



Zeína como adsorvente para remoção de corante azul de metileno em água

Yara Prock Da Silva¹, Vitor Augusto Costa E Souza², Caroline Planski Maria³, Vivian Machado De Menzes⁴, Vania Zanella Pinto⁵, Gustavo Henrique Fidelis Dos Santos^{6*}

Resumo

A remoção por adsorção de corantes de águas residuais requer processos e adsorventes eficientes e sustentáveis. Desta forma, objetivou-se estudar a adsorção do corante azul de metileno (AM) utilizando zeína como material adsorvente. A massa de adsorvente e o pH da solução, bem como a cinética e o equilíbrio de adsorção foram avaliados em sistemas de bateladas contendo zeína e o corante, com velocidade de agitação e temperatura controlados. A compreensão do processo de adsorção foi realizada ajustando os dados cinéticos aos modelos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula de Weber-Moris, e ajustando os dados de equilíbrio aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem teve melhor ajuste nas condições experimentais estudadas, obtendo velocidade de adsorção (k) de $4,42 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. O modelo de Weber-Moris indicou que o processo tem como etapa limitante a difusão intrapartícula. O estudo do equilíbrio foi realizado em diferentes temperaturas, e a isoterma de Langmuir obteve os melhores ajustes. A zeína apresentou elevado potencial para a adsorção do AM, obtendo capacidade máxima de remoção (q_{max}) de $0,831 \text{ mg g}^{-1}$ a 25 °C , podendo chegar a $4,24 \text{ mg g}^{-1}$ a 70 °C . A energia livre de Gibbs ($\Delta G < 0$), a variação da entalpia ($\Delta H = -41,44 \text{ kJ mol}^{-1}$) e da entropia ($\Delta S = -0,068 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) indicam a eficiência da remoção do corante azul de metileno pela zeína, e que o processo é espontâneo e exotérmico.

Palavras-chave: Adsorventes Alternativos; Biopolímeros; Cinética de Adsorção; Isoterma de Adsorção.

Zein as an adsorbent for removing methylene blue dye from water

Abstract

The adsorption-based dyes removal from wastewater requires efficient, and sustainable processes and adsorbent materials. This study aimed to investigate the adsorption of methylene

1 Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), Campus Laranjeiras do Sul, Paraná, Brasil. yaraprocks@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0003-2909-5146>.

2. Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), Campus Laranjeiras do Sul, Paraná, Brasil; costavitoraugusto@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0006-8888-5529>.

3 Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), Campus Laranjeiras do Sul, Paraná, Brasil. planski13@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0000-0719-0562>.

4 Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), Campus Laranjeiras do Sul, Paraná, Brasil; vivian.menezes@uffs.edu.br; <https://orcid.org/0000-0002-7331-4583>.

5 Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), Campus Laranjeiras do Sul, Paraná, Brasil. vania_vzp@hotmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-7081-5446>.

6. Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), Campus Laranjeiras do Sul, Paraná, Brasil. gustavo.santos@uffs.edu.br; <https://orcid.org/0000-0003-1271-0846>



blue dye using zein as an adsorbent material. The influence of adsorbent weight and solution pH, as well as the adsorption kinetics and equilibrium, were evaluated in batch systems containing zein and the dye, with controlled shaking speed and temperature. The adsorption process was analysed by fitting kinetic data to pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Weber-Morris intraparticle diffusion models, and by fitting equilibrium data to Langmuir and Freundlich isotherm models. The pseudo-first-order kinetic model provided the best fit under the experimental conditions, yielding an adsorption rate constant (k) of $4.42 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. The Weber-Morris model indicated that intraparticle diffusion is the rate-limiting step of the process. The equilibrium study was conducted across a range of temperatures, and the Langmuir isotherm model yielded the best fit. Zein showed a high potential for methylene blue adsorption, achieving a maximum removal capacity (q_{max}) of 0.831 mg g^{-1} at 25°C , which could reach up to 4.24 mg g^{-1} at 70°C . The Gibbs free energy ($\Delta G < 0$), enthalpy range ($\Delta H = -41.44 \text{ kJ mol}^{-1}$), and entropy range ($\Delta S = -0.068 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) highlight the efficiency of methylene blue removal by zein, confirming that the process is both spontaneous and exothermic.

Keywords: Alternative Adsorbents; Biopolymers; Adsorption Kinetics; Adsorption Isotherm.

