examined by SEM-EDX analysis in which it was possible to verify elements present on the surface. The microalga was composed by carbon 67.77%, oxygen 30.48%, phosphorus 0.69%, potassium 0.36% and sulfur 0.28%. Magnesium, calcium, iron and copper present in the analysis were less than 0.15% each. This composition of *Chlorella* is similar to those found other studies of (Shen et al., 2013;

Table 1
Composition of *Chlorella pyrenoidosa* powder biomass.

Composition	Average values (%)	Standard deviation
Moisture	3.758	0.0372
Ash	6.274	0.0263
Protein	58.463	0.3278
Ethereal extract	0.694	0.0850
Carbohydrates	29.837	0.3536

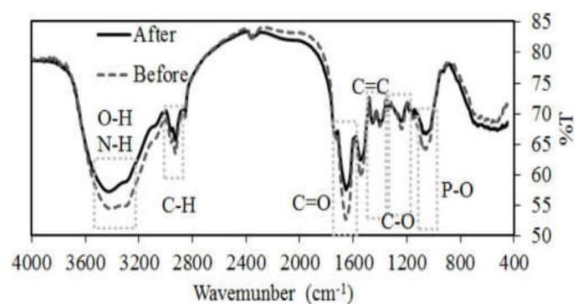


Fig. 1. FTIR spectra of the microalgae before and after biosorption.

Singhal et al., 2013). The elemental composition is in agreement with the composition presented in Table 1.

The point of zero charge is important information to understand the biosorption mechanism, since it is possible to verify the biosorbent samples surface charges. In Fig. 3, the final pH

values—initial pH is presented in relation to initial pH of the biosorbent suspension. As shown in Fig. 3, point of zero charge (pH_{pzc}) of the microalgae was $6.94 (\pm 0.03)$, which is consistent with the study of Hornik et al. (2013), who found pH_{pzc} of 6.79 for *Chlorella pyrenoidosa*. Thus, it can be stated that at pH values lower than 6.94, the microalgae are positively charged, whereas at pH values higher than 6.94 the adsorbent has a negative surface charge (Hao et al., 2004).

3.2. Effect of biosorbent amount

Fig. 4 shows the biosorbent amount effect on the biosorption of rhodamine B in the dye initial concentration of 100 mg L^{-1} , temperature $25 \pm 2^\circ\text{C}$, solution pH of 4.5, 100 rpm and contact time of 4 h. It was possible to verify that the biosorbent amount increase caused a decrease in biosorption capacity from around 20.0 to 3.6 mg g^{-1} . This occurred because some biosorption sites can be overlapped, decreasing the amount biosorbed per unit of mass. The removal percentage in turn increased with the biosorbent dosage,

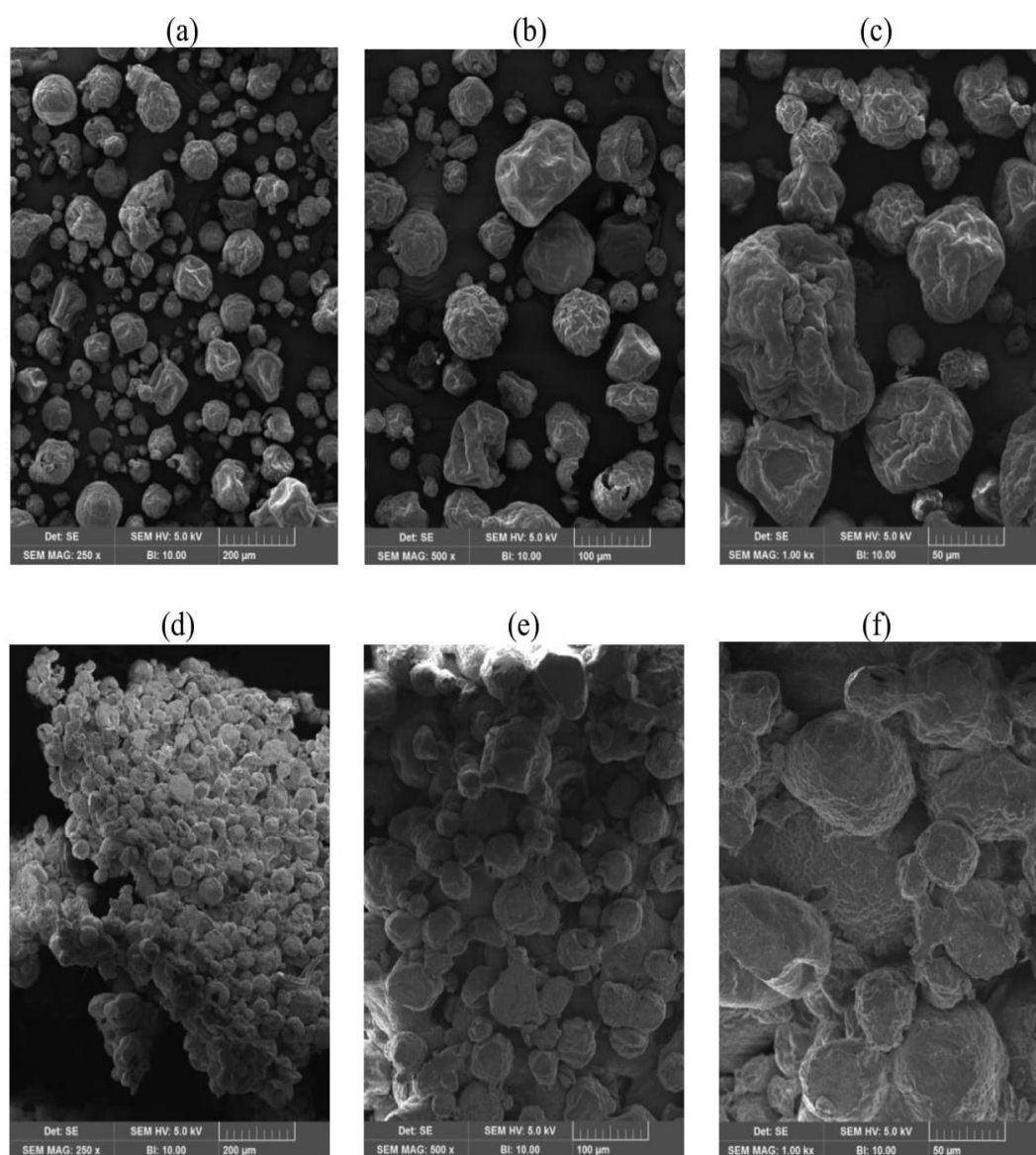


Fig. 2. SEM images of the microalgae: (a) before biosorption and magnification 250 \times ; (b) before biosorption and magnification 500 \times ; (c) before biosorption and magnification 1000 \times ; (d) after biosorption and magnification 250 \times ; (e) after biosorption and magnification 500 \times ; (f) after biosorption and magnification 1000 \times .

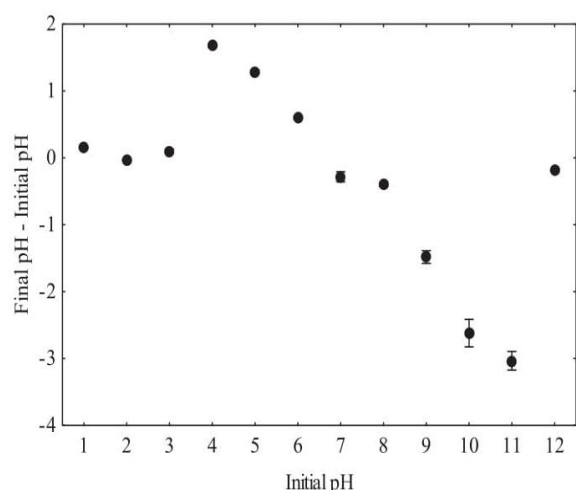


Fig. 3. Point of zero charge of the microalgae ($n = 3$ repetitions). Conditions: Temperature $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; adsorbent mass 0.25 g ; agitation 100 rpm ; time 24 h .

attaining 89.0%. Thus, it was chosen to use the mass of 0.1 g of microalgae for the next tests, since provides high biosorption capacity.

3.3. Influence of pH and biosorption mechanism

Fig. 5 shows the pH effect on the biosorption of rhodamine B at the initial concentration of 100 mg L^{-1} , using 0.1 g of the biosorbent under temperature conditions of $25 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 4 h . It was observed that, when the pH increased from 2 to 8, an increase in the dye biosorption capacity from 9.41 to 26.29 mg g^{-1} occurred. A new increase from 8 to 10 led to a decrease in biosorption capacity. Evidently, the best values were found at pH of 8. The biosorption behavior shown in **Fig. 5** can be explained by the point of zero charge of the biosorbent as well as by the molecular nature of the rhodamine B dye. Thus, when the dye solution pH is lower than the biosorbent pH_{pzc} , i.e., less than 6.94 , the biosorbent surface is positively charged. Therefore, the rhodamine B biosorption, which is a cationic dye, tended to be smaller due to the repulsive forces between the biosorbent surface and the cationic molecule. In addition, at low pH values, the H^{+} ions compete with the cationic

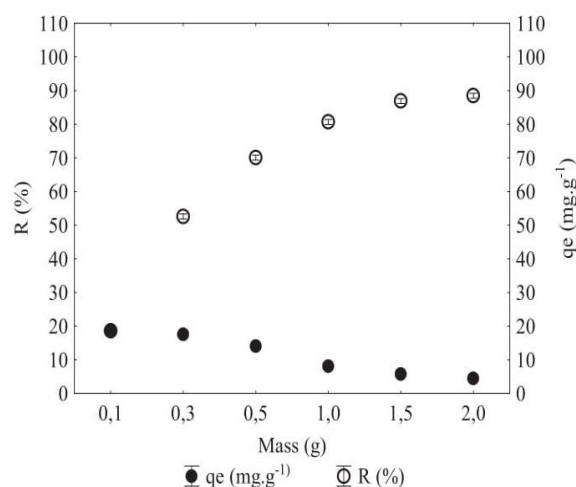


Fig. 4. Effect of microalgae biosorbent mass on the biosorption of rhodamine B dye ($n = 3$ repetitions). Conditions: Temperature $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH normal of the dye solution; agitation 100 rpm ; time 4 h .

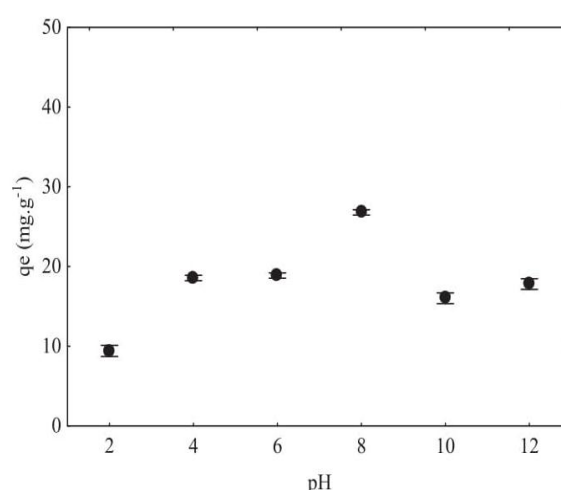


Fig. 5. Effect of pH of the dye solution on the biosorption of rhodamine B dye ($n = 3$ repetitions). Conditions: Temperature $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; adsorbent mass 0.1 g ; agitation 100 rpm ; time 4 h .

dye and there is a decrease in the amount biosorbed. The presence of excess ions H^{+} in pH lower than pH_{pzc} can decrease the carboxylic group ionization by decreasing the biosorption capacity of rhodamine B. On the other hand, when the solution pH is increased, the surface becomes negatively charged due to OH^{-} biosorption and there is deprotonation, thus improving biosorption by electrostatic attraction (Ahmad and Kumar, 2010). However, according to Lacerda et al. (2015), biosorption reduction when the solution pH was higher than 8 may be due to formation of hydrated ions of rhodamine B, which leads to a larger molecular structure (dimer) that hinders dye entry into the biosorbent pores. This same behavior was reported by (Fernandez et al., 2014), who studied the removal of rhodamine B dye by activated carbons developed from orange peels, and in a study by (Santhi et al., 2011) who analyzed the removal of the same dye, but using activated carbon produced by the leaves of *Acacia nilotica*. Based on these results, pH 8 was chosen for the development of the other tests.

3.4. Influence of time and dye concentration – biosorption kinetics

Biosorption is a time dependent operation. Therefore, by means of a kinetic model it is possible to know the mass transfer resistance in the biosorbent particle, describing the speed with which the dye molecules are biosorbed. In addition, from these models it is possible obtain information about factors that affect these reactions (Ho and McKay, 1998). Thus, biosorption kinetics was analyzed by using the pseudo-first and pseudo-second orders models and Elovich. In **Fig. 6** the models studied and the experimental data are plotted.

Results on **Fig. 6** show that the initial dye concentration is an important factor in the biosorption operation. The increase in initial dye concentration led to an increase in biosorption capacity. This is due to the fact that the increase of the initial dye concentration increases the likelihood of contact between dye molecules and the biosorbent (Yagub et al., 2014). In addition, it was observed that for all concentrations studied, biosorption was a fast operation. It was verified that 82–95% of saturation was attained within the first 30 min. After 30 min, the biosorption rate gradually decreases until reaching equilibrium. This fact can be explained because, initially, all active sites on the biosorbent surface are free, resulting in a fast biosorption. As they are being occupied by rhodamine B, free sites tend to decrease, leading to the process equilibrium point. It was also possible to identify in **Fig. 6** that equilibrium was reached at

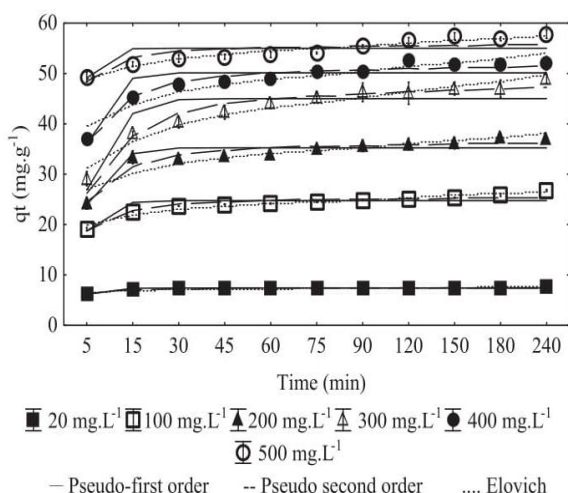


Fig. 6. Biosorption kinetics ($n=3$ repetitions). Conditions: Temperature $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; adsorbent mass 0.1 g ; pH of 8 ; agitation 100 rpm ; time 4 h .

Table 2

Analysis of variance (ANOVA) applied for the biosorption capacities at times of 120 min , 150 min and 180 min for all studied concentrations.

Initial dye concentration (mg L^{-1})	ANOVA p-value
20	0.772
100	0.051
200	0.708
300	0.912
400	0.807
500	0.553

120 min of the test for all concentrations, when applying the ANOVA test with a significance level of 5% for three consecutive times, 120 min , 150 min and 180 min , and no difference was found, as shown in Table 2.

Table 3 shows the kinetic parameter values for each model, coefficient of determination (R^2) values, adjusted coefficient of determination (R^2_{adj}) and average relative errors (ARE) values for all concentrations studied. Comparing with all the models tested, the pseudo-first order was the one that obtained the lowest values of R^2 and R^2_{adj} and the highest values for ARE (%). This result was already expected, since the model typically only fits the initial

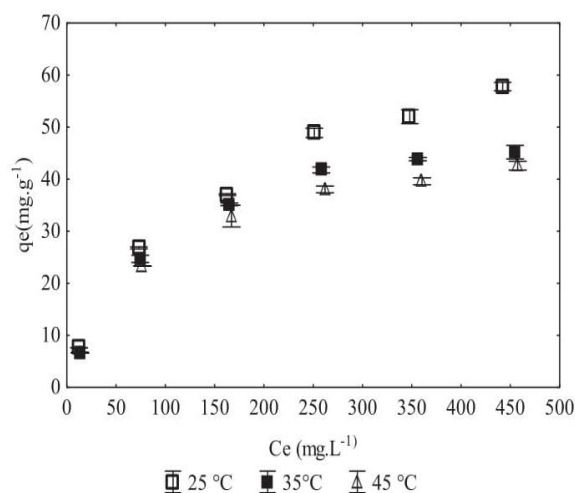


Fig. 7. Biosorption equilibrium isotherms ($n=3$ repetitions). Conditions: adsorbent mass 0.1 g ; pH of 8 ; agitation 100 rpm ; time 4 h .

minutes of the biosorption process (Ho and McKay, 2000). In general, this model does not satisfactorily describe the biosorption kinetics of rhodamine B dye as shown by authors (Khamparia and Jaspal, 2016; Lacerda et al., 2015; Wang et al., 2017). The model that best simulated the biosorption kinetics was the pseudo-second order model, since the values of R^2 and R^2_{adj} were above 0.98 in all concentrations studied and the ARE values were below 2.4% . In addition, the equilibrium biosorption capacity calculated by the pseudo-second order model for concentrations of $20, 100, 200, 300, 400$ and 500 mg L^{-1} were $7.52, 25.54, 36.62, 48.07, 51.94$ and 55.89 . These values were very close with the experimental data (q_{exp}), confirming the good fit of this model. The q_2 values increased with the initial rhodamine concentration, confirming that the biosorption capacity is favored at higher dye concentrations. The h values presented the same trend, indicating that at the initial stages, biosorption was faster at higher dye concentrations.

3.5. Biosorption isotherm

By plotting the concentration in solid phase ($q_e, \text{mg g}^{-1}$) against the concentration of the liquid phase ($C_e, \text{mg L}^{-1}$) under the

Table 3

Kinetic parameters for the biosorption of rhodamine B dye on the microalga (pH = 8 ; temperature $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; adsorbent mass 0.1 g ; agitation 100 rpm).

C_0 (mg L^{-1})	20	100	200	300	400	500
q_{exp} (mg g^{-1})	7.59	26.79	37.02	48.89	52.02	57.79
Pseudo-first order						
k_1 (min^{-1})	0.284	0.284	0.227	0.182	0.254	0.448
q_1 (mg g^{-1})	7.38	24.75	35.24	45.00	50.14	55.00
R^2	0.9964	0.9799	0.9844	0.9624	0.9835	0.9862
R^2_{adj}	0.9956	0.9754	0.9809	0.9540	0.9799	0.9832
ARE (%)	1.12	3.12	2.92	5.03	3.06	2.73
Pseudo-second order						
k_2 ($\text{g.mg}^{-1}\text{ min}^{-1}$)	0.125	0.022	0.011	0.005	0.009	0.023
q_2 (mg g^{-1})	7.52	25.54	36.62	48.07	51.94	55.89
h ($\text{mg g}^{-1}\text{ min}^{-1}$)	7.07	14.06	14.91	11.53	24.42	72.21
R^2	0.9995	0.9935	0.9922	0.9906	0.9971	0.9925
R^2_{adj}	0.9993	0.9921	0.9904	0.9885	0.9965	0.9908
ARE (%)	0.44	1.70	1.99	2.31	1.26	0.49
Elovich						
a ($\text{mg g}^{-1}\text{ min}^{-1}$)	3.37	0.58	0.35	0.21	0.27	0.45
b (g mg^{-1})	2.17×10^8	3.77×10^4	7.34×10^3	6.65×10^2	3.47×10^4	1.71×10^9
R^2	0.9940	0.9963	0.9826	0.9931	0.9919	0.9989
R^2_{adj}	0.9927	0.9955	0.9787	0.9916	0.9901	0.9987
ARE (%)	1.74	1.40	2.66	2.27	2.16	0.70

Table 4
Equilibrium parameters for the biosorption of rhodamine B dye on the microalgae (pH = 8; biosorbent mass 0.1 g; agitation 100 rpm).

Temperature	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir			
q_m (mg g ⁻¹)	74.83	55.02	50.78
k_L (L mg ⁻¹)	0.0070	0.0110	0.0104
R^2	0.9905	0.9984	0.9947
R^2_{adj}	0.9841	0.9973	0.9912
ARE (%)	6.78	1.59	3.17
Freundlich			
k_F ((mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n})	3.35	4.14	3.63
n	2.12	2.48	2.44
R^2	0.9836	0.9497	0.9658
R^2_{adj}	0.9727	0.9161	0.9431
ARE (%)	10.32	17.13	14.04
Sips			
q_{ms} (mg g ⁻¹)	63.13	53.46	54.19
k_S (L mg ⁻¹)	0.0122	0.0117	0.0089
m_T	1.08	1.05	0.90
R^2	0.9692	0.9986	0.9956
R^2_{adj}	0.9230	0.9966	0.9890
ARE (%)	6.39	1.35	2.97
Tenkim			
k_T (L mg ⁻¹)	0.1167	0.1330	0.1351
B	0.1775	0.2264	0.2579
R^2	0.9754	0.9942	0.9947
R^2_{adj}	0.9590	0.9903	0.9912
ARE (%)	10.62	2.91	3.33

equilibrium conditions, graphically it is possible to describe equilibrium biosorption isotherms, which are fundamentally important in the design of the sorption system. There are many models that are used to analyze experimental biosorption data at equilibrium and these models equation parameters generally suggest the biosorption mechanics and biosorbent surface properties (Cardoso et al., 2011).

Fig. 7 shows the equilibrium isotherms for the considered biosorption system, at temperatures of 25, 35 and 45 °C. Table 4 shows the values of the isotherm parameters and of the statistical analyzes. Observing the shape of the isotherms obtained with the experimental data of Fig. 7 and according to Blázquez et al. (2010), these are associated to formation of a monomolecular layer on the biosorbent surface. In addition, they indicate that the biosorption operation is favorable, that is, it is possible to obtain a relatively high biosorption capacity, even under conditions of low dye concentration in the solution. It is also concluded that the most suitable temperature for biosorption of rhodamine B is 25 °C, since the biosorption capacity decreased with increasing temperature. Such behavior may be related both to changes in the dye and those in the biosorbent due to increase in temperature. Authors (Crini and Badot, 2008; Feng et al., 2013; Salleh et al., 2011) explain that, with increasing temperature, dye solubility also increases, and thus the interaction forces between the water and the dye become stronger than the forces between the dye and the biosorbent and consequently it is more difficult for the dye to be adsorbed. Another explanation is the fact that temperatures above 35 °C can damage the microalgae cell wall, thus affecting the biosorption sites and consequently reducing biosorption capacity, (Aksu and Tezer, 2005; Cardoso et al., 2012; Dotto et al., 2012). Another observation, which can be carried out with the inverse relationship between the microalgae biosorption capacity and the increase in temperature, is that this is indicative of the exothermic nature of the rhodamine B biosorption operation by microalgae. Other authors (Aravindhan et al., 2007; Guler et al., 2016; Ozer and Turabik, 2005) have also observed this behavior in removal of dyes using green and blue microalgae.

Among the isotherms models adjusted, it was possible to verify, from Table 4, that the Sips model was the best fit to the experimental data, since it presented values of R^2 higher than 0.96 and the lowest values of ARE for all temperatures tested. Other authors,

Table 5
Comparison between the *Chlorella pyrenoidosa* and other materials used for the removal of rhodamine B dye from aqueous solutions.

Adsorbent/biosorbent	pH	T (°C)	q_{max} (mg g ⁻¹) ^a	Reference
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	8.0	25	63.14	This work
Beta zeolites (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	3.0	22	27.97	Cheng et al. (2018)
Activated carbon	5.0	–	162.4	Tuzen et al. (2018)
Activated carbon/Fe	5.0	–	225.2	Tuzen et al. (2018)
Activated carbon/Fe/Ce	5.0	–	324.6	Tuzen et al. (2018)
<i>Xanthium strumarium</i> L. seed	2.0	50	10.39	Khamparia and Jaspal (2017)
Earth worm manure derived biochar–400	–	–	14.79	Wang et al. (2017)
Earthworm manure derived Biochar–500	–	–	17.39	Wang et al. (2017)
Earthworm manure derived Biochar 600	–	–	21.60	Wang et al. (2017)
Argemone mexicana seed	3.0	50	17.29	Khamparia and Jaspal (2016)
Activated carbon (Carnauba–H ₃ PO ₄)	7.0	45	35.99	Lacerda et al. (2015)
Activated carbon (Carnauba–CaCl ₂)	7.0	45	39.98	Lacerda et al. (2015)
Activated carbon (Macauba–H ₃ PO ₄)	7.0	45	33.69	Lacerda et al. (2015)
Activated carbon (Macauba–CaCl ₂)	7.0	45	34.22	Lacerda et al. (2015)
Activated carbon (Pine nut shell–H ₃ PO ₄)	7.0	45	33.08	Lacerda et al. (2015)
Activated carbon (Pine nut shell–CaCl ₂)	7.0	45	33.97	Lacerda et al. (2015)
Kaolinite	6.9	30	21.65	Bhattacharyya et al. (2014)
Kaolinite (0.25 M H ₂ SO ₄)	6.9	30	23.15	Bhattacharyya et al. (2014)
Kaolinite (0.50 M H ₂ SO ₄)	6.9	30	23.70	Bhattacharyya et al. (2014)
Montmorillonite	6.9	30	181.81	Bhattacharyya et al. (2014)
Montmorillonite (0.25 M H ₂ SO ₄)	6.9	30	185.18	Bhattacharyya et al. (2014)
Montmorillonite (0.25 M H ₂ SO ₄)	6.9	30	188.67	Bhattacharyya et al. (2014)
<i>Acacia nilótica</i> (Microwave treated)	7.0	27	24.39	Santhi et al. (2014)
<i>Acacia nilótica</i> (Chemically–treated)	7.0	27	22.37	Santhi et al. (2014)
Milled sugarcane bagasse	–	–	51.50	Zhang et al. (2013)
Kaolinite	7.0	30	46.08	Khan et al. (2012)
Iron–pillared bentonite	5.0	25	98.62	Hou et al. (2011)
Fly ash	–	–	10.00	Chang et al. (2009)
Rice husk	2.1	60	42.05	Jain et al. (2007)
Activated carbon (Industrial solid)	5.7	30	16.12	Kadirvelu et al. (2005)

^a Maximum adsorption capacity.

such as (Cardoso et al., 2012; Dotto et al., 2012; Paska et al., 2014) have also obtained Sips as the best fit model of the experimental data in dye removal using biosorbents. From the m_T parameter values of the Sips model, which was very close to 1.0 ($0.9 < m_T < 1.09$), one can conclude that biosorption was closer to the monolayer theory, which corroborates the isotherms shape obtained with the experimental data. The q_{ms} values increased with the temperature decrease, confirming that the biosorption capacity was favored at 25 °C. The same behavior was observed for the k_S parameter, indicating that the affinity dye/biosorbent is higher at 25 °C.

