

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

Rejiane da Rosa Schio

**DESENVOLVIMENTO DE ESPONJAS DE *LUFFA CYLINDRICA*
COM QUITOSANA PARA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO 40**

Santa Maria, RS
2023

Rejiane da Rosa Schio

**DESENVOLVIMENTO DE ESPONJAS DE *LUFFA CYLINDRICA* COM
QUITOSANA PARA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO 40**

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

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto
Coorientador: Prof. Dr. Evandro Stoffels Mallmann

Santa Maria, RS
2023

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

Schio, Rejiane da Rosa
DESENVOLVIMENTO DE ESPONJAS DE LUFFA CYLINDRICA COM
QUITOSANA PARA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO 40 / Rejiane
da Rosa Schio.- 2024.
87 p.; 30 cm

Orientador: Guilherme Luiz Dotto
Coorientador: Evandro Stoffels Mallmann
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2024

1. Adsorção 2. Quitosana 3. Luffa Cylindrica 4.
Reticulação 5. Corante I. Dotto, Guilherme Luiz II.
Stoffels Mallmann, Evandro III. Título.

sistema de geração automática de ficha catalográfica da USP. dados fornecidos pelo autor(a). sob supervisão da direção da divisão de processos técnicos da biblioteca central. biblioteca responsável paula schoenfeldt ratta cma 10/1728.

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

Rejiane da Rosa Schio

**DESENVOLVIMENTO DE ESPONJAS DE *LUFFA CYLINDRICA* COM
QUITOSANA PARA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO 40**

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

Avaliado em 18 de dezembro de 2023

Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Prof. Dra. Gabriela Collazzo (UFSM)

Prof. Dra. Gabriela Silveira da Rosa (UNIPAMPA)

Dra. Jaqueline Pozzada (FURG)

Prof. Dra. Tito Roberto Sant'anna Cadaval Junior (FURG)

Santa Maria, RS
2023

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela minha vida, por me manter forte e com coragem para superar todos os obstáculos encontrados ao longo do doutorado.

Aos meus pais Clério e Luziana da Rosa, pelo amor incondicional. Pelo carinho e apoio emocional. Pelo incentivo e por me darem a oportunidade de estudar. Por estarem sempre ao meu lado, me dando sempre os melhores conselhos e sendo meus exemplos de vida. Muito obrigada, amo muito vocês!

À minha irmã Jamile da Rosa, pelo carinho e incentivo, por ser um exemplo de determinação e positividade. É um orgulho imenso, e um privilégio ser tua irmã. Te amo!

Ao meu amor Douglas Schio, pela compreensão e cumplicidade. Por ser um grande incentivador e suporte emocional. Por ser sempre presente e compartilhar a vida comigo. Obrigada por tudo, amo você!

Ao meu filho Vicente, que chegou como um presente na minha vida, me trouxe calma e esperança, me fez forte. O maior amor do mundo, te amo filho!

À minha sogra Marizanda Schio e cunhada Nathalia, pelo carinho e acolhida. Por estarem sempre do meu lado e se alegrarem com as minhas conquistas.

Ao meu orientador Guilherme Luiz Dotto, pela confiança e parceria desde os anos da graduação. Pela paciência, nos momentos de ausência. Pelos ensinamentos compartilhados e pelo tempo dedicado as orientações. Tenho muito respeito, admiração e orgulho em ter sido tua orientada. Muito obrigada!

Ao meu coorientador Evandro Mallmann, pela dedicação e ensinamentos. Pelas contribuições com a minha pesquisa. Pelas conversas e palavras de incentivo. Tem meu respeito e admiração, muito obrigada.

Aos colegas e amigos do Grupo de Pesquisa em Engenharia de Processos Adsorptivos e Catalíticos, pelo apoio, convívio e trocas de conhecimento e experiências.

Aos membros da banca, pela disponibilidade em avaliar este trabalho.

A todos, que de alguma forma contribuíram para meu crescimento pessoal e profissional ao longo do doutorado.

A Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) pela estrutura física e por proporcionar um ensino e pesquisa de qualidade.

A Capes pelo auxílio financeiro.

Você ganha força, coragem e confiança através de cada experiência em que você realmente para e encara o medo de frente.

(Eleanor Roosevelt)

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE ESPONJAS DE *LUFFA CYLINDRICA* COM QUITOSANA PARA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO 40

AUTORA: Rejiane da Rosa Schio

ORIENTADOR: Guilherme Luiz Dotto

O grande consumo de água e a geração de efluentes coloridos nos processos industriais geram preocupação no que diz respeito à poluição de corpos hídricos. A contenção dessa poluição ambiental é um dos grandes desafios da sociedade moderna. Dentre as tecnologias utilizadas para o tratamento de efluentes coloridos, se destaca a adsorção, que somada a utilização de adsorventes desenvolvidos a partir de precursores naturais, se torna uma técnica ainda mais atrativa. Nesse estudo, a *Luffa cylindrica* (LC), um material lignocelulósico cobiçado por sua versatilidade, foi investigada para imobilizar a quitosana reticulada e remover o corante vermelho 40 de soluções aquosas. Os bioadsorventes foram desenvolvidos com diferentes concentrações de quitosana (1%, 3% e 5% (m v⁻¹)) e agentes de reticulação (0,5%, 1,0% e 1,5% (v v⁻¹)). Os agentes de reticulação estudados foram o glutaraldeído e a epícloridrina por se comportarem de formas distintas com a quitosana. E assim, resultou na LC com quitosana reticulada com glutaraldeído (LCsG) e LC com quitosana reticulada com epícloridrina (LCsE). Esses materiais foram caracterizados quanto as suas propriedades físico-químicas e em seguida aplicados para os estudos de adsorção. As caracterizações demonstraram que a LCsG e LCsE são materiais amorfos, com superfície fibrosa irregulares, muito favoráveis para o processo de adsorção. Os espectros vibracionais mostraram que a quitosana aderiu com sucesso na superfície da *Luffa* e indicaram que o processo de reticulação aconteceu para ambos os agentes de reticulação. Os resultados referentes ao grau de intumescimento e grau de reticulação corroboraram com a avaliação do potencial adsorptivo da bioesponja. Os estudos de adsorção para remoção do vermelho 40 foram favorecidos em pH 2. Os modelos de pseudo-segunda ordem e Sips representaram de forma satisfatória os dados cinéticos e isotérmicos. Além disso, o processo de adsorção indicou ser espontâneo e endotérmico. As capacidades máximas de adsorção foram de 77,66 mg g⁻¹ para a LC/CS/GLUT e 43,01 mg g⁻¹ para a LC/CS/EPIC. Além disso, quando reutilizados, os adsorventes permaneceram em cerca de 70% das suas capacidades originais após seis ciclos de adsorção. Em conclusão, os materiais preparados a partir de *Luffa cylindrica* com quitosana resultaram em promissores adsorventes naturais. A *Luffa cylindrica* serviu como um excelente suporte para quitosana, resultando em um adsorvente atrativo, com bom potencial de adsorção e de baixo custo.

Palavras-chave: Bucha vegetal; reticulação; remoção; corante.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF *LUFFA CYLINDRICA* SPONGES WITH CHITOSAN FOR ADSORPTION OF RED DYE 40

AUTHOR: Rejiane da Rosa Schio

ADVISOR: Guilherme Luiz Dotto

The large consumption of water and the generation of colored effluents in industrial processes raise concerns regarding the pollution of water bodies. Containing this environmental pollution is one of the great challenges of modern society. Among the technologies used to treat colored effluents, adsorption stands out, which, combined with the use of adsorbents developed from natural sources, becomes an even more attractive technique. In this study, *Luffa cylindrica* (LC), a lignocellulosic material coveted for its versatility, was investigated to immobilize cross-linked chitosan and remove red dye 40 from aqueous solutions. The bioadsorbents were developed with different concentrations of chitosan (1%, 3% and 5% (m v⁻¹)) and crosslinked agents (0.5%, 1.0% and 1.5% (v v⁻¹)). The crosslinked agents studied were glutaraldehyde and epichlorohydrin as they behave differently with chitosan. And so, it resulted in LC with chitosan cross-linked with glutaraldehyde (LCsG) and LC with chitosan cross-linked with epichlorohydrin (LCsE). These materials were characterized regarding their physicochemical properties and then applied for adsorption studies. The characterizations demonstrated that LCsG and LCsE are amorphous materials, with irregular fibrous surfaces, very favorable for the adsorption process. The vibrational spectra showed that the chitosan successfully adhered to the *Luffa* surface and indicated that the cross-linking process took place for both cross-linking agents. The results regarding the degree of swelling and degree of crosslinking corroborated the assessment of the biosponge's adsorptive potential. Adsorption studies for red 40 removal were favored at pH 2. The pseudo-second order and Sips models satisfactorily represented the kinetic and isothermal data. Furthermore, the adsorption process was indicated to be spontaneous and endothermic. The maximum adsorption capacities were 77.66 mg g⁻¹ for LC/CS/GLUT and 43.01 mg g⁻¹ for LC/CS/EPIC. Furthermore, when reused, the adsorbents remained at about 70% of their original capacities after six adsorption cycles. In conclusion, materials prepared from *Luffa cylindrica* with chitosan resulted in promising natural adsorbents. *Luffa cylindrica* served as an excellent support for chitosan, resulting in an attractive adsorbent, with good adsorption potential and low cost.

Keywords: Vegetable loofah; crosslinking; removal; dye.

LISTA DE FIGURAS

2 REVISÃO DA LITERATURA

Figura 1 - Estrutura química do corante vermelho 40.	16
Figura 2 – Evolução da publicação de artigos científicos relacionados ao uso do processo de adsorção para a remoção de corantes ao longo dos últimos 20 anos.	18
Figura 3 - Classificação das isotermas de adsorção.	21
Figura 4 - <i>Luffa cylindrica</i> seca.	23
Figura 5 - Estrutura química da (a) quitina e da (b) quitosana.	26
Figura 6 - Representação esquemática da reação de reticulação da quitosana com o glutaraldeído.	28
Figura 7 - Representação esquemática da reação de reticulação da quitosana com a epilcloridrina.	29

3.1 ARTIGO 1: DEVELOPMENT OF A LUFFA CYLINDRICA BIOSPONGE COMBINED WITH CROSSLINKED CHITOSAN FOR THE ADSORPTION OF ALLURA RED AC

Fig. 1. SEM images of the (a) <i>Luffa cylindrica</i> (b) LCsG and (c) LCsE.	36
Fig. 2. FT-IR vibrational spectra of (a) 1-LCsE, 2-LCsE, 3-LCsE; (b) 4-LCsE, 5-LCsE, 6-LCsE; (c) 7-LCsE, 8-LCsE, 9-LCsE; (d) 1-LCsG, 2-LCsG, 3-LCsG; (e) 4-LCsG, 5-LCsG, 6-LCsG; (f) 7-LCsG, 8-LCsG, 9-LCsG and (g) Chitosan and <i>Luffa cylindrica</i>	37
Fig. 3. Degree of swelling of (a) LCsG and (b) LCsE.	39
Fig. 4. Isotherm curves of AR adsorption (a) 1-LCsG, 2-LCsG, 3-LCsG; (b) 4-LCsG, 5-LCsG, 6-LCsG; (c) 7-LCsG, 8-LCsG, 9-LCsG; (d) 1-LCsE, 2-LCsE, 3-LCsE; (e) 4-LCsE, 5-LCsE, 6-LCsE; (f) 7-LCsE, 8-LCsE, 9-LCsE.	41

3.2 ARTIGO 2: ADSORPTION PERFORMANCE OF FOOD RED 17 DYE USING AN ECO-FRIENDLY MATERIAL BASED ON LUFFA CYLINDRICA AND CHITOSAN

Figure 1. FTIR vibrational spectra of (a) LC/CS/GLUT and (b) LC/CS/EPIC.	56
Figure 2. SEM images (×1000): (a) <i>Luffa cylindrica</i> , (b) LC/CS/GLUT and (c) LC/CS/EPIC.	57

Figure 3. XRD patterns: (a) <i>Luffa cylindrica</i> , (b) <i>quitosana</i> , (c) LC/CS/GLUT and (d) LC/CS/EPIC.	58
Figure 4. TGA curves and DSC curves for (a) <i>Luffa cylindrica</i> , (b) LC/CS/GLUT, and (c) LC/CS/EPIC.	60
Figure 5. The pHPzc for (a) LC/CS/GLUT and (b) LC/CS/EPIC.....	60
Figure 6. Adsorbent mass effect and (b) effect of initial pH for LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC on the adsorption of FR17.	62
Figure 7. Kinetic curves for LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC on the adsorption of FR17. (T=298 K, C0=25 mg L ⁻¹ , 150 rpm, V=25 mL, pH=2.0 and m=0.2 g).	63
Figure 8. Isotherm curves for LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC on the adsorption of FR17 (V=25 mL, C0=0–500 mg L ⁻¹ , pH=2.0, 150 rpm and m=0.2 g).	65
Figure 9. Results of reuse cycles for LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC.....	68

LISTA DE TABELAS

2 REVISÃO DA LITERATURA

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens de alguns processos de tratamento de efluentes. 17

Tabela 2 - Principais diferenças entre adsorção química e adsorção física. 19

3.1 ARTIGO 1: DEVELOPMENT OF A LUFFA CYLINDRICA BIOSPONGE COMBINED WITH CROSSLINKED CHITOSAN FOR THE ADSORPTION OF ALLURA RED AC

Table 1. Composition of LCsG and LCsE. 33

Table 2. Crosslinking degree of LCsG. 40

Table 3. Equilibrium parameters for the adsorption of AR on the LCsG. 43

Table 4. Equilibrium parameters for the adsorption of AR on the LCsE. 44

Table 5. Adsorption capacities of 9-LCsG, 6-LCsE and other adsorbents. 45

3.2 ARTIGO 2: ADSORPTION PERFORMANCE OF FOOD RED 17 DYE USING AN ECO-FRIENDLY MATERIAL BASED ON LUFFA CYLINDRICA AND CHITOSAN

Tab. 1. Kinetic parameters for LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC on the adsorption of FR17. .63

Tab. 2. Equilibrium parameters for LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC on the adsorption of FR17. 65

Tab. 3. Adsorption capacity of LC/CS/GLUT, LC/CS/EPIC and other materials for FR17. ..66

Tab. 4. Thermodynamic parameters for LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC on the adsorption of FR17.67

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	15
3.1	CORANTES ALIMENTÍCIOS.....	15
3.2	TRATAMENTO DE EFLUENTES COLORIDOS	16
3.3	ADSORÇÃO	18
3.3.1	Aspectos gerais da adsorção	18
3.3.2	Cinética de adsorção	19
3.3.3	Isotermas de adsorção.....	20
3.3.4	Termodinâmica de adsorção	22
3.4	<i>LUFFA CYLINDRICA</i> NA ADSORÇÃO	23
3.4.1	<i>Luffa cylindrica</i>	23
3.4.2	Modificações da <i>Luffa cylindrica</i> para o tratamento de efluentes	23
3.5	QUITOSANA	25
3.5.1	Aspectos gerais da quitosana	25
3.5.2	Agentes reticulantes.....	27
3.6	ESTUDO DA <i>LUFFA CYLINDRICA</i> COM QUITOSANA NA ADSORÇÃO	29
4	RESULTADOS	30
4.1	ARTIGO 1	31
4.1.1	Introduction.....	32
4.1.2	Material and Methods	33
4.1.3	Results and discussion	36
4.1.4	Conclusion	45
4.2	ARTIGO 2	51
4.2.1	Introduction.....	52
4.2.2	Materials and Methods	53
4.2.3	Results and discussion	56
4.2.4	Conclusion	69
5	DISCUSSÃO GERAL	76

6 RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS

78

REFERÊNCIAS **79**

1 INTRODUÇÃO

A poluição dos corpos hídricos é um sério problema social e ambiental, que gera preocupação devido ao crescimento industrial e ao desenvolvimento desenfreado das atividades econômicas. Existem evidências crescentes de que corpos d'água são poluídos por efluentes coloridos gerados a partir das atividades industriais do ramo têxtil e de alimentos (MIÈGE et al., 2009; LV et al., 2018; NYANKSON e KUMAR, 2019). Os corantes sintéticos são poluentes duráveis em meio aquoso e mesmo em concentrações muito baixas, podem causar diversos efeitos negativos em organismos aquáticos e à saúde humana (VAKILI et al., 2016; JARIA et al., 2018). Dessa forma, é de extrema importância garantir a remoção eficaz destes contaminantes, assegurando um descarte seguro em meio aquoso.

Os tratamentos convencionais, como filtração e precipitação, são largamente utilizados na remoção de corantes de efluentes aquosos. Porém, em baixas concentrações, esses métodos se tornam ineficientes devido ao alto custo e baixa eficácia do processo. Portanto, a adsorção se destaca, devido sua alta eficiência em baixas concentrações de contaminantes, simplicidade e baixo custo de operação, principalmente quando aliada ao uso de adsorventes compostos por matérias-primas naturais (CRINI e BADOT, 2008; LIU et al., 2011; MOURA et al., 2016; DOTTO et al., 2017).

Há anos se busca de forma incansável por materiais adsorventes que conciliam características como alta eficiência e capacidade de adsorção, baixo custo e facilidade de separação após o processo. A esponja de Luffa (*Luffa cylindrica*) é um material lignocelulósico, biodegradável, renovável, de baixo custo e com excelentes propriedades mecânicas. Recentemente, vem sendo estudada como material adsorvente, porém sua aplicação na forma natural não tem alcançado bons resultados adsorptivos. Portanto, com intuito de melhorar sua aplicabilidade no campo da adsorção, a *Luffa cylindrica* pode ser combinada com outros materiais adsorventes. Tendo em vista sua estrutura altamente fibrosa e porosa, pode servir como matriz de imobilização natural de diversos materiais (NADAROGLU et al., 2017; LI et al., 2018; KHADIR et al., 2020).

O polissacarídeo quitosana é considerado um adsorvente alternativo, com alto potencial de adsorção por apresentar em sua estrutura os grupamentos hidroxila (-OH) e amina primária (-NH₂) responsáveis por atuar como sítios ativo na adsorção. Em contrapartida, a quitosana apresenta baixa estabilidade química e mecânica, além disso, possui uma baixa área superficial

dificultando o processo de adsorção em meio aquoso (CRINI e BADOT, 2008; GUPTA e SUHAS, 2009; DOTTO et al., 2017).

Visando aprimorar o potencial adsorptivo dos dois materiais, a *Luffa cylindrica* foi utilizada como matriz de imobilização para quitosana. Essa imobilização se torna possível através do processo de reticulação da quitosana, na qual as cadeias são interligadas por ligações covalentes, conhecidas como *crosslinking* ou ligações cruzadas. Neste processo, a quitosana forma uma “rede” com o agente de reticulação, facilitando sua imobilização. Esses agentes promovem uma modificação química nos grupamentos ativos da quitosana e com isso auxiliam no aprimoramento do processo de adsorção solucionando suas desvantagens (GONÇALVES et al., 2017; ALVES et al., 2019).

Portanto, o estudo e desenvolvimento de adsorventes provenientes de recursos naturais é muito relevante. O grande desafio é desenvolver um material que apresente uma boa estabilidade química e mecânica, de fácil separação sólido/líquido possibilitando uma possível reutilização. Logo, o uso de suportes naturais, como a *Luffa cylindrica*, para a imobilização da quitosana reticulada é uma excelente alternativa e ainda pouco explorada na literatura. Neste contexto, a *Luffa cylindrica* foi utilizada como suporte para imobilização da quitosana reticulada, visando melhorar a aplicabilidade de ambas como adsorvente do corante vermelho 40.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar esponjas de *Luffa cylindrica* com quitosana reticulada, utilizando glutaraldeído e epicloridrina como agentes de reticulação. E após, avaliar sua capacidade na remoção do corante vermelho 40.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver esponjas de *Luffa cylindrica* com quitosana reticulada utilizando glutaraldeído e epicloridrina;
- Avaliar a influência da massa de quitosana e a porcentagem dos agentes reticulação na *Luffa cylindrica*;
- Caracterizar as esponjas de *Luffa cylindrica* com quitosana em relação ao grau de intumescimento, grau de reticulação, morfologia, cristalinidade, comportamento térmico e grupamentos funcionais;
- Aplicar as esponjas de *Luffa cylindrica* com quitosana na adsorção do corante vermelho 40, considerando a avaliação do efeito do pH e da massa de adsorvente;
- Obter experimentalmente as curvas cinéticas, de equilíbrio e estimar os parâmetros termodinâmicos;
- Verificar a capacidade de dessorção e reuso dos adsorventes.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CORANTES ALIMENTÍCIOS

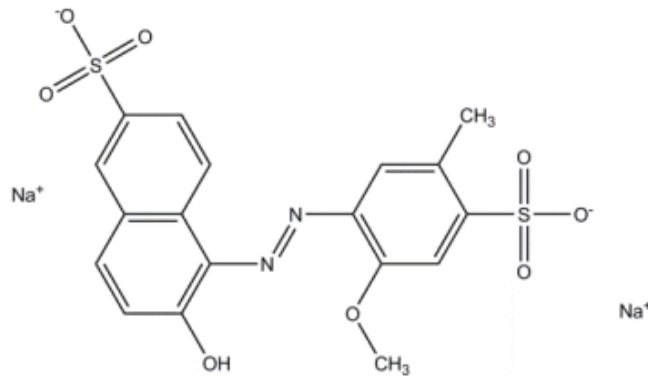
Corantes são aditivos alimentares definidos como toda substância que confere, intensifica ou restaura a cor de um alimento (ANVISA, 1997). São utilizados em uma gama enorme de alimentos, pois são responsáveis de gerar uma melhora na aparência do produto. A escolha da coloração está diretamente relacionada a aceitação do mesmo e tem o papel importante de atrair o consumidor (GUPTA e SUHAS, 2009).

Existem três categorias de corantes permitidos pela legislação para uso em alimentos: corantes naturais, corante caramelo e corantes artificiais. Os corantes naturais são considerados pigmentos extraídos de substância vegetal ou mineral. O corante caramelo é obtido a partir do aquecimento de açúcares. Já, os corantes artificiais ou sintéticos são obtidos pelo processo de síntese (ANVISA, 1997). Em geral, a indústria prefere o uso de corantes artificiais pois são mais eficientes do ponto de vista tecnológico, uma vez que, apresentam um custo relativamente baixo, maior estabilidade e são mais brilhantes que a maioria dos corantes naturais (QUEIROZ e NABESHIMA, 2014).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), alguns dos corantes sintéticos permitidos no Brasil são o amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo, amaranço, ponceau 4R, vermelho 40 e o azul brilhante (BRASIL, 2023). No entanto, os azocorantes representam o principal grupo de pigmentos sintéticos, sendo os mais produzidos e diversificados do mercado. Esse tipo de corante é reconhecido por possuir a ligação dupla entre dois átomos de nitrogênio (-N=N-) em sua estrutura. São substâncias largamente utilizadas em condimentos como balas, goma de mascar, gelatinas, entre outros (GARCIA-SEGURA, 2013; SINGH et al., 2015).