Recebido em: 05/09/2024

Aceito em: 26/09/2024

Publicado em: 26/09/2024

1 Introdução

A qualidade da água é fundamental para a sustentabilidade ambiental, a saúde pública e a segurança dos alimentos produzidos pela indústria; porém, a crescente poluição hídrica representa um desafio significativo em todo o mundo. O avanço populacional e o desenvolvimento industrial têm contribuído para o aumento dos descartes de resíduos industriais, contaminando as águas com uma variedade de compostos orgânicos e sintéticos (Thamer *et al.*, 2020).

O lançamento de efluentes industriais que possuem em sua composição componentes poluentes e tóxicos, como os corantes, pode causar significativos impactos ao meio ambiente, entre eles o aumento da demanda química de oxigênio (DQO), a redução da transmissão da luz solar através da água, que pode afetar as plantas aquáticas, e o aumento da toxicidade em corpos hídricos como leitos e rios. Além disso, a toxicidade dos corantes faz com que estes tenham propriedades mutagênicas e cancerígenas, podendo causar graves danos à saúde dos seres humanos, como disfunção dos rins, do sistema reprodutivo, do fígado, do cérebro e do sistema nervoso central (Georgin *et al.*, 2019).



Além de tóxicos, os corantes são compostos de difícil degradação e tendem a se bioacumular no ambiente e nas espécies, agravando o problema de serem descartados nos efluentes sem o devido tratamento. A contaminação dos corpos aquáticos implica na qualidade da água, e inviabiliza seu uso no abastecimento de cidades e de indústrias alimentícias (Afroze; Sen, 2018; Georgin *et al.*, 2019). Assim, a remoção de corantes presentes em efluentes residuais torna-se ambientalmente importante porque, mesmo em pequenas concentrações, os corantes já podem ser tóxicos e altamente visíveis.

A coagulação e floculação, a filtração utilizando membranas (filtração, microfiltração, ultrafiltração), os processos de eletrólise, os processos oxidativos avançados, os processos de troca iônica e de adsorção (Dhaif-allah *et al.*, 2020; Marshall *et al.*, 2021) são os métodos mais estudados e aplicáveis para remoção de corantes em soluções aquosas. Cada método apresenta vantagens e desvantagens diferentes, no entanto, a adsorção tem sido a preferida, devido ao seu baixo custo e à alta qualidade dos efluentes tratados, especialmente para processos de sorção bem projetados. Outras vantagens da adsorção são a disponibilidade, lucratividade e facilidade de operação (Wang, *et al.*, 2024)

Uma variedade de adsorventes derivados de fontes renováveis e não renováveis, como, grafeno (Dhar *et al.*, 2021), carvão ativado (Georgin *et al.*, 2019), zeólitas (Ibrahim *et al.*, 2024), argilas minerais (Ouaddari *et al.*, 2024), polímeros (Hu *et al.*, 2020) e biopolímeros (Biswas; Pal, 2021), biomassas e resíduos agroindustriais (Módenes *et al.* 2018; Zhang *et al.*, 2024) foram explorados para a remediação de corantes em solução aquosa. Em meio a vários adsorventes, o carvão ativado se mostrou ser um adsorvente eficiente. No entanto, seu alto custo de geração, falta de reprodutibilidade e regeneração, manuseio do carvão saturado de corante e eficiência de adsorção reduzida em mistura multicomponente, são algumas das limitações (Rani; Chaudhary, 2022), que podem ser superadas usando outros adsorventes como os biopolímeros.

A zeína é um polímero natural, renovável e biodegradável extraído do endosperma do milho com propriedades relevantes para ampliações em diversas áreas, como a sua hidrofobicidade, resistência ao ataque microbiano e atividade antioxidante (Brahatheeswaran *et al.*, 2012). Outra grande vantagem para a utilização da zeína, é em relação à sua disponibilidade, devido à grande produção mundial de amido de milho e crescimento da indústria de bioetanol de milho (Biswas *et al.*, 2009; Mussato *et al.* 2010).



A zeína em pó foi capaz de adsorver 4000 mg de azul de tripano/kg sorvente em sistema de batelada com filtração em coluna de areia. A isoterma de sorção deste corante foi do Tipo II, sugerindo fisissorção (Marshall *et al.*, 2021). O uso de fibras eletrofiadas de zeína na adsorção de Reactive Black 5 de soluções removeu 97% do corante em apenas 20 min. As principais interações que governam este processo foram as forças hidrofóbicas, eletrostáticas e interações de ligações de hidrogênio (Qureshi *et al.*, 2017). Nanopartículas sólidas e ocas de zeína foram produzidas e utilizadas para adsorção do corante Reactive Blue 19 (RB19) em água. As nanopartículas ocas mostraram maior adsorção do RB19 do que estruturas sólidas. Além disso, a eficiência de adsorção aumentou com a redução da temperatura, do pH ou quando a concentração inicial do corante aumentou (Xu *et al.*, 2013).