In order to verify the suitability of the *Chlorella pyrenoidosa* as biosorbent, a comparison with other materials was performed and the results are presented in Table 5. Among the 30 adsorbents used to remove rhodamine B (Table 5), the *Chlorella pyrenoidosa* used in this work presented the seventh maximum biosorption capacity, and as can be seen the microalgae is a promising biosorbent for rhodamine B dye biosorption from wastewater.

4. Conclusion

The ability of *Chlorella pyrenoidosa* microalgae to remove rhodamine B dye from dyeing stones effluents was examined by means of evaluation of the parameters: initial microalgae dosage, pH of the dye solution and temperature. In addition, biosorption kinetics and equilibrium studies have also been developed. Results showed that the best pH for biosorption of cationic rhodamine B dye was 8. The biosorption operation reached the equilibrium around 120 min for all the concentrations evaluated. Temperature increase had a negative influence. The biosorption kinetics followed the pseudo-second order model with average relative error values lower than 2.4%. The isotherm model that best fits the experimental data was Sips, in which maximum calculated capacities of 63.14, 53.46 and 54.20 mg g⁻¹ were obtained for temperatures of 25, 35 and 45 °C respectively, which indicates that rhodamine B dye biosorption by the microalgae is exothermic.

Although the literature contains many studies on the removal of rhodamine B dye through biosorption with biosorbent materials, no study had been conducted using the microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. Thus, this study shows that *Chlorella pyrenoidosa* deserves attention as a biomass that can be used in the treatment of wastewater containing dyes and it may be considered as an alternative to more costly materials such as activated carbon. *Chlorella pyrenoidosa* was an efficient and eco-friendly biosorbent to be used in the removal of rhodamine B from aqueous media, contributing with the treatment of liquid effluents.

References

- Ahmad, R., Kumar, R., 2010. Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. *J. Environ. Manag.* 91, 1032–1038. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.12.016>.
- Aksu, Z., Tezer, S., 2005. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochem.* 40, 1347–1361. In: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.007>.
- Al-Fawwaz, A.T., Abdullah, M., 2016. Decolorization of methylene blue and malachite green by immobilized desmodesmus sp. Isolated from North Jordan. *Int. J. Environ. Sustain. Dev.* 7, 95–99. <https://doi.org/10.7763/IJESD.2016.V7.748>.
- AOAC, 2005. *Official Methods of Analysis*. Association of Official Agricultural Chemists, Washington, D.C.
- Aravindhan, R., Rao, J.R., Nair, B.U., 2007. Removal of Basic Yellow Dye from Aqueous Solution by Sorption on Green Alga *Caulerpa Scapelliformis*, vol. 142, pp. 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.058>.
- Barros, R.R., Irigoyen, L.F., Kommers, G.D., Rech, R.R., Figuera, R.A., Barros, C.S.L., 2006. Decolorizing dye wastewater from the agate industry with Fenton oxidation process. *Miner. Eng.* 19, 87–90. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.04.004>.
- Bhattacharyya, K.G., Sengupta, S., Kumar, G., 2014. Applied clay science interactions of the dye, rhodamine B with kaolinite and montmorillonite in water. *Appl. Clay Sci.* 99, 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.012>.
- Blázquez, G., Calero, M., Hernáinz, F., Tenorio, G., 2010. Equilibrium Biosorption of Lead (II) from Aqueous Solutions by Solid Waste from Olive-oil Production, vol. 160, pp. 615–622. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.085>.
- Cardoso, N.F., Lima, E.C., Calvete, T., Pinto, I.S., Amavisca, C.V., Fernandes, T.H.M., Pinto, R.B., Alencar, W.S., 2011. Application of Acai Stalks as Biosorbents for the Removal of the Dyes Reactive Black 5 and Reactive Orange 16 from Aqueous Solution 1857–1868. <https://doi.org/10.1021/jje100866c>.
- Cardoso, N.F., Lima, E.C., Royer, B., Bach, M.V., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A., Calvete, T., 2012. Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. *J. Hazard Mater.* 241–242, 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.026>.
- Carissimi, E., Pizzolato, T.M., Zoch, A., Mistura, C., Machado, E.L., Schneider, I.A.H., 2000. Treatment of dye bearing effluents from Brazilian agate industry. *Dev. Miner. Process.* 13, 9–13. [https://doi.org/10.1016/S0167-4528\(00\)80100-3](https://doi.org/10.1016/S0167-4528(00)80100-3).
- Chang, S.H., Wang, K.S., Li, H.C., Wey, M.Y., Chou, J.D., 2009. Enhancement of Rhodamine B removal by low-cost fly ash sorption with Fenton pre-oxidation. *J. Hazard Mater.* 172, 1131–1136. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.106>.
- Cheng, Z.-L., Li, Y., Liu, Z., 2018. Study on adsorption of rhodamine B onto Beta zeolites by tuning SiO₂/Al₂O₃ ratio. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 148, 585–592. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.005>.
- Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol.* 97, 1061–1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>.
- Crini, G., Badot, P.M., 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33, 399–447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>.
- Daneshvar, E., Vazirzadeh, A., Niazi, A., Sillanpää, M., Bhatnagar, A., 2017. A comparative study of methylene blue biosorption using different modified brown, red and green macroalgae – effect of pretreatment. *Chem. Eng. J.* 307, 435–446.
- Dogar, Ç., Gürses, A., Açıkyıldız, M., Özkan, E., 2010. Thermodynamics and kinetic studies of biosorption of a basic dye from aqueous solution using green algae *Ullothrix* sp. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 76, 279–285. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.11.004>.
- Dotto, G.L., Lima, E.C., Pinto, L.A.A., 2012. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. *Bioresour. Technol.* 103, 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.038>.
- Elovich, S.J., 1957. The nature of the chemisorption of carbon monoxide on manganese dioxide. In: *Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity*, pp. 252–259. London.
- Ergene, A., Ada, K., Tan, S., Katircioğlu, H., 2009. Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: equilibrium and kinetic modeling studies. *Desalination* 249, 1308–1314. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.027>.
- Feng, T., Xiong, S., Zhang, F., 2013. Application of cross-linked porous chitosan films for Congo red adsorption from aqueous solution. *Desalination Water Treat.* 37–41. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.870715>.
- Fernandez, M.E., Nunell, V.G., Bonelli, P.R., 2014. Activated carbon developed from orange peels: batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Ind. Crop. Prod.* 62, 437–445. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.015>.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherms systems. *Chem. Eng. J.* 156, 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- Freundlich, H., 1906. Über die adsorption in lösungen. *J. Phys. Chem.* 57, 385–470. <https://doi.org/https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84858981367&origin=inward&txGid=ea71ac87ba0962a5bca7d26662e7f0bb>.
- Guler, U.A., Ersan, M., Tuncel, E., Düğenci, F., 2016. Mono and simultaneous removal of crystal violet and safranin dyes from aqueous solutions by HDTMA-modified *Spirulina* sp. *Process Saf. Environ. Protect.* 99, 194–206. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.11.006>.
- Gupta, V.K., Suhas, 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. *J. Environ. Manag.* 90, 2313–2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>.
- Hao, X., Quach, L., Korah, J., Spieker, W.A., Regalbuto, J.R., 2004. The Control of Platinum Impregnation by PZC Alteration of Oxides and Carbon, vol. 219, pp. 97–107. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.04.026>.
- Ho, Y.S., Mckay, G., 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.* 34, 735–742. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8).
- Ho, Y.S., Mckay, G., 1998. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents, vol. 76.
- Hornik, M., Sunovska, A., Partelova, D., Pipiska, M., Augustin, J., 2013. Continuous sorption of synthetic dyes on dried biomass of microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. *Chem. Pap.* 67, 254–264. <https://doi.org/10.2478/s11696-012-0235-2>.
- Hou, M.F., Ma, C.X., Zhang, W. De, Tang, X.Y., Fan, Y.N., Wan, H.F., 2011. Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite. *J. Hazard Mater.* 186, 1118–1123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.110>.
- Jain, R., Mathur, M., Sikarwar, S., Mittal, A., 2007. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *J. Environ. Manag.* 85, 956–964. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.11.002>.
- Kadirvelu, K., Karthika, C., Vennilamani, N., Pattabhi, S., 2005. Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: kinetic and equilibrium studies. *Chemosphere* 60, 1009–1017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.047>.

- Khamparia, S., Jaspal, D., 2016. Investigation of adsorption of Rhodamine B onto a natural adsorbent Argemone mexicana. *J. Environ. Manag.* 183, 786–793. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.036>.
- Khamparia, S., Jaspal, D.K., 2017. Xanthium strumarium L. seed hull as a zero cost alternative for Rhodamine B dye removal. *J. Environ. Manag.* 197, 498–506. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.099>.
- Khan, T.A., Dahiya, S., Ali, I., 2012. Applied Clay Science Use of kaolin as adsorbent: equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. *Appl. Clay Sci.* 69, 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.001>.
- Kousha, M., Farhadian, O., Dorafshan, S., Soofiani, N.M., 2014. Optimization of malachite green biosorption by green microalgae from aqueous solutions. *J. Environ. Stud.* 40, 163–176.
- Kousha, M., Tavakoli, S., Daneshvar, E., Vazirzadeh, A., Bhatnagar, A., 2015. Central composite design optimization of Acid Blue 25 dye biosorption using shrimp shell biomass. *J. Mol. Liq.* 207, 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.03.046>.
- Lacerda, V., Sotelo, J.B.L., Guimarães, A.C., Navarro, S.H., Bascões, M.S., Gracia, L.M.N., Ramos, P.M., Gil, J.M., 2015. Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. *J. Environ. Manag.* 155, 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.007>.
- Lagergren, S., 1898. Biosorção do corante rodamina B utilizando microalga verde. *K. Sven. Vetenskapskad. Handl.* 24, 1–39. <https://doi.org/https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-33845337821&origin=inward&txGid=d1b4ecd49cf826cdfaf912e0ef30ef03>.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403. <https://doi.org/http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02242a004>.
- Li, F., Chen, Y., Huang, H., Cao, W., Li, T., 2015. Chemical engineering research and design removal of rhodamine B and Cr (VI) from aqueous solutions by a polyoxometalate adsorbent. *Chem. Eng. Res. Des.* 100, 192–202. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.05.030>.
- Marzbali, M.H., Mir, A.A., Pazoki, M., Pourjamshidian, R., Tabeshnia, M., 2017. Removal of direct yellow 12 from aqueous solution by adsorption onto spirulina algae as a high-efficiency adsorbent. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 1946–1956. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.018>.
- Mona, S., Kaushik, A., Kaushik, C.P., 2011a. Biosorption of reactive dye by waste biomass of Nostoc linckia. *Ecol. Eng.* 37, 1589–1594. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.04.005>.
- Mona, S., Kaushik, A., Kaushik, C.P., 2011b. Waste biomass of Nostoc linckia as adsorbent of crystal violet dye: optimization based on statistical model. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 65, 513–521. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.02.002>.
- Ozer, A., Turabik, M., 2005. Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on Enteromorpha Prolifera in a Batch System, vol. 126, pp. 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.018>.
- Park, J., Regalbutto, J.R., 1995. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness. *J. Colloid Interface Sci.* 175, 239–252.
- Paska, O.M., Pacurariu, C., Muntean, S.G., 2014. RSC Advances. RSC Advances 62621–62630. <https://doi.org/10.1039/C4RA10504D>.
- Pathak, V.V., Kothari, R., Chopra, A.K., Singh, D.P., 2015. Experimental and kinetic studies for phycoremediation and dye removal by Chlorella pyrenoidosa from textile wastewater. *J. Environ. Manag.* 163, 270–277. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.08.041>.
- Piccin, J.S., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A., 2011. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red n° 40 binding by Chitosan. *Braz. J. Chem. Eng.* 28, 295–304. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000200014>.
- Pizzolato, T.M., Carissimi, E., Machado, E.L., Schneider, I.A.H., 2002. Colour removal with NaClO of dye wastewater from an agate-processing plant in Rio Grande do Sul, Brazil. *Int. J. Miner. Process.* 65, 203–211. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(01\)00082-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(01)00082-5).
- Saeed, A., Sharif, M., Iqbal, M., 2010. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. *J. Hazard Mater.* 179, 564–572. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.041>.
- Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A., Idris, A., 2011. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid Wastes: a comprehensive review a comprehensive review. *DES* 280, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>.
- Santhi, T., Leena, A., Manonmani, S., 2011. A comparative study of microwave and chemically treated Acacia nilotica leaf as an eco friendly adsorbent for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution. *Arab. J. Chem.* <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.11.008>.
- Santhi, T., Prasad, A.L., Manonmani, S., 2014. A comparative study of microwave and chemically treated Acacia nilotica leaf as an eco friendly adsorbent for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution. *Arab. J. Chem.* 7, 494–503. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.11.008>.
- Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M., Sahore, V., 2011. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. *Environ. Monit. Assess.* 183, 151–195. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-1914-0>.
- Shen, Q., Zhi, T., Cheng, L., Xu, X., Chen, H., 2013. Hexavalent chromium detoxification by nonliving Chlorella vulgaris cultivated under tuned conditions. *Chem. Eng. J.* 228, 993–1002. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.074>.
- Singhal, R.K., Basu, H., Pimple, M.V., Manisha, V., Basan, M.K.T., Reddy, A.V.R., 2013. Spectroscopic determination of U (VI) species sorbed by the Chlorella (Chlorella pyrenoidosa) fresh water algae. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 587–592. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2455-5>.
- Sinha, S., Singh, R., Chaurasia, A.K., Nigam, S., 2016. Self-sustainable Chlorella pyrenoidosa strain NCIM 2738 based photobioreactor for removal of Direct Red–31 dye along with other industrial pollutants to improve the water-quality. *J. Hazard Mater.* 306, 386–394. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.011>.
- SIPS, R., 1948. On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* 16, 490–495. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.1746922>.
- Solis, M., Solis, A., Pérez, H.L., Manjarrez, N., Flores, M., 2012. Microbial decoloration of azo dyes: a review. *Process Biochem.* 47, 1723–1748. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.08.014>.
- Srinivasan, A., Viraraghavan, T., 2010. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. *J. Environ. Manag.* 91, 1915–1929. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.05.003>.
- Tsai, W.T., Chen, H.R., 2010. Removal of malachite green from aqueous solution using low-cost chlorella-based biomass. *J. Hazard Mater.* 175, 844–849. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.087>.
- Tuzen, M., Sar, A., Saleh, A., 2018. Response surface optimization, kinetic and thermodynamic studies for effective removal of rhodamine B by magnetic AC/CeO₂ nanocomposite. *J. Environ. Manag.* 206, 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.016>.
- Um, B.H., Kim, Y.S., 2009. Review: a chance for Korea to advance algal-biodiesel technology. *J. Ind. Eng. Chem.* 15, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.08.002>.
- Wang, Z., Shen, D., Shen, F., Wu, C., Gu, S., 2017. International Biodeterioration & Biodegradation Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies on biosorption of Rhodamine B from aqueous solution by earthworm manure derived biochar. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 120, 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.01.026>.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroz, S., Ang, H.M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 209, 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
- Zhang, Z., O'Hara, I.M., Kent, G.A., Doherty, W.O.S., 2013. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Ind. Crop. Prod.* 42, 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.008>.
- Zhou, G.J., Peng, F.Q., Zhang, L.J., Ying, G.G., 2012. Biosorption of zinc and copper from aqueous solutions by two freshwater green microalgae Chlorella pyrenoidosa and Scenedesmus obliquus. *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.* 19, 2918–2929. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0800-9>.

3 ARTIGO 2 - REMOVAL OF THE CATIONIC DYE, RHODAMINE B, FROM STONE DYEING EFFLUENTS USING ACTIVATED CARBON

Removal of the cationic dye, rhodamine B, from stone dyeing effluents using activated carbon

Ana Lúcia Denardin da Rosa^{a*}, Elvis Carissimi^a, Guilherme Luiz Dotto^b, Calina Grazielli Dias Barros^a, André Azevedo Machado^a, Liliana Amaral Feris^c, Dison Stracke Pfingsten Franco^b

^a Department of Sanitation and Environmental Engineering, Federal University of Santa Maria, UFSM, Roraima Avenue, 1000, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil.

^b Department of Environmental Processes Laboratory, Chemical Engineering, Federal University of Santa Maria, Roraima Avenue, 1000, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil.

^c Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul, Engenheiro Luis Englert Str, 90040-040, Porto Alegre, RS, Brazil.

*Corresponding author. E-mail address: eng.analucia@yahoo.com.br (A.L.D. da Rosa).

Abstract

The optimum conditions for removal of rhodamine B (RhB) in waste, using commercial activated carbon (AC) was tested. The adsorption was carried out in order to evaluate the effects of the pH, contact time and temperature, the kinetics was studied for the dye concentration range of 20–500 mg L⁻¹ using pseudo–first order and pseudo-second order models. Equilibrium isotherms were analyzed by the Langmuir, Freundlich and Sips models. Results showed that the AC presented the highest adsorption capacity at pH 8.0 and temperature of 25 °C. The kinetic model that better fitted the experimental data was pseudo–second order. The Sips isotherm presented the best performance, the adsorption capacities values were 147.58, 140.01, and 137.27 mg g⁻¹ for the temperatures of 25, 35 and 45 °C respectively. Results indicated that the adsorption using the tested activated carbon has a great potential for rhodamine B removal from dyeing stones effluents.

Keywords: Adsorption, Dye removal, Rhodamine B.

1. Introduction

Population growth has generated problems such as a deterioration of water quality. One of the most abundant sources of pollutants are sewage, this includes microorganisms and chemical substances (e.g. artificial fertilizers, pesticides, dyes).

Dyes are substances with high potential for application in the most diverse areas and are used to color final products of textile, precious stones, leather, paper, plastics and food industries. In Brazil, more specifically in the state of Rio Grande do Sul, organic dye RhB is used for dyeing agate since the state is the largest producer and exporter of these gems worldwide.

To prepare the geode for export, several processing procedures are used, such as tinting, which is performed to obtain different shades of products, making them more attractive to the market. However, after dyeing the gems are washed with tap water and, colored effluents are generated, with concentrations of dyes ranging from 20 to 500 mg L⁻¹ (Carissimi et al., 2000).

Thus, the problem of organic dye removal from the wastewater before releasing it to the environment is of top importance. It is known that colored effluents are one of the most problematic ones to be treated, due to high amounts of chemical, toxic compounds, suspended solids, biochemical oxygen demand and aesthetic repugnance aspect caused by the color.

Moreover, dyes can significantly affect the photosynthetic activity in aquatic life, reducing light penetration and to be toxic due to the presence of complex aromatic compounds, enhancing the resistance for natural degradation (Aksu and Tezer, 2005). So many methods (e.g. chemical, biological and physical) have been proposed for removal dye.

Barros et al. (2006) and Pizzolato et al. (2002) emphasize that techniques such as photochemical degradation, chemical oxidation, and advanced oxidative treatment processes

have already been tested to treat the problems caused by agate dyeing. However, they have generated by-products that are as harmful to human health as the dyes themselves.

The most suitable technique for the removal of dye is the application of adsorption. Some authors (Crini, 2006; Gupta and Suhas, 2009; Srinivasan and Viraraghavan, 2010; Sharma et al., 2011; Solís et al., 2012) point out that adsorption is an acceptable technique for treatment of colored effluents because of the high efficiency and wide availability of adsorbents makes it very attractive for dye removal from water environment.

Therefore, the work aims to use a commercial activated carbon for the removal of rhodamine B from dyeing stones effluents. In order to establish the optimum conditions of adsorption, the effects of RhB concentration, contact time of the adsorbate with the adsorbent, pH of the rhodamine B solution and temperature of the process on the effectiveness of adsorption were studied. The dye selected for the study was RhB (chemical formula $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ and molecular mass $479.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), it is one of the most important xanthene dyes characterized by high stability.

2. Experimental

2.1. Materials

The activated carbon (AC) was produced by AlphaCarbo[®] company; the RhB dye was supplied by MERCK[™]; the AP40 0.45- μm fiberglass filters were produced by Milipore[™] and the NaOH and HCl solution used for pH adjustment were from Vetec[™].

2.2. Characterization

The AC was characterized in relation to specific surface area and that was determined by applying the BET equation to the adsorption-desorption of N₂ at 77 K (Brunauer et al., 1938). The point of zero charge was also performed (pH_{pzc}) according to the methodology presented by (Park and Regalbuto, 1995),

The X-ray diffraction (XRD) analysis was performed with an X-ray diffractometer (Rigaku, Miniflex 300) with the scanning angle (2θ) was kept between 5–100° use a current of 10 mA and voltage of 30 kV. The intensity peaks indicate the values of 2θ , where Bragg's law is applicable and compounds were identified by using the International Center for Diffraction Data (ICDD) library.

The materials were also analyzed before and after adsorption by Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), and the morphology was verified by scanning electron microscopy (SEM). FTIR analyzes were (Shimadzu, IR Prestige 21) in the range of 450–4000 cm⁻¹ to identify the functional surface groups. SEM was carried out with an electron microscope (VEGA 3, Tescan), in which the samples were metalized with gold and used voltage acceleration of 5 kV and magnification range from 250 to 1000 times when using secondary electron detector (SE). In order to determine the elemental composition on the AC surface, X-ray energy dispersion detector (EDX–Oxford) was used.

2.3. Adsorption experiments

All experiments were carried out in triplicates using 250 mL glass beakers with 100 mL of rhodamine B solution, in which, to maintain stirring uniformity, the DBO BODTRAK II equipment agitator table was used at a speed of 100 rpm. After the adsorption operation, samples were filtered using an AP40 filter, which did not show interaction with the dye, and the

dye concentration was determined by a spectrophotometer (V1600 Spectrophotometer) at a 554 nm wavelength.

The effects of the variable parameters such as the amount of activated carbon, contact time, pH and temperature were studied. Initially, to analyze the effect of adsorbent dose on percentage removal of dye and adsorption capacity, the experiment was carried out using 100 mg L⁻¹ of the dye solution and varying the adsorbent mass from 0.1 to 2 g at the pH of the dye solution (pH 4.5)

In the same concentration of RhB (100 mg.L⁻¹), the effect of pH was studied, the initial pH values ranging from 2 to 12, and was controlled by the addition HCl or NaOH (0.5 mol L⁻¹) solutions. The experiments were carried out at room temperature (25 ± 2 °C), and after 4 h aliquots were removed to measure the final concentration of the dye solution.

Dye removal percentage (*R%*) and adsorption capacity of the AC (*q_t*) were determined by Eqs. (1) and (2), respectively.

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (2)$$

where *C₀* is the initial dye concentration (mg L⁻¹); *C_t* is the dye concentration at time *t* in (mg L⁻¹); *V* represents the solution volume (L); *m* is the mass of AC used (g).

Kinetic experiments were performed, in optimum conditions of mass and pH, and samples were withdrawn at appropriate time intervals (5-240 min) and absorbance in the supernatant was measured. So was agitated 0.1g at pH 8 in room temperature and dye concentration ranged from 20 to 500 mg L⁻¹, the same range concentrations found in the effluents of the agate dyeing industries according to Pizzolato et al. (2002).

The experimental data were fitted to the models of pseudo-first order (Eq. (3)) (Lagergren, 1898) and pseudo-second order (Eq. (4)) Ho and Mckay, 1998)

$$qt = q_1(1 - e^{-(k_1t)}) \quad (3)$$

$$qt = \frac{t}{\frac{1}{k_2q_2^2} + \frac{t}{q_2}} \quad (4)$$

where q_1 and q_2 are the theoretical values of the adsorption capacity (mg g^{-1}) determined by the models of pseudo-first and pseudo-second orders, respectively; k_1 is the adsorption rate constant (min^{-1}) of pseudo-first order and k_2 is the rate constant ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) of pseudo-second order.