O corante alimentício vermelho 40 (C.I. 16035), também conhecido como vermelho allura, é um corante artificial da classe dos azocorantes, cujo a estrutura apresenta um sal dissódico (E) -6-hidroxi-5-[(2-metoxi-5-metil-4-sulfonato-fenil)azo]-2-naftaleno-sulfonato, ($C_{18}H_{14}N_2O_8S_2Na_2$, massa molecular de $496,4 \text{ g mol}^{-1}$), como pode ser observado na Figura 1. É resistente ao calor e a luz, e a presença de dois grupos sulfonados em sua estrutura o torna bastante solúvel em água. É aplicado em alimentos e bebidas, como doces, chiclete, geléias, sucos, refrigerantes, embutidos e condimentos (TSUDA et al., 2001; PRADO e GODOY, 2003;

Figura 1 - Estrutura química do corante vermelho 40.



Fonte: Sigma- Aldrich (2023)

A utilização de corantes sintéticos em larga escala gera um alto volume de efluente que podem trazer risco a saúde humana e ao meio ambiente quando não tratado corretamente. Esses compostos interferem na fotossíntese, alteram os processos metabólicos da fauna e flora aquática, causando toxicidade nos organismos aquáticos (GUPTA e SUHAS, 2009). Os riscos à saúde humana estão relacionados ao modo e tempo de exposição, ingestão, sensibilização da pele e das vias respiratórias (PRADO e GODOY, 2003). Portanto, o descarte de efluentes contendo corantes é um problema conhecido e que está associado a indústrias de diferentes áreas. Devido a sua estrutura complexa, os corantes são considerados uma das classes de poluentes mais perigosos e difícil de serem tratados (WAN NGAH et al., 2011). A busca por tecnologias adequadas para o tratamento de efluentes coloridos é sempre muito visada, devido ao aumento da conscientização e da fiscalização ambiental (AMIN et al., 2010).

3.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES COLORIDOS

Como descrito anteriormente, os efluentes coloridos representam uma grave ameaça ambiental e a saúde humana. Mesmo em pequenas concentrações, os corantes se tornam perceptíveis e causam impactos negativos, visto que certos corantes são altamente tóxicos, mutagênicos, carcinogênicos e, sobretudo, difíceis de serem degradados. Portanto, é indispensável a utilização de tratamentos adequados para esse tipo de efluente, uma vez que a escassez dos recursos hídricos tem sido alvo de preocupação global (ALIPANAHPUR DIL et al., 2018; SUBRAMANIAM et al., 2015).

Os processos de tratamento de efluentes contendo corantes podem ser físicos (sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação), químicos (oxidação biológica e química, filtração por membrana, troca iônica, radiação UV, precipitação, adsorção entre

outros) e biológicos (lodo ativado, biodegradação, entre outros) (VERMA et al., 2012). Algumas vantagens e desvantagens de alguns métodos de tratamento de efluentes são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens de alguns processos de tratamento de efluentes.

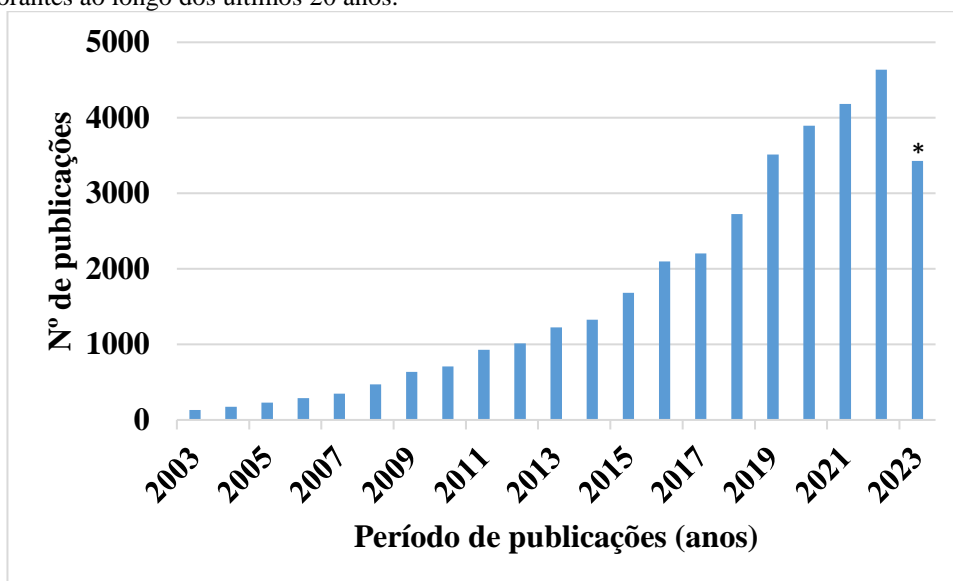
Tecnologia	Vantagem	Desvantagens
Separação por membrana	Remove a maioria dos tipos de corantes; gera um efluente tratado de alta qualidade	Altas pressões; alto custo; dificuldade em tratar grandes volumes
Troca iônica	Sem perda de adsorvente na regeneração; processo eficiente	Alto custo; não é eficaz para remoção de corantes dispersos
Processos oxidativos avançados	Baixa produção de lodos; pouco ou nenhum consumo de produtos químicos; eficiente para corantes recalcitrantes	Alto custo; ocorre formação de subprodutos
Adsorção	Excelente remoção de cor; tecnologia simples; baixo custo para alguns tipos de adsorventes; remove uma grande variedade de corantes	Regeneração cara

Fonte: Adaptado LIMA (2017).

Neste contexto, dentre os variados métodos citados, o processo de adsorção se sobressai aos demais e é amplamente utilizado na remoção de corantes, além de forte aplicabilidade para diversos tipos de tratamentos de águas residuais (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017). Isto se deve as inúmeras vantagens desse processo como, a facilidade operacional, a sua alta eficiência, a possibilidade do uso de resíduos sólidos para obter adsorventes de forma sustentável, a regeneração e reuso de adsorventes por inúmeras vezes, entre outras (SASMAL et al., 2017; THUE et al., 2018).

Dessa forma, é observado um crescente número de estudos que reportam o uso do processo de adsorção para remoção de corantes (Figura 2). Isto pode ser evidenciado por meio da busca na Base Web of Science utilizando as seguintes palavras-chave: adsorp* and remov* (adsorção e remoção) e dyes (corantes).

Figura 2 – Evolução da publicação de artigos científicos relacionados ao uso do processo de adsorção para a remoção de corantes ao longo dos últimos 20 anos.



*3428 registros de artigos publicados até outubro de 2023.

Fonte: Adaptado WEB OF SCIENCE (2023).

3.3 ADSORÇÃO

3.3.1 Aspectos gerais da adsorção

A adsorção é uma operação unitária na qual moléculas presentes em um fluido (líquido ou gasoso) são retidas a uma superfície sólida, espontaneamente. Ou seja, ocorre a transferência de massa entre o fluido e o sólido. As moléculas que são adsorvidas do fluido não se dissolvem no sólido, apenas permanecem na superfície ou nos poros. Nesse sistema, as moléculas presentes no fluido são chamadas de adsorbato e a superfície sólida recebe o nome de adsorvente (RUTHVEN, 1984).

A adsorção está diretamente relacionada a área superficial total disponível do adsorvente, concentração do adsorbato, condições externas características físicas e químicas dos compostos, e forças envolvidas na operação. Quando o fluido entra em contato com o adsorvente, as moléculas presentes na fase fluida incidem nos pontos ativos localizados na superfície do sólido, assim, a energia de atração envolvida no fenômeno varia com o tipo de força presente, podendo ser de natureza física (fisissorção) ou química (quimissorção) (CRINI e BADOT, 2008).

A quimissorção ocorre através da troca de elétrons na formação de ligações químicas entre o sólido e as moléculas da fase fluida. Nesse caso, o adsorbato é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente. Já na

fisissorção, ocorre a adesão das moléculas do fluido na superfície do adsorvente, e um equilíbrio é estabelecido entre o adsorvido e a fase fluida restante (FOUST et al., 1982; RUTHVEN, 1984). Na Tabela 2 estão apresentadas as principais diferenças entre a adsorção química e física.

Tabela 2 - Principais diferenças entre adsorção química e adsorção física.

Adsorção química	Adsorção física
Forças eletrostáticas e ligações covalentes	Forças de Van der Waals
Há transferência de elétrons	Não há transferência de elétrons
Formação de monocamada	Formação de multicamadas
Instantânea	Lenta ou rápida
Adsorvente modificado na superfície	Adsorvente não é afetado

Fonte: Adaptado Ruthven (1984).

A adsorção é considerada uma técnica de alta eficiência, baixo custo operacional, facilidade de operação e implementação. É importante ressaltar que, em baixas concentrações de contaminantes a adsorção se torna uma operação ainda mais viável perante as outras técnicas. Além disso, apresenta vantagens do ponto de vista ambiental, uma vez que, podem ser utilizados adsorventes provenientes de fontes renováveis, também há a possibilidade da recuperação tanto do adsorbato como do adsorvente após a operação. Adsorventes de baixo custo e renováveis tornam a operação de adsorção mais versátil e possibilita uma ampla faixa de aplicação e rentabilidade (CRINI e BADOT, 2008; DOTTO e PINTO, 2011; DOTTO e McKAY, 2020).

3.3.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção controla a eficiência do processo, fornece informações sobre a velocidade em que as reações acontecem e sobre as interações que ocorrem na interface adsorbato/adsorvente (CRINI e BADOT, 2008). Os modelos cinéticos de Pseudoprimeira ordem (PPO) e Pseudosegunda ordem (PSO) assumem que a adsorção é uma reação pseudoquímica e podem ser calculadas através das Equações 1 e 2 (SKODRAS et al., 2008).

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1t)) \quad (1)$$

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

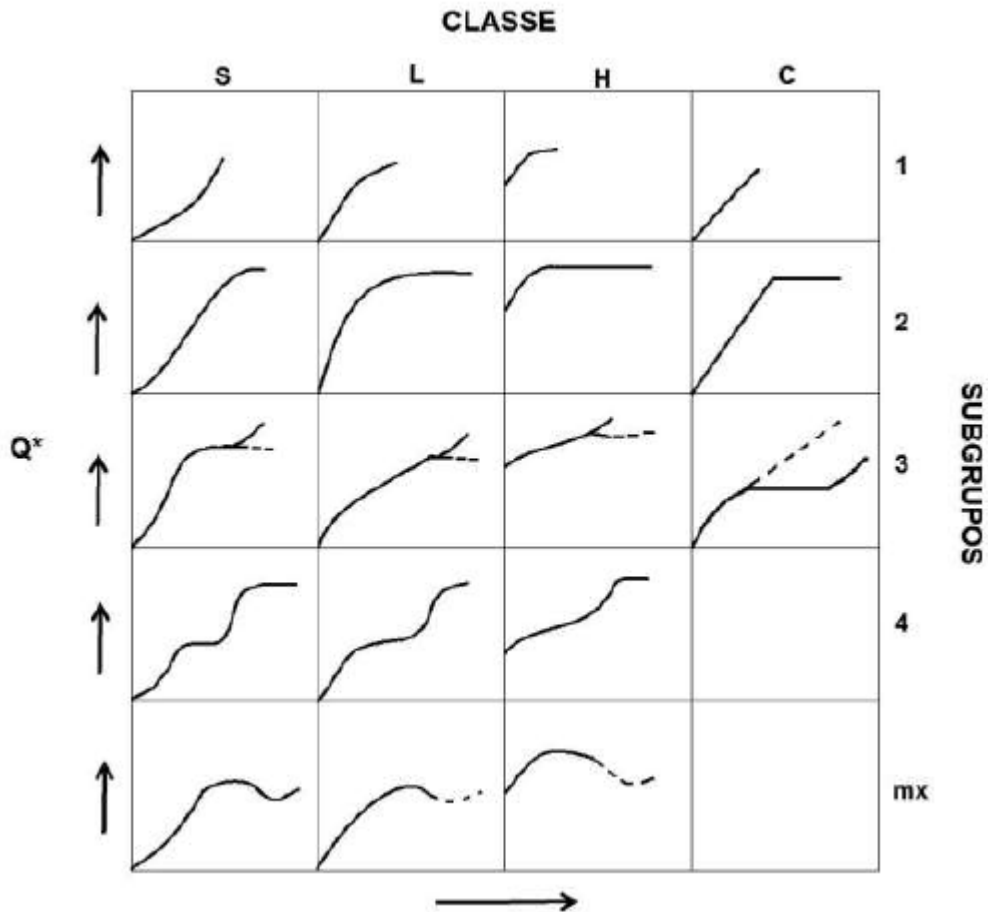
Sendo, k_1 e k_2 os coeficientes cinéticos de Pseudoprimeira ordem e Pseudosegunda ordem (min^{-1}) e (g mg min^{-1}), q_t corresponde a quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t , q_1 e q_2 são os valores teóricos da capacidade de adsorção (mg g^{-1}) obtidos através dos modelos de Pseudoprimeira ordem e Pseudosegunda ordem, respectivamente.

3.3.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio de adsorção estabelecem a relação entre as moléculas da fase fluida que foram adsorvidas e a quantidade remanescente na solução em uma temperatura fixa. Além disso, as isotermas desempenham um papel importante nos estudos da adsorção, pois fornecem a capacidade máxima de adsorção de um determinado adsorvente (CRINI e BADOT, 2008).

As curvas de equilíbrio são distribuídas em quatro classes, divididas em vários subgrupos. Essa classificação é baseada na inclinação da parte inicial da curva. Nas isotermas do tipo S (Sigmoidal) existe uma competição das moléculas de adsorbato pelos sítios ativos do adsorvente, e assim o processo de adsorção se torna mais fácil com o aumento da concentração da solução. Nas isotermas do tipo L (Langmuir) a adsorção se torna dificultada com o aumento da concentração da solução, pois ocorre a diminuição da disponibilidade de sítios ativos. As isotermas do tipo H (*high affinity*) ocorrem quando o adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. As isotermas do tipo C (partição constante) ocorrem quando há uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente (GILES et al, 1974). A Figura 3 apresenta a classificação das isotermas de adsorção.

Figura 3 - Classificação das isotermas de adsorção.



Fonte: Guiles et al. (1974).

As isotermas de adsorção podem ser representadas por modelos matemáticos, alguns deles são: Langmuir, Freundlich, BET, Temkin, Sips e Redlich-Peterson (CRINI e BADOT, 2008). Estes modelos são largamente utilizados para descrever sistemas aquosos simples, dessa forma, os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips foram propostos para descrever os dados de equilíbrio (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017). Os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips correspondem as Equações 3, 4 e 5, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3)$$

Onde q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), k_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}) e C_e é a concentração do adsorbato remanescente na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}).

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (4)$$

Em que, k_F é a constante de Freundlich $((\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F})$ e $1/n_F$ é o fator de heterogeneidade.

$$q_e = \frac{q_m(k_S C_e)^{1/m}}{1+(k_S C_e)^{1/m}} \quad (5)$$

Em que, k_S é a constante Sips (L mg^{-1}) e m é o fator de heterogeneidade.

3.3.4 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica de adsorção tem como finalidade verificar a intensidade energética da adsorção, além de fornecer informações importantes sobre o sistema em relação à espontaneidade do processo. Os parâmetros termodinâmicos são determinados utilizando os coeficientes de equilíbrio que são obtidos em diferentes temperaturas e concentrações. Os parâmetros, variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0), variação da entalpia padrão (ΔH^0) e variação da entropia padrão (ΔS^0) podem ser estimados pelas Equações de Gibbs e do gráfico de Van't Hoff's ($\ln K_e$ versus $1/T$), conforme as Equações 6, 7, 8 e 9, respectivamente (ATKINS e PAULA, 2010; LIMA et al., 2019).

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_e) \quad (6)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (7)$$

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (8)$$

$$K_e = \frac{(1000.K_g.Peso\ molecular\ do\ adsorbato).[Adsorbato]^\circ}{\gamma} \quad (9)$$

Sendo, K_e a constante de equilíbrio termodinâmico adimensional, γ o coeficiente de atividade (sem dimensão), $[adsorbato]^\circ$ a concentração padrão do adsorbato (1 mol L^{-1}), R a constante universal dos gases ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T a temperatura (K).

3.4 LUFFA CYLINDRICA NA ADSORÇÃO

3.4.1 *Luffa cylindrica*

A *Luffa cylindrica* é uma trepadeira herbácea da família *Cucurbitaceae*, mais comumente conhecida como esponja natural ou bucha vegetal. É uma planta subtropical, encontrada em diversas regiões da China, Japão e em outros países da Ásia, bem como em países da América Central e do Sul, como no Brasil. Essa trepadeira, possui frutos longos e cilíndricos, que apresentam sistema vascular fibroso do tipo rede que é composto, principalmente, de celulose (60%), hemicelulose (30%) e lignina (10%), sendo denominada como um material lignocelulósico (D'ALMEIDA, 2005; ZAMPIERI et al., 2005; SHAHIDI et al., 2013). Na Figura 4 é apresentada as características fibrosas da *Luffa cylindrica* seca.

Figura 4 - *Luffa cylindrica* seca.



Fonte: a Autora.

A bucha vegetal apresenta baixa densidade, alta porosidade, estabilidade em uma ampla faixa de pH e ótima resistência mecânica (VICHATO et al., 2008). O conjunto de fibras finas lignocelulósicas hidrofílicas apresenta vários grupos funcionais interessantes, como grupos carboxílicos e hidroxilas em sua superfície (SHAHIDI et al., 2013). Dessa forma, por ser um produto natural, de baixo custo, não-tóxico, biodegradável, abundante e com grupos funcionais interessantes, a esponja tem sido estudada como adsorvente, principalmente combinada com outros materiais adsorventes permitindo a ampliação de sua aplicação.

3.4.2 Modificações da *Luffa cylindrica* para o tratamento de efluentes

Devido à sua estrutura única, a *Luffa cylindrica* é considerada uma biomassa viável no campo da adsorção e vem sendo utilizada como adsorvente para remoção de contaminantes em sistemas aquosos. Khadir et al. (2020), realizaram um estudo sobre a utilização da *Luffa cylindrica* para processos de adsorção e separação, e mostraram que ao longo dos anos, a bucha vegetal vem ganhando atenção dos pesquisadores.

Khadir et al. (2020) estudaram a modificação da *Luffa cylindrica* com polipirrol para remoção de ibuprofeno de um sistema aquoso. Os autores verificaram que a remoção utilizando a *Luffa cylindrica* modificada foi 7,72 vezes maior que com a *Luffa cylindrica* pura. Sriharsha et al. (2017) verificaram a remoção de chumbo de uma solução altamente concentrada. Primeiramente, os autores realizaram um pré-tratamento com NaOH na *Luffa cylindrica* e após, imobilizaram os fungos *Aspergillus niger* e *Aspergillus terreus* na bucha. O biossorvente pré-tratado mostrou um aumento significativo na adsorção de chumbo em 3 minutos de tempo de contato.

Ye et al. (2013) estudaram a utilização de *Luffa cylindrica* alcalinizada para a adsorção de um surfactante catiônico (brometo de cetilpiridínio). Os autores trataram a bucha vegetal com solução de NaOH 3% para obter melhores resultados de adsorção. Pathania et al. (2017) estudaram a copolimerização de enxertos na superfície da *Luffa cylindrica* com acrilato de metila e ácido acrílico para remoção do corante vermelho do congo do sistema aquoso. Como resultado, os autores observaram uma melhora na estabilidade e na resistência química da *Luffa cylindrica* modificada.

Gupta et al. (2014) pesquisaram uma forma de modificação superficial realizando um enxerto na *Luffa cylindrica* através copolimerização de acrilato de metila/acrilamida via radiação de microondas para remoção do corante vermelho do congo de sistema aquoso. Os autores concluíram que a *Luffa cylindrica* enxertada melhoraram as propriedades térmicas, estruturais, químicas e morfológicas em relação a *Luffa cylindrica* sem modificação. Su et al. (2018) desenvolveram um adsorvente a partir da *Luffa cylindrica* modificada com polietilenoimina e empregaram na adsorção de urânio a partir de água do mar. Os autores obtiveram resultados positivos para adsorção em baixa concentração de urânio. Bera e Mohanty (2020) elaboraram um adsorvente utilizando a *Luffa cylindrica* como suporte para imobilização bacteriana mista e seu uso no tratamento de águas residuais fenólicas sintéticas. A cultura bacteriana mista utilizada foi de *Brevibacterium sp.*, *Stenotrophomonas acidaminiphila* e *Brucella sp.* Os autores concluíram que a bucha natural possui potencial para ser usado com eficiência como matrizes de imobilização baratas para a biorremediação de poluentes ambientais.

Tendo em vista os estudos realizados com a *Luffa cylindrica* no campo da adsorção até o momento, é evidente a versatilidade deste biomaterial na adsorção de uma vasta gama de poluentes. As pesquisas mostram a diversidade de modificações realizadas na fibra natural, assim como seu uso como suporte para outros materiais a fim de aprimorar suas propriedades e conseqüentemente, impactar em seu potencial de adsorção.

3.5 QUITOSANA

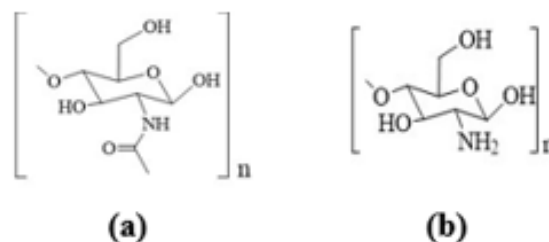
3.5.1 Aspectos gerais da quitosana

A quitosana é um polissacarídeo que apresenta em sua estrutura dois tipos de monômero, o grupamento aceto amido (2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranosose) e grupamento amino (2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosose). O polissacarídeo não é encontrado diretamente no meio ambiente, normalmente, sua obtenção é através de uma reação de desacetilação da quitina (GUPTA e SUHAS, 2009; WESKA et al., 2007).

A quitina é o segundo biopolímero mais abundante do planeta e pode ser encontrada no exoesqueleto de crustáceos, em invertebrados terrestres, em algas e nas paredes celulares de fungos. Geralmente, a quitina é extraída a partir das sequências químicas: desmineralização, desproteínização e desodorização (WESKA et al., 2007; DOTTO e PINTO, 2011; MINCEA et al., 2012).

A quitina e quitosana se diferenciam em relação a estrutura química, na qual apresentam uma substituição do grupo acetamida na posição 2. Essa característica influencia diretamente na solubilidade desses compostos, sendo a quitina insolúvel e inerte, e a quitosana solúvel em ácidos fracos e reativa. Em meio ácido, a quitosana é solubilizada em função da protonação do grupo $-NH_2$ na posição C-2 da unidade repetida de D-glucosamina (KUMAR, 2000; RINAUDO et al., 2006; CRINI e BADOT, 2008). As estruturas químicas da quitina e da quitosana são apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Estrutura química da (a) quitina e da (b) quitosana.