A adsorção de azul de metileno (AM) utilizando óxido de grafeno resultou no aumento da adsorção corante principalmente entre pH 2 e 4 e com pH entre 4 e 8, a porcentagem de remoção não se alterou (Bezerra de Araujo *et al.*, 2018). A maior adsorção de AM em pH elevado é consequência das cargas negativas na superfície do óxido de grafeno, que aumentam a interação eletrostática entre a molécula de corante com os sítios ativos do óxido de grafeno. Em soluções com pH menor, a superfície do adsorvente encontra-se positivamente carregada, dificultando a interação entre a molécula de AM e os sítios ativos (Bezerra de Araujo *et al.*, 2018). Entretanto, em pH elevado a separação de adsorvente após adsorção se torna difícil e pode inviabilizar o processo (Yang *et al.*, 2011).

Desta forma, objetivou-se estudar o potencial da zeína como adsorvente do azul de metileno, destacando o processo de adsorção, investigando o efeito da massa de adsorvente e do pH da solução, a cinética e o equilíbrio de adsorção, e os parâmetros termodinâmicos do processo. Espera-se contribuir para o avanço científico e tecnológico no campo do tratamento de água contaminada, para promover a proteção ambiental e a segurança dos recursos hídricos para as gerações futuras.

2 Materiais e Métodos

2.1 Estudo do efeito do pH

A solução de azul de metileno (Dinâmica Química, São Paulo, Brasil) foi preparada na concentração de 10 mg L⁻¹ diluindo o corante em água destilada. O pH da solução foi ajustado utilizando HCl (0,01 mol L⁻¹) (Dinâmica Química, São Paulo, SP, Brasil) e NaOH (0,01 mol L⁻¹) (Êxodo Científica, Sumaré, SP, Brasil). O bioadsorvente zeína (Sigma-Aldrich, San Luis,



Missouri, EUA) foi utilizada na forma em pó e não sofreu nenhum tratamento antes de ser utilizada nos experimentos de adsorção. Os ensaios foram conduzidos em triplicata em erlenmeyers contendo 3 g do adsorvente e 30 mL da solução do corante, na concentração de 10 mg L⁻¹ em pH 2, 3, 4, 5, 6, 8 e 10. Os ensaios foram realizados sob agitação em *shaker* a 100 rpm por 24 horas, a 25°C. Após cada ensaio, as amostras foram centrifugadas (Sigma, Modelo 3-16KL, Alemanha) por 10 minutos (5500 rpm; 25°C), e a análise da concentração de corante foi realizada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis) (ThermoFisher Scientific, Modelo Evolution 201, Canadá), no comprimento de onda de 660 nm. Os resultados foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) com 95% de confiança.

2.2 Estudo do efeito da massa de adsorvente

Os ensaios de adsorção foram conduzidos em triplicata em erlenmeyers contendo 30 mL da solução do corante na concentração de 10 mg L⁻¹ e pH 6, adicionados de diferentes massas de zeína (1, 2, 3, 4, 5, e 6 g). Os experimentos foram conduzidos em *shaker* a 100 rpm por 24 horas, a 25°C. Após cada ensaio, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos (5500 rpm; 25°C) e a análise da concentração de corante foi realizada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis) a 660 nm. Os resultados foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) com 95% de confiança.

2.3 Estudo da cinética de adsorção

Os ensaios da cinética de adsorção foram conduzidos em erlenmeyer contendo 3 g do adsorvente e 30 mL da solução do corante em pH 6, na concentração de 10 mg L⁻¹, sob agitação a 100 rpm em diferentes tempos pré-estabelecidos em 1, 2, 4, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120, 180 e 240 min. Após cada ensaio, as amostras foram centrifugadas e a análise da concentração de corante foi realizada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), no comprimento de onda de 660 nm.

Neste trabalho foram avaliados os modelos cinéticos reacionais de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda e o modelo difusional intrapartícula de Weber-Morris (Rani; Chaudhary, 2022) e as equações 1 e 2 descrevem o modelo de pseudo-primeira ordem, as equações 3, 4 e 5 descrevem o modelo de pseudo-segunda ordem, enquanto a equação 6 descreve o modelo de Weber-Morris.