The adsorption isotherms were determined using the same optimum values of mass and pH, at temperatures of 25, 35 and 45 °C, samples were withdrawn for determination of isotherms after 4 hours of experiment, for each different initial dye concentrations (20 - 500 mg L^{-1}).

With the experimental data obtained, the Langmuir (Eq. (5)) (Langmuir, 1918), Freundlich (Eq. (6)) (Freundlich, 1906) and Sips (Eq. (7)) (Sips, 1948) models were adjusted.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{q_{ms} (k_s C_e)^{mT}}{1 + (k_s C_e)^{mT}} \quad (7)$$

where q_e represents the amount of dye adsorbed (mg g^{-1}); q_m the maximum adsorption capacity in the monolayer (mg g^{-1}); q_{mS} the maximum adsorption capacity of Sips (mg g^{-1}); k_L the Langmuir constant (L mg^{-1}); k_F the Freundlich constant ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$); k_S the Sips constant (L mg^{-1}); C_e represents the equilibrium concentration (mg L^{-1}); when n presumes values higher than 1, it represents favorable adsorption conditions and m_T the fractional exponent related to the adsorption mechanism.

The kinetic and isotherms parameters were determined by nonlinear regression using the Statistic 10.0 software, in which adjustment quality was measured according to the coefficient of determination (R^2) (Eq. (8)), adjusted coefficient of determination (R^2_{adj}) (Eq. (9)) and average relative error (ARE) (Eq. (10)).

$$R^2 = \frac{\sum (q_{\text{exp}} - \overline{q_{\text{exp}}})^2 - \sum (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2}{\sum (q_{\text{exp}} - \overline{q_{\text{exp}}})^2} \quad (8)$$

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \left(\frac{N - 1}{N - P} \right) \quad (9)$$

$$ARE = \frac{100}{N} \sum \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right| \quad (10)$$

where q_{exp} are the experimental data (mg g^{-1}); $\overline{q_{\text{exp}}}$ is the mean of the experimental data (mg g^{-1}); q_{cal} are values predicted by the models (mg g^{-1}); N is the sample size and P is the number of the model parameters.

3. Results and Discussion

3.1. Activated carbon characterization

The surface area calculated was $547.74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, and adsorption capacity of AC depends on various factors, such as surface area, the most widely used activated carbons have a high surface area ($> 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). and as a consequence, show high efficiency for the adsorption (SHARMA et al., 2011). The pH_{pzc} evaluation is presented in Figure 1, where the difference between the initial and final pH values are plotted against the initial pH values.

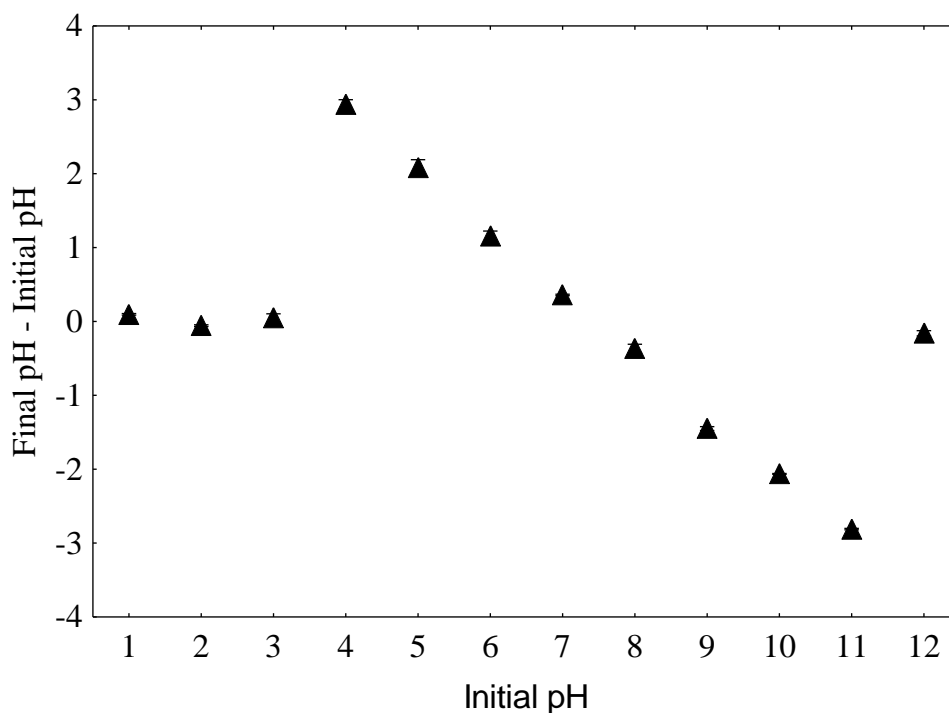


Figure 1: Point of zero charge of the activated carbon ($n = 3$ repetitions). Conditions: Temperature $25 \text{ }^\circ\text{C}$; adsorbent mass 0.25g ; agitation 100 rpm ; time 24 hours .

From the Figure 1, it was found that the pH_{pzc} is $7.41(\pm 0.01)$, a similar value was found by (Kodama and Sekiguchi, 2006). When the values of the $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ the surface of the AC is negatively charged, and it is suitable for adsorption of cationic molecules, however for the values of $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ the surface is positively charged being more adequate for anionic molecules (Islam et al., 2017; Zhang et al., 2013).

Therefore, it can be inferred that when the pH of the rhodamine B solution is greater than $7.41 (\pm 0.01)$ due to the negatively charged surface of the AC and the adsorption of dye will be higher.

The data of the diffractogram of the AC, Figure 2, show that the sample has a typically amorphous character, in which this amorphous characteristic is related to the fact that the samples are of AC, but some diffraction peaks emerge from the baseline, indicating the presence of a small amount of crystalline material, referring to $2\theta = 26,39^\circ$ and $43,07^\circ$ that can be related to carbon and graphite (Saini et al., 2017; Shrestha, 2016).

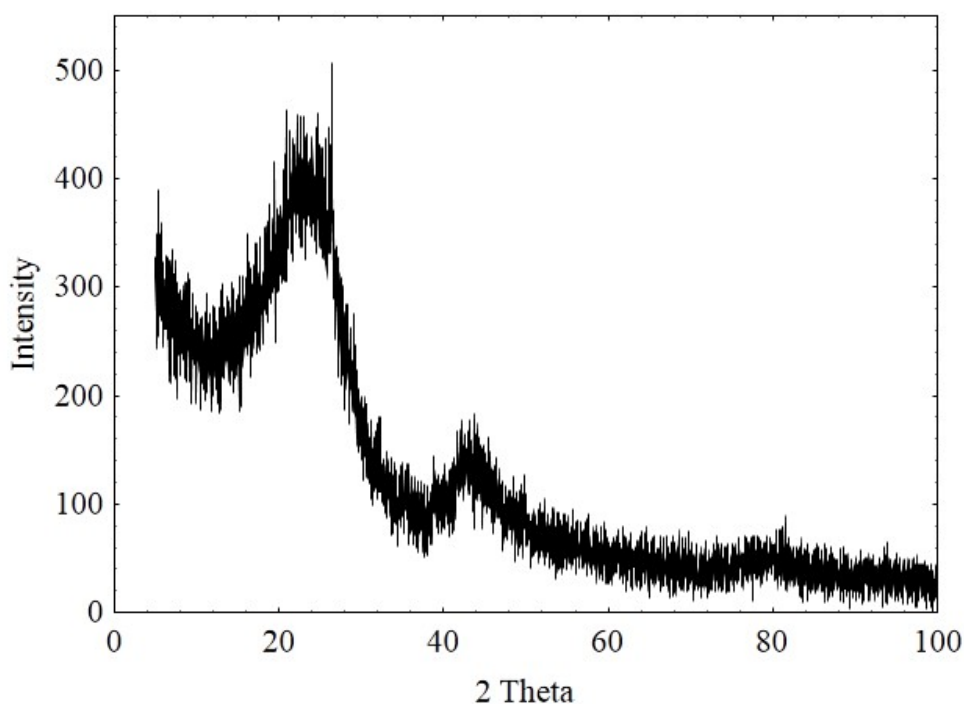


Figure 2: X-ray diffraction of activated carbon.

Figure 3 shows the vibrational spectroscopy of the infrared region of activated carbon, before and after dye adsorption, where it is possible to observe characteristic bands of organic materials from plant biomass, however it is clear that the peaks are not accentuated, there is little intensity of the bands of the functional groups existing in the AC, which is linked to the

pyrolysis process in the organic base material. The band around 3431 cm^{-1} is attributed to the stretching of the -OH group, indicating the presence of hydroxyl groups, and the band in 1581 cm^{-1} evidences the presence of carbonyl groups $\text{C}=\text{O}$, existing in carboxylic acids, ketones and in the cellulose itself, the peak at 1075 cm^{-1} represents C-O bonds of alcohols, functional groups present also in the works of (DANISH et al., 2018; LACERDA et al., 2015).

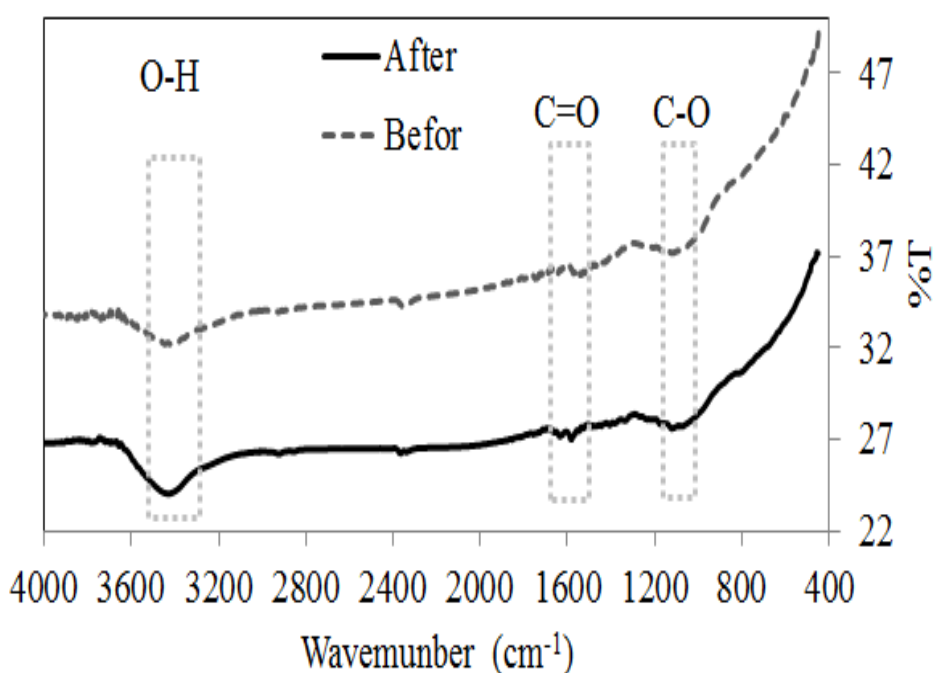


Figure 3: FTIR spectra of the activated carbon before and after adsorption.

In addition it can be seen that the wavenumbers of the vibrational bands were practically the same after adsorption of RhB, indicating the interaction between the dye with the adsorbent presented low energy, but the weak and broad bands do not provide any authentic information about the nature of the adsorption (CARDOSO et al., 2012; KUSHWAHA et al., 2010).

The images obtained by SEM for the activated carbon are shown in Figure 4 (a, b, and c), in which it is possible to observe the fibrous structure of the material, as well as flattened walls. It is also noticeable that the surface was rough and has an undulating and depressed appearance, consistent with the loss of water from the fresh tissue (FERNANDEZ et al., 2014a).

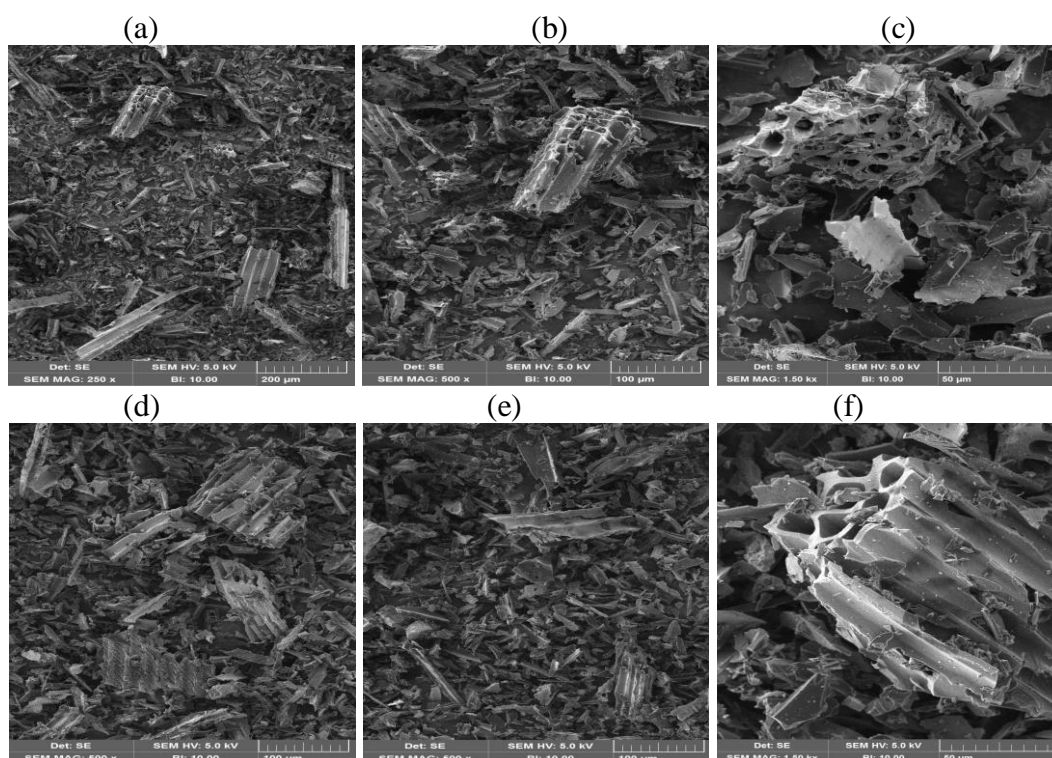


Figure 4: SEM images of the activated carbon: (a) before adsorption and magnification 250×; (b) before adsorption and magnification 500×; (c) before adsorption and magnification 1500×; (d) after adsorption and magnification 250×; (e) after biosorption and magnification 500×; (f) after adsorption and magnification 1500×.

The images are shown in Figure 4 (d-f) show that there was no apparent change in the surface of the AC after the adsorption process of the dye. The elemental composition of the activated carbon has been examined by SEM–EDX analysis in which it was possible to verify elements present on the surface. As expected, the main elements were carbon (90.02%) and

oxygen (9.54%), however, less than 0.1% were calcium, silicon, potassium, aluminum, iron, and magnesium, similar to those found in (KUSHWAHA et al., 2010).

3.2. Effect of sorbent amount and pH on adsorption

The effect of the adsorbent mass is showed in Figure 5, the initial concentration was 100 mg L^{-1} , pH solution of 4.5, the temperature of $25 \pm 2^\circ\text{C}$, 100 rpm, and 4 hours of contact time. As the AC amount increased the removal percentage increases from $73.72 \pm 1.35 \%$ to 99.96 ± 0.007 , nevertheless the rate of the removal percentage stays statistically the same, thus leading that the removal is independent of the dosage.

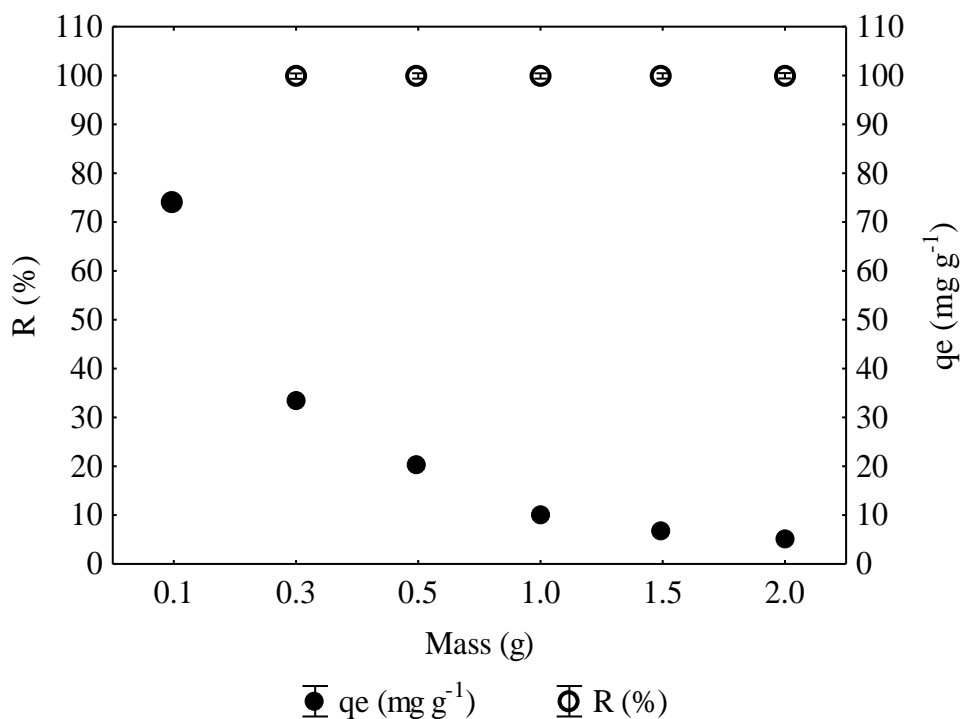


Figure 5: Effect activated carbon mass on the adsorption of rhodamine B dye ($n = 3$ repetitions). Conditions: Temperature 25°C ; pH normal of the dye solution; agitation 100 rpm; time 4 hours.

For the adsorption capacity, it was found that the values tend to decrease (from 73.72 ± 1.35 to 5 ± 0.007) with the increment of the adsorbent mass, from a physical point of view this can be explained by the saturation of active sites that can occur. Thus, it was chosen to use 0.1 g of AC for the remaining experiments, since it provides the best values for adsorption capacity and satisfactory removal percentage.

The pH effect into de adsorption RhB was studied using an initial concentration of 100 mg L^{-1} , 0.1 g of AC, at temperature conditions of $25 \pm 2^\circ\text{C}$ and 100 rpm. Figure 6 represents the experimental data for the pH effect, it was possible to observed a slight increase of the adsorption capacity of 5% from the pH 2 to 8, therefore from pH 8 to 10 a decrease of 2.58% was found.

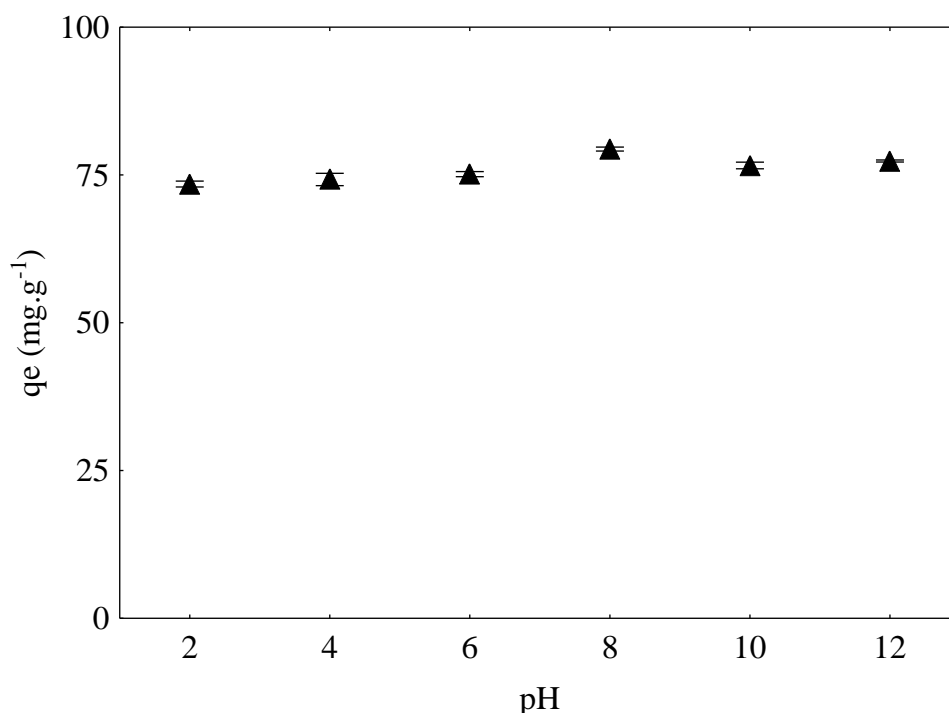


Figure 6: Effect of pH of the dye solution on the adsorption of rhodamine B dye ($n = 3$ repetitions). Conditions: Temperature 25°C ; adsorbent mass 0.1g; agitation 100 rpm; time 4 hours.

This effects can be correlated to the surface charges and repulsive forces that are acting between the RhB and the AC for the $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$. When the pH is above the 8 an effect happens due to the formation of hydrated ions of RhB, which leads to a larger molecular structure (dimer) that hinders dye entry into the AC pores (Lacerda, 2015).

Other reports corroborate with observations in this study, Fernandez (2014b) found similar behavior for the adsorption of RhB on AC from orange peels, furthermore, Santhi (2011) has identified the same pattern for the pH influences when using AC from leaves of *Acacia nitolica*. Taking into account the effect of the pH and the other reports the pH 8 was chosen for further experiments.

3.3. Adsorption kinetics

The adsorption kinetics of RhB onto AC are related through the curves of adsorption capacity is a function of time. The initial concentration of RhB ranged from 20 to 500 mg L⁻¹, pH 8, the mass of 0.1 g of AC, and a temperature of $25 \pm 2^\circ\text{C}$, here presented in Figure 7.

Results showed, for all concentrations studied, that adsorption was a fast operation and more than 82% of saturation was attained at about 30 minutes, and more than 91% was attained at about 60 minutes. After 60 minutes the adsorption rate decreased considerably, and the equilibrium reached at 75 min, this pattern repeats for every concentration in exception of 500 mg L⁻¹ that equilibrium reached at 90 min.

The initial concentration of the dye is a major factor for the adsorption process, as shown in Figure 7 for the 500 mg L⁻¹ of RhB the rate of adsorption tends to be higher in comparison with the other initial concentrations. This can explain by the higher gradient of concentration due to the presence of more cations of RhB per activated sites of the AC (Bhattacharyya et al., 2014; Zimmermann et al., 2016).

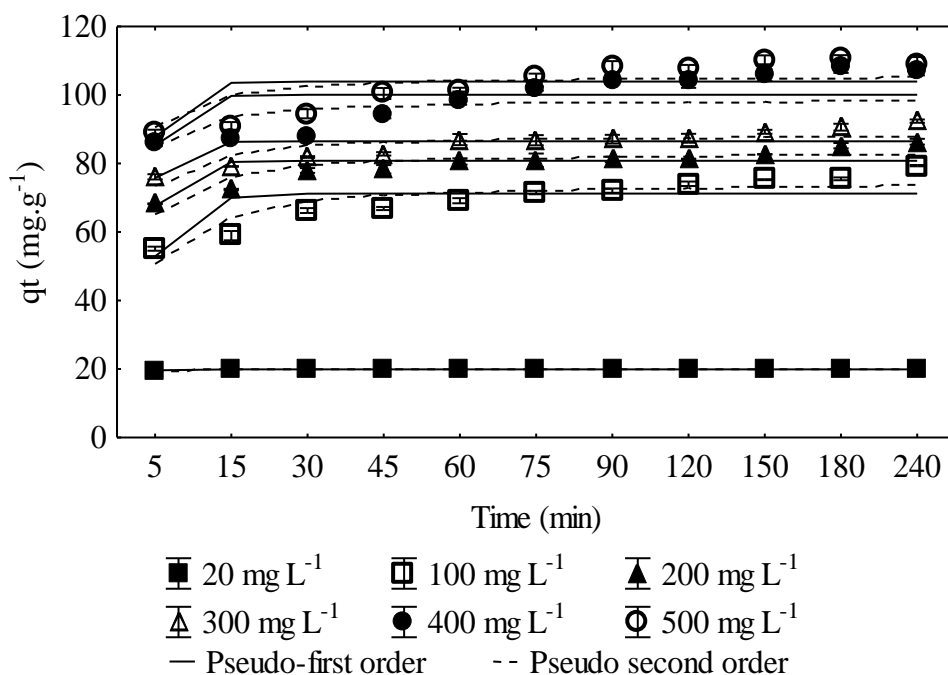


Figure 7: Adsorption kinetics ($n = 3$ repetitions). Conditions: Temperature 25 °C; adsorbent mass 0.1 g; pH of 8; agitation 100 rpm; time 4 hours.

Further, the ANOVA test with 5% significance was applied to the experimental data, from the 75 min to the 120 min for the initial concentration of 20,100,200,300 and 400 mg L⁻¹. For the initial concentration of 500 mg L⁻¹ it as used the times from 90 to 150 min due to higher adsorption rate. The results are presented in Table 1.