Fonte: Adaptado Guibal (2004).

O grande número de grupos hidroxilas e grupos aminos presentes na cadeia polimérica da quitosana permite várias modificações químicas, tais como imobilização de agentes quelantes e reticulação. A presença desses grupos na quitosana também são responsáveis pela alta hidrofilicidade do biopolímero permitindo o uso do material na forma de micro e nanopartículas, géis injetáveis e membrana em diversas aplicações, como por exemplo, veículo de liberação de fármacos (WAN NGAH et al., 2011). Outras propriedades tornam a quitosana um eficiente material adsorvente, como biocompatibilidade, aderência e seu caráter policatiônico em meio ácido e capacidade de formar pontes de hidrogênio, interações de Van der Waals e interações eletrostáticas (VAKILI et al., 2014).

No que se refere a área da adsorção, a quitosana possui vantagens por ser um recurso renovável/biodegradável, atóxico, hidrofílico, de baixo custo, possuir alta seletividade e alta versatilidade. Em contrapartida, possui baixa porosidade, sensibilidade ao pH, uso limitado em colunas de adsorção, baixa resistência mecânica e difícil separação adsorbato/adsorvente (CRINI e BADOT, 2008). Tendo em vista essas limitações, estudos são realizados a fim de superar essas desvantagens e melhorar o potencial adsorvente da quitosana.

Neste contexto, por ser considerado um material altamente versátil, estudos mostram o uso de adsorventes derivados da quitosana em diferentes formas, como filmes (DOTTO et al., 2014), nanofibras (DOTTO et al., 2017), *grafting* (LIU et al., 2017), membranas (BONGGIONE et al., 2017), microesferas (ZHAI et al., 2018) ou ainda como hidrogéis (GONÇALVES et al., 2017) e espumas (SCHIO et al, 2019) através da reticulação da quitosana.

As modificações na estrutura da quitosana, tanto física como química, usando diferentes agentes reticulantes, possibilitam melhorar as propriedades e diversificar sua utilização no campo da adsorção. A modificação física de um polímero é comumente realizada através da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja ligação química entre eles. Já na modificação química, no caso da quitosana, ocorre a inserção de grupamentos oriundos dos agentes reticulantes, que ocuparão os sítios ativos do polímero (BERGER, 2004; VAKILI et

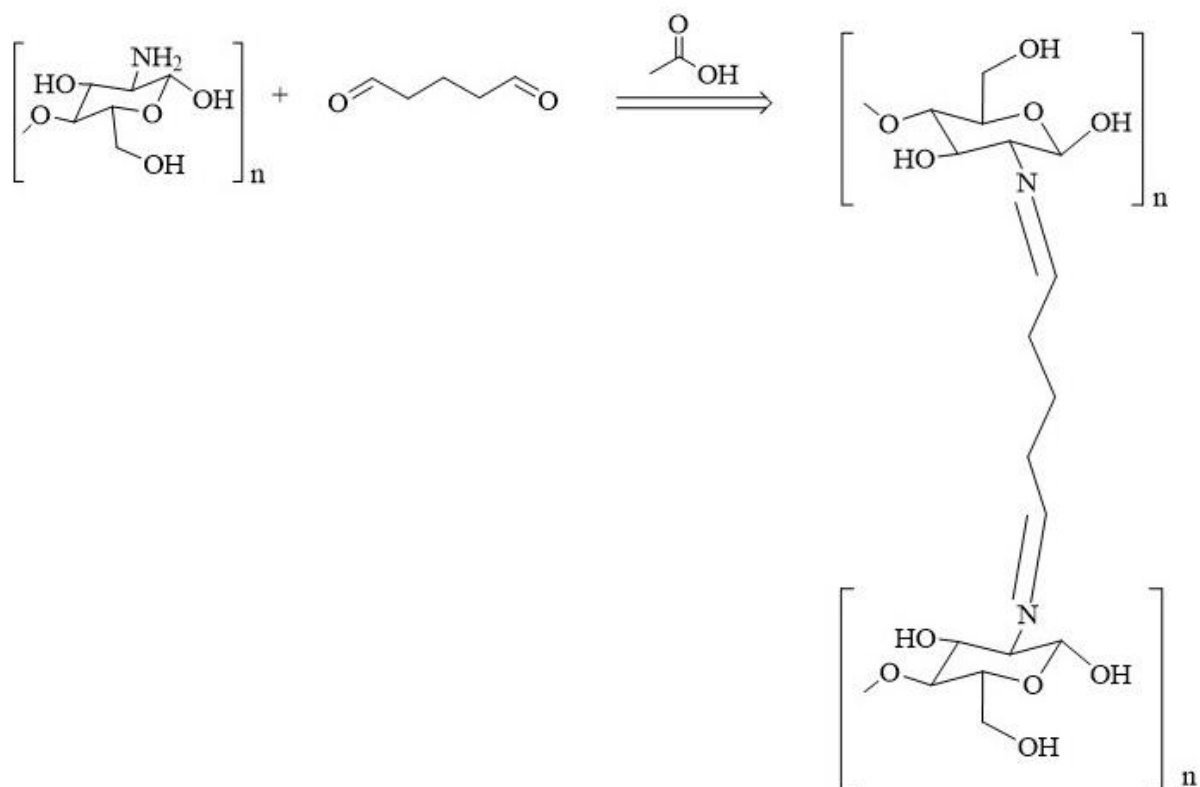
al., 2014). Esse método vem se destacando na literatura, sugerindo novos estudos na área de materiais reticulados.

3.5.2 Agentes reticulantes

A reticulação das cadeias poliméricas, também conhecida como *crosslinking* ou ligação cruzada, é um tipo de modificação química que visa unir cadeias poliméricas, ou ainda, ligar essas cadeias a outros polímeros gerando redes. Essas modificações nas estruturas da quitosana, usando diferentes tipos de agentes reticulantes, visam melhorar as propriedades e diversificar sua utilização no processo de adsorção. A reticulação ocorre por meio da reação entre sítios ativos presentes nas unidades estruturais de polímeros e dos agentes reticulantes. No caso da quitosana, os sítios reativos são os grupos amina e hidroxila (BERGER et al., 2004; RINAUDO, 2006). Dentre alguns agentes reticulantes que são utilizados está o glutaraldeído e a epiclorigrina.

O glutaraldeído é um dialdeído saturado, com massa molar de $100,11 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade $1,06 \text{ g mL}^{-1}$. Como propriedades físicas, o glutaraldeído é um líquido oleoso a temperatura ambiente e miscível em água, álcool e benzeno (JAYAKRISHNAN e JAMEELA, 1996). Esse composto é largamente utilizado nos processos reticulação, pois é um método simples de reticulação e de baixo custo. A reticulação, nesse caso, ocorre através da interação dos grupos amino livres da quitosana com o grupo aldeído do glutaraldeído formando uma base de Schiff (ligação imina $\text{C}=\text{N}$) (LIN et al., 2006; ROKHADE et al., 2007; CHEN e CHEN, 2009). A Figura 6 apresenta a reação de reticulação da quitosana com o glutaraldeído.

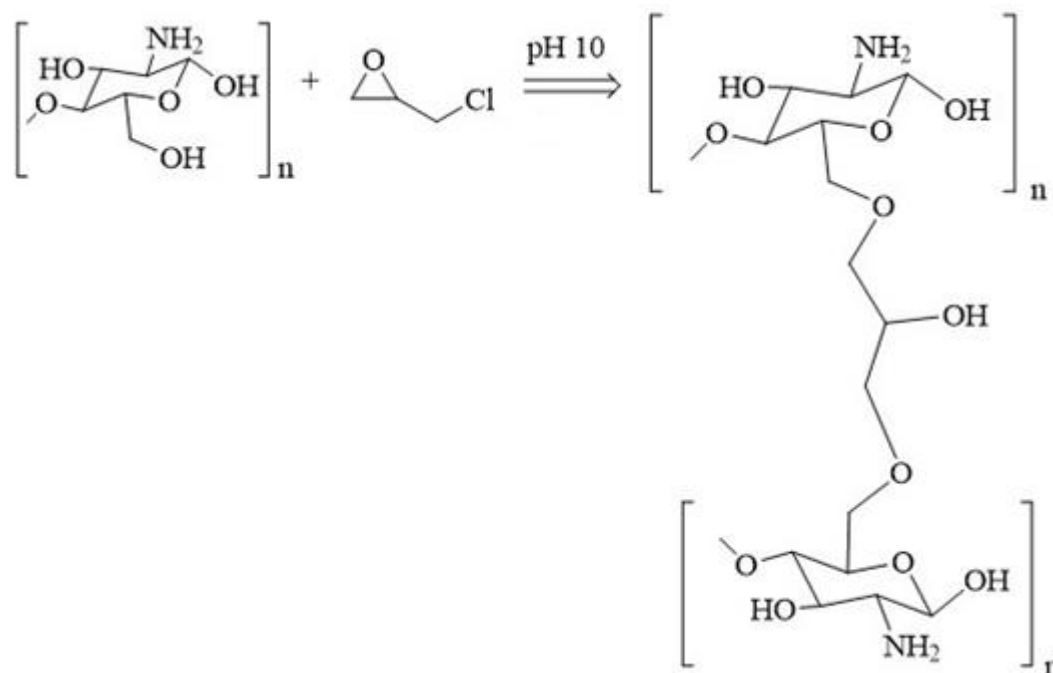
Figura 6 - Representação esquemática da reação de reticulação da quitosana com o glutaraldeído.



Fonte: Adaptado Mendes et al. (2011)

A epícloridrina é um composto organoclorado e um epóxido, que apresenta massa molar igual a $92,53 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade de $1,18 \text{ g mL}^{-1}$. Este composto é insolúvel em água e miscível em álcool, éter, clorofórmio e tricloroetileno. A reação da epícloridrina com a quitosana, envolve a abertura do anel epóxido do agente reticulante, e reage apenas com os grupos hidroxilas da quitosana (NGAH et al., 2005; GONÇALVES et al., 2005). Dessa forma, a utilização desse agente de reticulação é muito vantajoso já que o grupo amina fica livre para o processo de adsorção. A Figura 7 apresenta a reação de reticulação da quitosana com a epícloridrina.

Figura 7 - Representação esquemática da reação de reticulação da quitosana com a epícloridrina.



Fonte: Adaptado Tirtom et al. (2012)

3.6 ESTUDO DA *LUFFA CYLINDRICA* COM QUITOSANA NA ADSORÇÃO

Estudos apresentados anteriormente propuseram a utilização das fibras naturais da *Luffa cylindrica* na adsorção. Entretanto, na literatura poucos estudos relatam o uso de *Luffa cylindrica* combinada com quitosana. O estudo realizado por Koseogle (2016) apresenta um material adsorvente de *Luffa cylindrica* com quitosana para remoção de óleo das águas do mar proveniente do derramamento petrolífero. A metodologia utilizada no artigo foi um tratamento alcalino com NaOH 2% na *Luffa cylindrica* e posteriormente, o revestimento da bucha vegetal com quitosana mergulhando a *Luffa* em uma solução de quitosana e ácido acético.

Portanto, visto que diferentes modificações da *Luffa cylindrica* são estudadas, mas que há poucos relatos na literatura que utilizam a combinação com quitosana, isso sugere que há demanda de mais estudos na área com foco em outras formas de desenvolvimento da *Luffa cylindrica* com quitosana, como por exemplo através da imobilização da quitosana reticulada que forma uma rede com a ligação cruzada, favorecendo o processo de imobilização.

4 RESULTADOS

Neste tópico são apresentados os resultados, na forma de dois artigos obtidos durante a execução do trabalho de tese. Esses artigos estão descritos de acordo com as normas das Revistas onde foram publicados, sendo eles:

- Artigo 1: Development of a *Luffa cylindrica* biosponge combined with crosslinked chitosan for the adsorption of Allura red AC – Publicado na Revista International Journal of Biological Macromolecules, ISSN: 0141-8130, Fator de impacto 8,2.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.096>
- Artigo 2: Adsorption performance of Food Red 17 dye using an eco-friendly material based on *Luffa cylindrica* and chitosan – Publicado na Revista Journal of Molecular Liquids, ISSN: 0167-7322, Fator de impacto 6.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118144>

4.1 ARTIGO 1

Development of a *Luffa cylindrica* biosponge combined with crosslinked chitosan for the adsorption of Allura red AC

R. R. Schio^a, J. O. Gonçalves^b, E. S. Mallmann^a, D. Pinto^b, G. L. Dotto^{a*}

^aChemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, UFSM, Roraima Avenue, 1000, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil.

^bDepartment of Civil and Environmental Engineering, Universidad de la Costa, Barranquilla, Colombia.

Abstract

A new bioadsorbent from *Luffa cylindrica* and cross-linked chitosan was proposed in the present study. *Luffa* was used as a natural support medium for chitosan crosslinked with glutaraldehyde (LCsG) and epichlorohydrin (LCsE). Biosponges were applied to remove Allura red AC from aqueous solutions. LCsG and LCsE were produced using different concentrations of chitosan (1%, 3% and 5% (m v⁻¹)) and crosslinking agents (0.5%, 1.0% and 1.5% (v v⁻¹)). Based on the FT-IR spectra, functional groups characteristic of chitosan crosslinked with glutaraldehyde and epichlorohydrin confirmed the crosslinking, in addition, the biosorbent revealed highly efficient functional groups and a favorable morphology for adsorption. The results regarding the degree of swelling and degree of crosslinking corroborated with the evaluation of the biosponge's adsorptive potential. The Sips model predicted the equilibrium isotherms, with a maximum adsorption capacity of 89.05 mg g⁻¹ for LCsG and 60.91 mg g⁻¹ for LCsE. The new procedure was successful, *Luffa* was an excellent support for chitosan, resulting in an attractive, low-cost adsorbent, preventing renewable sources.

Keywords: *Luffa cylindrica*, crosslinked, chitosan, adsorption.

4.1.1 Introduction

Luffa is an extremely versatile natural fiber found in abundance in nature. In addition, it is considered a non-toxic, biodegradable, low-cost, porous, and stable material with high mechanical resistance and toughness [1, 2]. It has several names, depending on the region it is in; they are called vegetable sponge, loofah, and bath sponge [3]. *Luffa* is a lignocellulosic material of the botanical genus belonging to the Cucurbitaceae family and is divided by species. Among them, the best known is *Luffa cylindrica* (LC). This variety is available in abundance in humid and hot climates (subtropical climate) and can be grown in several regions [4, 5]. They are composed of approximately 60% cellulose, 30% hemicellulose, and 10% lignin [6].

Because it is a highly versatile material, *Luffa cylindrica* has also been studied as an alternative adsorbent. However, studies show that in natura LC presents low adsorption potential. In contrast, many kinds of research focus on minimizing or circumventing this behavior, making *Luffa* a much more efficient material. Emene and Edyvean [7] investigated the use of NaOH-treated LC to remove Pb (II) and found that the treatment increased the material adsorption capacity. Kong et al. [8] developed a type of activated carbon from LC to remove cephalexin. Xiao et al. [9] developed a magnetic composite combining chitosan, and LC magnetic biochar for removing heavy metals. Gedam and Dongre [10] used LC activated carbon combined with chitosan to eliminate lead from aqueous solutions. Based on studies found in the literature, we found that *Luffa cylindrica* can be modified and used in different ways, even combined with chitosan.

Chitosan is a polysaccharide derived from chitin, being second most widely available biopolymer in nature. Presents and its structure the primary amine (-NH₂) and hydroxyl (-OH) groups, which make it a promisor adsorbent [11, 12]. However, its low chemical and mechanical stability limits its use in the adsorption process [13, 14]. To date, no studies that used *Luffa cylindrica*, in their natural form as support for the crosslinked chitosan. The crosslinking of polymer chains occurs through crosslinks, increasing the mechanical strength, stability and swelling of the material [15]. This process depends on the presence of crosslinking agents, such as epichlorohydrin, glutaraldehyde, cyanoguanidine and tripolyphosphate [16, 17]. Thus, the work proposed a new bioadsorbent from *Luffa cylindrica* combined with crosslinked chitosan.

This study aimed to develop and study a new biomaterial based on *Luffa cylindrica* and chitosan crosslinked using *Luffa* as natural support. Crosslinking was

performed using different crosslinking agents, glutaraldehyde (LCsG) and epichlorohydrin (LCsE).

4.1.2 Material and Methods

4.1.2.1 Materials

Dry LC was obtained in local commerce (Santa Maria-Brazil). Chitosan with degree deacetylation of $85\pm 1\%$ was obtained from shrimp (*Penaeus brasiliensis*) [18]. The crosslinking agents glutaraldehyde (25% in water) and epichlorohydrin and ninhydrin were purchased from Aproquímica (Brazil). The dye Allura red AC (AR) (color index 16035; purity of 95%; molecular weight of 496.4 g mol^{-1} ; $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$) was obtained from Plury Chemical Ltda (Brazil).

4.1.2.2 Biosponges preparation route

In the first stage of preparing the sponges, LC was subjected to an alkaline treatment with an aqueous 2% NaOH solution (p v^{-1}) under constant agitation of 100 rpm, at 298 K for 2 h [19]. Treated LC was washed with distilled water and dried in an oven at 303 K. In the second stage, chitosan solutions (different concentrations (Table 1)) were prepared in acetic acid ($1\% \text{ v v}^{-1}$). After the complete dissolution of chitosan, a fixed mass of the LC was added to the solution (solution A). The third step was the process of crosslinking material with epichlorohydrin and glutaraldehyde (different amounts (Table 1)). Crosslinking with epichlorohydrin was preceded by adjusting the solution A's pH to 10 [20], and then the crosslinking agent was added under constant agitation at 150 rpm for 3 h. In crosslinking with glutaraldehyde, it was added directly [21] to solution A under constant agitation of 150 rpm for 3 h. Finally, the biosponges were oven-dried at 303 K. The adsorbents were named *Luffa cylindrica* biosponge and chitosan crosslinked with epichlorohydrin (LCsE) and *Luffa cylindrica* biosponge and chitosan crosslinked with glutaraldehyde (LCsG).

Table 1-Composition of LCsG and LCsE.

Adsorbents	LC (g)	Chitosan (%)	Glutaraldehyde (%)	Epichlorohydrin (%)
------------	-----------	-----------------	-----------------------	------------------------

1-LCsG	1.0	1	0.5	-
2-LCsG	1.0	1	1	-
3-LCsG	1.0	1	1.5	-
4-LCsG	1.0	3	0.5	-
5-LCsG	1.0	3	1	-
6-LCsG	1.0	3	1.5	-
7-LCsG	1.0	5	0.5	-
8-LCsG	1.0	5	1	-
9-LCsG	1.0	5	1.5	-
1-LCsE	1.0	1	-	0.5
2-LCsE	1.0	1	-	1
3-LCsE	1.0	1	-	1.5
4-LCsE	1.0	3	-	0.5
5-LCsE	1.0	3	-	1
6-LCsE	1.0	3	-	1.5
7-LCsE	1.0	5	-	0.5
8-LCsE	1.0	5	-	1
9-LCsE	1.0	5	-	1.5

4.1.2.3 Biosponges characteristics evaluation

The functional groups present in LCsE and LCsG were identified by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) in the frequency range from 4000 to 500 cm^{-1} (Prestige, 21210045, Japan) [22]. SEM images of LCsE and LCsG were obtained by scanning electron microscopy (Tescan, Mira 3, Czech Republic) using secondary electron irradiation and 10 kV with magnification of 5000 x. The biosponges swelling degree was verified by immersing 0.05 g of LCsE and LCsG in distilled water under constant agitation at 150 rpm, at 298 K for 24 h [21]. The biosponges were weighed before and after (excess surface water was removed) of tests. The swelling degree (SD) was determined by Equation 1.

$$SD = \left(\frac{m_{initial} - m_{hydrated}}{m_{initial}} \right) 100 \quad (1)$$

where $m_{initial}$ (g) is the initial mass of the sponge and $m_{hydrated}$ (g) is the mass of the hydrated sponge.

The crosslinking degree of *Luffa cylindrica* with chitosan after the crosslinking reaction with glutaraldehyde (LCsG) was determined by a test with ninhydrin (2,2-dihydroxy-1,3-indanedione), according to Dash et al. [23], with small modifications. In a test tube, 0.05 g of LCsG and 1.0 mL of ninhydrin solution (1.5% ethanol p v^{-1}) were

added at a constant temperature of 353 K for 25 min. Then, after cooling, the samples were diluted with distilled water, and absorbance was measured by spectrophotometry at 570 nm (Biospectro SP - 22, Brazil). The crosslinking degree (CD) was determined by Equation 2.

$$CD = 1 - \left(\frac{Abs_c}{Abs_u} \right) 100 \quad (2)$$

where Abs_c (nm) is the absorbance of the cross-linked sponge and Abs_u (nm) is the absorbance of the non-crosslinked chitosan.

The sponge characteristics were also evaluated in terms of adsorption potential for the dye Allura red AC. The equilibrium curves were obtained with initial AR concentrations of 0, 25, 50, 100, 200, and 300 mg L⁻¹. The pH of each solution was adjusted to 2. After, the sponge (0.1 g wet basis) was added to each flask and, all flasks were stirred at 150 rpm using a thermostatic stirrer (Marconi, MA 093, Brazil) for 24 h at 298 K. After, the remaining concentration of dye in liquid phase was determined by spectrophotometry, using a spectrophotometer (Biospectro SP - 22, Brazil). The tests were performed in triplicate to ensure the experimental precision, reproducibility, and reliability of the collected data. The adsorption capacity at equilibrium (q_e) was calculated by Equation 3:

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

where C_0 is the initial concentration of dye in the liquid phase (mg L⁻¹), C_e is the equilibrium dye concentration in the liquid phase (mg L⁻¹), m is the mass of adsorbent (g), and V is the volume of the dye solution (L).

The equilibrium isotherms were modeled using the models of Freundlich [24], Langmuir [25] and Sips [26]. These models are presented, respectively, in Equations 4, 5, and 6:

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n_f}} \quad (4)$$

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

$$q_e = \frac{q_s (k_s C_e)^m}{1 + (k_s C_e)^m} \quad (6)$$

where k_F is the Freundlich constant (mg g^{-1}) (mg L^{-1}) $^{1/n_F}$, $1/n_F$ is the heterogeneity factor q_m and q_s are the maximum adsorption capacity of each model (mg g^{-1}), k_L is the Langmuir constant (L mg^{-1}), k_S is the Sips constant (L mg^{-1}) in the exponent of the Sips model.