Modelo de pseudo-primeira ordem:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q(t)) \quad (1)$$

Sendo:

k_1 : constante da taxa de adsorção pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_e e $q(t)$: quantidades adsorvidas de corante por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

Fazendo a integração da equação 1 e aplicando-se condições de contorno: $q(t) = 0, t = 0$; quando $q(t) = q_e, t = t$ obtém-se a equação 2 na forma linear:

$$\ln(q_e - q(t)) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2)$$

Sendo k_1 determinado através do gráfico de $\ln(q_e - q(t))$ versus t .

Modelo de pseudo-segunda ordem:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q(t))^2 \quad (3)$$

Sendo:

k_2 : constante da taxa de adsorção pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

Fazendo a integração da equação 3 e em seguida a linearização, obtém-se as equações 4 e 5, respectivamente:

$$\frac{t}{(q_e - q(t))} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico ($t/q(t)$) versus t .

Modelo de Weber-Morris:

O modelo de Weber-Morris pode ser expresso de acordo com a equação abaixo:

$$q(t) = K_d * t^{0,5} + C \quad (6)$$

Sendo:

K_d : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$);

C : constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

2.4 Estudo de equilíbrio de adsorção

Os ensaios do estudo do equilíbrio de adsorção foram conduzidos em erlenmeyers em



pH 6 contendo 3 g do adsorvente e 30 mL da solução do corante em diferentes concentrações iniciais (5, 10, 20, 40, 60, 100, 120, 140 e 180 mg L⁻¹). Os ensaios foram realizados em triplicata, sob agitação a 100 rpm por 24 horas. Os ensaios de equilíbrio foram conduzidos em diferentes temperaturas, sendo elas 15, 25, 40, 55 e 70 °C.

Os modelos de Langmuir (equação 7) e de Freundlich (equação 8) foram ajustados aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção para cada temperatura estudada (Rani; Chaudhary, 2022).

$$q(t) = \left(\frac{q_{max} K_L C(t)}{1 + K_L C(t)} \right) \quad (7)$$

$$q(t) = K_f C(t)^{1/n} \quad (8)$$

Em que:

C(t): concentração de corante em solução em função do tempo (mg L⁻¹);

q_{max}: capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹);

K_L: constante de Langmuir (L mg⁻¹);

K_f: constante de Freundlich (L g⁻¹);

n: parâmetro de afinidade do adsorvente pelo soluto (adimensional).

O cálculo da quantidade adsorvida de corante, q(t) (mg g⁻¹) foi realizado pela equação 9:

$$q(t) = \left(\frac{(C_0 - C(t))}{m} \right) * V \quad (9)$$

Sendo:

C₀: concentração inicial de corante na solução (mg L⁻¹);

V: volume da solução de corante (L);

m: massa de zeína (g).

2.5 Avaliação termodinâmica do processo

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG), a variação da entalpia (ΔH) e a variação da entropia (ΔS) para o processo de adsorção foram calculadas usando as equações 10, 11 e 12 (Gupta; Rastogi, 2008):

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (10)$$

Em que:

R: constante universal dos gases perfeitos 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹;

T: temperatura absoluta (K);

K: constante termodinâmica de equilíbrio.



A variação da entalpia e a variação da entropia serão estimadas pela equação de Van't Hoff (equação 12), que é obtida pela substituição da equação da energia livre de Gibbs (equação 10) na equação termodinâmica que relaciona entalpia e entropia com a energia livre de Gibbs (equação 11).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (12)$$

3. Resultados e discussões

3.1 Estudo do efeito do pH

O efeito do pH na adsorção do corante azul de metileno (AM) pelo bioadsorvente zeína está expresso na Tabela 1. Observou-se que a quantidade de corante adsorvida em diferentes pH's não apresentou diferença entre os pH's 2, 3 e 10, e também não houve diferença entre o pH 4 e 5 ($p > 0,05$). Ao comparar o pH 6 e 8, é observado que, nesta faixa, ocorreu a maior adsorção do corante, não havendo variação entre estes pHs ($p > 0,05$). O azul de metileno é um corante catiônico que existe em solução aquosa como íons carregados positivamente (Mulugeta *et al.*, 2014). A partir destas análises definiu-se trabalhar com a solução em pH 6, pois além de resultar em maior adsorção do corante AM, não era necessário ajustá-lo com NaOH e HCl. Além disso, o pH das águas residuais proveniente de tratamentos de efluentes deve ser de 6 a 9 (Brasil, 2000).