The experimental data can be evaluated in terms of kinetic models, from these models it is possible to obtain information about factors that affect these reactions (Ho and Mckay, 1998). In this study, two kinetic models were fitted to the experimental data, namely the pseudo-first order and pseudo-second order model, plotted in Figure 7.

The kinetic parameters, the coefficient of determination (R^2) and average relative errors (ARE) values for all concentrations studied and for each model fitted are shown in Table 2. The comparison of the R^2 and the ARE (%) between the twos model indicate that the pseudo-second order is more suitable to describe the adsorption kinetic process of RhB onto AC.

Table 1: Analysis of variance (ANOVA) applied for the adsorption capacities at times of 75 min, 90 min and 120 min for the concentration (20,100,200,300 and 400 mg.L⁻¹) and 90min, 120 and 150 min for the 500mg.L⁻¹

Initial dye concentration (mg L ⁻¹)	ANOVA p-value
20	0.119
100	0.053
200	0.975
300	0.956
400	0.867
500	0.585

Table 2: Kinetic parameters for the adsorption of rhodamine B dye on the activated carbon (pH = 8; temperature 25 °C; adsorbent mass 0.1g; agitation 100 rpm).

C ₀ (mg L ⁻¹)	20	100	200	300	400	500
q _{eXP} (mg g ⁻¹)	19.94	79.38	86.36	92.39	10.11	108.98
<i>Pseudo-first order</i>						
k ₁ (min ⁻¹)	0.860	0.272	0.363	0.418	0.383	0.373
q ₁ (mg g ⁻¹)	19.90	71.22	80.80	86.49	100.07	103.93
R ²	1.0000	0.9424	0.9780	0.9788	0.9454	0.9605
R ² _{adj}	0.9999	0.9295	0.9741	0.9741	0.9333	0.9517
ARE (%)	0.13	5.56	2.86	3.02	5.51	4.61
<i>Pseudo-second order</i>						
k ₂ (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.629	0.006	0.009	0.011	0.013	0.011
q ₂ (mg g ⁻¹)	19.93	74.34	83.10	88.31	98.59	105.53
R ²	1.0000	0.9757	0.9911	0.9892	0.9527	0.9745
R ² _{adj}	1.0000	0.9703	0.9891	0.9868	0.9422	0.9689
ARE (%)	0.05	3.85	2.15	2.27	5.28	3.84

The equilibrium adsorption capacity calculated by the pseudo-second order model were very close with the experimental data (q_{exp}), confirming the good fit of this model. The values of (q_{exp}) for concentrations of 20, 100, 200, 300, 400 and 500 mg L⁻¹ were 19.93; 74.34; 83.10; 88.31; 98.59 and 105.53 mg g⁻¹. The q_2 values increased with the initial RhB concentration, confirming that the adsorption capacity is favored at higher dye concentrations.

3.4. Effect of temperature and Equilibrium isotherms

As shown in Figure 8 adsorption capacity of AC was observed to decrease with rising of temperature. This result ratifies the affirmation that the most of the reported dye sorption processes are exothermic, so it was expected that an increase in temperature of the sorbate-sorbent system would result in a reduction of sorption capacity (Aksu and Tezer, 2005).

The decrease in the quantity of RhB adsorbed at high temperature can be related to the fact that increase in temperature may have resulted in a reduction in binding force between the AC and RhB (Inyinbor et al., 2016). Other authors have also observed this behavior in the removal of RhB (Chen et al., 2011; Li et al., 2015; Maneerung et al., 2016; Zhang et al., 2013), so the best temperature to perform absorption of RhB by activated carbon is 25°C.

The shape of the isotherms obtained with the experimental data of Figure 8 indicate adsorption operation is favorable, and it is possible to obtain a relatively high adsorption capacity, even under conditions of low dye concentration in the solution.

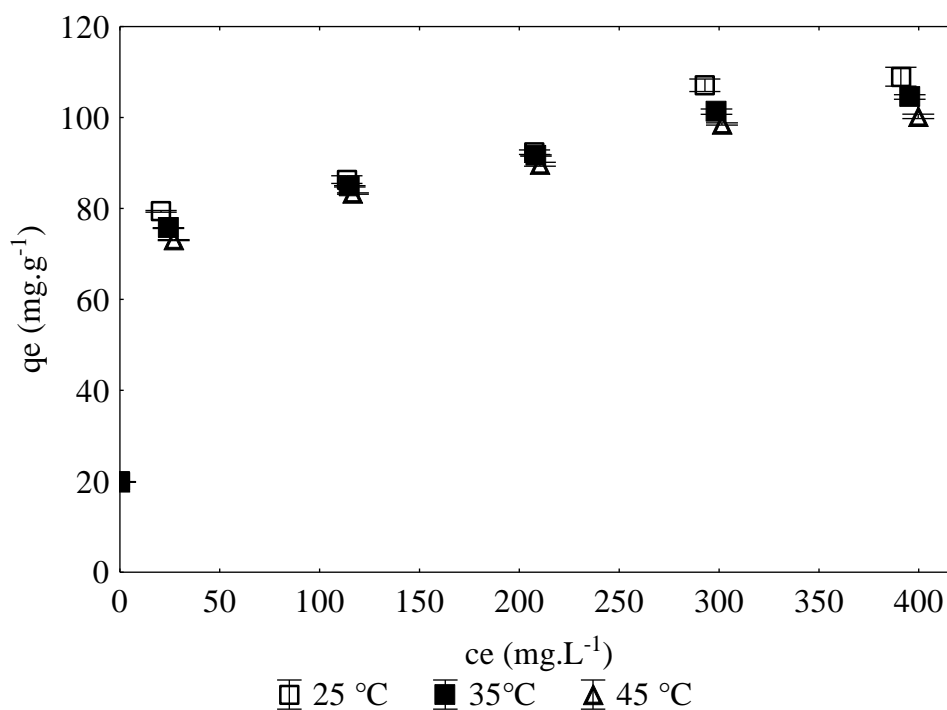


Figure 8: Adsorption equilibrium isotherms (n = 3 repetitions). Conditions: adsorbent mass 0.1 g; pH of 8; agitation 100 rpm; time 4 hours.

The experimental data was tested on Langmuir, Freundlich, and Sips isotherms to attain the in-depth mechanism for uptake of dye during adsorption process, at 25, 35 and 45 °C and Table 3 shows the values of each isotherms parameters and the statistical analyzes.

The values of n (6.24, 5.96, and 5.90, at 25, 35 and 45 °C respectively) on the Freundlich isotherm, shown in Table 3, corroborate with what has been said previously of the isotherms being favorable, because in general, a favorable adsorption tends to have a value of n between 1 and 10, and the higher the value of n the stronger the interaction between the adsorbate and the adsorbent (Goswami and Phukan, 2017).

Table 3 shows that among the tested isotherms Freundlich and Sips were better adjusted to the data. Values of R^2 were greater than 92% for both isotherms at the three temperatures, however, it can be seen that the adsorption isotherm of RhB fits Sips isotherm model much better than Freundlich isotherm model, due Sips lowest ARE (%) values for all the temperatures tested.

Other authors, such as (Cardoso et al., 2012; Dotto et al., 2012; PasKa et al., 2014) have also obtained Sips as the best fit model of the experimental data in dye removal. The q_{ms} values (147.58, 140.01 and 137.37 mg g⁻¹) decrease with the temperature increased (25, 35 and 45 °C), confirming that the adsorption capacity was favored at 25 °C.

The same behavior was observed for the k_s parameter, indicating that the affinity RhB/AC is higher at 25 °C.

Table 4 shows the comparison the capacities of maximum adsorption of RhB using the AC in this work and other adsorbents reported in the literature. It is found that the among the 44 adsorbents used to remove RhB the commercial activated carbon used in this paper presented the ninth maximum adsorption capacity.

Table 3: Equilibrium parameters for the adsorption of rhodamine B dye on the activated carbon (pH = 8; adsorbent mass 0.1g; agitation 100 rpm; 4 hours).

Temperature	25 °C	35 °C	45 °C
<i>Langmuir</i>			
q_m (mg g ⁻¹)	95.25	92.21	89.59
k_L (L mg ⁻¹)	3.9379	2.3233	2.0554
R^2	0.8815	0.8941	0.8972
R^2_{adj}	0.8024	0.8235	0.8286
ARE (%)	10.18	9.56	9.32
<i>Freundlich</i>			
k_F ((mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n})	41.91	38.75	37.15
n	6.24	5.96	5.90
R^2	0.9565	0.9693	0.9742
R^2_{adj}	0.9274	0.9489	0.9570
ARE (%)	10.36	8.38	8.02
<i>Sips</i>			
q_{ms} (mg g ⁻¹)	147.58	140.01	137.27
k_S (L mg ⁻¹)	0.0491	0.0483	0.0428
m_T	0.31	0.33	0.33
R^2	0.9711	0.9869	0.9921
R^2_{adj}	0.9277	0.9672	0.9803
ARE (%)	6.079	4.04	3.01

Table 4: Comparison between the activated carbon and other materials used for the removal of rhodamine B dye from aqueous solutions.

Adsorbent/biosorbent	pH	T (°C)	q_{max} (mg g ⁻¹)*	Reference
Commercial Activated Carbon	8.0	25	147.58	This work
Carbon xerogel modified with ethylenediamine	–	–	132.00	Ptaszkowska-koniarz et al. (2018)
Carbon xerogel modified with copper	–	–	124.00	Ptaszkowska-koniarz et al. (2018)
Carbon xerogel 100.00	–	–	100.00	Ptaszkowska-koniarz et al. (2018)
Beta zeolites (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	3.0	22	27.97	Cheng et al. (2018)
Activated carbon	5.0	–	162.4	Tuzen et al. (2018)
Activated carbon/Fe	5.0	–	225.2	Tuzen et al. (2018)
Activated carbon/Fe/Ce	5.0	–	324.60	Tuzen et al. (2018)
Gelatin/activated carbon	4.0	30	256.41	Hayeeye et al. (2017)
<i>Xanthium strumarium</i> L. seed	2.0	50	10.39	Khamparia and Jaspal (2017)
Activated carbon (Phoenix dactylifera)	–	30	196.00	Danish et al., (2017)
Activated carbon	7.0	–	128.20	Saini et al. (2017)

(zinc oxide)				
Earth worm manure derived biochar – 400	–	–	14.79	Wang et al (2017)
Earthworm manure derived Biochar –500	–	–	17.39	Wang et al. (2017)
Earthworm manure derived Biochar 600	–	–	21.60	Wang et al. (2017)
Castor bean residue carbons (Activated - ZnCl ₂)	4.1	–	175.00	Zhi and Zaini (2017)
Castor bean residue carbons (Activated – KCl)	4.1	–	12.00	Zhi and Zaini (2017)
Castor bean residue carbons (Activated – KCl + ZnCl ₂)	4.1	–	6.61	Zhi and Zaini (2017)
Castor bean residue carbons (Activated - MgCl ₂ + ZnCl ₂)	4.1	–	113.00	Zhi and Zaini (2017)
Castor bean residue carbons (Activated - FeCl ₃ + ZnCl ₂)	4.1	–	115.00	Zhi and Zaini (2017)
Argemone mexicana seed	3.0	50	17.29	Khamparia and Jaspal (2016)
Brazilian natural bentonite	4.5	25	77.30	Zimmermann et al. (2016)
Ag@AgBr/SBA-15	4.3	20	66.67	Hu et al. (2015)
Activated carbon (Carnauba–H ₃ PO ₄)	7.0	45	35.99	Lacerda et al. (2015)
Activated carbon (Carnauba– CaCl ₂)	7.0	45	39.98	Lacerda et al. (2015)
Activated carbon (Macauba–H ₃ PO ₄)	7.0	45	33.69	Lacerda et al. (2015)
Activated carbon (Macauba–CaCl ₂)	7.0	45	34.22	Lacerda et al. (2015)
Activated carbon (Pine nut shell–H ₃ PO ₄)	7.0	45	33.08	Lacerda et al. (2015)
Activated carbon (Pine nut shell– CaCl ₂)	7.0	45	33.97	Lacerda et al. (2015)
Magnetic bentonite material (Fe ₃ O ₄ /Al-B) Fe ₃ O ₄	–	25	62.15	Wan et al., (2015)
Kaolinite	6.9	30	21.65	Bhattacharyya et al. (2014)
Kaolinite (0.25 M H ₂ SO ₄)	6.9	30	23.15	Bhattacharyya et al. (2014)
Kaolinite (0.50 M H ₂ SO ₄)	6.9	30	23.70	Bhattacharyya et al. (2014)
Montmorillonite	6.9	30	181.81	Bhattacharyya et al. (2014)
Montmorillonite (0.25 M H ₂ SO ₄)	6.9	30	185.18	Bhattacharyya et al. (2014)
Montmorillonite (0.25 M H ₂ SO ₄)	6.9	30	188.67	Bhattacharyya et al. (2014)
<i>Acacia nilótica</i> (Microwave treated)	7.0	27	24.39	Santhi et al. (2014)
<i>Acacia nilótica</i> (Chemically–treated)	7.0	27	22.37	Santhi et al. (2014)
Milled sugarcane bagasse	–	–	51.50	Zhang et al. (2013)
Kaolinite	7.0	30	46.08	Khan et al. (2012)
Iron–pillared bentonite	5.0	25	98.62	Hou et al. (2011)
Fly ash	–	–	10.00	Chang et al. (2009)

Rice husk	2.1	60	42.05	Jain et al. (2007)
Activated carbon (Industrial solid)	5.7	30	16.12	Kadirvelu et al. (2005)

*maximum adsorption capacity

4. Conclusion

According to the results, the commercially activated carbon testes obtained good results to the removal of RhB from dyeing stones effluents. The ability of AC was examined by means of evaluation of the parameters: initial dosage, pH of the dye solution and temperature, and adsorption kinetics and equilibrium studies have also been developed.

Results showed that the best pH for adsorption of cationic RhB dye was 8. It was observed that with increasing starting dye concentration in the solution, the sorption capacity of the samples studied increases.

Their sorption capacity also depends to a high degree on the time of contact between the AC and the RhB. The adsorption operation reached the equilibrium around 120 minutes for all the concentrations evaluated.

The adsorption kinetics followed the pseudo-second order model with average relative error values lower than 5.28%. The isotherm model that best fit the experimental data was Sips, in which maximum calculated capacities of 147.58, 140.01 and 137.27 mg g⁻¹ were obtained for temperatures of 25, 35 and 45 °C respectively, which indicates that temperature increase had a negative influence and the RhB dye adsorption is exothermic.

As illustrated by the comparison with sorption abilities of other adsorbents, the AC tested are effective in removal of rhodamine B from water environment as their sorption capacities are at a sufficiently high level.

References

- Aksu, Z., Tezer, S., 2005. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry* 40, 1347–1361. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.007>
- Barros, R.R., Irigoyen, L.F., Kommers, G.D., Rech, R.R., Figuera, R.A., Barros, C.S.L., 2006. Decolorizing dye wastewater from the agate industry with Fenton oxidation process. *Minerals Engineering* 19, 87–90. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.04.004>
- Bhattacharyya, K.G., Sengupta, S., Kumar, G., 2014. Applied Clay Science Interactions of the dye , Rhodamine B with kaolinite and montmorillonite in water. *Applied Clay Science* 99, 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.012>
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc* 60, 309–19. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Cardoso, N.F., Lima, E.C., Royer, B., Bach, M. V., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A., Calvete, T., 2012. Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials* 241–242, 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.026>
- Carissimi, E., Pizzolato, T.M., Zoch, A., Mistura, C., Machado, E.L., Schneider, I.A.H., 2000. Treatment of dye bearing effluents from Brazilian agate industry. *Developments in Mineral Processing* 13, 9–13. [https://doi.org/10.1016/S0167-4528\(00\)80100-3](https://doi.org/10.1016/S0167-4528(00)80100-3)
- Chang, S.H., Wang, K.S., Li, H.C., Wey, M.Y., Chou, J.D., 2009. Enhancement of Rhodamine B removal by low-cost fly ash sorption with Fenton pre-oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 172, 1131–1136. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.106>
- Chen, M., Shang, T., Fang, W., Diao, G., 2011. Study on adsorption and desorption properties of the starch grafted p-tert-butyl-calix [n] arene for butyl Rhodamine B solution. *Journal of Hazardous Materials* 185, 914–921.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.107>

Cheng, Z.-L., Li, Y., Liu, Z., 2018. Study on adsorption of rhodamine B onto Beta zeolites by tuning SiO₂/Al₂O₃ ratio. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 148, 585–592.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.005>

Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* 97, 1061–1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>

Danish, M., Ahmad, T., Hashim, R., Said, N., Akhtar, M.N., Mohamad-saleh, J., Sulaiman, O., 2018. Comparison of surface properties of wood biomass activated carbons and their application against rhodamine B and methylene blue dye. *Surfaces and Interfaces journal* 11, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.02.001>

Danish, M., Khanday, W.A., Hashim, R., Sulaiman, N.S.B., Akhtar, Mohammad N., Nizami, M., 2017. Application of optimized large surface area date stone (*Phoenix dactylifera*) activated carbon for rhodamin B removal from aqueous solution: Box- Behnken design approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 139, 280–290. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.02.001>

Dotto, G.L., Lima, E.C., Pinto, L.A.A., 2012. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. *Bioresource Technology* 103, 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.038>

Fernandez, M.E., Nunell, G.V., Bonelli, P.R., Ana Lea Cukiermana, 2014a. Activated carbon developed from orange peels : Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Industrial Crops & Products* 62, 437–445. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.015>

Fernandez, M.E., Nunell, V.G., Bonelli, P.R., 2014b. Activated carbon developed from orange peels : Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Industrial Crops & Products* 62, 437–445. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.015>

Freundlich, H., 1906. Über die adsorption in lösungen. *Journal Physical Chemistry* 57, 385–

470. <https://doi.org/https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84858981367&origin=inward&txGid=ea71ac87ba0962a5bca7d26662e7f0bb>
- Goswami, M., Phukan, P., 2017. Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic acid modified activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 3508–3517. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.016>
- Gupta, V.K., Suhas, 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90, 2313–2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
- Hayeeye, F., Sattar, M., Chinpa, W., Sirichote, O., 2017. Kinetics and thermodynamics of Rhodamine B adsorption by gelatin / activated carbon composite beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 513, 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.10.052>
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents 76.
- Hou, M.F., Ma, C.X., Zhang, W. De, Tang, X.Y., Fan, Y.N., Wan, H.F., 2011. Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 186, 1118–1123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.110>
- Hu, L., Yuan, H., Zou, L., Chen, F., Hu, X., 2015. Adsorption and visible light-driven photocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solutions by Ag @ AgBr / SBA-15. *Applied Surface Science* 355, 706–715. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.166>
- Inyinbor, A.A., Adekola, F.A., Olatunji, G.A., 2016. Liquid phase adsorptions of Rhodamine B dye onto raw and chitosan supported mesoporous adsorbents : isotherms and kinetics studies. *Applied Water Science*. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0405-4>
- Islam, A., Ahmed, M.J., Khanday, W.A., Asif, M., Hameed, B.H., 2017. Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*)

- hydrochar for methylene blue removal. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 138, 279–285. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.010>
- Jain, R., Mathur, M., Sikarwar, S., Mittal, A., 2007. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *Journal of Environmental Management* 85, 956–964. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.11.002>
- Kadirvelu, K., Karthika, C., Vennilamani, N., Pattabhi, S., 2005. Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies. *Chemosphere* 60, 1009–1017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.047>
- Khamparia, S., Jaspal, D.K., 2016. Investigation of adsorption of Rhodamine B onto a natural adsorbent *Argemone mexicana*. *Journal of Environmental Management* 183, 786–793. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.036>
- Khamparia, S., Jaspal, D.K., 2017. *Xanthium strumarium* L. seed hull as a zero cost alternative for Rhodamine B dye removal. *Journal of Environmental Management* 197, 498–506. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.099>
- Khan, T.A., Dahiya, S., Ali, I., 2012. Applied Clay Science Use of kaolinite as adsorbent : Equilibrium , dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. *Applied Clay Science* 69, 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.001>
- Kodama, S., Sekiguchi, H., 2006. Estimation of point of zero charge for activated carbon treated with atmospheric pressure non-thermal oxygen plasmas. *Thin Solid Films* 507, 327–330. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.137>
- Kushwaha, J.P., Srivastava, V.C., Mall, I.D., 2010. Bioresource Technology Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash : Parametric ,

- kinetic and equilibrium modelling , disposal studies. *Bioresource Technology* 101, 3474–3483. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.002>
- Lacerda, V., Sotelo, J.B.L.-, Guimarães, A.C., Navarro, S.H., Báscones, M.S., Gracia, L.M.N., Ramos, P.M., Gil, J.M., 2015. Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. *Journal of Environmental Management* 155, 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.007>
- Lagergren, S., 1898. Biossorção do corante rodamina B utilizando microalga verde . *K Sven Vetenskapsakad Handl* 24, 1–39. <https://doi.org/https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-33845337821&origin=inward&txGid=d1b4ecd49cf826cdfaf912e0ef30ef03>
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc* 40, 1361–1403. <https://doi.org/http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02242a004>
- Li, F., Chen, Y., Huang, H., Cao, W., Li, T., 2015. Removal of rhodamine B and Cr (VI) from aqueous solutions by a polyoxometalate adsorbent. *Chemical Engineering Research and Design* 100, 192–202. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.05.030>
- Maneerung, T., Liew, J., Dai, Y., Kawi, S., Chong, C., Wang, C.H., 2016. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Bioresource Technology* 200, 350–359. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.047>
- Park, J., Regalbuto, J.R., 1995. A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. *Journal of Colloid and Interface Science* 175, 239–252.
- PasKa, O.M., Pacurariu, C., Muntean, S.G., 2014. RSC Advances. *RSC Advances* 62621–62630. <https://doi.org/10.1039/C4RA10504D>

- Pizzolato, T.M., Carissimi, E., Machado, E.L., Schneider, I.A.H., 2002. Colour removal with NaClO of dye wastewater from an agate-processing plant in Rio Grande do Sul, Brazil. *International Journal of Mineral Processing* 65, 203–211. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(01\)00082-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(01)00082-5)
- Ptaszkowska-koniarz, M., Goscianska, J., Pietrzak, R., 2018. Removal of rhodamine B from water by modified carbon xerogels. *Colloids and Surfaces A* 543, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.01.057>
- Saini, J., Garg, V.K., Gupta, R.K., Kataria, N., 2017. Removal of Orange G and Rhodamine B dyes from aqueous system using hydrothermally synthesized zinc oxide loaded activated carbon (ZnO-AC). *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 884–892. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.01.012>
- Santhi, T., Leena, A., Manonmani, S., 2011. A comparative study of microwave and chemically treated *Acacia nilotica* leaf as an eco friendly adsorbent for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.11.008>
- Santhi, T., Prasad, A.L., Manonmani, S., 2014. A comparative study of microwave and chemically treated *Acacia nilotica* leaf as an eco friendly adsorbent for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry* 7, 494–503. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.11.008>
- Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M., Sahore, V., 2011. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. *Environmental Monitoring and Assessment* 183, 151–195. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-1914-0>
- Shrestha, S., 2016. Chemical Engineering & Process Technology Chemical , Structural and Elemental Characterization of Biosorbents Using. *Journal of Chemical Engineering &*

- Process Technology 7. <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000295>
- Sips, R., 1948. On the structure of a catalyst surface. *Journal of Chemical Physics* 16, 490–495. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.1746922>
- Solís, M., Solís, A., Pérez, H.I., Manjarrez, N., Flores, M., 2012. Microbial decolouration of azo dyes: A review. *Process Biochemistry* 47, 1723–1748. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.08.014>
- Srinivasan, A., Viraraghavan, T., 2010. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *Journal of Environmental Management* 91, 1915–1929. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.05.003>
- Tuzen, M., Sar, A., Saleh, A., 2018. Response surface optimization , kinetic and thermodynamic studies for effective removal of rhodamine B by magnetic AC / CeO 2 nanocomposite. *Journal of Environmental Management* 206, 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.016>
- Wan, D., Li, W., Wang, G., Chen, K., Lu, L., Hu, Q., 2015. Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material. *Applied Surface Science* 349, 988–996. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.004>
- Wang, Z., Shen, D., Shen, F., Wu, C., Gu, S., 2017. International Biodeterioration & Biodegradation Kinetics , equilibrium and thermodynamics studies on biosorption of Rhodamine B from aqueous solution by earthworm manure derived biochar. *International Biodeterioration & Biodegradation* 120, 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.01.026>
- Zhang, Z., O'Hara, I.M., Kent, G.A., Doherty, W.O.S., 2013. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products* 42, 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.008>
- Zhi, L.L., Zaini, M.A.A., 2017. Adsorption properties of cationic rhodamine B dye onto

metals chloride-activated castor bean residue carbons. *Water Science & Technology* 75, 864–880. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.568>

Zimmermann, B.M., Dotto, G.L., Kuhn, R.C., Mazutti, M.A., Treichel, H., Foletto, E.L., 2016. Adsorption of hazardous dye Rhodamine B onto Brazilian natural bentonite. *International Journal of Environmental Technology and Management* 19, 1. <https://doi.org/10.1504/IJETM.2016.074798>

4 ARTIGO 3 - FIXED BED BIOSORPTION OF RHODAMINE B BY THE GREEN MICROALGAE *CHLORELLA PYRENOIDOSA* SUPPORTED ON SAND

Fixed bed biosorption of Rhodamine B by the green microalgae *Chlorella pyrenoidosa* supported on sand

Ana Lúcia Denardin da Rosa^{a*}, Calina Grazielli Dias Barros^a, Elvis Carissimi^a, Guilherme Luiz Dotto^b, Hedda Sander^c, Liliana Amaral Feris^d

^aDepartment of Sanitation and Environmental Engineering, Federal University of Santa Maria, UFSM, Roraima Avenue, 1000, 97105–900 Santa Maria, RS, Brazil.

^bChemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, Roraima Avenue, 1000, 97105–900 Santa Maria, RS, Brazil.

^cDepartment of Supply Engineering: Environmental Engineering, Ostfalia University of Applied Sciences, Salzdahlumer Str. 46/48, 38302, Wolfenbüttel, Germany.

^dDepartment of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul, Engenheiro Luis Englert Str, 90040–040, Porto Alegre, RS, Brazil.

*Corresponding author. E–mail address: eng.analucia@yahoo.com.br (A.L.D. da Rosa).

Abstract

In this study the microalgae *Chlorella pyrenoidosa* (CP) was supported on sand and was effectively used in a fixed bed as a biosorbent material for the removal of Rhodamine B (RhB) dye from aqueous solutions. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy dispersion (EDX) were employed to characterize the microalgae biomass. In the fixed bed adsorption, the effects of flow rate ($Q = 1.6\text{--}18.4 \text{ mL min}^{-1}$), initial dye concentration ($C_0 = 32\text{--}368 \text{ mg L}^{-1}$) and microalgae mass ($M=1.64\text{--}8.36 \text{ g}$) were optimized by response surface methodology (RSM). The compatibility of the experimental data with dynamic models such as BDST, Thomas and Yoon–Nelson were investigated. Furthermore, the bed regeneration was studied. The optimal conditions for the fixed bed operation were flow rate of 1.6 mL min^{-1} , initial RhB concentration of 368.0 mg L^{-1} and 5 g of microalgae. The maximum capacity of the column was 48.7 mg g^{-1} and the removal percentage was 61.7% . The dynamic models showed fit to the experimental data ($R^2 = 0.9919$), and could be applied for the prediction of the column properties and breakthrough curves. The column regeneration was performed for five adsorption–elution cycles using HCl as eluent. These results provide an important basis for future scale–up of fixed bed biosorption of RhB on microalgae/sand.

Keywords: Dye removal; Breakthrough curves; Scale–up; microalgae.

1. Introduction

Rhodamine B is a cationic dye most consumed as dyeing agent in paper, textile and leather industries, as a fluorescent tracer for the water molecules (Khamparia and Jaspal, 2017; Wang et al., 2017). Moreover in Rio Grande do Sul state (Brazil), this dye is used in the agate stone processing to make it more attractive for exportation.

This process is done by immersion of agates in an alcoholic solution of rhodamine B in order to color them into pink. The geodes are immersed in this solution for approximately 8 days, then are removed from this solution and washed to remove the excess of dye (Vilasbôas et al., 2017).

Thus, the effluents from the washing waters feature a high organic load, suspended solids, biochemical oxygen demand, and intense pink color with concentrations of rhodamine B ranging from 20 to 500 mg L⁻¹ (Aksu and Tezer, 2005; Carissimi et al., 2000). An exposure of these untreated or inadequately treated effluents, can cause severe skin and eye allergies, along with gastrointestinal disorders and is implicated in causing carcinogenicity, chronic toxicity towards humans and animals and affect photosynthetic activity in aquatic life, reducing sun light penetration (Bhattacharyya et al., 2014; Khamparia and Jaspal, 2017).

Many techniques like ozonation, ultraviolet irradiation (UV), O₃/UV methods, chemical oxidation and advanced oxidative processes have already been tested to remove dyes used into the agate processing (Barros et al., 2006; Machado et al., 2012; Pizzolato et al., 2002). However, they have generated by-products that are as harmful to human health as the dye itself.

Among these methods biosorption has become an effective and promising alternative for removal of dyes, as well as other organic and inorganic contaminants from effluents (Ning et al., 2018; Salleh et al., 2011; Solís et al., 2012). Biosorption of dye using microalgae as

biosorbent was tested by some authors, presenting several advantages (Cardoso et al., 2012; Chu et al., 2009; Ergene et al., 2009; Hornik et al., 2013).

Chlorella pyrenoidosa is a microalgae found in several parts of the world (Pathak et al., 2015) and has been successfully employed to remove RhB from aqueous solutions in batch study (Rosa et al., 2018). However, no studies are performed in fixed bed, in order to verify the technical viability of this microalgae under industrial conditions.

Biosorption in fixed-bed column is more efficient for industrial applications, so it is crucial to improve process efficiency, which can be achieved by applying the optimization techniques such as response surface methodology (RSM). Also, the fixed bed adsorption study is fundamental for scale up purposes (Podstawczyk et al., 2015; Sener et al., 2014).

Therefore, the aim of this paper was to use the *Chlorella pyrenoidosa* supported on sand in a fixed bed column for biosorption of Rhodamine B, thus aiming future scale-up purposes. RSM based on central composite rotatable design (CCRD) was used to optimize the fixed bed biosorption. In the optimal conditions, dynamic models were fitted to the experimental data, as well as bed regeneration was tested.

2. Methodology

2.1. Materials and reagents

Rhodamine B dye ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$, color index 45170, molecular weight of 479.02 g mol^{-1} , λ_{max} = 554 nm) was supplied by MERCK™. The *Chlorella pyrenoidosa* powder biomass was produced by Green Gen company, UK and the NaOH and HCl solution used for pH adjustment and as eluent solution were from Vetec™.

To keep the microalgae in the column, glass beads were used (mean diameter of 2 mm and density of 2300 kg m^{-3}). Two types of sands (both density of 2620 kg m^{-3} , and maximum

grain size 1.2 and 2.4 mm) were obtained from a local industry (Santa Maria-RS, Brazil) and used mixed for the microalgae in the column. Before use in fixed bed column the sands were washed several times with tap water and distilled water and oven dried for 24 h at 60 °C.

2.2. Characterization

To identify the surface functional groups, the biomass of *Chlorella pyrenoidosa* was analyzed by Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) in the range of 450– 4000 cm^{-1} (Shimadzu, IR Prestige 21). The morphology was verified by scanning electron microscopy (SEM) (VEGA 3, Tescan). The samples were metalized with gold and the analysis was carried out using voltage acceleration of 5 kV and magnification range from 100 to 1500 times. The elemental composition on the biosorbent surface was verified by a X-ray energy dispersion detector (EDX–Oxford). The point of zero charged was determined by the eleven points experiment according to the methodology presented by (Park and Regalbuto, 1995).

2.3. Fixed bed biosorption

The biosorption experiments were carried out in a fixed glass column, with internal diameter of 2.5 cm and 25.0 cm in length, as presented in Fig. 1. The cylindrical column was filled with (1.64, 3.0, 5.0, 7.0, 8.36) g of microalgae, 101.0 g of sand type I and 101.0 g of sand type II.

The microalgae and sand were manually mixed to guarantee the homogeneity. To support the column, 8.0 g of glass beads were used in the top and in the bottom. The biosorption study was performed at room temperature (25 ± 2 °C) and pH of dye solution of 8.0.

To construct the breakthrough curves, a dye solution of a known influent concentration of RhB (32, 100, 200, 300 and 368 mg L⁻¹) was pumped upward through the bed at different flow rates (1.6, 5.0; 10.0, 15.0 and 18.4 min L⁻¹) with a peristaltic pump (BT1002J, Longer). Samples were collected at regular intervals (10 min) from the column top, and the dye concentration was determined by a spectrophotometer (V1600 Spectrophotometer) at a 554 nm wavelength.

Operation of the column was stopped when saturation was achieved, that is when the outlet RhB concentration was the same that the initial concentration. The assays were carried out and blanks were performed using glass beads and sands without microalgae (any significant biosorption occurred when sand without biosorbent was used). These conditions were selected by several preliminary tests.

2.4. Analysis experimental data

The performance of the column biosorption processes is based on the breakthrough curves which are obtained by plotting C_t/C_0 versus time (t), where C_t and C_0 are effluent dye concentration and influent dye concentration in mg L⁻¹ respectively. Eqs. (1–4) were used to evaluate the fixed-bed column parameters (Gupta et al., 1997; Kundu and Gupta, 2005; Zheng et al., 2016).

$$V_{eff} = Qt_{total} \quad (1)$$

$$Z_m = Z \left(1 - \frac{t_b}{t_e} \right) \quad (2)$$

$$q_{eq} = \frac{\left(\frac{QC_0}{1000} \right)^{t_{total}} \int_0^{t_{total}} \left(1 - \left(\frac{C_t}{C_0} \right) \right) dt}{M} \quad (3)$$

$$R\% = \frac{\int_0^{t_{total}} \left(1 - \left(\frac{C_t}{C_0}\right)\right) dt}{t_{total}} 100 \quad (4)$$

where V_{eff} is the effluent volume (mL), Q is the flow rate (mL min^{-1}) and t_{total} is the total operation time (min). The metric length of mass transfer zone is Z_m (cm), Z is the bed length (25 cm), and M is the microalgae mass (g).

The breakthrough time (t_b , min) was considered when $C_t/C_0=0.05$, that is, the outlet RhB concentration attained 5% of the initial concentration and, the exhaustion time (t_e , min) was considered when $C_t/C_0=0.95$ (Lin et al., 2017; Zang et al., 2017). The maximum capacity of the column is q_{eq} (mg g^{-1}) and $R\%$ is removal percentage of the rhodamine B. The area above the breakthrough curve was estimated by Origin® 6.0 software and was calculated by the integral in Eqs. 3 and 4 from $C_t/C_0=0$ to $C_t/C_0=1$.

The optimization process was analyzed by employing a central composite rotatable design (CCRD) coupled with response surface methodology. The calculations were performed using Statistic version 10.0 (StatSoft Inc., USA) software.

Among many factors affecting the biosorption process, based on preliminary tests and literature, three factors and levels were selected: Flow rate (1.6, 5, 10, 15 and 18.4 mL min^{-1}); initial RhB concentration (32, 100, 200, 300 and 368 mg L^{-1}) and biosorbent mass (1.64, 3.0, 5.0, 7.0, 8.36 g). The considered responses were maximum capacity of the column and removal percentage.

CCRD contains a set of 17 experiment runs whose values of each factor is coded to standard values (-1.68, -1, 0, 1, +1.68) in the appropriate range of parameters. Subsequently the responses (q_{eq} and $R\%$) were represented as a function of independent variables, Q (coded value), C_0 (coded value) and M (coded value), according to a quadratic polynomial model given by Eq. (5):

$$Y = \mu + \alpha Q + \beta Q^2 + \gamma C_0 + \delta C_0^2 + \varepsilon M + \rho M^2 + \tau QC_0 + \xi QM + \theta C_0M \quad (5)$$

where Y is the response (q_{eq} or $R\%$), $\mu, \alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \rho, \tau, \xi$ and θ are the regression coefficients.

The Student's test was used to verify the statistical significance of non-linear regression, the prediction and significance of the statistical model Eq. (5) were evaluated by analysis of variance (ANOVA), for a confidence level of 95% (p-value <0.05), and Fischer's F test. The coefficient of determination, R^2 , was used to verify the proportion of variance explained by the model.

2.5. Dynamic biosorption models

The analysis of breakthrough curves with several mathematical dynamic models is important to the practical applicability of a column biosorption describing and analyzing the lab-scale column studies for the purpose of industrial applications. These models can predict the biosorption rate and the maximum sorption bed capacity.

The software Statistic 10 (StatSoft Inc., USA) was applied to determine the dynamic parameters of the models by nonlinear regression using Quasi-Newton as the objective function and the adjustment quality was measured according to the coefficient of determination (R^2) and Mean Square Error (MSE) (Cavas et al., 2011; Chowdhury and Saha, 2013).

The dynamic biosorption models used to represent the experimental breakthrough curves in the optimal conditions were Bed-depth-service time (BDST) (Hutchins, 1973), Thomas (Thomas, 1944) and Yoon-Nelson (Yoon and Nelson, 1984).

The BDST model proposed by Bohart and Adams and modified by Hutchins was originally applied to a gas-solid system but now is successfully used in other systems. This model can be expressed as Eq. (6).

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp\left(\frac{KN_0h}{u} - KC_0t\right) \quad (6)$$

where K is the adsorption constant rate ($\text{mL mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), N_0 is the adsorption capacity (mg L^{-1}), h is the bed depth of fixed-bed (cm), u is the linear flow rate (cm min^{-1}), and t is the operating time (min).

The Thomas model, Eq. (7), is widely used in predicting fixed-bed column performance modeling. This model assumes a flow bed behavior continuous and uses the Langmuir isotherm for the equilibrium and second-order reversible reaction kinetics, then it used to determine the maximum adsorption capacity of an adsorbent in continuous system (Zang et al., 2017).

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp\left(\frac{K_{Th}q_{eq}m}{Q} - K_{Th}C_0t\right) \quad (7)$$

where k_{Th} is the constant rate of Thomas model ($\text{mL mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), q_{eq} is the equilibrium adsorption capacity from the Thomas model (mg g^{-1}) and m is the amount of adsorbent in column (g).

The Yoon–Nelson model, Eq. (8) requires no detailed data concerning physical properties of adsorption bed, the type of biosorbent and characteristics of dye, so is judged as the less complicated column model. It is based on the premise that the decrease rate of biosorption for each dye molecule is proportional to the of dye biosorption and the of dye breakthrough on the biosorbent (Vieira et al., 2014).

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp(K_{YN}\tau - K_{YN}t) \quad (8)$$

where k_{YN} is the constant rate of Yoon–Nelson model (min^{-1}) and τ is the time required for 50% adsorbate breakthrough from Yoon–Nelson model (min).

2.6. Regeneration tests

Regeneration of the biosorbent and recovery of the adsorbed dyes were performed to verify the reuse in consecutive cycles of the bed. After the cycle of biosorption (in the optimal conditions according Section 2.4) the cycle of desorption was performed using HCl solution 0.5 mol L^{-1} at a flow rate of 5 mL min^{-1} . These conditions were selected by several preliminary tests, using a laboratory system (Fig. 1). In addition, the choice of eluent was ratified based on the literature (Hornik et al., 2013) which confirm that HCl is indicated for desorption of cationic dyes when using microalgae as biosorbent.

This cycle of biosorption–elution was realized five times. All experiments were carried out at room temperature and the RhB concentration at the column top was determined according to Section 2.4. The desorbed dye mass (M_{des}) was determined from the area below the elution curve, C_i against t , estimated by Origin® 6.0 software, multiplied by the flow rate (5 mL min^{-1}). The elution efficiency ($E_{des} \%$) was calculated according Eq. (9):

$$E_{des} \% = \left(\frac{M_{des}}{M_{ads}} \right) 100 \quad (9)$$

where M_{ads} is the total amount of dye adsorbed on the bed (mg).

3. Results and Discussion

3.1. Microalgae characteristics

In general, green algae biomass mainly contain functional groups such as amino, carboxyl, hydroxyl, sulfates, phosphates that shall associate with dyes (Aksu and Tezer, 2005; Sinha et al., 2016). These functional groups on the surface of microalgae and its respective assignments were elucidated by the analysis of FTIR spectrum, which is shown in Table 1. It was found that the microalgae biomass was composed by typical functional groups able to interact with dye molecules.

The surface texture is as an important factor that affects biosorption. To evaluate the particle properties of the CP, scanning electron microscope (SEM) was used and the images can be seen in Fig. 2. In the SEM image with a magnification of 100× (Fig.2 (A)), it is possible to observe that the microalgae is unicellular and presents different particle sizes but all are cocoid type. As shown in Fig. 2 (C), with a magnification of 1500×, microalgae displays rough and corrugated textures and irregular surface and the presence of some grooves and protuberances on the surface (Tsai et al., 2010; Tsai and Chen, 2010).

The elements present on the surface of the microalgae were determined by SEM–EDX analyzes, and were similar to those found by Han et al., (2006), Lalhmunsiana et al., (2017) and Singhal et al., (2013). The microalgae was composed basically by carbon (68%) and oxygen (30%), however other compounds such as calcium, copper, iron, magnesium, phosphorus, potassium and sulfur were present in the analysis totalizing a percentage of 2%.

The plot of pH initial *versus* pH final of the *Chlorella pyrenoidosa* was showed in Fig. 3. This figure shows that the point of zero charge of the CP was 6.9. When the pH of the suspension is lower than 6.9 (± 0.03), the surface of the microalgae gets positively charged so the biosorption of anion is favored.

When the surface of the CP is negatively charged at pH values higher than 6.9 the biosorption of cationic species is favored. So the pH_{pzc} is important information because it is possible to verify the biosorbent samples surface charges understanding the biosorption

mechanism. With the value obtained in the pH_{pzc} and with the preliminary tests it was defined that pH 8 would be the pH of the dye solution used in the column tests, since pH 8 is higher than pH_{pzc} the microalgae gets negatively charged thus favoring the biosorption of the cationic dye rhodamine B.

3.2. Fixed bed data interpretation

The effects of flow rate (Q (mL min^{-1})), initial dye concentration (C_0 (mg L^{-1})) and biosorbent mass (M (g)) on the breakthrough curves are shown in Fig. 4 and in the Table 2. It is possible to observe the results of total operation time (t_{total} (min)), breakthrough time (t_b (min)), exhaustion time (t_e (min)), length of mass transfer zone (Z_m (cm)), effluent volume (V_{eff} (mL)), maximum capacity of the column (q_{eq} (mg g^{-1})) and removal percentage ($R\%$).

Considering the same biosorbent amount and the same influent dye concentration, the breakthrough and exhaustion time decreased with the increase in flow rate, which resulted the biosorbent gets saturated faster (Fig. 4 (A) (C) and (C) and Table 2). However, the fast saturation should be coupled with a high sorption capacity. A faster biosorption can lead to insufficient residence time at higher flow rate, due to the lower contact time between rhodamine B and biosorbent (Jafari et al., 2017; Su et al., 2013).

The values of t_b , t_e , t_{total} and q_{eq} were also affected by influent dye concentration. Considering the same biosorbent dosage and the same flow rate, the increase in influent dye concentration decreased the breakthrough, exhaustion and total operation time. This can be explained by the fact that a lower influent concentration caused a slower transport of RhB molecules due to a decreased diffusion coefficient or decreased mass transfer coefficient, increasing the residence time in the bed, allowing the interaction between CP and rhodamine B (Albroomi et al., 2017; Mohammed et al., 2016).

The increase in the influent RhB concentration provided an increase in the maximum capacity of the column. This can be attributed to the fact that more biosorption sites are being occupied as the rhodamine B concentration increases. Therefore, the high influent RhB concentration in the solution causes an increased driving force for the mass transfer, because the driving force for the biosorption arises from the difference in the rhodamine B quantity between the surface of the CP and the solution (Ataei-germi and Nematollahzadeh, 2016; Messaoudi et al., 2016).

The t_b values were from 164.6 to 117.7 min and maximum capacity of the column varies from 27.05 to 51.11 mg L⁻¹ when the RhB concentration changes to 100 from 300 mg L⁻¹ considering the flow rate is 5 mL min⁻¹ and the amount of microalgae is 7g.

Results showed that the RhB removal capacity of the column was greater at increased biosorbent amounts, when the flow rate and initial dye concentration were kept constant. This is due to the fact a to higher service area available for biosorption and increase in the active biosorbent sites (Jafari et al., 2017; Messaoudi et al., 2016; Mohammed et al., 2016).

3.3. Optimization of the fixed bed biosorption conditions

A central composite rotatable design with three variables, (Q , C_0 and M) was used to optimize the fixed bed biosorption conditions. The responses, maximum capacity of the column and removal percentage can be seen in Table 2.

The Pareto analysis, Fig. 5, was carried out to check the significance of each factor (linear, quadratic and interaction) of flow rate, initial RhB concentration and microalgae mass on the responses at the 95% of confidence level. In Fig. 5 (A) shows that the largest main effect observed in q_{eq} was the C_0 at linear level, followed by Q (quadratic). For the $R\%$ the two most important independent variables were Q (linear) and M (quadratic), with negative

effect for both on the response variable. The non significant terms were excluded to assemble a statistical model based on Eq. 5.

Table 3 shows the regression coefficients and statistical parameters of the quadratic models for each response variable. According to Table 3 the models were predictive since that the calculated F values (F_{cal}) were higher than the standard F value. As shown in Fig. 6 and the values of R^2 , presented in Table 3, correlation between the experimental values of the response variable and predicted values were adequate indicating the adequacy of the model.

The response surface methodology (Fig. 7), quadratic model (Eq. 5) and desirability function (DF) were used to predict the optimal conditions for the fixed bed biosorption of rhodamine B on microalgae supported on sand. The maximum responses presented in Table 2 were found to be q_{eq} 51.20 mg g⁻¹ and $R\%$ 58.05% while their corresponding minima of 10.63 mg g⁻¹ and 26.24% were observed.

Desirability function indicates the most desired conditions and the corresponding responses, thus for ($df_i = 1$) the optimum conditions, was determined by software Statistic 10 (StatSoft Inc., USA) as: flow rate ($Q = 1.6$ mL min⁻¹), initial dye concentration ($C_0 = 368$ mg L⁻¹) and microalgae dosage ($M = 5$ g). Under these conditions, the maximum capacity of the column was 48.7 mg g⁻¹ and the removal percentage was 61.7%.

3.4. Dynamic biosorption models

The three models applied (BDST, Thomas and Yoon–Nelson) in the optimal conditions presented a good fit and this can be visualized in Fig. 8 and Table 4. The values R^2 and MSE were the same for all dynamic models tested, since the models are mathematically equal (Dotto et al., 2015). The modeled parameters were physically consistent and were in agreement with the experimental curves. The experimental (q_{eqexp}) and theoretical (q_{eq}) values

were similar and all three models were found suitable for describing the dynamic behavior of the column.

3.5. Regeneration tests

The study of the regeneration and subsequent reuse of the biosorbent is very important to the industrial applications and costs of the biosorption process. Therefore, these cycle of biosorption–elution process were carried out 5 times in the in optimal conditions of biosorption (flow rate $Q= 1.6 \text{ mL min}^{-1}$, $C_0 = 368 \text{ mg L}^{-1}$ and $M = 5 \text{ g}$) and for desorption ($Q= 5 \text{ mL min}^{-1}$ and $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$).

The elution efficiency ($E\%$) was calculated according to Eq. (9) and the values are in Table 5. It can be shown from Table 5 that the elution efficiency ($E \%$) increased. In the first cycle 57.16% of loaded RhB was eluted when 3650 mL of HCl was percolated through the column, which lasted for around 730 min and in the fifth cycle 83.20% of loaded rhodamine B was eluted with 5150 mL of 0.5 HCl which lasted for around 1030 min.

One possible reason for this is the fact of the saturated biosorbent has not been washed with distilled water for removal the unadsorbed dye. Also the increase in biosorption might be due to the introduction of some functionalities over the biosorbent surface when comes in contact with acid (Khan et al., 2012).

4. Conclusion

This study explored that *Chlorella pyrenoidosa* microalgae supported on sand on sand can efficiently remove rhodamine B dye in the fixed bed column. The process was dependent on flow rate, initial concentration of RhB and amount of microalgae. The optimal bed performance was attained with the response surface methodology and desirability function

when flow rate was 1.6 mL min^{-1} , the influent RhB concentration 368 mg L^{-1} and biosorbent amount was 5 g.

In these conditions the maximum capacity of the column was 48.7 mg g^{-1} and the removal percentage was 61.7%. Biosorption process can be described by dynamic models, BDST, Thomas and Yoon–Nelson which provide predictions of the breakthrough curves and the bed parameters.

After five cycles of the adsorption–desorption process, the regeneration efficiency was 83.20%. Results showed that fixed bed biosorption of rhodamine B on *Chlorella pyrenoidosa* supported on sand on sand is a promising way to remove dye from aqueous solutions, suggesting technical viability important for future scale–up and industrial applications.