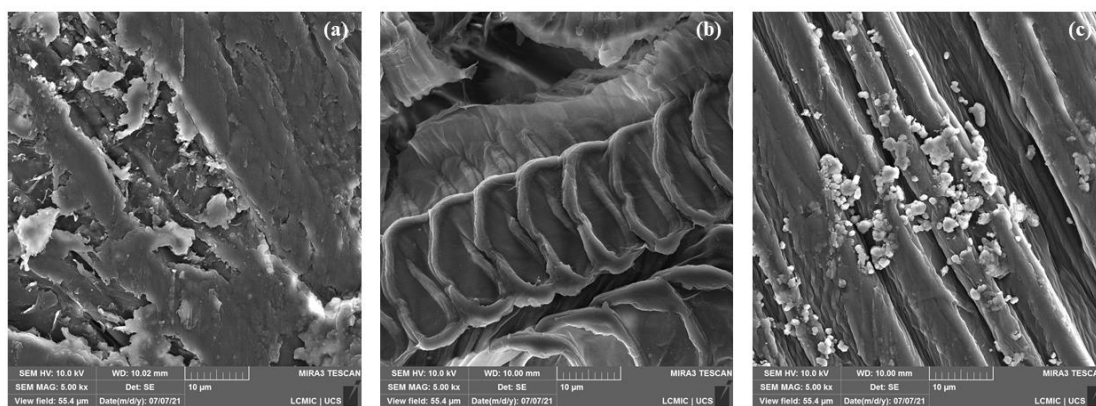
The statistical evaluation of the equilibrium models was performed with data analysis software (Statistica 7.0, StatSoft, Inc.) using non-linear estimation to minimize the least-squares function. The quality of the adjustment was assessed using the determination coefficient (R^2), adjusted determination coefficient ($R^2_{adjusted}$), and average relative error (ARE).

4.1.3 Results and discussion

4.1.3.1 SEM images

SEM images of the structures of *Luffa cylindrica*, LCsG and LCsE (best conditions, see item 3.4) are shown in Fig. 1(a), (b) and (c), respectively. The images show a fibrous morphology with irregularities, typical of lignocellulosic material. Similar features were shown by Khadir et al. [36] with the same type of material. Furthermore, it is possible to observe that there was a significant change in the surface of Luffa after the support of the crosslinked chitosan. These changes are positive for the adsorbent, providing adequate properties for the adsorption process, as they favor the accommodation of dye molecules.

Fig. 1. SEM images of the (a) *Luffa cylindrica* (b) LCsG and (c) LCsE.

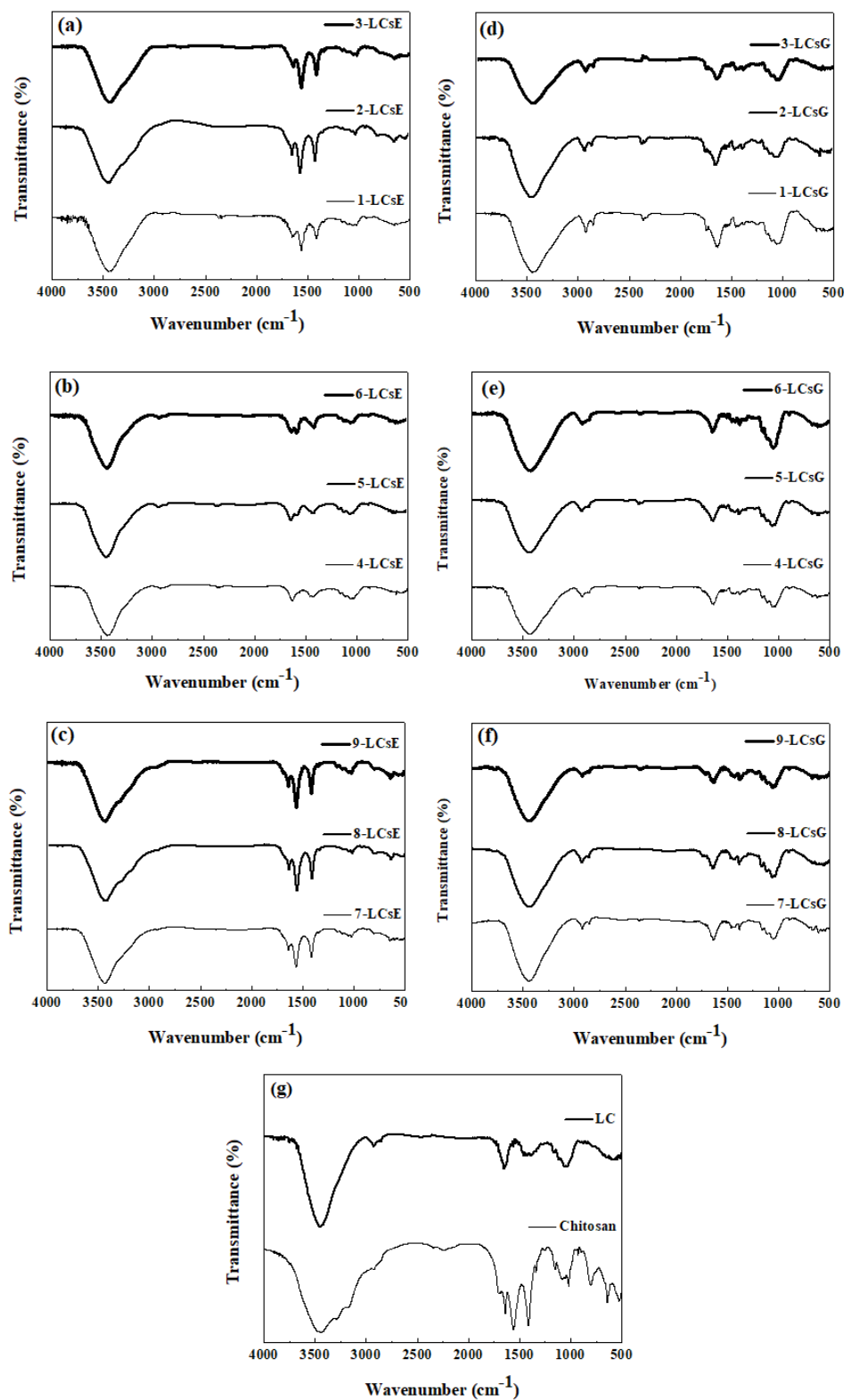


4.1.3.2 FT-IR

LCsG and LCsE FT-IR vibrational spectra are shown in Fig. 2. In all spectra (Fig. 2 (a) to (f)), it is possible to see characteristic bands of *Luffa cylindrica* and chitosan, indicating that chitosan adhered to the *Luffa*'s surface. The crosslinking reaction between chitosan and glutaraldehyde in LCsG can be observed from the formation of the Schiff base, which can be confirmed in bands around 1675 cm^{-1} , relative to the imine group (C=N) [27, 28]. For LCsE, the crosslinking reaction was confirmed from bands around 1075 cm^{-1} , attributed to the -CO elongation formed at the opening of the epichlorohydrin epoxy ring during the reaction with the OH chitosan group [29, 30].

In addition to the crosslinking bands, LCsG and LCsE showed bands characteristic of chitosan, around 3455 cm^{-1} associated with deformation of the groups -OH and -NH , 1600 cm^{-1} axial deformation of C=O typical of amide I. Still, other bands, around 1550 cm^{-1} , attributed to the -CN and -NH elongation related to amide II bonds [31-33, 28]. As with chitosan, LC also has broadband in the region of 3400 cm^{-1} (overlapping) which is characteristic of the -OH group present in cellulose, hemicellulose, and lignin molecules. The bands around 1600 cm^{-1} are associated with the stretching of carboxyl groups (C=O), and bands around 1050 cm^{-1} refer to C-OR linking related to the cellulose anhydroglucose ring [34-36].

Fig. 2. FT-IR vibrational spectra of (a) 1-LCsE, 2-LCsE, 3-LCsE; (b) 4-LCsE, 5-LCsE, 6-LCsE; (c) 7-LCsE, 8-LCsE, 9-LCsE; (d) 1-LCsG, 2-LCsG, 3-LCsG; (e) 4-LCsG, 5-LCsG, 6-LCsG; (f) 7-LCsG, 8-LCsG, 9-LCsG and (g) Chitosan and *Luffa cylindrica*.



4.1.3.3 Swelling degree and crosslinking degree of the biosponges

The swelling degree (*SD*) for LCsG was assessed from Fig. 3 (a) and for LCsE from Fig. 3 (b). The *SD* value found for the LC sample was lower than for all LCsE and LCsG samples ($SD < 90$). As for the LCsG and LCsE samples, it was found that the increase in the percentage of glutaraldehyde and epichlorohydrin (0.5 to 1.5%) increased the sample's swelling degree. This type of behavior is associated with increased interactions caused by the crosslinking and the material hydrophilicity [37, 38]. Chitosan and LC are considered highly hydrophilic due to the presence of hydroxyl groups in their structures, which have a strong affinity with polar molecules. The *SD* values of the glutaraldehyde crosslinked sponges (Fig. 3 (a)) were slightly higher than the *SD* values of epichlorohydrin crosslinked sponges (Fig. 3 (b)). This difference is due to the groups present in the crosslinking agents being more susceptible to react with the groups present in the chitosan. As the crosslinking of chitosan with glutaraldehyde occurs through the amino group, hydroxyl groups are more susceptible to interact with water molecules, since the electrostatic forces are greater in this group because the dipole interactions are stronger.

The crosslinking of degree was calculated only for LCsG (Table 2) since in the cross-linking reaction of chitosan with epichlorohydrin, interactions preferably occur with the hydroxyl groups of chitosan. This trend makes the amino groups free. The crosslinking reaction of chitosan with glutaraldehyde occurs from the interaction of primary amine groups of chitosan with the aldehyde group of crosslinking agent, forming a Schiff base (imine bond) [28]. Through the ninhydrin test, it can be seen that the free amino groups decreased with increasing glutaraldehyde concentration. In other words, the degree of cross-linking was greater than 80% for all LCsG, increasing with the glutaraldehyde concentration.

Fig. 3. Degree of swelling of (a) LCsG and (b) LCsE.

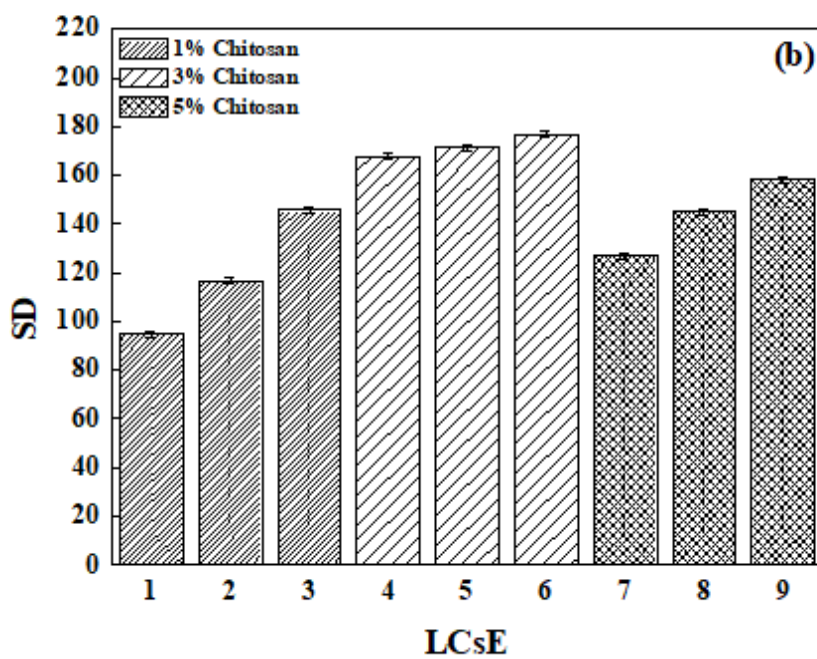
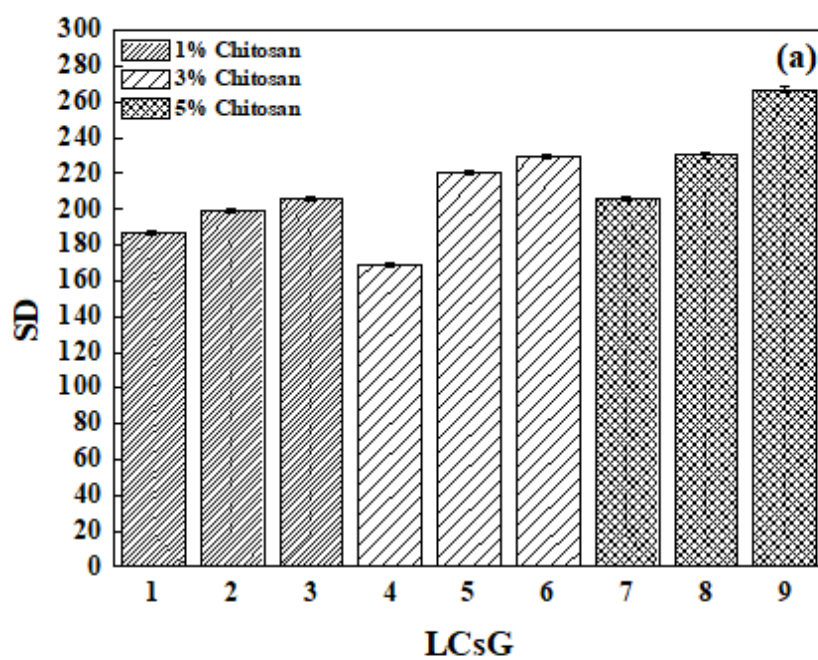


Table 2. Crosslinking degree of LCsG.

Adsorbents	Chitosan (%)	Glutaraldehyde (%)	CD (%)
1-LCsG		0.5	81.7
2-LCsG	1	1	97.5
3-LCsG		1.5	98.6
4-LCsG		0.5	86.2

5-LCsG	3	1	92.6
6-LCsG		1.5	94.0
7-LCsG		0.5	83.1
8-LCsG	5	1	89.4
9-LCsG		1.5	96.1

4.1.3.4 Adsorptive potential

The equilibrium curves of AR adsorption of LCsG and LCsE sponges were obtained in initial dye concentrations from 0 to 300 mg L⁻¹ and were shown in Fig. 4. According to the IUPAC classification, the isotherms (Fig. 4) was verified that adsorption curves presented a characteristic behavior of type I isotherms, with an initial slope of the curve followed by a slight plateau [39]. This effect shows the affinity between the AR molecules and the surface of the sponges.

The experimental data were fitted to the Freundlich, Langmuir, and Sips models to represent the equilibrium curves. Tables 3 and 4 show the parameters in the AR adsorption of the LCsG and LCsE sponges, respectively. The models that proved to be adequate were the Freundlich and Sips models; because they presented higher values of determination coefficient ($R^2 > 0.95$) and lower values of average relative error ($ARE < 14.0$). However, the disadvantage of the Freundlich model is that it fails to predict the maximum adsorption capacity. This model is possible to check the Freundlich parameter (n_f), which for all sponges were greater than 1, indicating that the AR adsorption in LCsG and LCsE was a physical and favorable process [40]. The Sips isotherm model showed that the maximum LCsG's adsorption capacity was 89.05 mg g⁻¹, and LCsE's was 60.91 mg g⁻¹. These values corroborate the results found in swelling degree (Fig. 3). Thus, the best conditions for the crosslinked sponge with glutaraldehyde were obtained by the use of 5% (m v⁻¹) chitosan and 1.5% (v v⁻¹) glutaraldehyde (9-LCsG). For the crosslinked sponge with epichlorohydrin, the best conditions were achieved by using 3% (m v⁻¹) of chitosan and 1.5% (v v⁻¹) of epichlorohydrin (6-LCsE).

Fig. 4. Isotherm curves of AR adsorption (a) 1-LCsG, 2-LCsG, 3-LCsG; (b) 4-LCsG, 5-LCsG, 6-LCsG; (c) 7-LCsG, 8-LCsG, 9-LCsG; (d) 1-LCsE, 2-LCsE, 3-LCsE; (e) 4-LCsE, 5-LCsE, 6-LCsE; (f) 7-LCsE, 8-LCsE, 9-LCsE.

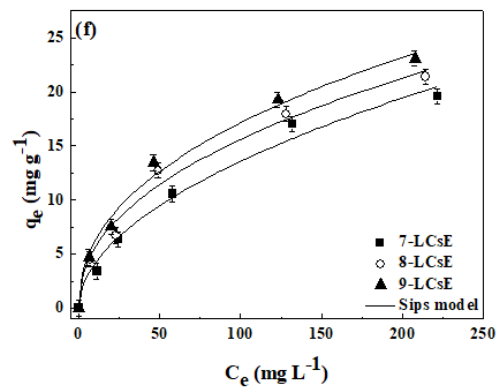
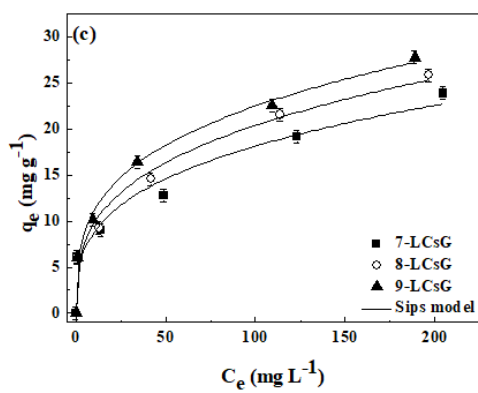
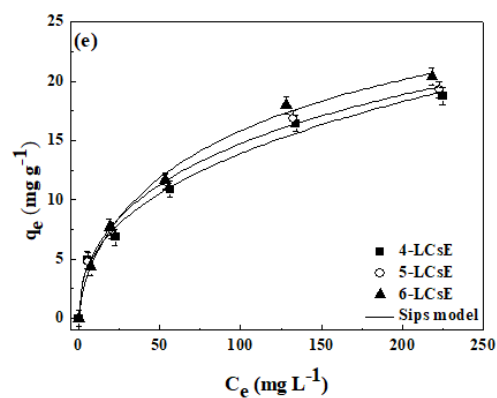
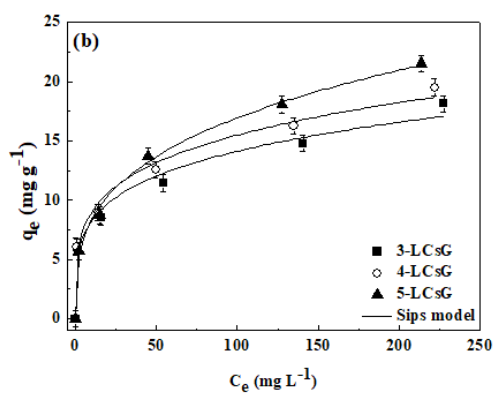
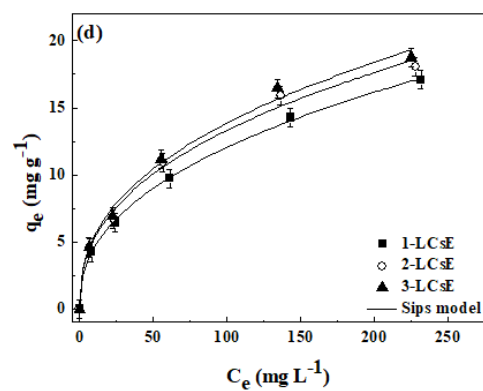
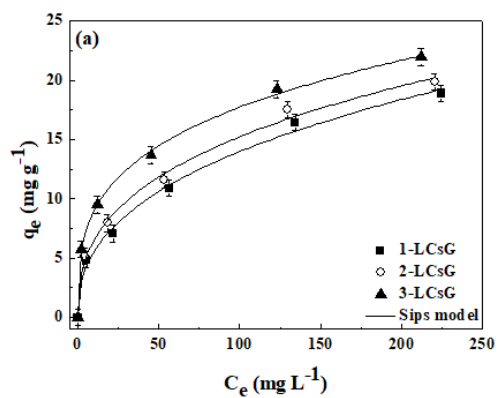


Table 3. Equilibrium parameters for the adsorption of AR on the LCsG.

Isotherm models	Materials								
	1-LCsG	2-LCsG	3-LCsG	4-LCsG	5-LCsG	6-LCsG	7-LCsG	8-LCsG	9-LCsG
Freundlich									
k_F (mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n_f}	2.23	2.83	4.57	4.86	5.23	4.09	4.26	4.67	5.57
n_f	2.51	2.74	3.41	4.31	4.24	3.24	3.18	3.12	3.31
R^2	0.9951	0.9956	0.9991	0.9803	0.9856	0.9968	0.9661	0.9803	0.9949
$R^2_{adjusted}$	0.9918	0.9927	0.9985	0.9672	0.9760	0.9947	0.9435	0.9672	0.9915
ARE (%)	4.3	3.1	1.3	7.6	7.1	3.6	12.3	10.8	5.6
Langmuir									
q_m (mg g ⁻¹)	22.21	22.13	21.98	17.46	19.32	22.23	26.91	29.14	28.69
k_L (L mg ⁻¹)	0.021	0.029	0.061	0.058	0.056	0.045	0.024	0.029	0.048
R^2	0.9683	0.9618	0.9421	0.8359	0.8597	0.9452	0.8809	0.9175	0.9336
$R^2_{adjusted}$	0.9207	0.9045	0.8552	0.5897	0.6492	0.8630	0.7022	0.7937	0.8340
ARE (%)	10.9	12.5	14.5	19.9	19.9	14.5	24.1	20.9	19.6
Sips									
q_s (mg g ⁻¹)	59.09	60.12	62.89	32.82	35.86	39.02	83.84	88.32	89.05
k_s (L mg ⁻¹)	0.0011	0.0010	0.00088	0.0044	0.0048	0.0062	0.00036	0.00047	0.00061
m	0.51	0.46	0.38	0.33	0.34	0.47	0.39	0.39	0.38
R^2	0.9943	0.9948	0.9976	0.9629	0.9694	0.9914	0.9553	0.9727	0.9911
$R^2_{adjusted}$	0.9905	0.9913	0.9960	0.9382	0.9490	0.9857	0.9255	0.9545	0.98517
ARE (%)	5.3	4.2	2.8	9.9	9.9	6.1	13.9	12.4	7.3

Table 4. Equilibrium parameters for the adsorption of AR on the LCsE.