Tabela 1: Estudo da adsorção com zeína do corante AM em diferentes pH's.

pH	q _e (mg g ⁻¹)*
2	0,0668 ^b ± 0,0003
3	0,0670 ^b ± 0,0005
4	0,0660 ^c ± 0,0005
5	0,0660 ^c ± 0,0006
6	0,0680 ^a ± 0,0009
8	0,0680 ^a ± 0,0006
10	0,0670 ^b ± 0,0006

*Média ± desvio padrão de 3 repetições. Letras diferentes na mesma coluna representam resultados diferentes entre si a 95% de confiança pelo teste de Tukey.

Fonte: Elaborado pelos autores.



O estudo e monitoramento do pH em processos de adsorção é um fator importante, pois o pH da solução influencia na distribuição das cargas superficiais do adsorvente e, por consequência, nas interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (Bautista-Toledo *et al.*, 2005).

Leal *et al.* (2012) realizaram o estudo da influência do pH na adsorção de AM em pH 4, 7 e 10. Nos valores de pH 7 e 10 houve maior adsorção do corante, quando comparado ao pH 4, que se mostrou bem inferior neste processo. A adsorção de AM utilizando dióxido de grafeno em diferentes pH's resultou em aumento na porcentagem de remoção de corante, principalmente quando o pH variou de 2 a 4. Depois disso, a remoção permaneceu praticamente constante (BEZERRA de ARAUJO *et al.*, 2018).

Lima *et al.* (2020) realizaram o estudo da adsorção do corante AM em hidrocarvões, e observaram que com o aumento do pH, aumentou-se a capacidade de adsorção do corante. A capacidade de adsorção em meio ácido foi baixa quando comparada com a adsorção em meio básico. Em pH 3, o hidrocarvão adsorveu 36,3 mg g⁻¹ e em pH 10 adsorveu 65,6 mg g⁻¹.

Neste trabalho foi observado maior adsorção na faixa de pH 6 e 8, sendo que em pH's ácidos a adsorção foi inferior. O corante azul de metileno é uma molécula de caráter catiônico e, desse modo, em pH ácido promove competição entre os cátions hidrogênio (H⁺) em solução e essas moléculas, diminuindo, assim, a eficiência de adsorção (Petroni; Pires, 2000; Carvalho *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2011).

3.2 Estudo do efeito da massa de adsorvente

Os ensaios preliminares variando a massa de adsorvente foram realizados a fim de obter as melhores condições para a adsorção do corante AM e estão expressos na Tabela 2.

Tabela 2: Concentração de corante adsorvida (q_e) e porcentagem removida do corante AM em diferentes massas de zeína como adsorvente.

Zeína (g)*	q_e (mg g ⁻¹)	Remoção (%)
1,0	0,089 ^a ± 0,007	27,4 ^f
2,0	0,077 ^b ± 0,004	47,3 ^e
3,0	0,065 ^c ± 0,003	59,4 ^d
4,0	0,058 ^d ± 0,003	72,2 ^c
5,0	0,051 ^e ± 0,004	78,2 ^a
6,0	0,040 ^f ± 0,005	76,4 ^b

*Média ± desvio padrão de 3 repetições. Letras diferentes na mesma coluna representam resultados diferentes entre si a 95% de confiança pelo teste de Tukey.

Fonte: Elaborado pelos autores.



Todos os ensaios foram significativos ($p < 0,05$), tanto para a concentração de corante adsorvida (q_e) como para a porcentagem removida. Utilizando 1 g de zeína foi obtido o maior valor de q_e . Porém, este foi o ensaio que apresentou menor porcentagem de corante removido (Tabela 2). Estes resultados evidenciam a necessidade de se ponderar a concentração de corante adsorvido e a porcentagem de corante removido. A porcentagem de remoção leva em consideração apenas a variação entre concentração inicial e final de corante na solução, pois quanto mais adsorvente disponível para capturar o corante, maior será a porcentagem de remoção até a sua saturação (Tabela 2). A concentração de corante adsorvido (equação 9), avalia a variação entre concentração inicial e final de corante em razão da massa de adsorvente, na qual, a concentração de corante adsorvido é inversamente proporcional à quantidade de adsorvente disponível (Tabela 2).

Ao utilizar 5 g de adsorvente, foi obtida a maior porcentagem removida de corante, no entanto a q_e foi reduzida. Portanto, é necessário utilizar uma massa de adsorvente que pondere a eficiência na concentração de corante adsorvida e a porcentagem de corante removido. Neste sentido, as massas de 3 e 4 g apresentaram resultados para q_e e para porcentagem removida equilibrados. A adsorção utilizando 3 g de zeína obteve um maior valor de q_e do que o ensaio de 4 g, enquanto a porcentagem de corante adsorvido foi maior em 4 g, em comparação com 3 g. Desta forma, utilizou-se 3 g de zeína para viabilizar a economia de material adsorvente e ainda garantir elevada concentração de corante adsorvida (q_e) e porcentagem de remoção.