References

- Aksu, Z., Tezer, S., 2005. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry* 40, 1347–1361. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.007>
- Albroomi, H.I., Elsayed, M.A., Baraka, A., Abdelmaged, M.A., 2017. Batch and fixed-bed adsorption of tartrazine azo-dye onto activated carbon prepared from apricot stones. *Applied Water Science* 7, 2063–2074. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0387-2>
- Ataei-germi, T., Nematollahzadeh, A., 2016. Bimodal porous silica microspheres decorated with polydopamine nano-particles for the adsorption of methylene blue in fixed-bed columns. *Journal of Colloid and Interface Science* 470, 172–182. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.057>
- Barros, R.R., Irigoyen, L.F., Kommers, G.D., Rech, R.R., Figuera, R.A., Barros, C.S.L., 2006. Decolorizing dye wastewater from the agate industry with Fenton oxidation process. *Minerals Engineering* 19, 87–90. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.04.004>
- Bhattacharyya, K.G., Sengupta, S., Sarma, G.K., 2014. Applied Clay Science Interactions of the dye , Rhodamine B with kaolinite and montmorillonite in water. *Applied Clay Science* 99, 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.012>
- Cardoso, N.F., Lima, E.C., Royer, B., Bach, M. V., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A., Calvete, T., 2012. Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials* 241–242, 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.026>
- Carissimi, E., Pizzolato, T.M., Zoch, A., Mistura, C., Machado, E.L., Schneider, I.A.H., 2000. Treatment of dye bearing effluents from Brazilian agate industry. *Developments in Mineral Processing* 13, 9–13. [https://doi.org/10.1016/S0167-4528\(00\)80100-3](https://doi.org/10.1016/S0167-4528(00)80100-3)
- Cavas, L., Karabay, Z., Alyuruk, H., Dogan, H., Demir, G.K., 2011. Thomas and artificial neural network models for the fixed-bed adsorption of methylene blue by a beach waste *Posidonia oceanica* (L .) dead leaves. *Chemical Engineering Journal* 171, 557–562. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.030>

- Chowdhury, S., Saha, P. Das, 2013. Artificial neural network (ANN) modeling of adsorption of methylene blue by NaOH-modified rice husk in a fixed-bed column system. *Environ Sci Pollut Res* 20, 1050–1058. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0912-2>
- Chu, W., See, Y., Phang, S.-M., 2009. Use of immobilised *Chlorella vulgaris* for the removal of colour from textile dyes. *J Appl Phycol* 21, 641–648. <https://doi.org/10.1007/s10811-008-9396-3>
- Daneshvar, E., Vazirzadeh, A., Niazi, A., Sillanpää, M., Bhatnagar, A., 2017. A comparative study of methylene blue biosorption using different modified brown , red and green macroalgae – Effect of pretreatment. *Chemical Engineering Journal* 307, 435–446
- Dotto, G.L., Nascimento, J.M., Rosa, R., Pinto, L.A.A., Pavan, F. A., Lima, E. C., 2015. Fixed bed adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin supported on sand. *Chemical Engineering Research and Design* 100, 302–310. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.06.003>
- Ergene, A., Ada, K., Tan, S., Katircioglu, H., 2009. Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies. *Desalination* 249, 1308–1314. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.027>
- Gupta, V.K., Srivastava, S.K., Mohan, D., Sharma, S., 1997. Design parameters for fixed bed Reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal Ions. *Pergamon* 17, 517–522.
- Han, X., Wong, Y.S., Tam, N.F.Y., 2006. Surface complexation mechanism and modeling in Cr (III) biosorption by a microalgal isolate , *Chlorella miniata*. *Journal of Colloid and Interface Science* 303, 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.08.028>
- Hornik, M., Sunovska, A., Partelova, D., Pipiska, M., Augustin, J., 2013. Continuous sorption of synthetic dyes on dried biomass of microalga *Chlorella pyrenoidosa*. *Chemical Papers* 67, 254–264. <https://doi.org/10.2478/s11696-012-0235-2>
- Hutchins, R.A., 1973. New method simplifies design of activated carbon systems. *Am J Chem Eng* 80, 133–138.
- Jafari, M., Rahimi, M.R., Ghaedi, M., Javadian, H., Asfaram, A., 2017. Fixed-bed column performances of azure-II and auramine-O adsorption by *Pinus eldarica* stalks activated carbon and its composite with zno nanoparticles : Optimization by response surface methodology based on central composite design. *Journal of Colloid and Interface Science* 507, 172–189.
- Khamparia, S., Jaspal, D.K., 2017. *Xanthium strumarium* L. seed hull as a zero cost alternative for Rhodamine B dye removal. *Journal of Environmental Management* 197, 498–506. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.099>
- Khan, A.M., Ngabura, M., Choong, T.S.Y., Masood, H., Chuah, L.A., 2012. Biosorption and desorption of Nickel on oil cake : Batch and column studies. *Bioresource Technology* 103, 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.065>
- Kulkarni, A.N., Kadam, A.A., Kachole, M.S., Govindwar, S.P., 2014. Lichen *Permelia perlata*: A novel system for biodegradation and detoxification of disperse dye Solvent Red 24. *Journal of Hazardous Materials* 276, 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.055>
- Kundu, S., Gupta, A.K., 2005. Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC). *Journal of Colloid and Interface Science* 290, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.006>
- Lalhmunsiam, Gupta, P.L., Jung, H., Tiwari, D., Kong, S., Lee, S., 2017. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Insight into the mechanism of Cd (II) and Pb (II) removal by sustainable magnetic biosorbent precursor to *Chlorella vulgaris*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 71, 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.007>

- Lin, X., Huang, Q., Qi, G., Shi, S., Xiong, L., Huang, C., 2017. Estimation of fixed-bed column parameters and mathematical modeling of breakthrough behaviors for adsorption of levulinic acid from aqueous solution using SY-01 resin. *Separation and Purification Technology* 174, 222–231. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.016>
- Machado, Ê.L., De Sales Dambros, V., Kist, L.T., Alcayaga Lobo, E.A., Tedesco, S.B., Moro, C.C., 2012. Use of ozonation for the treatment of dye wastewaters containing rhodamine B in the agate industry. *Water, Air, and Soil Pollution* 223, 1753–1764. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0980-9>
- Marzbali, M.H., Mir, A.A., Pazoki, M., Pourjamshidian, R., Tabeshnia, M., 2017. Removal of direct yellow 12 from aqueous solution by adsorption onto spirulina algae as a high-efficiency adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 1946–1956. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.018>
- Messaoudi, N. El, Khomri, M. El, Dbik, A., Bentahar, S., Lacherai, A., Bakiz, B., 2016. Biosorption of Congo red in a fixed-bed column from aqueous solution using jujube shell: Experimental and mathematical modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 3848–3855. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.08.027>
- Mohammed, N., Grishkewich, N., Waeijen, H.A., Berry, R.M., Tan, K.C., 2016. Continuous flow adsorption of methylene blue by cellulose nanocrystal-alginate hydrogel beads in fixed bed columns. *Carbohydrate Polymers* 136, 1194–1202. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.099>
- Mona, S., Kaushik, A., Kaushik, C.P., 2011. Biosorption of reactive dye by waste biomass of *Nostoc linckia*. *Ecological Engineering* 37, 1589–1594. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.04.005>
- Ning, C., Qingyun, L., Aixing, T., Wei, S., Youyan, L., 2018. Decolorization of a variety of dyes by *Aspergillus flavus* A5p1. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 41, 511–518. <https://doi.org/10.1007/s00449-017-1885-9>
- Park, J., Regalbuto, J.R., 1995. A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. *Journal of Colloid and Interface Science* 175, 239–252.
- Pathak, V. V., Kothari, R., Chopra, A.K., Singh, D.P., 2015. Experimental and kinetic studies for phycoremediation and dye removal by *Chlorella pyrenoidosa* from textile wastewater. *Journal of Environmental Management* 163, 270–277. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.08.041>
- Pizzolato, T.M., Carissimi, E., Machado, E.L., Schneider, I.A.H., 2002. Colour removal with NaClO of dye wastewater from an agate-processing plant in Rio Grande do Sul, Brazil. *International Journal of Mineral Processing* 65, 203–211. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(01\)00082-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(01)00082-5)
- Podstawczyk, D., Witek-krowiak, A., Dawiec, A., Bhatnagar, A., 2015. Biosorption of copper (II) ions by flax meal: Empirical modeling and process optimization by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) simulation. *Ecological Engineering* 83, 364–379.
- Rosa, A.L.D. da, Carissimi, E., Dotto, G.L., Sander, H., Féris, L.A., 2018. Biosorption of rhodamine B dye from dyeing effluents using the green microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. *Journal of Cleaner Production* 198, 1302–1310. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.128>
- Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A., Idris, A., 2011. Cationic and Anionic Dye Adsorption by Agricultural Solid Wastes: A Comprehensive Review A comprehensive review. *DES* 280, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>
- Sener, M., Reddy, D.H.K., Kayan, B., 2014. Biosorption properties of pretreated sporopollenin biomass for lead (II) and copper (II): Application of response surface methodology Murat S. *Ecological Engineering* 68, 200–208. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.03.024>

- Singhal, R.K., Basu, H., Pimple, M. V., Manisha, V., Basan, M.K.T., Reddy, A.V.R., 2013. Spectroscopic determination of U (VI) species sorbed by the Chlorella (*Chlorella pyrenoidosa*) fresh water algae. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 587–592. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2455-5>
- Sinha, S., Singh, R., Chaurasia, A.K., Nigam, S., 2016. Self-sustainable *Chlorella pyrenoidosa* strain NCIM 2738 based photobioreactor for removal of Direct Red-31 dye along with other industrial pollutants to improve the water-quality. *Journal of Hazardous Materials* 306, 386–394. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.011>
- Solís, M., Solís, A., Pérez, H.I., Manjarrez, N., Flores, M., 2012. Microbial decolouration of azo dyes: A review. *Process Biochemistry* 47, 1723–1748. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.08.014>
- Su, Y., Zhao, B., Xiao, W., Han, R., 2013. Adsorption behavior of light green anionic dye using cationic surfactant-modified wheat straw in batch and column mode. *Environ Sci Pollut Res* 20, 5558–5568. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1571-7>
- Thomas, H.C., 1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society* 66, 1664–1666. <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>
- Tsai, W., Chen, H., Kuo, K., 2010. Surface characterization of dead microalgae-based biomass using methylene blue adsorption. *Surface and interface analysis* 959–963. <https://doi.org/10.1002/sia.3672>
- Tsai, W.T., Chen, H.R., 2010. Removal of malachite green from aqueous solution using low-cost chlorella-based biomass. *Journal of Hazardous Materials* 175, 844–849. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.087>
- Vieira, M.L.G., Esquerdo, V.M., Nobre, L.R., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A., 2014. Glass beads coated with chitosan for the food azo dyes adsorption in a fixed bed column. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 3387–3393. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.024>
- Vilasbôas, F. da S., Santos, C.R. dos, Schneider, I.A.H., 2017. Environmental Issues on the Industrial Processing of Raw Agate. *Geomaterials* 7, 13–24. <https://doi.org/10.4236/gm.2017.71002>
- Wang, Z., Shen, D., Shen, F., Wu, C., Gu, S., 2017. International Biodeterioration & Biodegradation Kinetics , equilibrium and thermodynamics studies on biosorption of Rhodamine B from aqueous solution by earthworm manure derived biochar. *International Biodeterioration & Biodegradation* 120, 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.01.026>
- Yoon, Y.H., Nelson, J.H., 1984. Application of gas adsorption kinetics: Part 1: A theoretical model for respirator cartridge service time. *Am Ind Hyg Assoc J* 45, 509–516. <https://doi.org/10.1080/15298668491400197>
- Zang, T., Cheng, Z., Lu, L., Jin, Y., Xu, X., Ding, W., Qu, J., 2017. Removal of Cr (VI) by modified and immobilized *Auricularia auricula* spent substrate in a fixed-bed column. *Ecological Engineering* 99, 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.070>
- Zheng, P., Bai, B., Guan, W., Wang, H., Suo, Y., 2016. Fixed-bed column studies for the removal of anionic dye from aqueous solution using TiO₂@glucose carbon composites and bed regeneration study. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27, 867–877. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3828-z>
- Zhou, G.J., Peng, F.Q., Zhang, L.J., Ying, G.G., 2012. Biosorption of zinc and copper from aqueous solutions by two freshwater green microalgae *Chlorella pyrenoidosa* and *Scenedesmus obliquus*. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 2918–2929. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0800-9>

Figure captions

Figure 1: Laboratory system of fixed bed experiments.

Figure 2: SEM images of the microalgae: (A) magnification 100×; (B) magnification 500×; (C) magnification 1500×.

Figure 3: Point of zero charge of the microalgae (n = 3 repetitions). Conditions: Temperature 25 °C; biosorbent mass 0.25g; agitation 100 rpm; time 24 hours.

Figure 4: Breakthrough curves for the biosorption of RhB by microalgae supported on sand. Conditions: Temperature 25 °C.

Figure 5: Pareto charts for the responses: (A) maximum capacity of the column and (B) removal percentage.

Figure 6: Correlation between the experimental and predicted values for (A) q_{eq} and (B) R%.

Figure 7: Response surfaces for effect of q_{eq} (A) C_0 – Flow rate; (B) C_0 – Mass and (C) Flow rate – Mass, and R% (D) Mass – Flow rate; (E) C_0 – Flow rate and (F) Mass – Flow rate.

Figure 8: Experimental and predicted breakthrough curve (in the optimal condition).

Table captions

Table 1: FTIR Bands (cm^{-1}) of the CP powder biomass.

Table 2: Experimental conditions and results for the biosorption of RhB (pH = 8; temperature 25 °C).

Table 3: Regression coefficients and statistical parameters of the quadratic models which represent the maximum capacity of the column (q_{eq}) and removal percentage (R %).

Table 4: Parameters of dynamic models ($Q = 1.6 \text{ mLmin}^{-1}$; $C_0 = 368 \text{ mgL}^{-1}$ and $M = 5\text{g}$).

Table 5: Elution efficiency (E %) of the fixed bed in the optimal conditions.

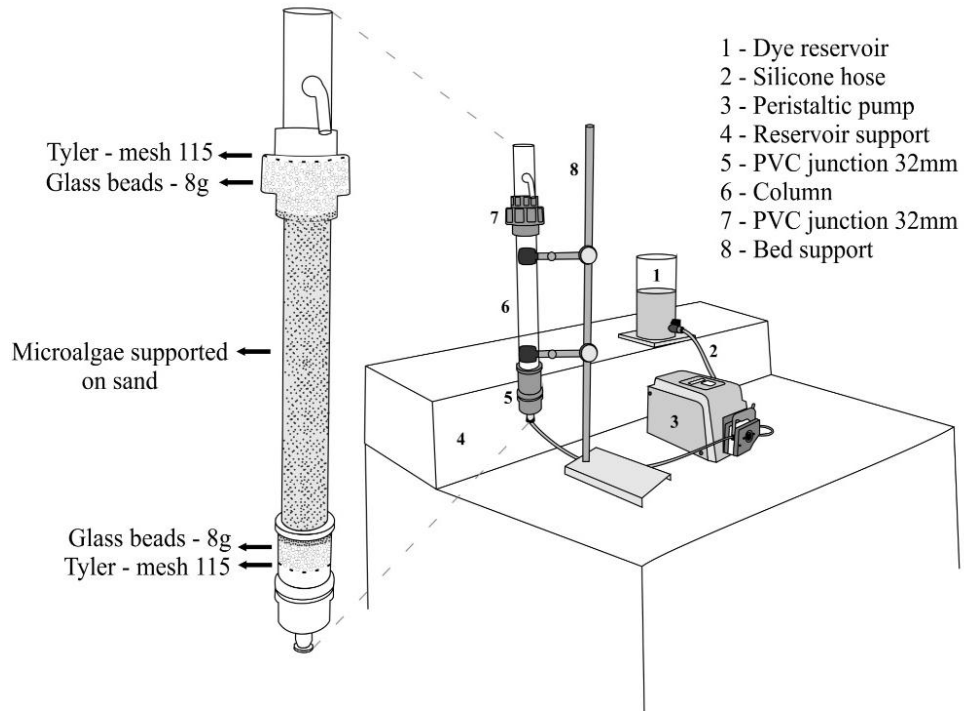


Figure 1: Laboratory system used for the fixed bed experiments.

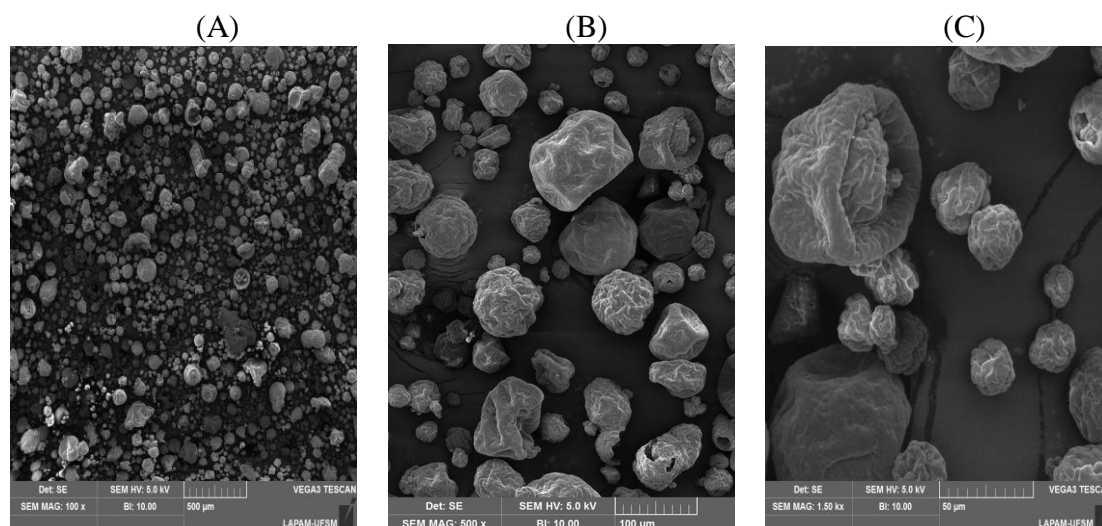


Figure 2: SEM images of the microalgae: (A) magnification 100×; (B) magnification 500×; (C) magnification 1500×.

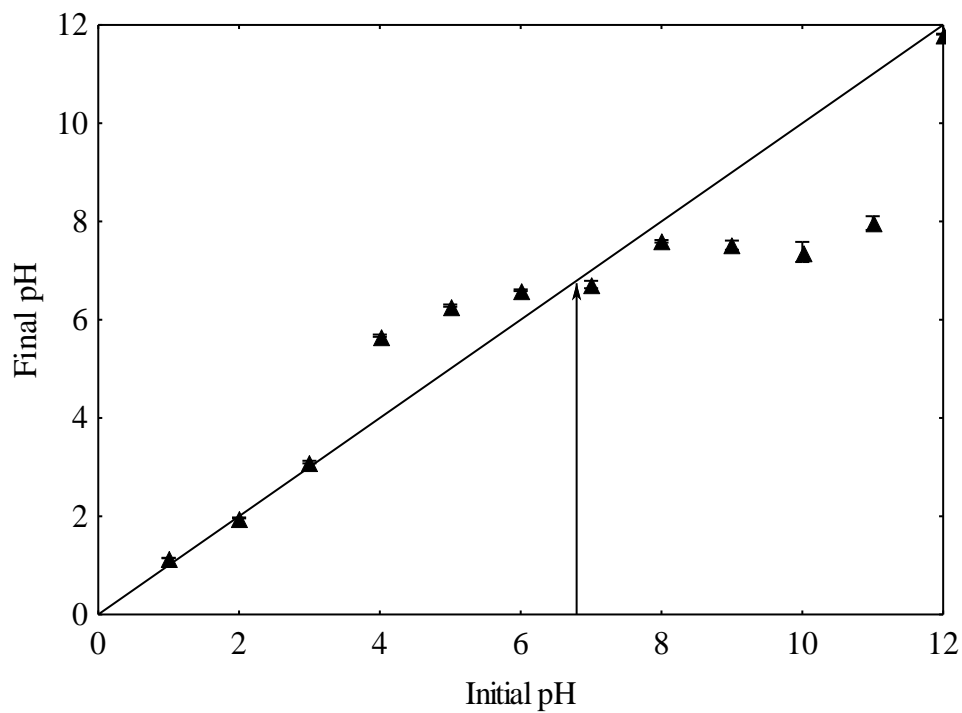
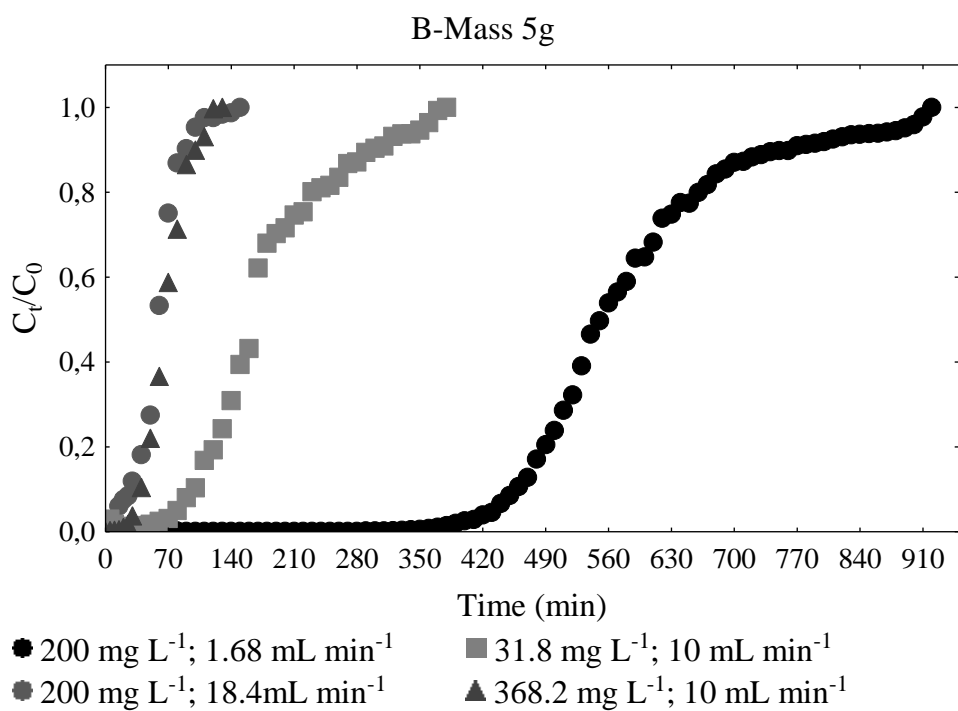
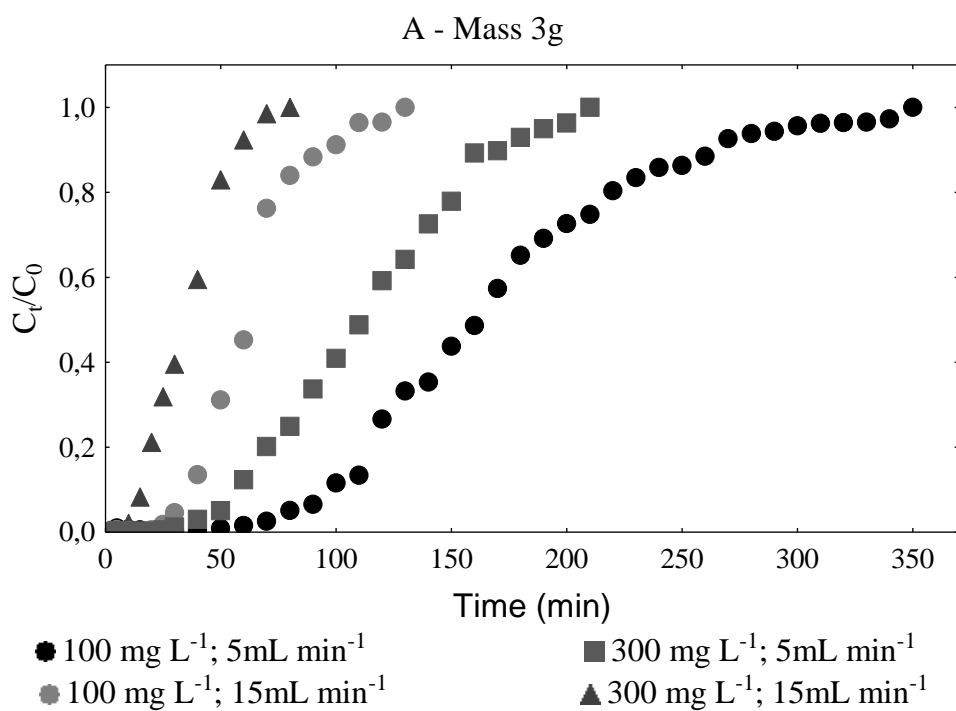


Figure 3: Point of zero charge of the microalgae (n = 3 repetitions). Conditions: Temperature 25 °C; biosorbent mass 0.25g; agitation 100 rpm; time 24 h.