Isotherm models	Materials								
	1-LCsE	2-LCsE	3-LCsE	4-LCsE	5-LCsE	6-LCsE	7-LCsE	8-LCsE	9-LCsE
Freundlich									
k_F (mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n_f}	1.71	2.06	2.13	2.20	2.42	2.16	1.25	1.98	2.29
n_f	2.36	2.47	2.46	2.50	2.57	2.36	1.93	2.23	2.29
R^2	0.9993	0.9941	0.9943	0.9922	0.9968	0.9928	0.9875	0.9871	0.9921
$R^2_{adjusted}$	0.9988	0.9902	0.9905	0.9870	0.9947	0.9880	0.9792	0.9785	0.9868
ARE (%)	1.4	3.4	3.6	5.6	2.3	4.8	7.8	6.8	5.9
Langmuir									
q_m (mg g ⁻¹)	20.24	21.43	22.30	22.38	22.18	24.40	27.18	26.57	27.87
k_L (L mg ⁻¹)	0.018	0.021	0.021	0.021	0.024	0.022	0.012	0.018	0.020
R^2	0.9784	0.9831	0.9814	0.9545	0.9783	0.9889	0.9982	0.9877	0.9910
$R^2_{adjusted}$	0.9460	0.9577	0.9535	0.8862	0.9457	0.9722	0.9955	0.9692	0.9775
ARE (%)	9.8	8.8	9.3	11.8	9.4	7.6	2.9	9.7	7.7
Sips									
q_S (mg g ⁻¹)	51.67	41.36	46.04	37.99	52.21	60.91	28.74	37.44	40.98
k_S (L mg ⁻¹)	0.0011	0.0029	0.0024	0.0060	0.0016	0.00091	0.010	0.0071	0.0069
m	0.54	0.57	0.55	0.65	0.51	0.50	0.94	0.72	0.69
R^2	0.9987	0.9961	0.9959	0.9971	0.9977	0.9913	0.9983	0.9918	0.9965
$R^2_{adjusted}$	0.9978	0.9935	0.9932	0.9952	0.9962	0.9855	0.9972	0.9863	0.9942
ARE (%)	2.6	4.1	4.3	6.6	3.2	2.5	5.2	6.9	4.5

The 9-LCsG and 6-LCsE sponges adsorption capacities were compared with other *Luffa cylindrica* adsorbents and are shown in Table 5. Based on Table 5, it can be concluded that the sponges developed in this study are attractive concerning the adsorption capacities found in previous studies. This behavior indicates that the use of *Luffa cylindrica* as support for crosslinked chitosan was successful, providing greater chemical and mechanical stability to the material. In addition, sponge and chitosan were obtained from renewable and low-cost raw materials, making the process even more viable.

Table 5. Adsorption capacities of 9-LCsG, 6-LCsE and other adsorbents.

Adsorbent	Pollutant	q (mg g ⁻¹)	Reference
9-LCsG	AR	89.05	This work
6-LCsE	AR	60.91	This work
Luffa biochar	Norfloxacin	128.00	[41]
Chitosan/magnetic Luffa biochar	Cu (II)	60.60	[9]
Reduced graphene oxide/Luffa	Methylene blue	56.30	[42]
Fe-Luffa activated carbon	Cr (VI)	48.22	[43]
Modified Luffa sponge with zinc nanoparticles	Trypan blue	47.30	[44]
Luffa/polipirrol	Ibuprofeno	19.16	[36]
Luffa cylindrica	Cd (II)	6.71	[45]

4.1.4 Conclusion

The new bioadsorbents LCsG and LCsE, based on *Luffa cylindrica* with crosslinked chitosan, were successfully developed and all the results obtained in the performed analyzes corroborate. SEM images showed that there was a change in the surface of Luffa. The FT-IR spectra showed the characteristic crosslinking bands involving chitosan with glutaraldehyde and epichlorohydrin, confirming the existence of crosslinking in the material. Increasing the concentration of the crosslinking agent caused an increase in the degree of swelling as well as an increase in the degree of crosslinking with glutaraldehyde. The Sips istom model was the most satisfactory to represent the experimental data. The maximum adsorption capacities were 89.05 mg g⁻¹ for LCsG and

60.91 mg g⁻¹ for LCsG. Therefore, it can be concluded that *Luffa cylindrica* was satisfactory as a support for chitosan, thus improving its chemical and mechanical properties. In addition, LCsG and LCsE are attractive and promising materials in the adsorption area, as they were developed from renewable raw materials and proved to have a good adsorption capacity.

References

- [1] A. Dhanola, AS Bisht, A. Kumar, A. Kumar, A. Influence of natural fillers on physicochemical properties of *luffa cylindrica*/ polyester composites. Mater. Today: Proc. 5 (2018) 17021–17029.
- [2] M. Alhijazi, B. Safaei, Q. Zeeshan, M. Asmael, A. Eyvazian, Z. Qin. Recent Developments in Luffa Natural Fiber Composites: Review. Sustainability, 12 (2020) 7683.
- [3] AA. Maamoun, RH. El-akkad, MA. Farag. Mapping metabolome changes in *Luffa aegyptiaca* Mill fruits at different maturation stages via MS-based metabolomics and chemometrics. J. Adv. Res. 2019.
- [4] VK. Patel, A. Dhanola. Influence of CaCO₃, Al₂O₃, and TiO₂ microfillers on physicochemical properties of *Luffa cylindrica*/polyester composites. Int. J. Eng. Sci. Technol. 19 (2016) 676–683.
- [5] Y. Chen, F. Yuan, Q. Su, C. Yu, C., K. Zhang, P. Luo, D. Hu, Y. Guo, Y. A novel sound absorbing material comprising discarded luffa scraps and polyester fibers. J. Clean. Prod., 245 (2020) 118917.
- [6] FJ. Amaku, F. Onwu. Kinetic studies on the effect of Pb (II), Ni (II) and Cd (II) ions on biosorption of Cr (III) ion from aqueous solutions by *Luffa cylindrica* fibre. Adv. Appl. Sci. Res. 6 (2015) 180–188.
- [7] AU. Emene, R. Edyvean. Removal of Pb (II) ions from solution using chemically modified *Luffa cylindrica* as a method of sustainable water treatment. Int. J. Eng. Res. 10 (2019) 344–364.
- [8] Q. Kong, Y. Wang, L. Shu, M. Miao, M. Isotherm, kinetic, and thermodynamic equations for cefalexin removal from liquids using activated carbon synthesized from loofah sponge. Desalin. Water Treat. 57 (2016) 7933–7942.

- [9] F. Xiao, J. Cheng, W. Cao, C. Yang, J. Chen, Z. Luo. Removal of heavy metals from aqueous solution using chitosan-combined magnetic biochars. *J. Colloid Interface Sci.* 540 (2019) 579–584.
- [10] AH. Gedam, RS. Dongre. Activated carbon from *Luffa cylindrica* doped chitosan for mitigation of lead(ii) from an aqueous solution. *RSC Adv.* 6 (2016) 22639–22652.
- [11] JMN. Dos Santos, CR. Pereira, EL. Foletto, GL. Dotto. Alternative synthesis for $ZnFe_2O_4$ /chitosan magnetic particles to remove diclofenac from water by adsorption. *Int. J. Biol. Macromol.* 131 (2019) 301-308.
- [12] Z. Li, S. Yahyaoui, M. Bouzid, A. Erto, GL. Dotto. Interpretation of diclofenac adsorption onto $ZnFe_2O_4$ /chitosan magnetic composite via BET modified model by using statistical physics formalism. *J. Mol. Liq.* (2020) 114858.
- [13] JO. Gonçalves, GL. Dotto, LAA. Pinto. Cyanoguanidine-crosslinked chitosan to adsorption of food dyes in the aqueous binary system. *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 425-430.
- [14] DCS. Alves, JO. Gonçalves, BB. Coseglio, TAL. Burgo, GL. Dotto, LAA. Pinto, TRS. Cadaveral Jr. Adsorption of phenol onto chitosan hydrogel scaffold modified with carbon nanotubes. *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (6) (2019) 103460.
- [15] S. Abraham, D. Rajamanick, B. Srinivasan. Preparation, Characterization and Cross-linking of Chitosan by Microwave Assisted Synthesis. *Science International*, 6 (1) (2018) 18–30.
- [16] B. Zhang, R. Hu, D. Sun, T. Wu, Y. Li. Fabrication of chitosan/magnetite-graphene oxide composites as a novel bioadsorbent for adsorption and detoxification of Cr(VI) from aqueous solution. *Sci. Rep.* 8 (1) (2018) 1–12.
- [17] IO. Saheed, OW. Da, FBM. Suah, FBM. Chitosan Modifications for Adsorption of Pollutants - A review. *J. Hazard. Mat.* 408 (2020) 124889.
- [18] JM. Moura, BS. Farias, DAS. Rodrigues, CM. Moura, GL. Dotto, LAA. Pinto. Preparation of chitosan with different characteristics and its application for biofilms production. *J. Polym. Environ.* 23 (2015) 470–477.
- [19] H. Koseoglu. Biotemplated *Luffa cylindrica* for the oil spill clean-up from seawater. *Desalin. Water Treat.* (2016) 1-9.
- [20] AH. Chen, SC. Liu, CY. Chen, CY. Chen. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. *J. Hazard. Mater.* 154 (1-3) (2008) 184-191.

- [21] JO. Gonçalves, JP. Santos, EC. Rios, MM. Crispim, GL. Dotto, LAA. Pinto. Development of chitosan based hybrid hydrogels for dyes removal from aqueous binary system. *J. Mol. Liq.* 225 (2017) 265–270.
- [22] RM. Silverstein, FX. Webster, DJ. Kiemle. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York (2007).
- [23] R. Dash, M. Foston, AJ. Ragauskas. Improving the mechanical and thermal properties of gelatin hydrogels crosslinked by cellulose nanowhiskers. *Carbohydr. Polym.* 91 (2) (2013) 638-645.
- [24] HZ. Freundlich. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57 (1906) 385.
- [25] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40 (1918) 1361–1403.
- [26] R. Sips. On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16 (1948) 490–495.
- [27] G. Martínez-Mejía, NA. Vázquez-Torres, A. Castell-Rodríguez, JM. Río, JM, MCR. Jiménez-Juárez. Synthesis of new chitosan-glutaraldehyde scaffolds for tissue engineering using Schiff reactions. *Colloids Surf, A Physicochem. Eng. Asp.* 579 (2019).
- [28] Q. Liu, N. Ji, L. Xiong, Q. Sun. Rapid gelling, self-healing, and fluorescence-responsive chitosan hydrogels formed by dynamic covalent crosslinking. *Carbohydr. Polym.* 246 (2020).
- [29] VN. Tirtom, A. Dinçer, S. Becerik, T. Aydemir, A. Çelik. Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan–clay composite beads in aqueous solution. *Chem. Eng. Sci.* 197 (2012) 379-386.
- [30] AH. Jawad, AS. Abdulhameed, A. Reghioa, ZM. Yaseen. Zwitterion composite chitosan-epichlorohydrin/zeolite for adsorption of methylene blue and reactive red 120 dyes. *Int. J. Biol. Macromol.* 163 (2020) 756-765
- [31] VB. Gavalyan. Synthesis and characterization of new chitosan-based Schiff base compounds. *Carbohydr. Polym.* 145 (2016) 37–47.
- [32] N. Nematidil, M. Sadeghi, S. Nezami, H. Sadeghi. Synthesis and characterization of Schiff-base based chitosan-g-glutaraldehyde/NaMMTNPs-APTES for removal Pb^{2+} and Hg^{2+} ions. *Carbohydr. Polym.* 222 (2019).

- [33] HFG. Barbosa, DS. Francisco, APG. Ferreira, ETG. Cavalheiro. A new look towards the thermal decomposition of chitins and chitosans with different degrees of deacetylation by coupled TG-FTIR. *Carbohydr. Polym.* 255 (2019).
- [34] D. Pathania, A. Sharma, V. Sethi. Microwave induced graft copolymerization of binary monomers onto *luffa cylindrica* fiber: removal of congo red. *Procedia Eng.* 200 (2017) 408-415.
- [35] Y. Wang, X. Wang, Y. Xiong, J. Fan, Z. Zheng, Y. Li, L. Dong, Z. Zhao. Extraction optimization, separation and antioxidant activity of *Luffa cylindrica* polysaccharides. *Food Bioprod. Process.* 116 (2019) 98-104.
- [36] A. Khadir, M. Negarestani, A. Mollahosseini. Sequestration of a non-steroidal anti-inflammatory drug from aquatic media by lignocellulosic material (*Luffa cylindrica*) reinforced with polypyrrole: Study of parameters, kinetics, and equilibrium. *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (3) (2020).
- [37] L. Poon, LD. Wilson, JV. Headley. Chitosan–glutaraldehyde copolymers and their sorption properties. *Carbohydr. Polym.* 109 (2014) 92–101.
- [38] RR. Schio, BC. Rosa, JO. Gonçalves, LAA. Pinto, ES. Mallmann, GL. Dotto. Synthesis of a bio–based polyurethane/chitosan composite foam using ricinoleic acid for the adsorption of Food Red 17 dye. *Int. J. of Biol. Macromol.* 121 (2019) 373-380.
- [39] GL. Dotto, JMN. Santos, EH. Tanabe, DA. Bertuol, EL. Foletto, EC. Lima, FA. Pavan. Chitosan/polyamide nanofibers prepared by Forcespinning® technology: a new adsorbent to remove anionic dyes from aqueous solutions. *J. Clean. Prod.* 144 (2017) 120–129.
- [40] CP. Pinheiro, LMK. Moreira, SS. Alves, TRS. Cadaval Jr, LAA. Pinto. Anthocyanins concentration by adsorption onto chitosan and alginate beads: Isotherms, kinetics and thermodynamics parameters. *Int. J. Biol. Macromol.* 166 (2021) 934-939.
- [41] Y. Feng, Q. Liu, Y. Yu, Q. Kong, L. Zhou, Y. Du, X. Wang. Norfloxacin removal from aqueous solution using biochar derived from luffa sponge. *J. Water Supply: Res. Technol.* (2018).
- [42] S. Li, M. Tao, Y. Xie. Reduced graphene oxide modified luffa sponge as a biocomposite adsorbent for effective removal of cationic dyes from aqueous solution. *Desalin. Water Treat.* 1-9 (2015).

- [43] Y. Wang, Q. Liu, L. Shu, M. Miao, Y. Liu, Q. Kong. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using Fe-modified activated carbon prepared from luffa sponge: kinetic, thermodynamic, and isotherm studies. *Desalin. Water Treat.* 1-12 (2016).
- [44] H. Nadaroglu, S. Cicek, AA. Gungor. Removing Trypan blue dye using nano-Zn modified Luffa sponge. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2016).
- [45] A. Shahidi, N. Jalilnejad, E. Jalilnejad. A study on adsorption of cadmium(II) ions from aqueous solution using *Luffa cylindrica*. *Desalin. Water Treat.* 53 (2015) 3570-3579.

4.2 ARTIGO 2

Adsorption performance of Food Red 17 dye using an eco-friendly material based on *Luffa cylindrica* and chitosan

Rejiane da R. Schio¹, Kátia da Boit Martinello², Matias S. Netto¹, Luis F. O. Silva³,
Evandro S. Mallmann¹; Guilherme L. Dotto^{1*}

¹Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, UFSM,
Roraima Avenue, 1000, 97105–900, Santa Maria, RS, Brazil.

²Department of Health Sciences, Universidad de la Costa, CUC, Calle 58 # 55–66,
Barranquilla, Atlántico, Colombia.

³Department of Civil and Environmental, Universidad de la Costa, CUC, Calle 58 # 55–
66, Barranquilla, Atlántico, Colombia.

Abstract

Luffa cylindrica (LC), a lignocellulosic material coveted for its versatility, was investigated to immobilize crosslinked chitosan and remove Food red 17 (FR17) dye from aqueous solutions. LC/chitosan was crosslinked with epichlorohydrin (LC/CS/EPIC) and glutaraldehyde (LC/CS/GLUT). LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC presented an adequate morphology for mass transfer, relevant functional groups for adsorption. Furthermore, FR17 dye adsorption was favored at pH 2. Pseudo-second-order and Sips models represented the kinetic and isotherm data satisfactorily. As a result, adsorption was spontaneous and endothermic. The maximum adsorption capacity for LC/CS/GLUT was 77.66 mg g⁻¹, and for LC/CS/EPIC was 43.01 mg g⁻¹ for dye FR17. Furthermore, when reused, the adsorbents remain at around 70% of their original capacities after six adsorption cycles. Thus, the materials prepared from *Luffa cylindrica* and chitosan resulted in promising eco-friendly adsorbents.

Keywords: *Luffa cylindrical*; chitosan; adsorption; dye.

4.2.1 Introduction

Luffa cylindrica (LC), also known as a vegetable loofah and natural sponge, is a lignocellulosic material found in abundance in nature. Extremely versatile, Luffa is used from personal hygiene to as a biotechnological tool, aiding in medical science [1, 2]. Moreover, Luffa has a very well-developed polymer matrix with a three-dimensional fibrous structure that provides excellent mechanical properties to the material [3, 4]. Given these characteristics, *Luffa cylindrica* is a potential candidate as a natural and inexpensive matrix for immobilization/support of other materials such as microbial cells [5], plant cells [6], polypyrrole [7], and ZnO nanoparticles [8], being very efficient even in the treatment of contaminated water.

Chitosan is a polysaccharide that can be obtained from the deacetylation of chitin and presents as main characteristics biodegradability, nontoxicity, and biocompatibility [9]. Therefore, chitosan is highly coveted in the field of adsorption. In addition to the characteristics above, it has two potent active sites NH_2 and OH , in its chemical structure, responsible for adsorption [10, 11]. On the other hand, it loses its efficiency when used in its most common form, powder. In this condition, chitosan has low chemical and mechanical properties, easily dissolving in acidic pHs and difficult solid/liquid separation after adsorption [12, 13]. A new alternative found in this study was to use *Luffa cylindrica* as a natural matrix for the immobilization of chitosan. The chitosan crosslinking technique was applied to produce a network between the polymeric chitosan chains and the crosslinking agent.

Dye-contaminated effluents are of great concern when incorrectly disposed of in nature as they can cause serious environmental problems and damage human health [14, 15]. Thus, many treatment techniques are studied to contain the damage caused. However, adsorption remains the most efficient and adopted technique [16, 17]. Adsorption is highly efficient and is a technique that combines low cost and ease of operation; there is the possibility of using several types of adsorbents, including those from renewable sources [18-20]. *Luffa cylindrica* and chitosan fit into this adsorption context, aiming at affordable and sustainable adsorbents from natural sources.

Based on this situation, this work aimed to study the adsorption performance of a new material developed from the immobilization of chitosan in the *Luffa cylindrica* matrix. Adsorbents were applied to remove Food Red 17 (FR17) dye.

4.2.2 Materials and Methods

4.2.2.1 Chitosan, *Luffa cylindrica*, reagents, and dye

Chitosan was synthesized from pink shrimp (*Penaeus brasiliensis*) with a degree of deacetylation of $85 \pm 1\%$ and a molecular weight of 148 ± 3 kDa [21]. *Luffa cylindrica* (LC) was acquired in its dry form from a local trade in Santa Maria – RS, Brazil. Glutaraldehyde (25% in water) and epichlorohydrin were purchased from Aproquímica, Brazil. Synthetic dye Food Red 17 (FR17) (color index 16035; 95% purity; molecular weight 496.4 g mol^{-1}) was purchased from Plury Chemical Ltda, Brazil. The pH values of the solutions were adjusted with NaOH and HCl. For all tests, blanks and triplicates were performed.

4.2.2.2 Synthesis of LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC

The conditions referring to the mass of chitosan and the percentage of crosslinking agents were evaluated in preliminary studies. First, *Luffa cylindrica* was treated with a 2% NaOH solution (w v^{-1}) according to Koseoglu [22]. Chitosan solutions (3% w w^{-1} (A) and 5% w w^{-1} (B)) were prepared with acetic acid (1% v v^{-1}). After total dissolution, the same *Luffa* mass was added to solution A and solution B. The pH of solution A was adjusted to 10.0 [23]. Solution A was crosslinked with epichlorohydrin (1.5% concerning the mass of chitosan) and solution B with glutaraldehyde (1.5% concerning the mass of chitosan), under stirring at 150 rpm for a period of 3 h. Finally, the material was dried in an oven for 24 h. *Luffa cylindrica* supporting chitosan crosslinked with epichlorohydrin and *Luffa cylindrica* supporting chitosan with glutaraldehyde were called LC/CS/EPIC and LC/CS/GLUT, respectively.

4.2.2.3 Characterization of LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC

LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) techniques in the 4000 to 500 cm^{-1} frequency range (Shimadzu, IR Prestige 21, Japan). Scanning electron microscopy (SEM) using secondary electron irradiation and 10 kV (Tescan, Mira 3, Czech Republic). X-ray diffraction (XRD)

with Cu-K α radiation and 30 kV and 10 mA power supply (Rigaku Miniflex 300, Japan). Thermogravimetric analysis (TGA) was performed under a nitrogen atmosphere with a flow rate of 50 mL min⁻¹, applying a heating rate of 10 °C min⁻¹ (STA 449 F3 Jupiter, Netzsch) and similarly, differential scanning calorimetry (DSC) (TA instruments, DSC-60, USA). The point of zero charge (pH_{pzc}) was determined through nine initial pH points (1.0-9.0) following the method described by Silva et al. [24].

4.2.2.4 Adsorptive potential of LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC

The potential of LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC in removing FR17 dye from aqueous solutions was evaluated employing batch adsorption tests using a thermostated stirrer (Marconi, MA 093, Brazil) at 150 rpm. First, the effect of the initial pH was investigated by varying the pH (NaOH and HCl (0.1 mol L⁻¹)) from 2 to 5, using 0.1 g of adsorbent. With the best pH condition, the effect of adsorbent mass was investigated, ranging from 0.025 to 0.2 g. An initial dye concentration of 25 mg L⁻¹, solution volume of 25 mL, contact time of 4 h, at 298 K was used. Finally, using the best pH and the best mass amount, the kinetic curves were constructed with a contact time from 0 to 240 min, with a solution volume of 25 mL and an initial concentration of 25 mg L⁻¹, at 298 K. The equilibrium curves were obtained at temperatures of 298, 308, 318 and 328 K, with dye concentration ranging from 0 to 500 mg L⁻¹, 25 mL of solution, for 4 h. The remaining concentration of FR17 dye in the liquid phase was determined by spectrophotometry at a wavelength of 500 nm. The dye removal percentage (R , %) and the adsorption capacity (q_e , mg g⁻¹) of the materials were determined by Equations 1 and 2, respectively.

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (2)$$

Where m is the mass of LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC (g), V (L) is the volume of the solution, C_0 and C_e are the initial and equilibrium concentrations of the adsorbate solution (mg L⁻¹).

4.2.2.5 Kinetics, isotherms, and thermodynamics in FR17 liquid phase adsorption

Kinetic and equilibrium adsorption data were analyzed using pseudo-first-order (PFO) (Equation 3) and pseudo-second-order (PSO) (Equation 4) kinetic models; and equilibrium, the Langmuir (Equation 5), Freundlich (Equation 6), and Sips (Equation 7). Thermodynamic parameters were estimated according to the methodology proposed by Lima et al. [25], represented by Equations 8, 9, 10, and 11.