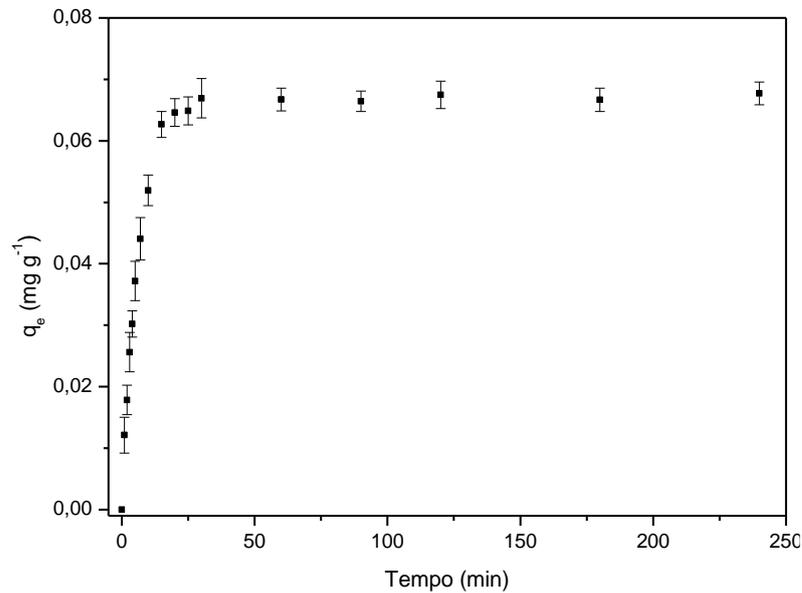
3.3 Estudo da cinética de adsorção

Na Figura 1 é possível observar a cinética de adsorção do corante AM pela zeína, a 25°C. No início do processo, a remoção do corante ocorreu de maneira rápida, devido à elevada área superficial e sítios ativos disponíveis do adsorvente (Carvalho *et al.*, 2010).

Posteriormente, foi observado que a adsorção do corante foi diminuindo gradualmente com o tempo, até atingir seu equilíbrio, em aproximadamente 30 minutos. Isso indica que o adsorvente foi eficiente, uma vez que a remoção do adsorvato foi rápida e o equilíbrio foi alcançado em um período curto de tempo (Figura 1). Apesar de o equilíbrio ser atingido em 30 minutos, ao realizar os experimentos foi observado que no tempo de 120 minutos obteve-se uma melhor condição operacional para separação da fase líquida e sólida.



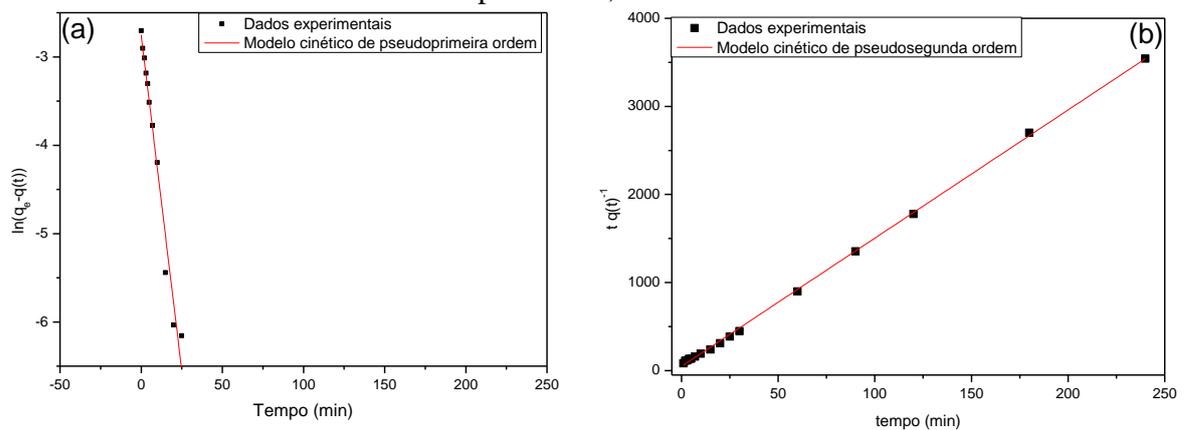
Figura 1: Cinética de adsorção do corante AM na zeína, a 25°C.