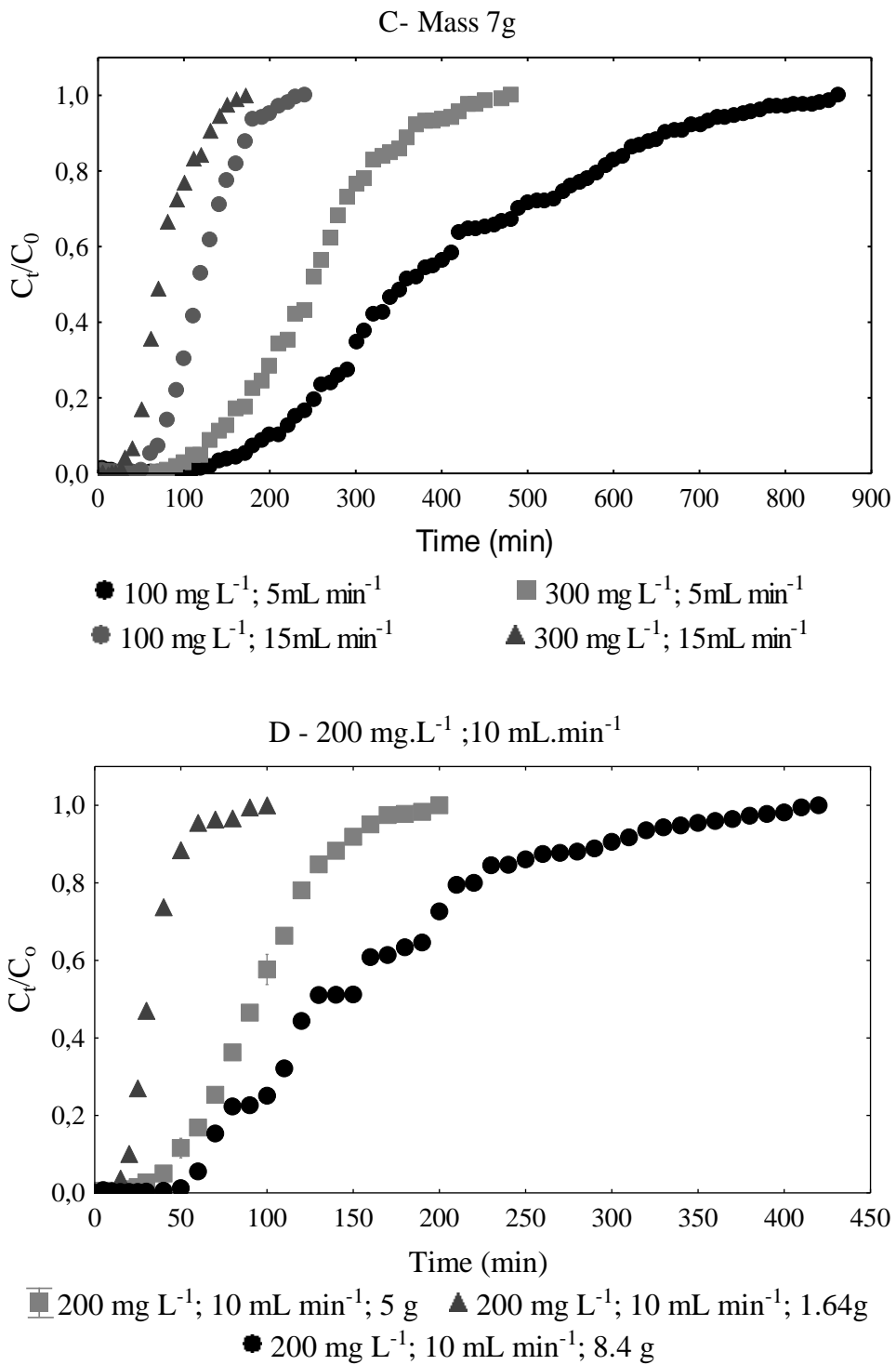


Figure 4: Breakthrough curves for the biosorption of RhB by microalgae supported on sand. Conditions: Temperature 25 °C.

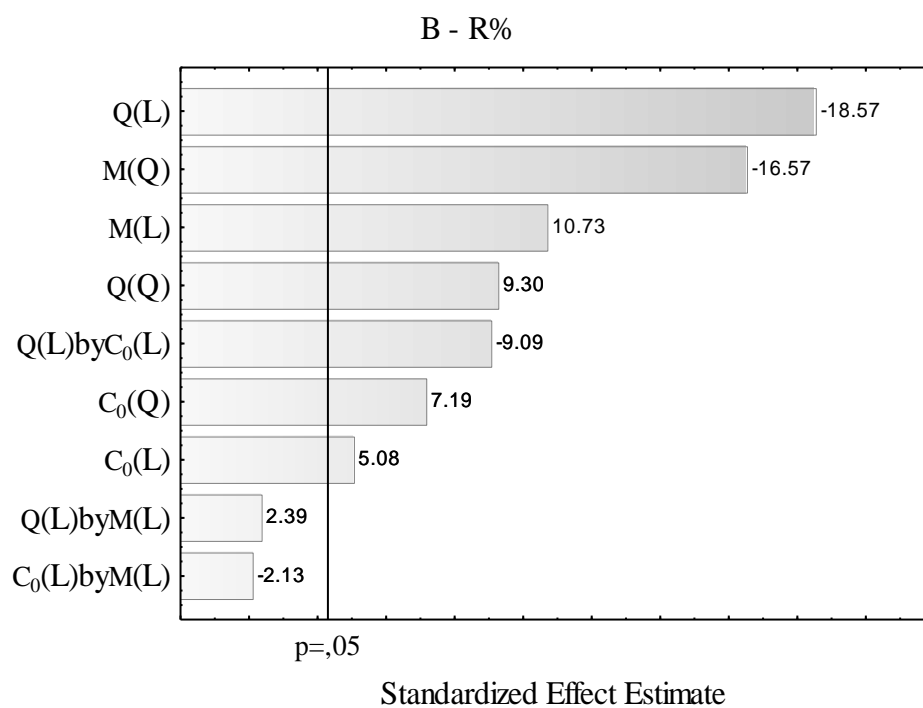
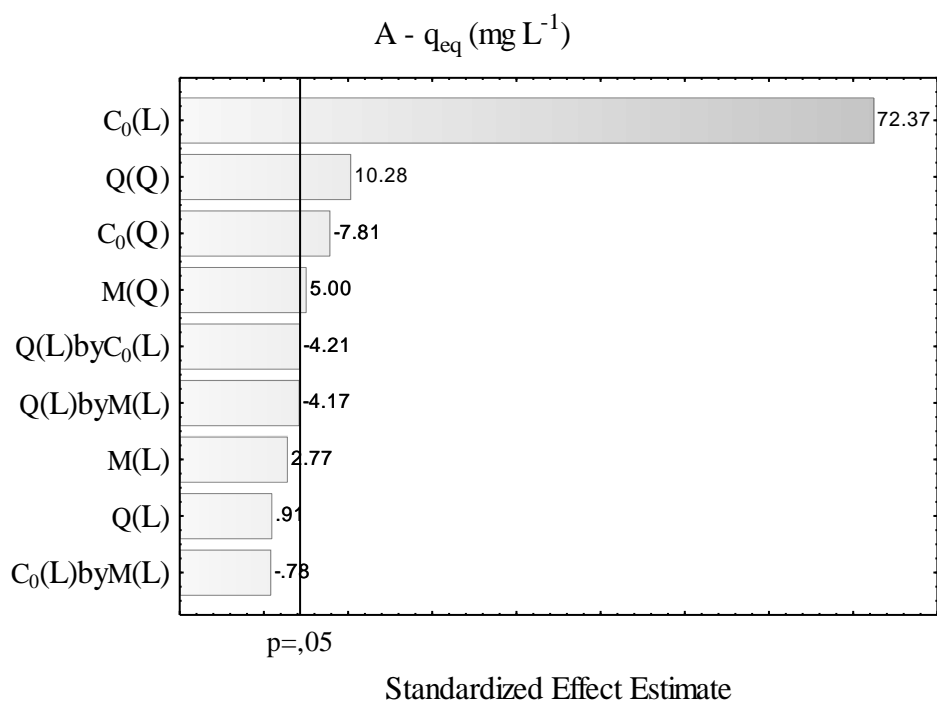


Figure 5: Pareto charts for the responses: (A) maximum capacity of the column and (B) removal percentage.

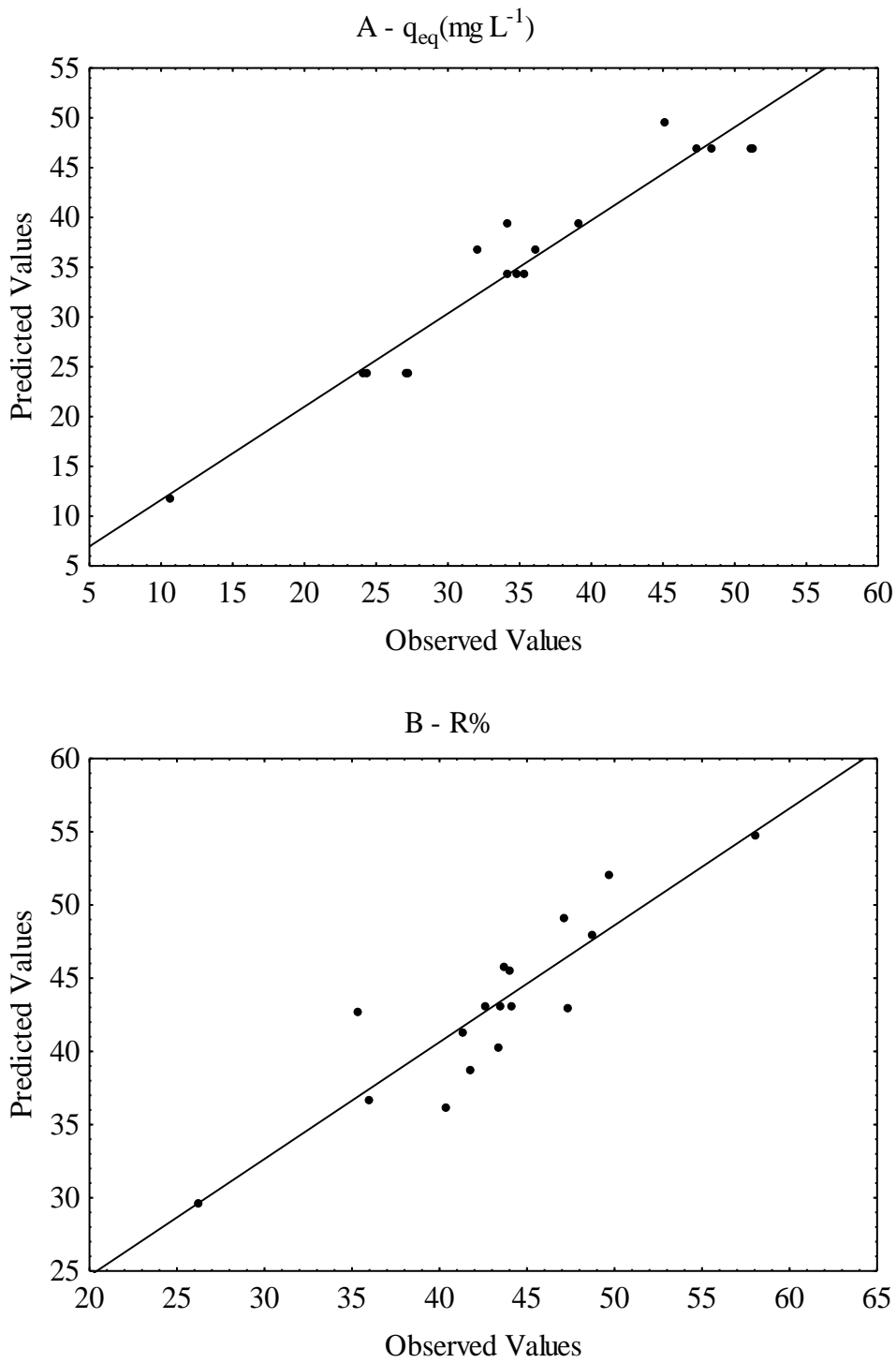
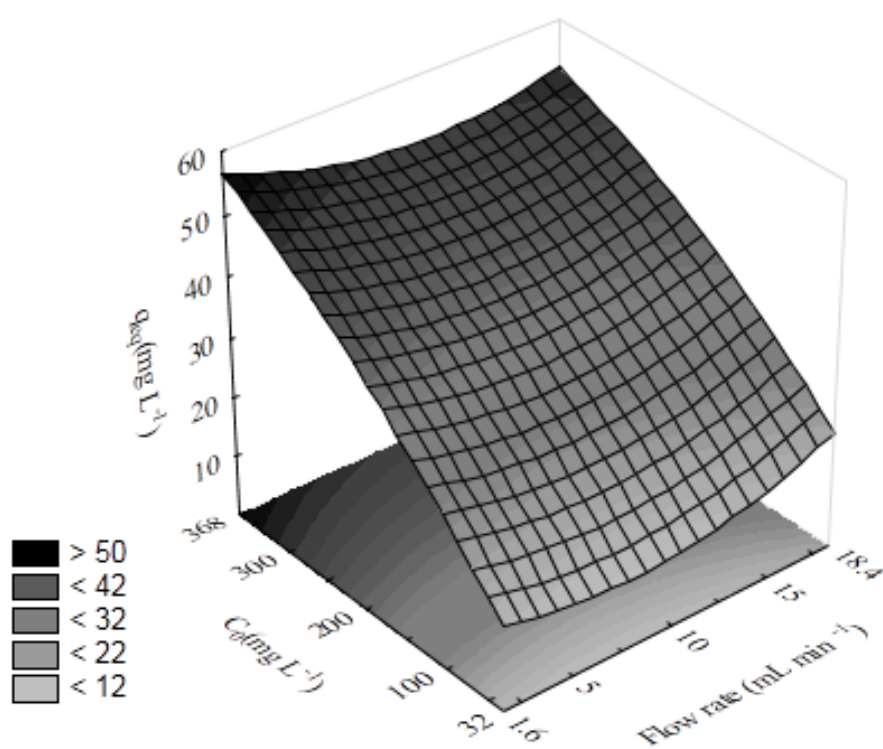
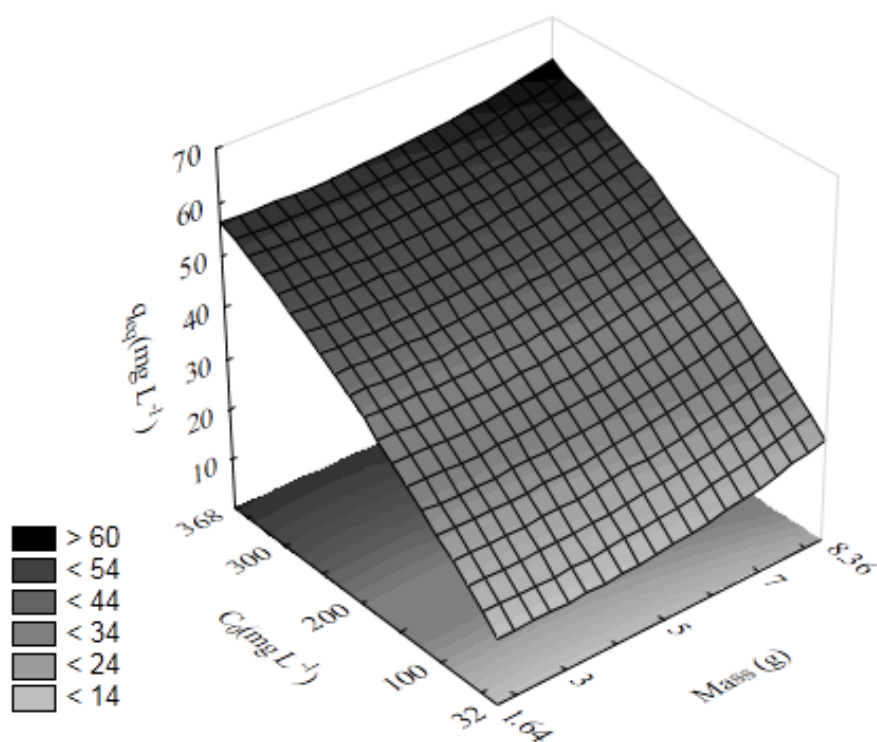
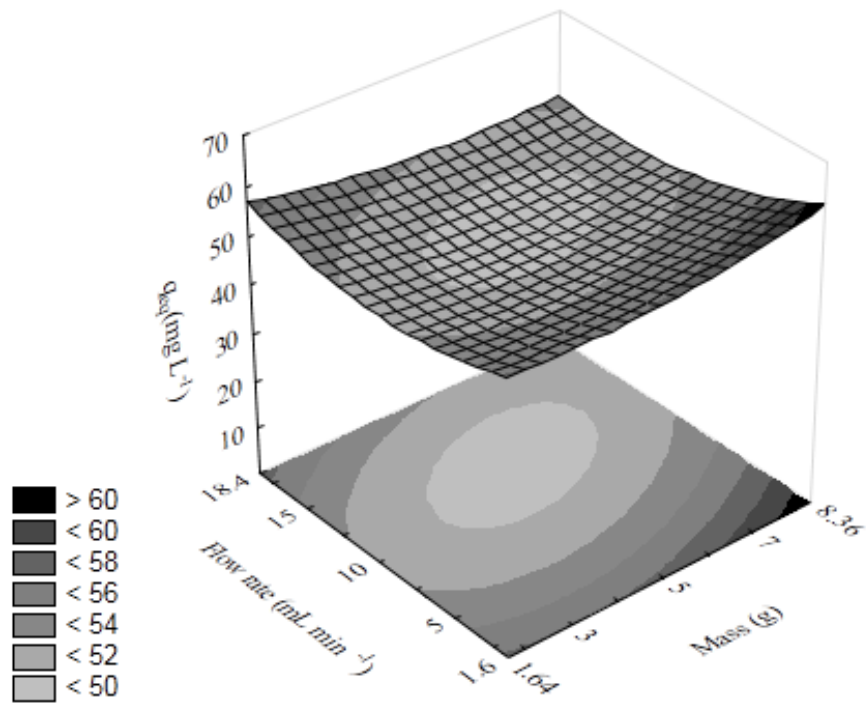
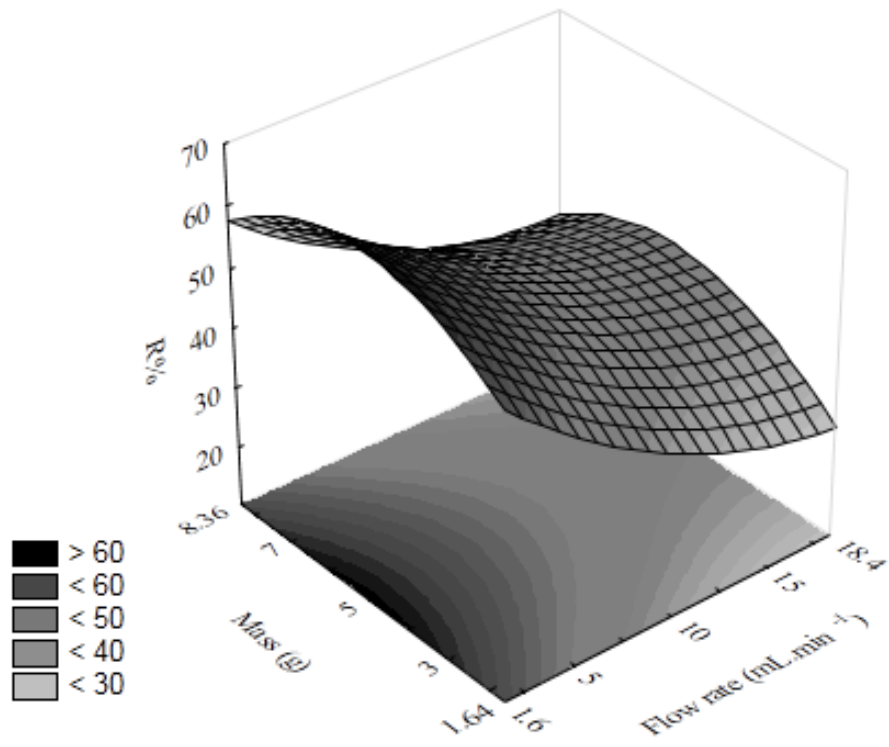


Figure 6: Correlation between the experimental and predicted values for (A) q_{eq} and (B) R%.

A- $q_{eq}(\text{mg L}^{-1})$ B - $q_{eq}(\text{mg L}^{-1})$ 

C - $q_{eq}(\text{mg L}^{-1})$ 

D - R%



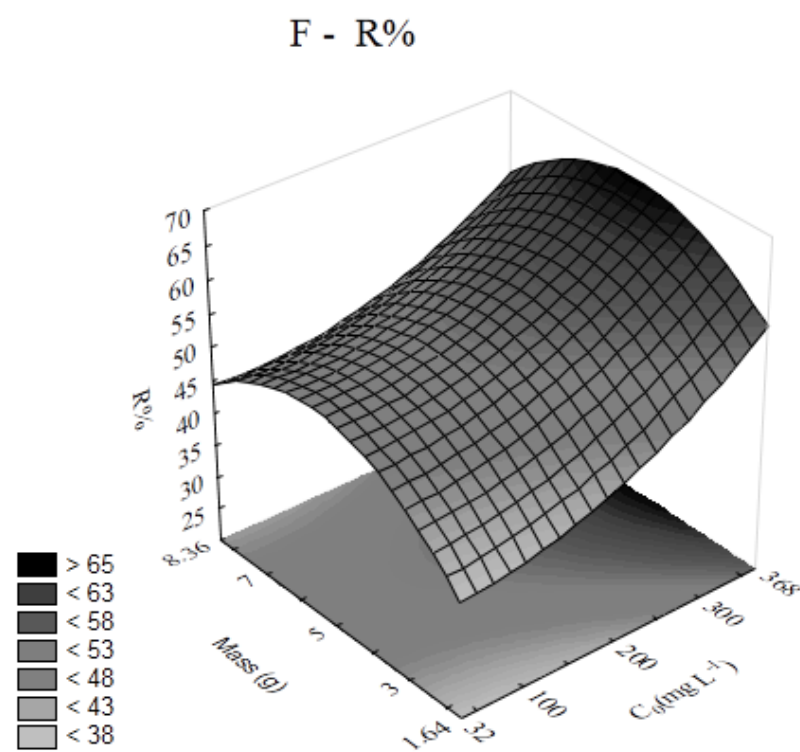
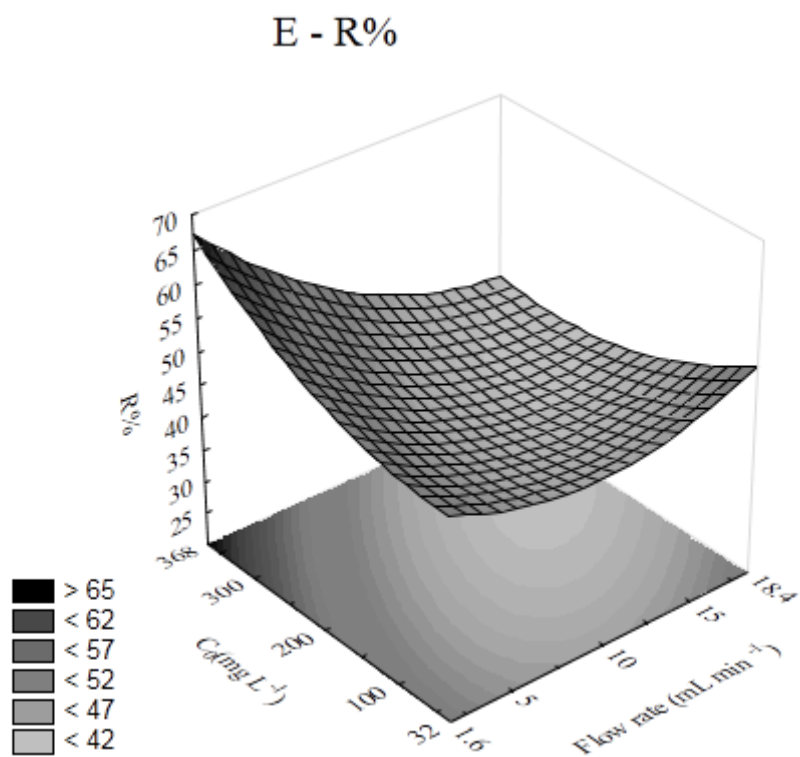


Figure 7: Response surfaces for effect of q_{eq} (A) C_0 – Flow rate; (B) C_0 – Mass and (C) Flow rate – Mass, and R% (D) Mass – Flow rate; (E) C_0 – Flow rate and (F) Mass – Flow rate.

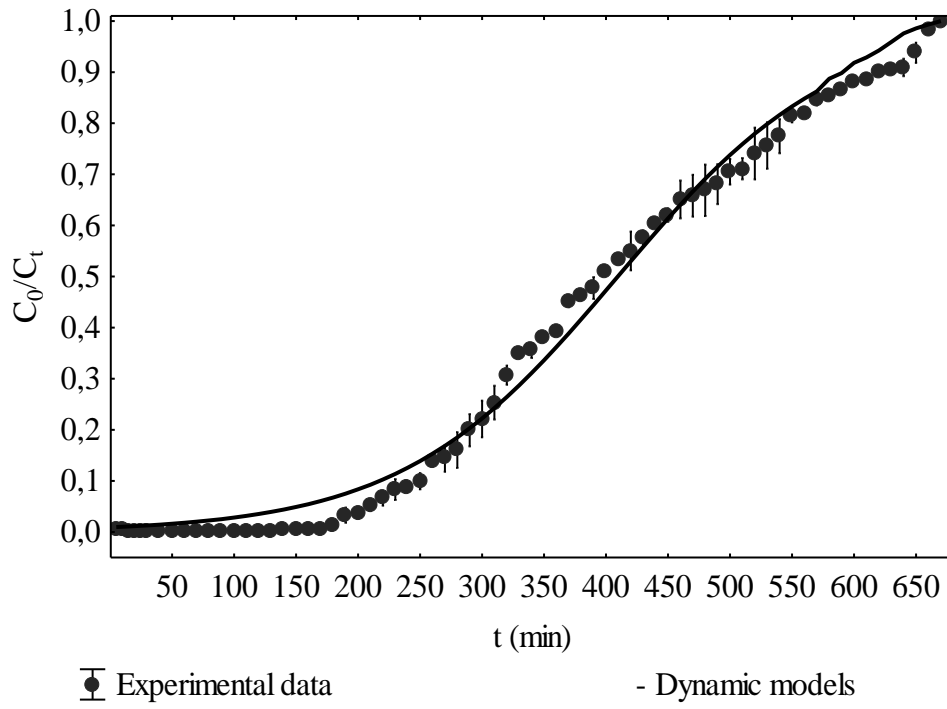


Figure 8: Experimental and predicted breakthrough curve (in the optimal condition).