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

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

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

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{q_S (k_S C_e)^m}{1 + (k_S C_e)^m} \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_e) \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (9)$$

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (10)$$

$$K_e = \frac{k_S M_w \gamma^{FR17}}{\gamma} \quad (11)$$

Where k_1 (min^{-1}) and k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) are the rate constants of PFO and PSO models, q_1 and q_2 (mg g^{-1}) are the theoretical values for the adsorption capacity. k_F is the Freundlich constant (mg g^{-1}) (mg L^{-1}) $^{1/n_F}$, $1/n_F$ is the heterogeneity factor q_m and q_S are the maximum adsorption capacity of each model (mg g^{-1}), k_L is the Langmuir constant (L mg^{-1}), k_S is the Sips constant (L mg^{-1}), m is the exponent of the Sips model. T the temperature (K), R the universal gas constant ($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), M_w the molecular weight of FR17 dye (mg mol^{-1}), γ^{FR17} the activity coefficient of FR17 dye in solution (dimensionless) and γ the unitary activity coefficient of FR17 (1 mol L^{-1}). It was assumed that the solution is sufficiently diluted to consider $\gamma^{FR17}=1$.

4.2.2.6 Desorption assays

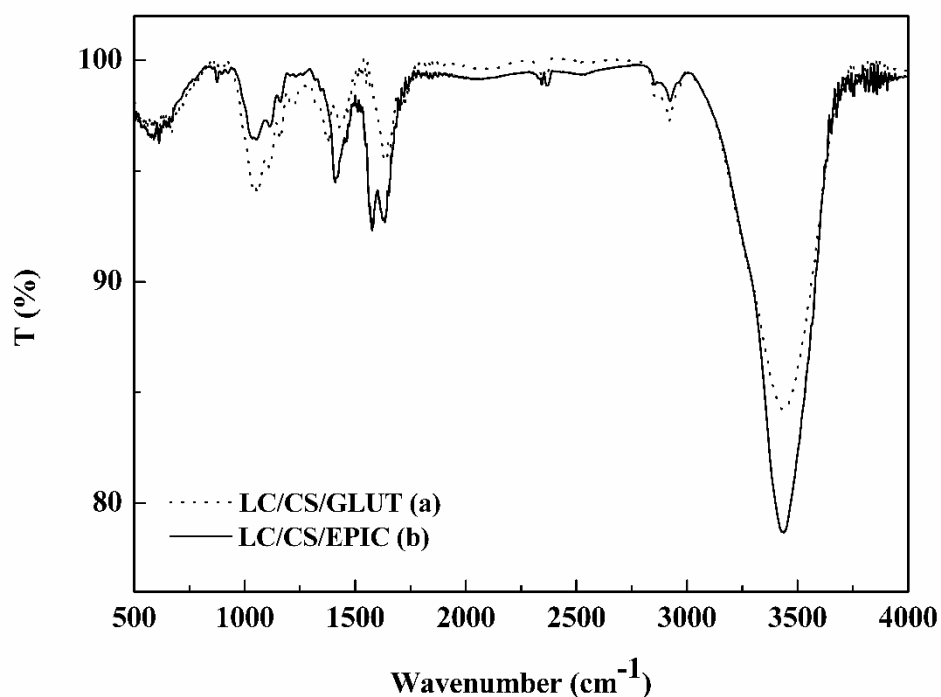
To verify the possible reuse of LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC, desorption tests were performed on the materials. NaCl and NaOH solutions (0.1, 0.5, 1.0 mol L⁻¹) were tested as eluents. LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC loaded with dye FR17 (500 mg L⁻¹), adsorbed under the most suitable conditions, were added to the eluent solutions, stirred at 100 rpm, and 298 K for 60 min.

4.2.3 Results and discussion

4.2.3.1 Characteristics of LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC

The FTIR vibrational spectra for LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC are shown in Fig. 1 (a) and (b), respectively. According to the spectra, the crosslinking of both materials was successful, meaning that *Luffa* was excellent support for chitosan, as the characteristic bands of the active groups of chitosan and the bands responsible for crosslinking are present in the spectra. Both spectra show a broad signal at 3455 cm⁻¹ showing the superposition of the NH and OH elongation vibrations of chitosan and the OH group of the cellulose present in *Luffa cylindrica*. Still, other characteristic bands of chitosan, such as type I amide (CHCO) and type II amide (NH), are found around 1600 cm⁻¹ and 1550 cm⁻¹, respectively [26-29]. The 1600 cm⁻¹ band can also be related to *Luffa* through the C=O stretch. In Fig. 1 (a), there is a band around 1675 cm⁻¹ attributed to the Schiff base (imine group) that is formed between glutaraldehyde and chitosan [30-29]; and in Fig. 1 (b), the crosslinking of chitosan with epichlorohydrin was confirmed through the elongation -CO band around 1075 cm⁻¹ referring to the opening of the epoxide ring in the formation of the crosslink [31, 32].

Figure 1-FTIR vibrational spectra of (a) LC/CS/GLUT and (b) LC/CS/EPIC.



The surface morphologies of *Luffa cylindrica*, LC/CS/GLUT, and LC/CS/EPIC with $\times 1000$ approximation are shown in Figs. 2 (a), (b), and (c), respectively. An evident change in the surface of *Luffa cylindrica* was observed after the insertion of the reticulated chitosan. The support of chitosan increased irregularities and cavities of the fibers, making the material more susceptible to contact with the dye molecules. This type of modification is extremely favorable for the adsorption process. Similar morphological features were recently reported by Martinez-Pavetti et al. [3].

Figure 2. SEM images ($\times 1000$): (a) *Luffa cylindrica*, (b) LC/CS/GLUT and (c) LC/CS/EPIC.

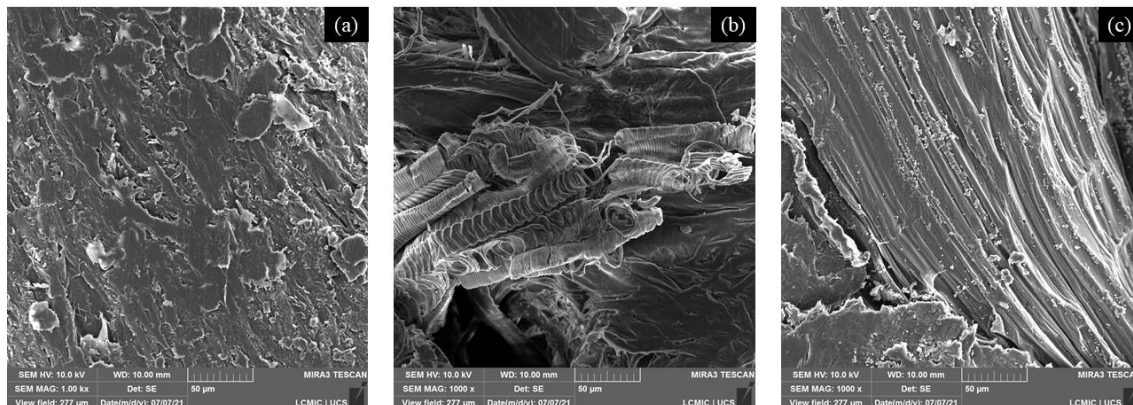


Fig. 3 (a-d) shows the XRD patterns for *Luffa cylindrica*, chitosan, LC/CS/GLUT, and LC/CS/EPIC samples. All samples showed broad peaks characteristic of amorphous material. These peaks are located at around 17 and 22° for *Luffa cylindrica*, LC/CS/GLUT, and LC/CS/EPIC samples. For chitosan, this peak is located at around 20°. In the LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC samples, the peak referring to chitosan is superimposed on the others. Khadir et al. [7] observed very similar peaks in their *Luffa*/polypyrrole composite material. The disorganization of the amorphous material arrangements can be considered positive in the adsorption process, as they present more empty spaces [33].

Figure 3. XRD patterns: (a) *Luffa cylindrica*, (b) *quitosana*, (c) LC/CS/GLUT and (d) LC/CS/EPIC.

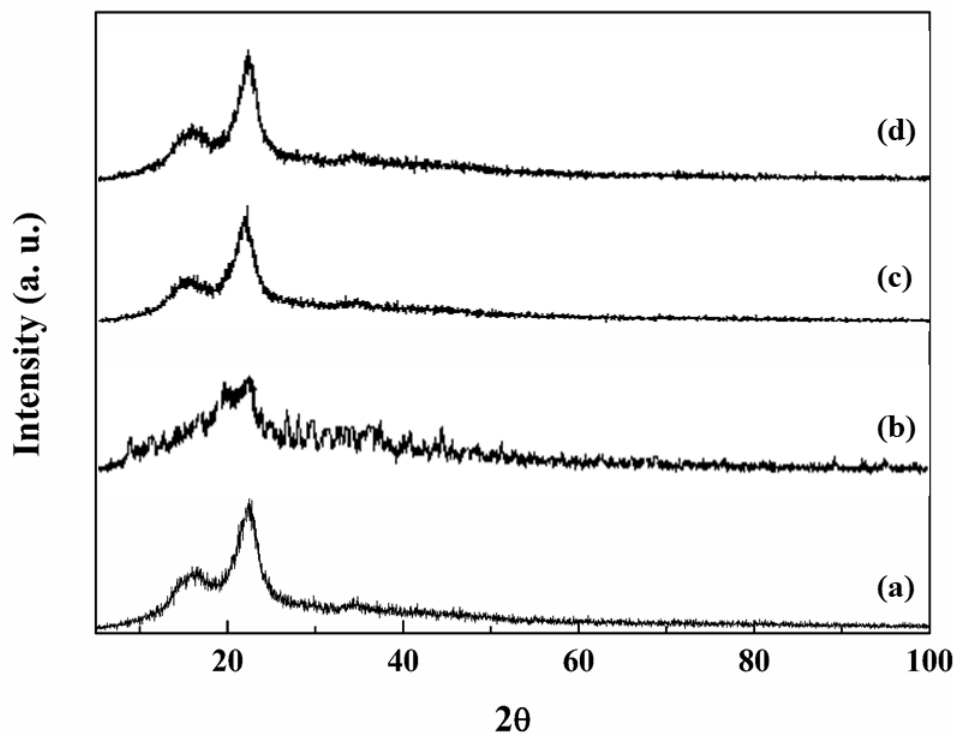
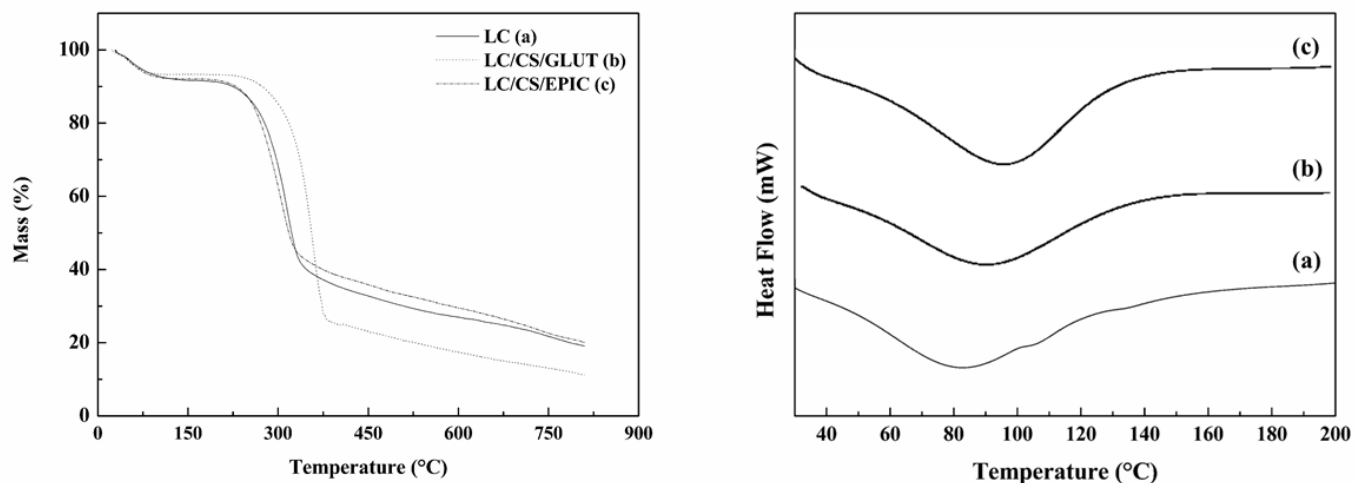


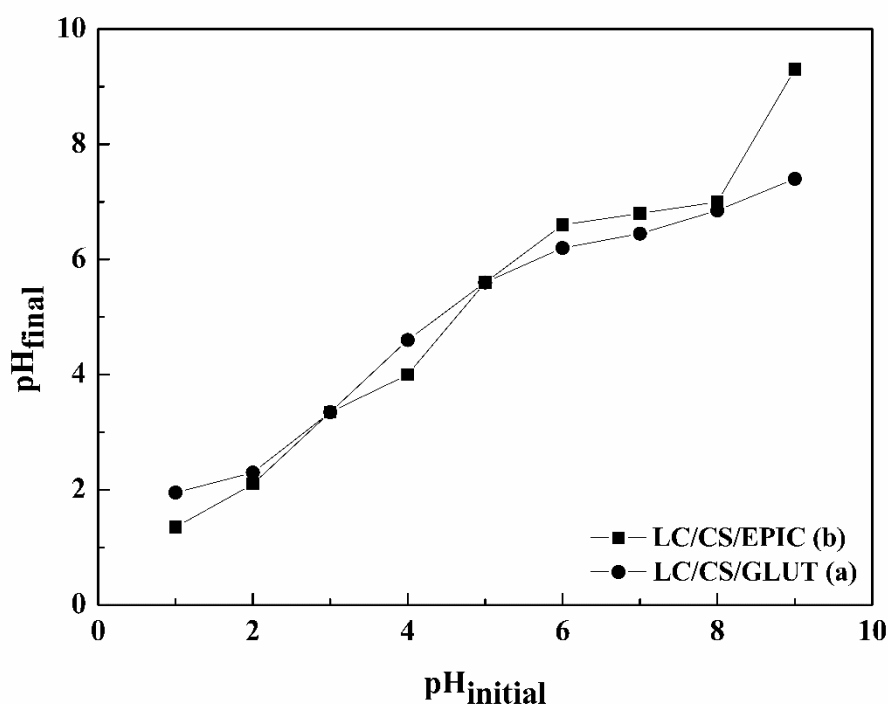
Fig. 4 shows the TGA and DSC curves to analyze the decomposition and thermal stability of *Luffa cylindrica*, LC/CS/GLUT, and LC/CS/EPIC samples. The TGA curves of the samples show two stages of decomposition (Fig. 4 (a)). The first loss of mass is observed up to 100 °C; this first stage corresponds to the loss of moisture in the material. The second loss of mass occurred up to 400 °C; this second decomposition corresponds to the degradation of chitosan and the cellulose and lignin that remained in *Luffa* after the alkaline treatment. The DSC curves are shown in Fig. 4(b), in which they present an endothermic peak in the range from 70 to 110 °C. A small displacement of the peak can be observed after chitosan support. This behavior may be associated with the glass transition, allowing mobility between amorphous polymers [34].

Figure 4. TGA curves and DSC curves for (a) *Luffa cylindrica*, (b) LC/CS/GLUT, and (c) LC/CS/EPIC.



The points of zero charge (pH_{pzc}) obtained for the LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC samples were 6.5 and 6.8 and are shown in Fig. 5 (a) and (b), respectively. Therefore, at these pH values, the positive charges on the surface are equal to the negative ones, resulting in zero charges. In this case, when the pH of the solution is greater than pH_{pzc} , the surface of the adsorbent is negatively charged and interacts with positive species. Conversely, when the pH is lower than pH_{pzc} , the surface of the adsorbent is positively charged and interacts with negative species [35].

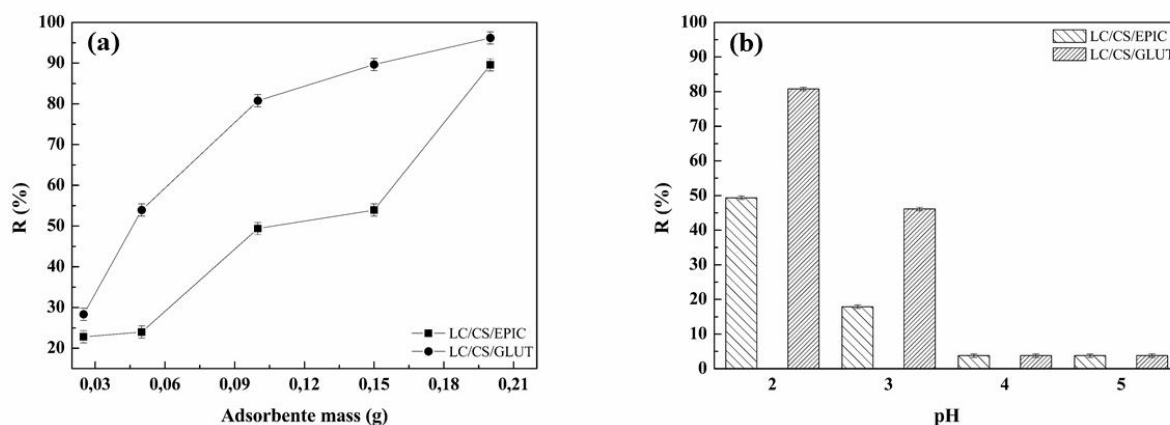
Figure 5. The pH_{pzc} for (a) LC/CS/GLUT and (b) LC/CS/EPIC.



4.2.3.2 Evaluation of pH and adsorbent mass

The influences of pH and mass of LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC on FR17 adsorption are depicted in Fig. 6. The study of the mass of LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC was evaluated by varying the mass of the adsorbent from 0.025 to 0.2 g. For both materials, the percentage of removal increased with the adsorbent mass. LC/CS/GLUT obtained a maximum removal of 96% of the FR17 dye and LC/CS/EPIC a maximum of 89%. This trend is because the higher the adsorbent mass, the greater the number of active sites for the adsorption process. Based on Fig. 6 (b), it can be seen that a decrease in pH from 5 to 2 favored the removal of the FR17 dye. These pH values follow pH_{pzc} . At pH 2, LC/CS/GLUT reached 80% removal, while LC/CS/EPIC reached close to 50%. This result is related to the NH_2 groups of chitosan, which are easily protonated. Zazycki et al. [18] observed the same behavior for the FR17 dye. Subsequent adsorption tests were carried out at pH 2, using 0.2 g of each adsorbent.

Figure 6. Adsorbent mass effect and (b) effect of initial pH for LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC on the adsorption of FR17.



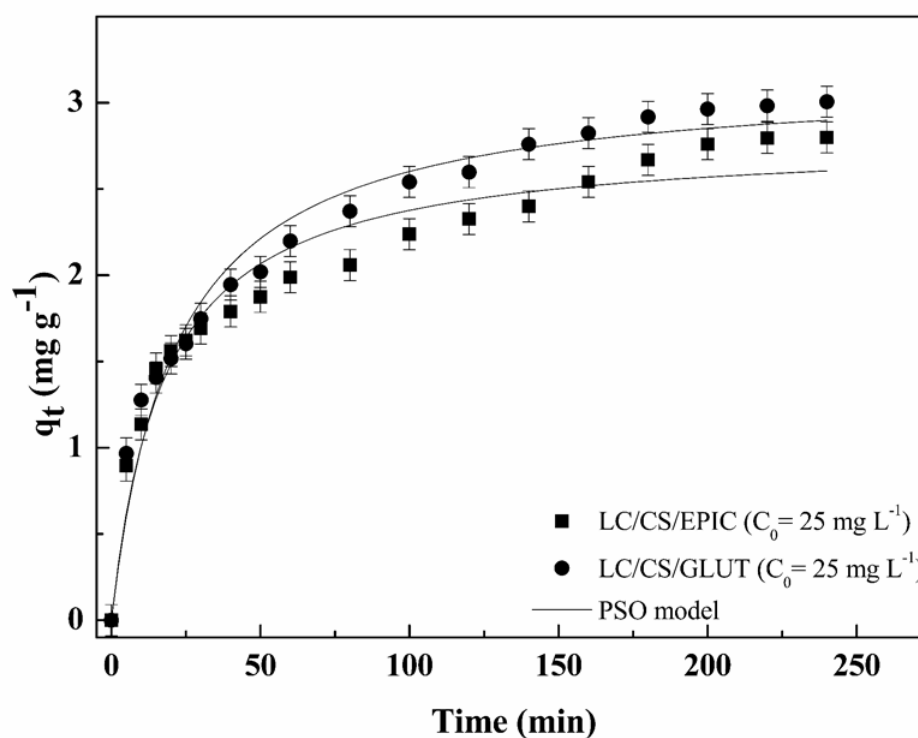
4.2.3.3 Kinetic results

The FR17 dye adsorption kinetic curves are shown in Figure 7 and relate the adsorptive capacities at predetermined times of the material prepared with glutaraldehyde and epichlorohydrin. The influence of time on adsorption processes is of great relevance as it allows evaluating the applicability of a given adsorbate, equilibrium time and adsorption rate, fundamental parameters in scale-up operations [36].

The experimental kinetic data fitted the two most commonly used reaction models, the pseudo-first-order and the pseudo-second-order models [37]. As shown in Table 1, it can be seen that for both adsorbent materials, the Pseudo-Second-Order model better described the experimental data, taking into account the highest values of the R^2 and the lowest values of ARE . The theoretical capacity values q_2 (mg g^{-1}) were close to the experimental capacity values, which were 3.1 mg g^{-1} and 2.8 mg g^{-1} for PU/CS/GLUT and PU/CS/EPIC, respectively. They also indicate a good fit of the kinetic models. The PSO model assumes that adsorption occurs through the participation of valence forces or electron exchange between the adsorbate/adsorbent set, which is based on the strong sensitivity of the removal efficiency associated with the pH variation of the medium [38]. The adsorption capacities increase with increasing time for both kinetic curves, more accentuated at the beginning of the process, followed by a slower phase, tending to stabilize after 240 min. This slower phase occurs due to the progressive deactivation of

the adsorption sites available on the FR17 dye molecules' adsorbent until saturation is reached. Similar behavior was obtained by Georgin et al. [39] and Amela et al. [40].

Figure 7. Kinetic curves for LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC on the adsorption of FR17. ($T=298\text{ K}$, $C_0=25\text{ mg L}^{-1}$, 150 rpm , $V=25\text{ mL}$, $\text{pH}=2.0$ and $m=0.2\text{ g}$).



Tab. 1-Kinetic parameters for LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC on the adsorption of FR17.