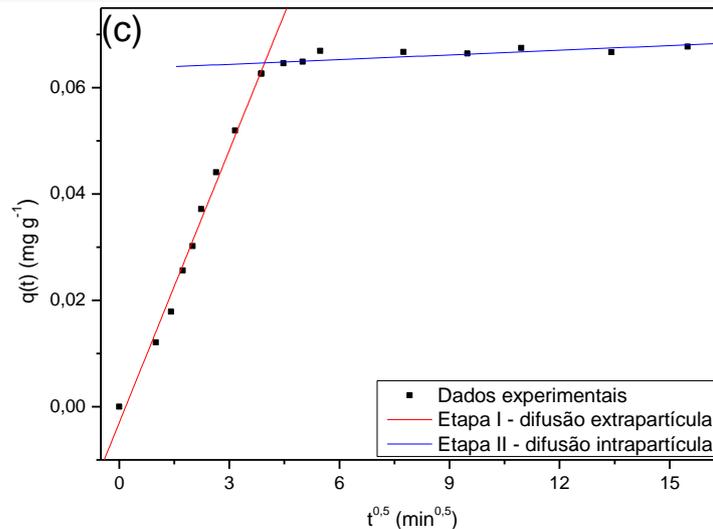


Fonte: Elaborado pelos autores.

A partir dos dados experimentais foi possível estudar a cinética de adsorção, utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem (equação 2), pseudo-segunda ordem (equação 5) e Weber-Morris (equação 6), ilustrados na Figura 2. Os valores dos parâmetros estimados a partir desses modelos encontram-se na Tabela 3.

Figura 2: Ajuste dos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e Weber-Morris (c) aos dados experimentais da cinética de adsorção do corante AM pela zeína, a 25°C.





Fonte: Elaborado pelos autores.

Tabela 3: Parâmetros dos modelos cinéticos estudados na adsorção do corante AM pela zeína.

Modelos	Parâmetros (25 °C)		
pseudo-primeira ordem	q_{eq} (mg g ⁻¹)	0,064 ± 0,020	
	k_1 (min ⁻¹)	0,15 ± 0,01	
	R^2	0,973	
pseudo-segunda ordem	q_{eq} (mg g ⁻¹)	0,069 ± 0,020	
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	4,42 ± 0,08	
	R^2	0,999	
Weber-Morris		Difusão extrapartícula	Difusão intrapartícula
	C (mg g ⁻¹)	< 0,001	0,0653 ± 0,0009
	K_d (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,0171 ± 0,0006	0,00029 ± 0,00001
	R^2	0,988	0,995

q_{eq} : Concentração de corante adsorvida; k_1 : constante cinética; k_2 : constante cinética; C: constante relacionada com a resistência à difusão; K_d : constante de difusão

Fonte: Elaborado pelos autores.

O modelo que melhor representou a cinética de adsorção do corante AM foi o de pseudo-segunda ordem, pois apresentou um coeficiente de determinação superior a 0,99 (Tabela 3). Além dos valores de R^2 serem satisfatórios, também houve uma maior proximidade com os valores de q_{eq} obtidos experimentalmente (0,068 ± 0,002 mg g⁻¹) (Tabela 2).

A constante cinética (k_2) da zeína foi elevada (Tabela 3) em relação aos outros adsorventes como a casca de tamarindo (k_2 de 0,00005 g mg⁻¹ min⁻¹, 300 min), (Barroso *et al.*, 2017) e casca de batata (0,688 g mg⁻¹ min⁻¹, 60 min). Elevado k_2 indica que o equilíbrio será atingido em menor tempo, uma vez observou-se tempo de equilíbrio próximo a 30 minutos



(Tabela 2) indica elevada afinidade entre a zeína e o corante AM. Desta forma, uso da zeína não apenas potencializa a eficiência na remoção deste contaminante, mas também contribui para práticas sustentáveis no tratamento de água. Ao remover contaminantes por adsorção com um bioadsorvente eficiente, é possível promover a proteção ambiental e a segurança dos recursos hídricos para as gerações futuras.