Table 1: FTIR Bands (cm^{-1}) of the CP powder biomass.

Wavenumber (cm^{-1})	Assignments	Reference
3410	Overlap of O–H and N–H stretching	Mona et al., (2011); Wang et al., (2017)
2960	Stretching of the methylene ($-\text{CH}_2$) and methyl ($-\text{CH}_3$)	Daneshvar et al., (2017); Tsai et al., (2010)
1724	C=O stretching of amines	Cardoso et al., (2012); Dotto et al., (2012)
1401	Aromatic ethers C–O stretching	Ergene et al., (2009)
1079	P–O stretching	Kulkarni et al., (2014); Marzbali et al., (2017)

Table 2: Experimental conditions and results for the biosorption of RhB according to the CCRD (pH = 8; temperature 25 °C).⁷

Exp	Q (mL min ⁻¹)	C_0 (mg L ⁻¹)	M (g)	t_{total} (min)	t_b (min)	t_e (min)	Z_m (cm)	V_{eff} (mL)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	R (%)
1	-1 (5)	-1 (100)	-1 (3)	350	79.5	294.7	16.06	1750	24.11	41.34
2	1 (15)	-1 (100)	-1 (3)	130	30.4	107.3	15.76	1950	27.15	41.77
3	-1 (5)	1 (300)	-1 (3)	210	49.6	190.1	16.25	1050	51.20	48.76
4	1 (15)	1 (300)	-1 (3)	80	12.4	64.3	17.76	1200	48.43	40.36
5	-1 (5)	-1 (100)	1 (7)	860	164.6	741.3	17.11	4300	27.05	44.04
6	1 (15)	-1 (100)	1 (7)	240	59.3	195.4	15.32	3600	24.32	47.28
7	-1 (5)	1 (300)	1 (7)	480	117.7	415.1	15.76	2400	51.11	49.69
8	1 (15)	1 (300)	1 (7)	170	32.4	140.0	16.91	2550	47.35	43.32
9	-1.68 (1.6)	0 (200)	0 (5)	920	432.1	887.1	11.28	1472	34.18	58.05
10	1.68 (18.4)	0 (200)	0 (5)	150	13.7	99.3	18.97	2760	39.04	35.36
11	0 (10)	-1.68 (32)	0 (5)	380	79.9	351.8	17.00	3800	10.63	43.73
12	0 (10)	1.68 (368)	0 (5)	130	31.9	112.9	15.78	1300	45.11	47.15
13	0 (10)	0 (200)	-1.68 (1.64)	100	16.1	59.3	16.05	1000	32.00	26.24
14	0 (10)	0 (200)	1.68 (8.36)	420	58.8	343.1	18.23	4200	36.13	35.95
15	0 (10)	0 (200)	0 (5)	200	39.9	162.1	16.58	2000	34.76	43.45
16	0 (10)	0 (200)	0 (5)	200	39.6	156.5	16.44	2000	34.11	42.63
17	0 (10)	0 (200)	0 (5)	200	40.8	162.0	16.45	2000	35.25	44.06

Table 3: Regression coefficients and statistical parameters of the quadratic models which represent the maximum capacity of the column (q_{eq}) and removal percentage (R %).

Response	Regression coefficients										Statistical parameters		
	μ	α	β	γ	δ	ϵ	ρ	τ	ξ	θ	R^2	F_{cal}	F_{tab}^*
q_{eq} (mg g ⁻¹)	34.38		1.76	11.24	-1.34		0.86				0.9354	43.45	3.26
R%	43.14	-3.61	1.99	0.99	1.54	2.08	-3.54	-2.31			0.7982	5.08	3.29

* Significance level of 95% ($p < 0.05$);

Table 4: Parameters of dynamic models ($Q=1.6 \text{ mL min}^{-1}$; $C_0=368 \text{ mg L}^{-1}$ and $M=5\text{g}$)

BDST model	Values
$K \text{ (L mg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	3.11×10^{-5}
$N \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	2231.80
R^2	0.9919
MSE	0.0010
Thomas model	Values
$K_{th} \text{ (mL mg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	0.0311
$q_{eq} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	48.20
$q_{eqexp} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	48.67
R^2	0.9919
MSE	0.0010
Yoon Nelson model	Values
$K_{yn} \text{ (L min}^{-1}\text{)}$	0.01144
$\tau_{cal} \text{ (min)}$	409.53
$\tau_{exp} \text{ (min)}$	398.01
R^2	0.9919
MSE	0.0010

Table 5: Elution efficiency ($E\%$) of the fixed bed in the optimal conditions.

Exp.	Q (mL min ⁻¹)	M_{ads}^* (mg)	M_{des}^* (mg)	$E\%*$
1° Bisorption	1.6	394.50	–	57.16
1° Elution	5	–	225.49	
2° Bisorption	1.6	524.03	–	68.98
2° Elution	5	–	361.45	
3° Bisorption	1.6	565.25	–	64.76
3° Elution	5	–	366.07	
4° Bisorption	1.6	565.25	–	79.89
4° Elution	5	–	451.59	
5° Bisorption	1.6	582.91	–	83.20
5° Elution	5	–	485.00	

*Mean values for three experiments (the maximum error for all values was 4.2%.)

5 DISCUSSÕES

Diversos casos têm sido relatados no município de Soledade sobre o lançamento inadequado de efluentes coloridos sem o devido tratamento, como mostra a reportagem de Markus (2016). Assim a geração desses efluentes coloridos, por parte das empresas de beneficiamento de ágatas, e o lançamento inadequado desses nos recursos hídricos, é um problema ambiental que deve ser sanado.

Como demonstrado nos artigos apresentados nas seções 2, 3 e 4 a literatura apresenta muitos estudos sobre a remoção do corante rodamina B, um dos corantes utilizados no processo de beneficiamento das ágatas, por meio da operação de adsorção, em que são utilizados diversos adsorventes. Entretanto nenhum estudo havia sido realizado utilizando a microalga *Chlorella pyrenoidosa*.

Desta forma essa tese de doutorado propôs estudos inovadores para utilizar a microalga *Chlorella pyrenoidosa* com o objetivo de remoção de rodamina B. Inicialmente foram realizados testes em batelada utilizando como adsorventes a microalga e carvão ativado comercial.

Muito embora o carvão tenha apresentado resultados melhores para remoção do corante, sabe-se que este apresenta problemas em relação ao custo conforme Crini (2006), bem como apresenta índices de dessorção baixos, como comprovado por Afroze e Kanti, (2016), Cardoso *et al.*, (2012) e Gad; El-Sayed (2009) assim a microalga é uma alternativa para ser utilizada.

Nesse sentido, a caracterização da microalga comprovou a presença de carboidratos, proteínas e lípidos que oferecem os grupos funcionais como amino, carboxilo, sulfatos, fosfatos que se associaram a rodamina B. A avaliação do potencial de carga zero da microalga embasou a escolha do pH da solução de corante, juntamente com os teste de bancada.

Uma vez que pH_{PCZ} da microalga foi de 6,94, em soluções de RhB com pH maior que esse valor a bioadsorção do corante catiônico foi favorecida. Os testes com diferentes temperaturas comprovaram que a bioadsorção diminuiu com o aumento da temperatura.

Isso pode estar relacionado as forças de interação entre a água e corante e corante bioadsorvente. Com o aumento da temperatura as forças entre água e corante torna-se mais forte dificultando a bioadsorção do corante (FENG; XIONG; SHANG, 2013; SALLEH *et al.*, 2011).

Além disso, temperatura acima de 35 °C podem danificar as paredes celulares das microalgas e conseqüentemente reduzir a capacidade de biossorção, (Aksu e Tezer, 2005; Cardoso *et al.*, 2012; Dotto *et al.*, 2012).

Esses testes foram fundamentais para compreensão dos mecanismos de biossorção e para a realização dos testes em coluna de leito fixo. Assim os ensaios em leito fixo comprovaram que a *Chlorella pyrenoidosa* suportada em areia pode ser utilizada como material biossorvente, e os resultados encontrados fornecem uma base importante para o futuro aumento de escala do leito, tão importante para as empresas de tingimento das ágatas.

6 CONCLUSÕES

A capacidade da microalga *Chlorella pyrenoidosa* e do carvão ativo comercial para remover o corante rodamina B foi testada por meio da avaliação dos parâmetros: dosagem inicial de microalgas, pH da solução de corante e temperatura. Além disso, estudos de cinética e equilíbrio de adsorção também foram desenvolvidos.

Os resultados mostraram que quando utilizado 0,1g dos adsorventes obte-se a maior capacidade de adsorção, além disso, o melhor pH para adsorção do corante catiônico RhB foi 8, quando utilizado ambos os adsorventes. A operação de adsorção atingiu o equilíbrio em torno de 120 minutos quando utilizada CP e 90 minutos quando utilizado CA.

O aumento da temperatura teve uma influência negativa na capacidade de adsorção para ambos adsorventes. A cinética de adsorção, tanto para *Chlorella pyrenoidosa*, quanto para o carvão ativado, seguiram o modelo de pseudo-segunda ordem com valores de erro relativo médio inferiores a 2,4% e 5,3% respectivamente.

O modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o Sips, para os dois materiais estudados, sendo que CP apresentou as capacidades máximas calculadas de 63,14; 53,46 e 54,20 mg g⁻¹ nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, respectivamente, e para o carvão os valores 147,58; 140,01 e 137,27 mg g⁻¹ nas mesmas temperaturas (25,35 e 45 °C). Indicando que a adsorção do corante pelos adsorventes é exotérmica.

Assim, a mesma foi empregada em estudo de leito fixo, para tanto a microalga foi suportada em areia e efetivamente utilizada como material biossorvente para remoção RhB. Os resultados mostram que nas condições ótimas a capacidade máxima da coluna foi de 48,7 mg g⁻¹ e a porcentagem de remoção foi de 61,7 % quando a vazão foi de 1,6 mL min⁻¹, a concentração inicial de RhB de 368,0 mg L⁻¹ e quantidade de 5g microalgas.

Os modelos dinâmicos como BDST, Thomas e Yoon-Nelson mostraram ajustes nos dados experimentais ($R^2 = 0,9919$) e poderiam ser aplicados para a predição das propriedades da coluna e curvas de avanço. A regeneração da coluna foi realizada para cinco ciclos de adsorção-eluição usando solução de HCl (0,5 M) como eluente e obteve eficiência de 83,20%.

7 REFERÊNCIAS

- AFROZE, S.; KANTI, T. Adsorption performance of continuous fixed bed column for the removal of methylene blue (MB) dye using Eucalyptus sheathiana bark biomass. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 3, p. 2343–2364, 2016.
- AKSU, Z.; GÖNEN, F. Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. **Separation and Purification Technology**, v. 49, n. 3, p. 205–216, 2006.
- AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3–4, p. 1347–1361, 2005.
- AL-FAWWAZ, A. T.; ABDULLAH, M. Decolorization of Methylene Blue and Malachite Green by Immobilized *Desmodesmus* sp. Isolated from North Jordan. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 7, n. 2, p. 95–99, 2016.
- ANSARI, R.; MOSAYEBZADEH, Z. Removal of Basic Dye Methylene Blue from Aqueous Solutions Using Sawdust and Saedust Coated with Polypirrole. **J. Iran. Chem. Soc.**, v. 7, n. 2, p. 339–350, 2010.
- A.O.A.C. Official Methods of Analysis. Ed. AOAC. Washington D.C. (2005).
- ASFARAM, A. *et al.* Spectroscopy Simultaneous ultrasound-assisted ternary adsorption of dyes onto copper-doped zinc sulfide nanoparticles loaded on activated carbon : Optimization by response surface methodology. **Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular** 145, 203–212, 2015.
- ATKINS, P.W; PAULA, J. de. Físico-química. 9.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. V.2, 459p.
- BARROS, R. R. *et al.* Decolorizing dye wastewater from the agate industry with Fenton oxidation process. **Minerals Engineering**, v. 19, n. 2, p. 87–90, 2006.
- BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, n. 1, p. 49–55, 2005.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, n. 2, p. 309–19, 1938.
- CARDOSO, N. F. *et al.* Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241–242, p. 146–153, 2012.
- CARISSIMI, E. *et al.* Treatment of dye bearing effluents from Brazilian agate industry. **Developments in Mineral Processing**, v. 13, p. 9–13, 2000.
- CAVAS, L. *et al.* Thomas and artificial neural network models for the fixed-bed adsorption of methylene blue by a beach waste *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves. **Chemical Engineering Journal** 171, 557–562 , 2011.

- CHEN, C. Y. *et al.* Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 71–81, 2011.
- CHERN, J. M.; CHIEN, Y. W. Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves. **Water Research**, v. 36, p. 647–655, 2002.
- CHIA, M. A.; ODOH, O. A.; LADAN, Z. The indigo blue dye decolorization potential of immobilized *Scenedesmus quadricauda*. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 225, n. 4, 2014.
- CHOJNACKA, K. Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. **Environment International**, v. 36, n. 3, p. 299–307, 2010.
- CHOONG, T. S. Y. *et al.* Film-pore-concentration-dependent surface diffusion model for the adsorption of dye onto palm kernel shell activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 301, n. 2, p. 436–440, 2006.
- CHOWDHURY, S., SAHA, P. Das. Artificial neural network (ANN) modeling of adsorption of methylene blue by NaOH-modified rice husk in a fixed-bed column system. *Environ Sci Pollut Res* 20, 1050–1058, 2013.
- COMANA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. RESOLUÇÃO nº 23, de 12 de dezembro de 1996. **Diário Oficial da União**, n. 13, p. 499–526, 1997.
- CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357, 18 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, n. 53, p. 58–63, 2005.
- CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**, n. 92, p. 89–97, 2011.
- CONSEMA. CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 355 de 19 de julho de 2017. **Diário Oficial do Estado**, 2017.
- COULOR INDEX. **About us**. 2016. Disponível em < <http://www.colour-index.com/about>>. Acessado em: 19 mar. 2016.
- CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006.
- CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 4, p. 399–447, 2008.
- DANESHVAR, N. *et al.* Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by microalgae *Cosmarium* sp. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 6, p. 1176–1182, 2007.
- DANQUAH, M. K. *et al.* Microalgal growth characteristics and subsequent influence on dewatering efficiency. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1–3, p. 73–78, 2009.
- DELLAMATRICE, P. M. Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana, SP. **Tese (Doutorado em**

Ecologia de Agroecossistemas). Universidade Federal de São Paulo., p. 136, 2005.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 1–9, 2009.

DOGAR, Ç. *et al.* Thermodynamics and kinetic studies of biosorption of a basic dye from aqueous solution using green algae *Ulothrix* sp. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 76, n. 1, p. 279–285, 2010.

DOTTO, G. L. *et al.* Fixed bed adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin supported on sand. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 100, p. 302–310, 2015.

DOTTO, G. L.; LIMA, E. C.; PINTO, L. A. A. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 123–130, 2012.

ELOVICH, S.J. The nature of the chemisorption of carbon monoxide on manganese dioxide, in: **Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity**. London, pp. 252–259, 1957.

ERGENE, A. *et al.* Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies. **Desalination**, v. 249, n. 3, p. 1308–1314, 2009.

FENG, T., XIONG, S., ZHANG, F.,. Application of cross-linked porous chitosan films for Congo red adsorption from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment** 37–41, 2013.

FRANCESCHINI, I. M. *et al.* Alhas: uma abordagem filogenética, taxonômica e ecológica. 1ª ed. Porto Alegre. Artmed, 2010.322p

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. **Journal Physical Chemistry** 57, 385–470, 1906.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

GAD, H. M. H.; EL-SAYED, A. A. Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2–3, p. 1070–1081, 2009.

GONÇALVES, A. L. *et al.* Surface physicochemical properties of selected single and mixed cultures of microalgae and cyanobacteria and their relationship with sedimentation kinetics. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 2, n. 1, 2015.

GULER, U. A. *et al.* Mono and simultaneous removal of crystal violet and safranin dyes from aqueous solutions by HDTMA-modified *Spirulina* sp. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 99, p. 194–206, 2016.

GUPTA, V. K. *et al.* Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. **Pergamon**, v. 17, n. 8, p.

517–522, 1997.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.

GURR, E. *Synthetic dyes in biology, medicine and chemistry*. Academic Press INC, New York. 1971

HARTMANN, L.A.; SILVA, J.T. (org). **Tecnologias para o setor de gemas e mineração**. Porto Alegre. IGEO/UFRGS. 2010. 320p.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. v. 76, n. November, 1998.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions Onto Sphagnum Moss Peat. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 735–742, 2000.

HORNIK, M. *et al.* Continuous sorption of synthetic dyes on dried biomass of microalga *Chlorella pyrenoidosa*. **Chemical Papers**, v. 67, n. 3, p. 254–264, 2013.

HUTCHINS, R. A. . New method simplifies design of activated carbon systems. **Am. J. Chem. Eng.**, v. 80, p. 133–138, 1973.

KHATAEE, A. R. *et al.* Biotreatment of a triphenylmethane dye solution using a Xanthophyta alga: Modeling of key factors by neural network. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 3, p. 380–386, 2011.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, n. 1, p. 52–60, 2005.

LAGERGREN, S. Biossorção do corante rodamina B utilizando microalga verde . **K. Sven. Vetenskapsakad Handl**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I.. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J Am Chem Soc** 40, 1361–1403, 1918.

LIN, X. *et al.* Estimation of fixed-bed column parameters and mathematical modeling of breakthrough behaviors for adsorption of levulinic acid from aqueous solution using SY-01 resin. **Separation and Purification Technology**, v. 174, p. 222–231, 2017.

MAGDALENA, C. P. **Tese (Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. 2015.**

MACHADO, Ê.L. *et al.* Use of ozonization for the treatment of dye wastewaters containing rhodamine B in the agate industry. **Water, Air, and Soil Pollution** 223, 1753–1764, 2012

MALL, I. D. *et al.* Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 278, n. 1–3, p. 175–187, 2006.

MARKUS, Dias. Empresa de Soledade é notificada por descartar resíduos em riacho. **Clic**

Soledade, Soledade, 29 de agosto de 2016. Disponível em <<http://www.clicsoledade.com.br/clicnews/?pg=ler&id=13664>>. Acessado em 30.07.2015.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. (DNPM). Relatório de gestão do exercício de 2014. v. 1, p. 195, 2015.

MOGHADDAM, S.S.; MOGHADDAM, M. R.A.; ARAMI, M. Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 651–657, 2010.

MONA, S.; KAUSHIK, A.; KAUSHIK, C. P. Biosorption of reactive dye by waste biomass of *Nostoc linckia*. **Ecological Engineering**, v. 37, n. 10, p. 1589–1594, 2011a.

MONA, S.; KAUSHIK, A.; KAUSHIK, C. P. Waste biomass of *Nostoc linckia* as adsorbent of crystal violet dye: Optimization based on statistical model. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 65, n. 3, p. 513–521, 2011b.

NASCIMENTO, R. F. DO *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p, 2014.

NOGUEIRA, I. S. Estrutura e dinâmica da comunidade fitoplanctônica da Represa Samambaia, Goiás, Brasil. **Tese (Doutorado Universidade Federal do Rio de Janeiro)**. Rio de Janeiro. 1999.

NOGUEIRA, R. F. P. *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

ÖZER, A.; AKKAYA, G.; TURABIK, M. Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Enteromorpha prolifera* in a batch system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 126, n. 1–3, p. 119–127, 2005.

PARK, J.; REGALBUTO, J. R. A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 175, p. 239–252, 1995.

PATHAK, V. V. *et al.* Experimental and kinetic studies for phycoremediation and dye removal by *Chlorella pyrenoidosa* from textile wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 163, p. 270–277, 2015.

PICCIN, J.S., DOTTO, G.L., PINTO, L.A.A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red n° 40 binding by Chitosan. **Brazilian Journal of Chemical Engineering** 28, 295–304, 2011.

PIZZOLATO, T. M. *et al.* Colour removal with NaClO of dye wastewater from an agate-processing plant in Rio Grande do Sul, Brazil. **International Journal of Mineral Processing**, v. 65, n. 3–4, p. 203–211, 2002.

RIO GRANDE DO SUL. LEI N° 12.874, DE 20 DE DEZEMBRO DE 2007. **Declara o Município de Soledade a Capital das Pedras Preciosas**. Publicada no DOE n° 242, de 21 de dezembro de 2007.

ROOSTA, M. *et al.* Optimization of the combined ultrasonic assisted / adsorption method for the removal of malachite green by gold nanoparticles loaded on activated carbon : Experimental design. **Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 118, 55–65, 2014.

SADAF, S. *et al.* Application of a novel lignocellulosic biomaterial for the removal of Direct Yellow 50 dye from aqueous solution: Batch and column study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 47, p. 160–170, 2015.

SAEED, A.; SHARIF, M.; IQBAL, M. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 564–572, 2010.

SALLEH, M.A.M. *et al.* A. Cationic and Anionic Dye Adsorption by Agricultural Solid Wastes : A Comprehensive Review A comprehensive review. **Desalination** 280, 1–13, 2011.

SARON, C.; FELISBERTI, I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímero. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 124–128, 2006.

SHIMADA, T. *et al.* Interindividual variations in human liver cytochrome P-450 enzymes involved in the oxidation of drugs , carcinogens and toxic chemicals : studies with liver microsomes of 30 japanese. **Journal of pharmacology and experimental therapy**, v. 270, p. 414–423, 1994.

SILVA, R. D. A.; PETTER, C. O.; SCHNEIDER, I. A. H. Mineração Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. **Revista Escola Minas**, v. 60, n. 3, p. 477–482, 2007.

SILVA, R. DE A.; SCHNEIDER, I. Geração de Resíduos no Processamento de Ágatas. **Revista de Engenharia Civil** . v. 2, n. 1, p. 11–16, 2015.

SIMSEK, E. B.; BEKER, U.; SENKAL, B. F. Predicting the dynamics and performance of selective polymeric resins in a fixed bed system for boron removal. **Desalination**, v. 349, p. 39–50, 2014.

SINHA, S. *et al.* Self-sustainable Chlorella pyrenoidosa strain NCIM 2738 based photobioreactor for removal of Direct Red-31 dye along with other industrial pollutants to improve the water-quality. **Journal of Hazardous Materials**, v. 306, p. 386–394, 2016.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **Journal of Chemical Physics** 16, 490–495, 1948.

SOLDATELLI, V. F.; SCHWARZBOLD, A. Comunidade fitoplanctônica em lagoas de maturação, Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil 1. **Iheringia série botânica**, v. 65, n. 1, p. 75–86, 2010.

ŞÖLENER, M. *et al.* Adsorption characteristics of lead(II) ions onto the clay/poly (methoxyethyl) acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions. **Desalination**, v. 223, n. 1–3, p. 308–322, 2008.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 10, p. 1915–1929, 2010.

- SZYGUŁA, A. *et al.* Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation-flocculation using chitosan. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 10, p. 2979–2986, 2009.
- THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 2, p. 1664–1666, 1944.
- TSAI, W. T.; CHEN, H. R. Removal of malachite green from aqueous solution using low-cost chlorella-based biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 844–849, 2010.
- VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154–168, 2012.
- VILASBÔAS, F. DA S.; SANTOS, C. R. DOS; SCHNEIDER, I. A. H. Environmental Issues on the Industrial Processing of Raw Agate. **Geomaterials**, v. 7, p. 13–24, 2017.
- WAN, M. *et al.* Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 891–899, 2010.
- ZANATTA, A. L. Plano de desenvolvimento com metodologia participativa APL Pedras , Gemas e Jóias. v. 1, n. 1, p. 120, 2014.
- ZANELLA, O. Produção de carvão ativado a partir do engaço da uva e estudo da regeneração eletroquímica do mesmo em um reator desenvolvido em escala laboratorial. **Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.**, 2014.
- ZANG, T. *et al.* Removal of Cr (VI) by modified and immobilized *Auricularia auricula* spent substrate in a fixed-bed column. **Ecological Engineering jo**, v. 99, p. 358–365, 2017.
- ZHENG, P. *et al.* Fixed-bed column studies for the removal of anionic dye from aqueous solution using TiO₂@glucose carbon composites and bed regeneration study. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 1, p. 867–877, 2016.