Kinect models	Materials	
	PU/CS/GLUT	PU/CS/EPIC
PFO model		
q_1 (mg g^{-1})	2.78	2.48
k_1 (min^{-1})	0.035	0.042
R^2	0.9189	0.8839
ARE (%)	10.71	12.02
PSO model		

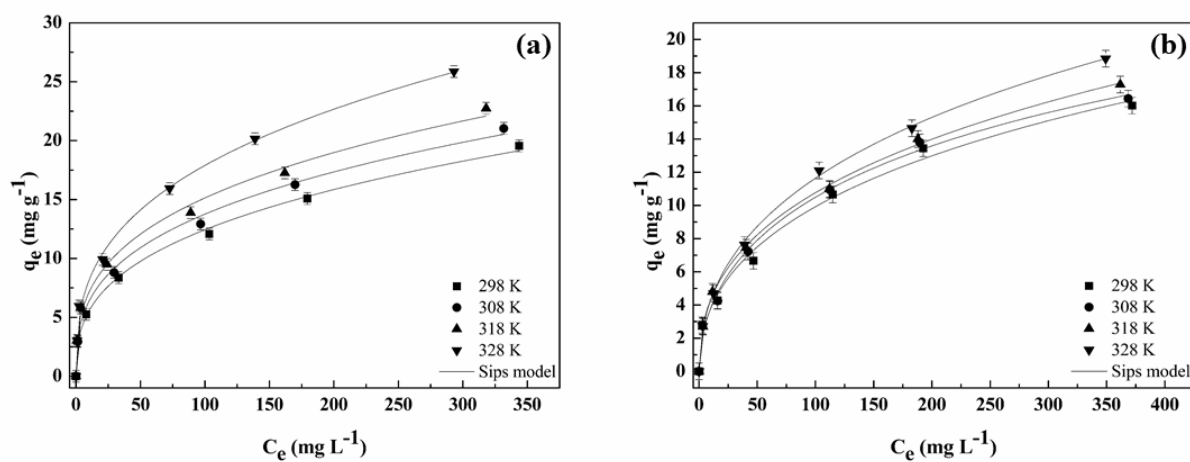
q ₂ (mg g ⁻¹)	3.15	2.79
k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	1.48	1.24
R ²	0.9688	0.9531
ARE (%)	7.56	6.71

4.2.3.4 Equilibrium isotherms

The isothermal adsorption curves of the FR17 dye using LC/CS/GLUT and LC/CS/EPI as adsorbents are shown in Fig. 8 (a) and (b), respectively. The isotherms correlate the equilibrium concentration with the maximum adsorption capacity of the adsorbent under the experimental conditions used, together with the temperature effect. Such parameters are important to determine the adsorption mechanism, inform the energetic character of the process, estimate the maximum adsorptive capacity of the material, in addition to being possible to estimate the thermodynamic parameters [41, 42]. All isothermal curves are shown in Figs. 8 (a) and (b) have a favorable format [43]. As the solute concentration increases, there is an increase in the adsorption capacity. The curves have not attained a plateau at the concentration range used, indicating that more available sites exist.

The adjustments of the experimental data to the theoretical models of Langmuir, Freundlich, and Sips for FR17 dye adsorption using LC/CS/GLUT and LC/CS/EPI are shown in Table 2. The data show that the fits are satisfactory for the Freundlich and Sips models, but the Sips model was chosen for better discussion. The temperature increase caused an improvement in the adsorption capacity of both materials. The effect supports the fact that the increase in temperature adds strength to the dispersion rate of dye molecules through the outer boundary layer and the inner pores of the adsorbent particles as a result of the decrease in the viscosity of the medium [44, 10]. Also, the Sips constant k_s (L mg⁻¹) values increase with increasing temperature for the two adsorbents. This parameter indicates the affinity of the adsorbate/adsorbent system, corroborating the temperature effect [45]. Similar results were obtained by Marrakchi et al. [46] on the adsorption of Acid Blue 29 using Mesoporous biohybrid epichlorohydrin crosslinked chitosan/carbon-clay; Netto et al. [47] in the adsorption of the dye Acid Red 97 using a geopolymer and Saha et al. [48] on the adsorption of Allura Red AC on natural Sawdust.

Figure 8. Isotherm curves for LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC on the adsorption of FR17 ($V=25$ mL, $C_0=0-500$ mg L⁻¹, pH=2.0, 150 rpm and $m=0.2$ g).



Tab. 2. Equilibrium parameters for LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC on the adsorption of FR17.

Materials	T (K)	Isotherm models				
		Langmuir				
		q_L (mg g ⁻¹)	k_L (L mg ⁻¹)	R^2	R^2_{adj}	ARE (%)
LC/CS/EPIC	298	18.73	0.021	0.9321	0.8303	16.88
	308	18.78	0.023	0.9071	0.7678	13.80
	318	18.75	0.028	0.9152	0.7880	17.28
	329	21.18	0.025	0.9386	0.8465	16.29
LC/CS/GLUT	298	20.25	0.013	0.9679	0.9198	23.21
	308	21.65	0.015	0.9771	0.9428	25.76
	318	22.58	0.017	0.9622	0.9055	26.80
	329	2745	0.015	0.9732	0.9330	26.36
Freundlich						
		n_f	k_F (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{-1/n_f}	R^2	R^2_{adj}	ARE (%)
LC/CS/EPIC	298	2.53	1.58	0.9972	0.9953	6.86
	308	2.55	1.67	0.9917	0.9862	4.74
	318	2.61	1.75	0.9959	0.9932	2.41

	329	2.46	1.81	0.9974	0.9957	2.22	
LC/CS/GLUT	298	2.85	2.48	0.9921	0.9868	4.31	
	308	2.99	2.94	0.9936	0.9893	6.98	
	318	3.05	3.35	0.9987	0.9978	3.55	
	329	2.92	3.71	0.9986	0.9977	5.41	
Sips							
		q_s (mg g ⁻¹)	k_s (L mg ⁻¹)	m	R^2	R^2_{adj}	ARE (%)
LC/CS/EPIC	298	37.31	0.0012	0.52	0.9921	0.9868	7.71
	308	40.51	0.0015	0.55	0.9964	0.9873	6.01
	318	41.11	0.0017	0.52	0.9907	0.9845	3.71
	329	43.01	0.0018	0.55	0.9945	0.9908	3.16
LC/CS/GLUT	298	58.25	0.00045	0.43	0.9919	0.9865	7.48
	308	63.61	0.00048	0.41	0.9959	0.9932	7.02
	318	67.64	0.00053	0.40	0.9975	0.9958	6.64
	329	77.66	0.00062	0.42	0.9984	0.9973	4.99

The adsorption capacities of LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC were compared with the capacities of other adsorbents for the FR17 dye and are shown in Table 3. Based on the materials found in the literature, LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC were satisfactory in the FR17 dye adsorption process. Thus, the new support alternative for crosslinked chitosan was successful, as confirmed by the characterizations carried out. In addition, natural and renewable precursors were used, which improved the chemical and mechanical stability of chitosan and resulted in an alternative adsorbent material of low cost.

Tab. 3. Adsorption capacity of LC/CS/GLUT, LC/CS/EPIC and other materials for FR17.

Adsorbent	pH	T (K)	Initial concentration (mg L ⁻¹)	Adsorption capacity (mg g ⁻¹)	References
Bio-based polyurethane/chitosan	2	328	500	267.24	[49]

composite					
Silver nanoparticles deposition on silica	4	303	44	67.8	[50]
Activated carbons prepared from lignocellulosic wastes	6	303	1400	107	[51]
Activated carbon	7	298	450	72.8	[52]
MDF char	2	298	300	210	[18]
Natural Sawdust	2	328	25	26	[48]
LC/CS/GLUT	2	328	500	77.66	This work
LC/CS/EPIC	2	328	500	43.01	This work

4.2.3.5 Thermodynamic results

Table 4 brings the thermodynamic parameters of LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC in the FR17 dye adsorption for all analyzed temperatures. Sips constants (k_s) were used to estimate the equilibrium parameters since the Sips model was considered the most adequate to represent the experimental data. Based on the values presented in Table 4, it can be concluded that the adsorption process was spontaneous and favorable, as the ΔG^0 presented negative values and even more negative at higher temperatures, corroborating the result of the isotherms. On the other hand, positive values for entropy and enthalpy indicate that the process was endothermic, increasing system disorder during the adsorption process. Benabid et al. [53] found similar magnitudes in the adsorption of FR17 by activated charcoal-derived sludge.

Tab. 4. Thermodynamic parameters for LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC on the adsorption of FR17.

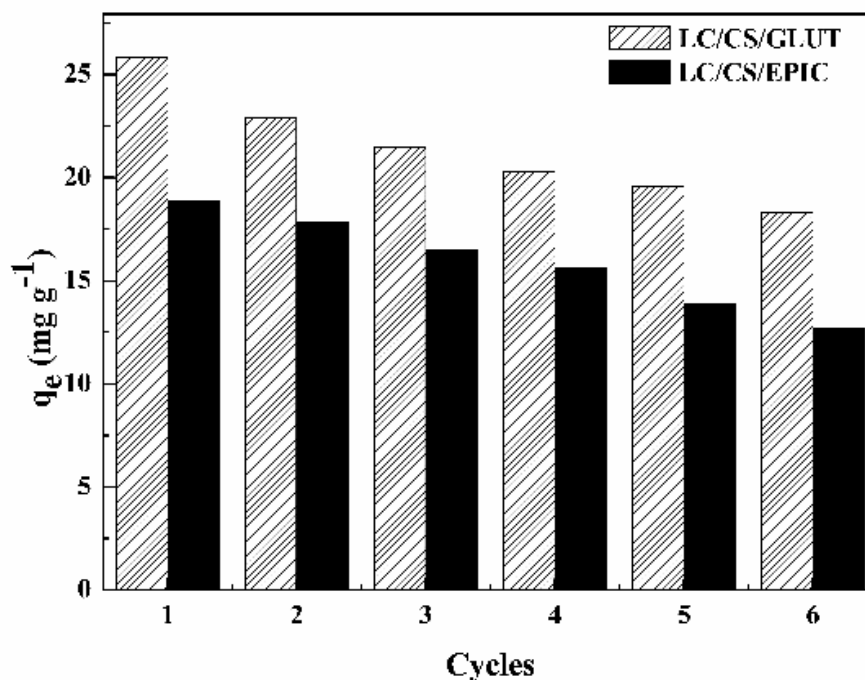
Materials	T (K)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)
LC/CS/GLUT	298	-13.34	8.37	0.073

	308	-14.07		
	318	-14.79		
	328	-15.52		
	298	-15.92		
LC/CS/EPIC	308	-16.81	10.63	0.089
	318	-17.71		
	328	-18.61		

4.2.3.6 Recyclability of LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC

LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC reuses were tested from 6 adsorption/desorption cycles for FR17 dye. NaOH and NaCl at different concentrations (0.1, 0.5, 1.0 mol L⁻¹) were investigated as eluents. It was verified that 0.1 mol L⁻¹ NaOH for both materials obtained the best results. With this information, subsequent tests were carried out using 0.1 mol L⁻¹ NaOH as eluent. The adsorption capacities for LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC over the 6 reuse cycles can be seen in Fig. 9. Both adsorbents showed a high reuse capacity, maintaining around 70% of their initial adsorption capacity until the end of the cycles. Thus, besides being considered low-cost adsorbents due to their renewable raw materials, they also reduce operating costs as they can be reused in the adsorption process.

Figure 9. Results of reuse cycles for LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC.



4.2.4 Conclusion

Luffa cylindrica, a material widely exploited for its versatility, was successfully used to support the immobilization of crosslinked chitosan and could even remove the FR17 dye from aqueous solutions. The characterizations showed that LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC presented an adequate morphology for mass transfer, relevant functional groups for adsorption, and the crosslinking process was very successful. The FR17 dye adsorption on LC/CS/GLUT and LC/CS/EPIC was favored at pH 2.0. The PSO and Sips models were chosen to represent the kinetic and equilibrium adsorption data, respectively. The maximum adsorption capacity for LC/CS/GLUT was 77.66 mg g^{-1} and for LC/CS/EPIC was 43.01 mg g^{-1} for dye FR17. The adsorption process was favorable, spontaneous, and endothermic. Furthermore, the adsorbents can be reused six times and still retain around 70% of their initial adsorption capacity. Thus, the materials prepared from *Luffa cylindrica* and chitosan resulted in excellent eco-friendly adsorbents.

References

- [1] Saeed, M. Iqbal. Loofa (*Luffa cylindrical*) Sponge: Review of Development of the Biomatrix as a Tool for Biotechnological Applications. *Biotechnol. Prog.* 29 (3) (2013) 573-600. <https://doi.org/10.1002/btpr.1702>
- [2] M. Salimi, Z. Salehi, H. Heidari, F. Vahabzadeh. Production of activated biochar from *Luffa cylindrica* and its application for adsorption of 4-Nitrophenol. *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105403. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105403>
- [3] M. B. Martinez-Pavetti, L. Medina, M. Espínola, M. Monteiro. Study on two eco-friendly surface treatments on *Luffa cylindrica* for development of reinforcement and processing materials. *J. Mater. Res. Technol.* 14 (2021) 2420-2427. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.141>
- [4] I. Anastopoulos, I. Pashalidis. The application of oxidized carbon derived from *Luffa cylindrica* for caffeine removal. Equilibrium, thermodynamic, kinetic and mechanistic analysis. *J. Mol. Liq.* 296 (2019) 112078. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112078>
- [5] S. Bera, K. Mohanty. Areca nut (*Areca catechu*) husks and *Luffa* (*Luffa cylindrica*) sponge as microbial immobilization matrices for efficient phenol degradation. *J. Water Process Eng.* 33 (2020) 100999. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100999>
- [6] H. Bou-Saad, A. Boulanger, P. Schellenbaum, S. Neunlist. Performance of *Luffa cylindrica* as immobilization matrix in bioconversion reactions by *Nicotiana tabacum* BY-2. *J. Biosci. Bioeng.* 116 (4) (2013) 506-508. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jbiosc.2013.04.017>
- [7] A. Khadir, M. Negarestani, A. Mollahosseini. Sequestration of a non-steroidal anti-inflammatory drug from aquatic media by lignocellulosic material (*Luffa cylindrica*) reinforced with polypyrrole: Study of parameters, kinetics, and equilibrium. *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103734. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103734>
- [8] H. Nadaroglu, S. Cicek, A. A. Gungor. Removing Trypan blue dye using nano-Zn modified *Luffa* sponge. *Spectrochim Acta A: Mol Biomol Spectrosc.* 172 (2017) 2-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2016.08.052>
- [9] G. L. Dotto, R. Ocampo-Pérez, J. M. Moura, T. R. S. Cadaval Jr., L. A. A. Pinto. Adsorption rate of Reactive Black 5 on chitosan based materials: geometry and swelling effects. *Adsorption.* (2016). [10.1007/s10450-016-9804-y](https://doi.org/10.1007/s10450-016-9804-y)
- [10] D. S. P. Franco, J. Vieillard, N. P. G. Salau, G. L. Dotto. Interpretations on the mechanism of In (III) adsorption onto chitosan and chitin: A mass transfer model

- approach. *J. Mol. Liq.* 304 (2020) 112758.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112758>
- [11] L. Sellaoui, F. Dhaouadi, Z. Li, T. R. S. Cadaval Jr., A. V. Igansi, L. A. A. Pinto, G. L. Dotto, A. Bonilla-Petriciolet, D. Pinto, Z. Chen. Implementation of a multilayer statistical physics model to interpret the adsorption of food dyes on a chitosan film. *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105516.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105516>
- [12] J. M. N. dos Santos, C. R. Pereira, E. L. Foletto, G. L. Dotto. Alternative synthesis for ZnFe₂O₄/chitosan magnetic particles to remove diclofenac from water by adsorption. *Int. J. Biol. Macromol.* 131 (2019) 301-308.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.079>
- [13] P. Zhang, I. Lo, D. O'Connor, S. Pehkonen, H. Cheng, D. Hou. High efficiency removal of methylene blue using SDS surface-modified ZnFe₂O₄ nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 508 (2017) 39-48. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.08.025>
- [14] Z. Li, L. Sallaoui, D. Franco, M. S. Netto, J. Georgin, G. L. Dotto, A. Bajahzar, H. Belmabrouk, A. Bonilla-Petriciolet, Q. Li. Adsorption of hazardous dyes on functionalized multiwalled carbon nanotubes in single and binary systems: Experimental study and physicochemical interpretation of the adsorption mechanism. *Chem. Eng. J.* 389 (2020) 124467.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124467>
- [15] C. Osagie, A. Othmani, S. Ghosh, A. Malloum, Z. Kashitarash, S. Shahin Ahmadi. Dyes adsorption from aqueous media through the nanotechnology: A review. *J. Mater. Res. Technol.* 14 (2021) 2195-2218.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.085>
- [16] V. K. Gupta, I. A. Suhas, V. K. Saini. Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. *J. Colloid Interface Sci.* 299 (2006) 556-563. [10.1016/j.jcis.2006.02.017](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.02.017)
- [17] D. Bhatia, D. Datta, A. Joshi, S. Gupta, Y. Gote. Adsorption of isonicotinic acid from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes/Fe₃O₄. *J. Mol. Liq.* 276 (2019) 163-169. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.127>
- [18] M. A. Zazycki, D. Perondi, M. Godinho, M. L. S. Oliveira, G. C. Collazzo, G. L. Dotto. Conversion of MDF wastes into a char with remarkable potential to remove Food Red 17 dye from aqueous effluents. *Chemosphere.* 250 (2020) 126748.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126248>

- [19] P. Hua, L. Sellaoui, D. Franco, M. S. Netto, G. L. Dotto, A. Bajahzar, H. Belmabrouk, A. Bonilla-Petriciolet, Z. Li. Adsorption of acid green and procion red on a magnetic geopolymer based adsorbent: Experiments, characterization and theoretical treatment. *Chem. Eng. J.* 383 (2020) 123113. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123113>
- [20] J. O. Gonçalves, J. P. Santos, E. C. Rios, M. M. Crispim, G. L. Dotto, L. A. A. Pinto. Development of chitosan based hybrid hydrogels for dyes removal from aqueous binary system. *J. Mol. Liq.* 225 (2017) 265-270. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.067>
- [21] J. M. Moura, B. S. Farias, D. A. S. Rodrigues, C. M. Moura, G. L. Dotto, L. A. A. Pinto. Preparation of chitosan with different characteristics and its application for biofilms production. *J. Polym. Environ.* 23 (2015) 470–477.
- [22] H. Koseoglu. Biotemplated *Luffa* cylindrical for the oil spill clean-up from seawater. *Desalin. Water Treat.* (2016) 1-9.
- [23] A. H. Chen, S. C. Liu, C. Y. Chen, C. Y. Chen. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. *J. Hazard. Mater.* 154 (1-3) (2008) 184-191.
- [24] N. F. Silva, M. S. Netto, L. F. O. Silva, E. S. Mallmann, E. C. Lima, V. Ferrari, G. L. Dotto. Composite carbon materials from winery composted waste for the treatment of effluents contaminated with ketoprofen and 2-nitrophenol. *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105421. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105421>
- [25] E. C. Lima, A. Hosseini-Bandegharai, J. C. Moreno-Piraján, I. Anastopoulos. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *J. Mol. Liq.* 273 (2019) 425-434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>
- [26] V. B. Gavalyan. Synthesis and characterization of new chitosan-based Schiff base compounds. *Carbohydr. Polym.* 145 (2016) 37–47. [10.1016/j.carbpol.2016.02.076](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.02.076)
- [27] N. Nematidil, M. Sadeghi, S. Nezami, H. Sadeghi. Synthesis and characterization of Schiff-base based chitosan-g-glutaraldehyde/NaMMTNPs-APTES for removal Pb^{2+} and Hg^{2+} ions. *Carbohydr. Polym.* 222 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.114971>
- [28] H. F. G. Barbosa, D. S. Francisco, A. P. G. Ferreira, E. T. G. Cavalheiro. A new look towards the thermal decomposition of chitins and chitosans with different degrees

- of deacetylation by coupled TG-FTIR. *Carbohydr. Polym.* 255 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115232>
- [29] Q. Liu, N. Ji, L. Xiong, Q. Sun. Rapid gelling, self-healing, and fluorescence-responsive chitosan hydrogels formed by dynamic covalent crosslinking. *Carbohydr. Polym.* 246 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116586>
- [30] G. Martínez-Mejía, N. A. Vázquez-Torres, A. Castell-Rodríguez, J. M. Río, J. M. M. C. R. Jiménez-Juárez. Synthesis of new chitosan-glutaraldehyde scaffolds for tissue engineering using Schiff reactions. *Colloids Surf, A Physicochem. Eng. Asp.* 579 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123658>
- [31] V. N. Tirtom, A. Dinçer, S. Becerik, T. Aydemir, A. Çelik. Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan–clay composite beads in aqueous solution. *Chem. Eng. Sci.* 197 (2012) 379-386. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.05.059>
- [32] A. H. Jawad, N. S. A. Mubarak, A. S. Abdulhameed. Tunable Schiff's base-cross-linked chitosan composite for the removal of reactive red 120 dye: Adsorption and mechanism study. *Int. J. Biol. Macromol.* 142 (2020) 732-741. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.014>
- [33] D. S. P. Franco, J. Georgin, M. S. Netto, D. Allasia, M. L. S. Oliveira, E. L. Foletto, G. L. Dotto. Highly effective adsorption of synthetic phenol effluent by a novel activated carbon prepared from fruit wastes of the *Ceiba speciosa* forest species. *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105927. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105927>
- [34] L. N. Affonso, J. L. Maques Jr., V. V. C. Lima, J. O. Gonçalves, S. C. Barbosa, D. G. Primel, T. A. L. Burgo, G. L. Dotto, L. A. A. Pinto, T. R. S. Cadaval Jr. Removal of fluoride from fertilizer industry effluent using carbon nanotubes stabilized in chitosan sponge. *J. Hazard. Mater.* 388 (2020) 122042. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122042>
- [35] D. L. Rossato, M. S. Netto, S. L. Jahn, E. S. Mallman, G. L. Dotto, E. L. Foletto. Highly efficient adsorption performance of a novel magnetic geopolymer/Fe₃O₄ composite towards removal of aqueous acid green 16 dye. *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103804. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103804>
- [36] A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, H. E. Reynel-Ávila HE (eds). Adsorption processes for water treatment and purification. Springer International Publishing, New York. (2017). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>

- [37] H. Qiu, L. Lv, B-C. Pan, Q-J. Zhang, W-M. Zhang, Q-X. Zhang. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*. 10 (5) (2009) 716–724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
- [38] Y. S. Ho, G. MCKay. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Chemical Engineering Journal*, 76 (4) (1998) 332–340. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>
- [39] J. Georgin, L. D. O. Yamil, D. S. Franco, M. S. Netto, D. G. Picilli, E. L. Foletto, G. L. Dotto. Successful adsorption of bright blue and methylene blue on modified pods of *Caesalpinia echinata* in discontinuous system. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(7) (2021) 8407-8420. [10.1007/s11356-020-11210-3](https://doi.org/10.1007/s11356-020-11210-3)
- [40] K. Amela, M. A. Hassen, D. Kerroum. Isotherm and kinetics study of biosorption of cationic dye onto banana peel. *Energy Procedia*, 19 (2012) 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.208>
- [41] Y. C. Wong, Y. S. Szeto, W. Cheung, G. McKay, G. Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry*, 39(6) (2004) 695-704. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00152-3](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00152-3)
- [42] D. M. Ruthven. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons (1984).
- [43] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*. (1960) 3973-3993. <https://doi.org/10.1039/JR9600003973>
- [44] F. Güzel, H. Saygılı, G. A. Saygılı, F. Koyuncu. New low-cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratonia siliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: characterization, equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 206 (2015) 244-255. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.02.037>
- [45] S. K. Papageorgiou, F. K. Katsaros, E. P. Kouvelos, J. W. Nolan, H. Le Deit, N. K. Kanellopoulos. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3) (2006) 1765-1772. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.017>
- [46] F. Marrakchi, B. H. Hameed, E. H. Hummadi. Mesoporous biohybrid epichlorohydrin crosslinked chitosan/carbon–clay adsorbent for effective cationic

- and anionic dyes adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules*, 163 (2020) 1079-1086. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.032>
- [47] M. S. Netto, D. L. Rossatto, S. L. Jahn, E. S. Mallmann, G. L. Dotto, E. L. Foletto. Preparation of a novel magnetic geopolymer/zero-valent iron composite with remarkable adsorption performance towards aqueous Acid Red 97. *Chemical Engineering Communications*, 207(8) (2020) 1048-1061. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1635467>
- [48] T. K. Saha, R. K. Bishwas, S. Karmaker, Z. Islam. Adsorption Characteristics of Allura Red AC onto Sawdust and Hexadecylpyridinium Bromide-Treated Sawdust in Aqueous Solution. *ACS omega*, 5(22) (2020) 13358-13374. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01493>
- [49] R. R. Schio, B. C. da Rosa, L. O. Gonçalves, L. A. A. Pinto, E. S. Mallmann, G. L. Dotto. Synthesis of a bio-based polyurethane/chitosan composite foam using ricinoleic acid for the adsorption of Food Red 17 dye. *International Journal of Biological Macromolecules*. 121 (2019) 373-380. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.186>.
- [50] M. A. Salem, R. G. Elsharkawy, M. I. Ayad, M. Y. Elgendy. Silver nanoparticles deposition on silica, magnetite, and alumina surfaces for effective removal of Allura red from aqueous solutions. *J Sol-Gel Sci Technol*. 91 (2019) 523-538. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05055-7>
- [51] G. Durán-Jiménez, V. Hernández-Montoya, M. A. Montes-Morán, A. Bonilla-Petriciolet, N. A. Rangel-Vázquez. Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method. *Microporous and Mesoporous Materials*. 199 (2014) 99-107. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.013>.
- [52] S. A. Alkahtani, S. S. Abu-Alrub, A. M. Mahmoud. Adsorption of food coloring allura red dye (E129) from aqueous solutions using activated carbon. *International Journal of Food and Allied Sciences*. 3 (1) (2017) 10-19. <http://dx.doi.org/10.21620/ijfaas.2017110-26>
- [53] S. Benabib, A. F. M. Streit, Y. Benguerba, G. L. Dotto, A. Erto, B. Ernst. Molecular modeling of anionic and cationic dyes adsorption on sludge derived activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*. 289 (2019) 111119. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111119>.

5 DISCUSSÃO GERAL

Conforme foi apresentado na revisão da literatura, a busca por novos adsorventes para o tratamento de efluente coloridos aumenta a cada ano. A grande maioria dos estudos estão focados em desenvolver/encontrar um adsorvente que consiga, principalmente, aliar alta eficiência e capacidade de adsorção, baixo custo e facilidade de separação após o processo. Frente a isso, o presente trabalho buscou desenvolver esponjas de *Luffa cylindrica* com quitosana reticulada, e posteriormente, aplicá-las na adsorção do corante vermelho 40. Sendo assim, o trabalho envolveu uma sequência de dois artigos, que foram planejados e implementados para atender esse propósito.

No primeiro artigo apresentado, foram desenvolvidas esponjas de *Luffa* com quitosana reticulada utilizando dois agentes de reticulação, o glutaraldeído e a epícloridrina. A massa da esponja foi fixada enquanto foram variadas as porcentagens mássicas de quitosana (1%, 3% e 5% (m v⁻¹)) e dos agentes reticulantes (0.5%, 1.0% e 1.5% (v v⁻¹)), resultando em dezoito materiais (nove esponjas de *Luffa cylindrica* com quitosana reticulada com glutaraldeído e nove esponjas de *Luffa cylindrica* com quitosana reticulada com epícloridrina). Esses materiais foram caracterizados com propósito de escolher a melhor condição para cada adsorvente (a base de glutaraldeído e epícloridrina). Os espectros vibracionais FT-IR mostraram que a reticulação da quitosana foi bem-sucedida para ambos os agentes de reticulação. O grau de intumescimento indicou que o aumento na porcentagem de reticulação, acarretou em um aumento no grau de intumescimento das amostras. A porcentagem dos grupos amino livres para as amostras onde a quitosana foi reticulada com glutaraldeído diminuíram com o aumento da concentração de glutaraldeído, indicando que o grau de reticulação nessas amostras foram superiores a 80%. O potencial adsorativo para remoção do corante vermelho 40 foi avaliado através das curvas de equilíbrio onde a capacidade máxima de adsorção para *Luffa cylindrica* com quitosana reticulada com glutaraldeído foi de 89,05 mg g⁻¹ e para *Luffa cylindrica* com quitosana reticulada com epícloridrina foi de 60,91 mg g⁻¹.

Por fim, os resultados obtidos no primeiro artigo corroboraram entre si e as melhores condições para a esponja reticulada com glutaraldeído foi utilizando 5% (m v⁻¹) de quitosana e 1.5% (v v⁻¹) de glutaraldeído (LC/CS/GLUT); e para a esponja reticulada com epícloridrina foi utilizando 3% (m v⁻¹) de quitosana e 1.5% (v v⁻¹) de epícloridrina (LC/CS/EPIC).

Em sequência, o segundo artigo seguiu com os dois adsorventes escolhidos no primeiro artigo e novas caracterizações foram realizadas, assim como um estudo mais completo da adsorção do corante vermelho 40. Uma comparação entre a morfologia superficial da *Luffa cylindrica*, LC/CS/GLUT e LC/CS/EPIC apresentou diferença entre as amostras, aumentando as irregularidades e cavidades da fibra após o suporte da quitosana, tornando a superfície extremamente favorável no processo de adsorção. Os padrões do DRX indicaram que os adsorventes possuem características amorfas. As curvas de TGA apresentaram dois estágios de decomposição, o primeiro até 100°C correspondente a perda de umidade do material e o segundo até os 400°C correspondente a degradação da quitosana, celulose e lignina que restaram na Luffa após o tratamento alcalino. As curvas DSC apresentaram um pico endotérmico entre 70 e 110 °C. Os pontos de carga zero foram de 6,5 para a LC/CS/GLUT e 6,8 para a LC/CS/EPIC. Maiores valores de remoção do corante vermelho 40 foram verificados em pH 2, utilizando 0.2 g de cada adsorvente. Em relação a cinética de adsorção, o modelo de Pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu os dados experimentais e o modelo de Sips, foi o mais adequado para discutir os dados de equilíbrio. O processo de adsorção foi espontâneo e favorável, e de natureza endotérmica.

Ainda, a LC/CS/GLUT e LC/CS/EPIC foram testadas ao longo de seis ciclos de reuso, e ambos os adsorventes apresentaram uma alta capacidade de reaproveitamento, mantiveram até o final dos ciclos em torno de 70 % de suas capacidades de adsorção iniciais.

Portanto, o presente estudo demonstrou que a *Luffa cylindrica* combinada com quitosana reticulada é uma alternativa potencial tanto para melhorar as capacidades adsorptivas da Luffa natural quanto para suprir/amenizar as desvantagens da quitosana na adsorção. A alternativa proposta foi bem-sucedida e pode ser confirmada pelas caracterizações realizadas. Além disso, os materiais adsorptivos desenvolvidos mostraram competitividade em relação aos estudos encontrados anteriormente, utilizando precursores naturais, que melhoraram o potencial da Luffa e a estabilidade química e mecânica da quitosana, resultando em um material bioadsorvente de baixo custo e alternativo.

6 RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS

Como sugestões para trabalhos futuros na área citam-se:

- i) Testar os adsorventes para adsorção de outros corantes, até mesmo outros contaminantes;
- ii) Aplicar os adsorventes para adsorção em leito fixo;
- iii) Avaliar outros agentes reticulantes;
- iv) Estudar a toxicidade do material;
- v) Realizar análises mecânicas nos adsorventes;
- vi) Testar suportar outros adsorventes na Luffa.

REFERÊNCIAS

ALIPANAHPOUR DIL, E. et al. Optimization of process parameters for determination of trace Hazardous dyes from industrial wastewaters based on nanostructures materials under ultrasound energy. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, n. July 2017, p. 238–248, 2018.

ALVES, D. C. S.; GONÇALVES, J. O.; COSEGLIO, B. B.; BURGO, T. A. L.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A.; CADAVAL Jr., T. R. S. Adsorption of phenol onto chitosan hydrogel scaffold modified with carbon nanotubes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7 (6), p. 103460, 2019.

AMIN, K. A.; ABDEL H.; ELSTTAR, A. H. Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in Young male rats. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, p. 2994-2999, 2010.

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Decreto nº 55.871/65 de 26 de março de 1965. Portaria nº 540/97, de 27 de outubro de 1997.

AQUINO, S.F.; BRANDT, E.M.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18 (3), p. 187–204, 2013.

ATKINS, P. W.; PAULA, **Journal Physical Chemistry**. 9th ed. New York: W.H. Freeman and Company, 2010.

Bakery&ConfectioneryTrends 2020. Campinas, ITAL, cap. 8, p 158 –195, 2014.

BEGER, J.; REIST, M.; MAYER, J. M.; FELT, O.; PEPPAS, N. A.; GURNY, R. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**. P. 19-34, 2004.

BERA, S.; MOHANTY, K. Areca nut (*Areca catechu*) husks and Luffa (*Luffa cylindrica*) sponge as microbial immobilization matrices for efficient phenol degradation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, p. 100999, 2020.

BOGGIONE, M. J., MAHL, C. R. A., BEPPU, M. M., & FARRUGGIA, B. Synthesis and characterization of chitosan membranes functionalized with amino acids and copper for adsorption of endoglucanase. **Powder Technology**, v. 315, p. 250–257, 2017.

BONILLA-PETRICIOLET, A. et al. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**, 2017.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Alimentos: Publicada consolidação das normas sobre aditivos e coadjuvantes de tecnologia para uso em alimentos. Brasília, 2023. Disponível em: < <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2023/alimentos-publicada-consolidacao-das-normas-de-aditivos-alimentares-e-coadjuvantes-de-tecnologia> >. Acesso em: 19 nov. 2023.

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; MOTA, J. A. The removal of an anionic red dye from aqueous solutions using chitosan beads—The role of experimental factors on adsorption using a full factorial design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160 (2-3), p. 337–343, 2008.

CHEN, ARH-H.; LIU, S-C.; CHEN, C-Y.; CHEN, C-Y. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154 (1-3), p. 184-191, 2008.

CHEN, Y.; CHEN, S. M. Biosorption of azo dyes, from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 1111-1121, 2009.

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, p. 399–447, 2008.

D'ALMEIDA, A.L.F.S.; CALADO, V.; BARRETO, D.W.; D'ALMEIDA, J.R.M. Acetilação da Fibra de Bucha (*Luffa cylindrica*). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. p. 59-62, 2005.

DOTTO, G. L.; BURIOL, C.; PINTO, L. A. A. Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, p. 2324-2332, 2014.

DOTTO, G. L.; McKAY, G. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 103988, 2020.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 164-170, 2011.

DOTTO, G. L.; SANTOS, J. M. N.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D. A.; FOLETTO, E. L.; LIMA, E. C.; PAVAN, F. A. Chitosan/polyamide nanofibers prepared by Forcespinning technology: A new adsorbent to remove anionic dyes from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 144, p. 120–129, 2017.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v.34, p.1193 – 1199, 2011 a.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F. Common data analysis errors in batch adsorption Studies. **Hydrometallurgy**, v. 105, p. 314–320, 2011.

FARMACOPEIA, BR. Diclofenaco de sódio. São Paulo, 2002.

GARCIA-SEGURA, S. et al. Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 azo dye using a highly stable TiO₂ photoanode synthesized by atmospheric plasma spray. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132, p. 142-150, 2013.

GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm: Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, p. 755-765, 1974.

GONÇALVES, J. O., SANTOS, J. P., RIOS, E. C., CRISPIM, M. M., DOTTO, G. L., PINTO, L. A. A. Development of chitosan based hybrid hydrogels for dyes removal from aqueous binary system. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 265–270, 2017.

GONÇALVES, J. O.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Cyanoguanidine-crosslinked chitosan to adsorption of food dyes in the aqueous binary system. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 425-430, 2015.

GONÇALVES, V. L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FAVERE, V. T.; PEDROSA, R. C. Effect of crosslinking agents on chitosan microspheres in controlled release of diclofenac sodium. **Polímeros: Science and Technology**, v. 15, p. 6–12, 2005

GUIBAL, E. Interactions of metals ions with chitosan-based sorbents: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 43-74, 2004.

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

GUPTA, V. K.; PATHANIA, D.; AGARWAL, S.; SHARMA, S. Amputation of congo red dye from waste water using microwave induced grafted *Luffa cylindrica* cellulosic fiber. **Carbohydrate Polymers**, 2014.

GUTHNER, T.; ERTSCHENK, N. Cyanamides. *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, v. 10, p. 645-667, 2006.

HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. **Pharmaceuticals in the environment**. Issues in ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015.

JARIA, G.; SILVA, C. P.; OLIVEIRA, J. A. B. P.; SANTOS, S. M.; GIL, M. V.; OTERO, M.; CALISTO, V.; ESTEVES, V. I. Production of highly efficient activated carbons from industrial wastes for the removal of pharmaceuticals from water—A full factorial design. *Journal of Hazardous Materials*, v. 370, p. 212-218, 2018.

JAYAKRISHNAN, S. R. JAMEELA. Glutaraldehyde as a fixative in bioprostheses and drug delivery matrices. *Biomaterials*, v. 17, p. 471-484, 1996.

KHADIR, A.; NEGARESTANI, M.; MOLLAHOSSEINI, A. Sequestration of a non-steroidal anti-inflammatory drug from aquatic media by lignocellulosic material (*Luffa cylindrica*) reinforced with polypyrrole: study of parameters, kinetics, and equilibrium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8 (3), p. 103734, 2020.

KOSEOGLU, H. Biotemplated *Luffa cylindrica* for the oil spill clean-up from seawater. *Desalination and Water Treatment*, v. 57 (53), p. 25591–25599, 2016.

KUMAR, M. B. V. R. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and functional Polymers*, v. 46, p. 1-27, 2000.

KUMMERER, K. *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*. 3. Ed. Freiburg: Springer, 2008.

LI, Z.; WANG, G.; ZHAI, K.; HE, C.; LI, Q.; GUO, P. Methylene blue adsorption from aqueous solution by loofah sponge-based porous carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 538, p. 28–35, 2018.

LIMA, D. R. **Adsorção do corante verde malaquita utilizando palha de milho modificada por ultrassom**. 2017.121p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Maria, 2017.

LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal Molecular Liquids*, v. 273, p. 425-434, 2019.

LIU, J.; PU, H.; LIU, S.; KAN, J.; JIN, C. Synthesis, characterization, bioactivity and potential application of phenolic acid grafted chitosan: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 999-1017, 2017.

LIU, Z.-F.; ZENG, G.-M.; ZHONG, H.; YUAN, X.-Z.; JIANG, L.; FU, H.-Y.; MA, X.-L.; ZHANG, J.-C. Effect of saponins on cell surface properties of *Penicillium simplicissimum*: Performance on adsorption of cadmium (II). **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 86 (2), p. 364–369, 2011.

LV, M.; YAN, L.; LIU, C.; SU, C.; ZHOU, Q.; ZHANG, X.; LAN, Y.; ZHENG, Y.; LAI, L.; LIU, X.; YE, Z. Non-covalent functionalized graphene oxide (GO) adsorbent with an organic gelator for co-adsorption of dye, endocrine-disruptor, pharmaceutical and metal ion. **Chemical Engineering Journal**, v. 349, p. 791–799, 2018.

MENDES, A.A.; OLIVEIRA, P. C.; CASTRO, H. F.; GIORDANO, R.D.C. Aplicação de quitosana como suporte para imobilização de enzimas de interesse industrial. **Química Nova**, v. 34, p. 831, 2011.

MIÈGE, C.; CHOUBERT, J. M.; RIBEIRO, L.; EUSÈBE, M.; COQUERY, M. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. **Environmental Pollution**, v. 157 (5), p. 1721–1726, 2009.

MOURA, J. M.; GRÜNDEMANN, D. D. R.; CADAVAL, T. R. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Comparison of chitosan with different physical forms to remove Reactive Black 5 from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n.2, p. 2259–2267, 2016.

NADAROGLU, H.; CICEK, S.; GUNGOR, A. A. Removing Trypan blue dye using nano-Zn modified Luffa sponge. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 172, p. 2–8, 2017.

NGAH, W. W.; AB GHANI, S.; KAMARI, A. Adsorption behavior of Fe (II) and Fe (III) ions aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 443-450, 2005.

NYANKSON, E., KUMAR, R. V. Removal of water-soluble dyes and pharmaceutical wastes by combining the photocatalytic properties of Ag_3PO_4 with the adsorption properties of halloysite nanotubes. **Materials Today Advances**, v. 4, p. 100025, 2019.

PATHANIA, D.; SHARMA, A.; SETHI, V. Microwave induced graft copolymerization of binary monomers onto *Luffa cylindrical* fiber: removal of congo red. **Procedia Engineering**, v. 200, p. 408-415, 2017.

PICCIN, J.S.; VIEIRA, M.L.G.; GONÇALVES, J.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 16–20, 2009.

POMATI, F.; COTSAPAS, C.J.; CASTIGLIONI, S.; ZUCCATO, E.; CALAMARI, D. Gene expression profiles in zebrafish (*Danio rerio*) liver cells exposed to a mixture of pharmaceuticals at environmentally relevant concentrations. **Chemosphere**, v. 70, p. 65–73, 2007.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 14, p. 237-250, 2003.

QUEIROZ, M.B.; NABESHIMA, E. H. Naturalidade e Autenticidade, in: **Brasil RINAUDO, M. Chitin and Chitosan: Properties and Applications. Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 603-632, 2006.

ROKHADE, A. P. R; PATIL, S. A.; AMINABHAVI, T. M. Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polymer network microspheres of acrylamide grafted dextran and chitosan for controlled release of acyclovir. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 605-613, 2007.

SALAMA, H. E.; ABDEL AZIZ, M. S.; SABAA, M. W. Novel biodegradable and antibacterial edible films based on alginate and chitosan biguanidine hydrochloride. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 443-450, 2018.

SASMAL, D. et al. Study of congo red dye removal from its aqueous solution using sulfated acrylamide and N, N- dimethyl acrylamide grafted amylopectin. **Journal of Water Process Engineering**, v. 18, n. May, p. 7–19, 2017.

SCHIO, R. R., ROSA, B. C., GONÇALVES, J. O., PINTO, L. A. A., MALLMANN, E. S.; DOTTO, G. L. Synthesis of a bio-based polyurethane/chitosan composite foam using ricinoleic acid for the adsorption of Food Red 17 dye. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 373-380, 2018.

SEBASTINE, I. M.; WAKEMAN, R. J. Consumption and environmental hazards of pharmaceutical substances in the UK. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 81(B4), p. 229-235, 2003.

SHAKEEL, F.; HAQ, N.; AHMED, M. A.; GAMBHIR, D.; ALANAZI, F. K.; ALSARRA, I.A. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution using

water/Transcutol/ethylene glycol/Capryol-90 green nanoemulsions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 199, p. 102–107, 2014.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011.

SINGH, R. L.; SINGH, P. K.; SINGH, R. P. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes—A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 104, p. 21-31, 2015.

SKODRAS. G.; DIAMANTOPOULOU, I. R.; PANTOLEONTOS, G.; SAKELLAROPOULOS, G.P. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. **Journal Hazardous Materials**, v. 158, p. 1-13, 2008.

SRIHARSHA, D. V.; LOKESH, R.; SAVITHA, J. Immobilized fungi on *Luffa cylindrica*: An effective biosorbent for the removal of lead. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, p. 1-7, 2017.

SU, S.; LIU, Q.; LIU, J.; ZHANG, H.; LI, R.; JING, X.; WANG, J. Polyethyleneimine-functionalized *Luffa cylindrica* for efficient uranium extraction, **Journal of Colloid and Interface Science**, 2018.

SUBRAMANIAM, R.; KUMAR PONNUSAMY, S. Novel adsorbent from agricultural waste (cashew NUT shell) for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology. **Water Resources and Industry**, v. 11, p. 64–70, 2015.

THUE, P. S. et al. Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 30–44, 2018.

TIRTOM, V. N.; DINCER, A.; BECEROK, S.; AYDEMIR, T.; CELIK, A. Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan–clay composite beads in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 379-386, 2012.

TSUDA, S. et al. DNA damage induced by red food dyes orally administered to pregnant and male mice. **Toxicological Sciences**, v. 61, p. 92-99, 2001.

VAKILI, M., RAFATULLAH, M., IBRAHIM, M. H., ABDULLAH, A. Z., SALAMATINIA, B., GHOLAMI, Z. Chitosan hydrogel beads impregnated with hexadecylamine for improved reactive blue 4 adsorption. **Carbohydrate Polymers**, n. 137, p. 139–146, 2016.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; ABDULLAH, A. Z.; IBRAHIM, M. H.; TAN, K. B.; GHOLAMI, Z.; AMOUZGAR, P. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 115-30, 2014.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/floculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154-168, 2012.

VICHIATO, M. R. M.; VICHIATO, M.; CASTRO, D. M.; DUTRA, L. F.; PASQUAL, M.; ARAÚJO, T. S. Bucha vegetal e fertilização organo-mineral no cultivo de *Dendrobium nobile* lindl. **Revista da FZVA**, v. 15, n. 1, p. 34-42, 2008.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1446-1456, 2011.

WANG, Y.; QI, Y.; LI, Y.; WU, J.; MA, X.; YU, C.; JI, L. Preparation and characterization of a novel nano-adsorbent based on multi-cyanoguanidine modified magnetic chitosan and its highly effective recovery for Hg (II) in aqueous phase. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 9-15, 2013.

WILLIAMS, M.; SAISON, C. L. A.; WILLIAMS, D. B.; KOOKANA, R. S. Can aquatic distribution of human pharmaceuticals be related to pharmacological data. **Chemosphere**, v. 65, p. 2253–2259, 2006.

YE, C.; HU, N.; WANG, Z. Experimental investigation of *Luffa cylindrica* as a natural sorbent material for the removal of a cationic surfactant. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 74-80, 2013.

ZHAI, L.; BAI, Z.; ZHU, Y.; WANG, B.; LUO, W. Fabrication of chitosan microspheres for efficient adsorption of methyl orange. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, p. 657-666, 2018.