No ajuste do modelo intrapartícula de Weber-Moris observa-se duas retas com inclinações distintas, as quais podem estar relacionadas à difusão extrapartícula (primeira reta) e à difusão intrapartícula (segunda reta) (Figura 2c). Os parâmetros (k_d e C), obtidos pelo ajuste do modelo de Weber-Moris, indicam que a etapa limitante do processo de adsorção foi a difusão intrapartícula. Isto porque neste modelo difusivo, o parâmetro C indica a espessura da camada limite envolvida na etapa. Observa-se ainda que o valor de C para a difusão extrapartícula tende a zero e o valor de C para a difusão intrapartícula é de $0,0653 \text{ mg g}^{-1}$ (Tabela 3). A espessura da camada limite está relacionada com a resistência que o adsorvato vai ter para se difundir, logo a etapa limitadora do fenômeno de difusão será a que apresenta maior resistência. Desta forma, a maior espessura da camada limite foi a difusão intrapartícula, sendo essa a etapa limitadora da adsorção de AM com zeína a 25°C em pH 6.

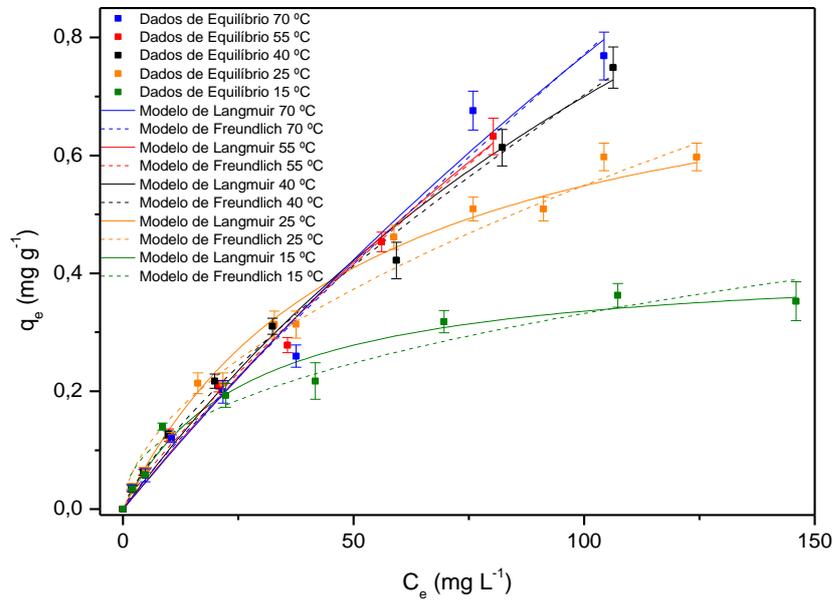
Observou-se ainda que a constante de difusão (k_d), que indica a velocidade de difusão, no caso da difusão extrapartícula foi $0,01708 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ e da difusão intrapartícula foi $0,00029 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$. Estes resultados indicam que a velocidade de difusão é maior na etapa de difusão extrapartícula, confirmando que a difusão intrapartícula, que tem uma velocidade mais lenta é a etapa limitante do processo.

3.3 Estudo de equilíbrio de adsorção

No estudo de equilíbrio de adsorção foram realizados ensaios variando a concentração de corante e mantendo a massa de zeína constante. A adsorção foi estudada em diferentes temperaturas, com a finalidade de se observar o efeito desta variação no processo de adsorção. Na figura 3 são ilustradas as curvas de equilíbrio experimentais obtidas em cada temperatura e o ajuste das isothermas de Langmuir e Freundlich aos dados de equilíbrio.



Figura 3. Equilíbrio de adsorção do corante AM e ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich.



As menores concentrações de corante resultaram em adsorção com maior intensidade, caracterizando a elevada afinidade entre o corante e a zeína (Figura 3). Com o aumento das concentrações iniciais do AM, houve diminuição da adsorção devido à saturação dos sítios ativos do material adsorvente. O mecanismo de interação do corante Reactive Black 5 com a zeína durante a adsorção via fibras eletrofiadas de zeína foi controlado principalmente por meio de forças hidrofóbicas, eletrostáticas e interações de ligações de hidrogênio (Qureshi *et al.*, 2017). Além disso, a difusão intrapartícula foi identificada como o principal mecanismo que controla a taxa de sorção do corante AM por sepiolitas (zeólitas de argila mineral) (Dogan; Özdemir; Alkan, 2007).

A adsorção de amarelo ácido (AY110) e azul ácido (AB113) utilizando dióxido de titânio (TiO₂) imobilizado em microesferas de zeína foi estudada variando o tempo de contato, a concentração dos corantes e do adsorvente. As isotermas de Langmuir e Tempkin foram mais adequadas para os resultados e seguiram um modelo de pseudo-primeira ordem para a adsorção dos dois corantes, enquanto o TiO₂ promoveu fotodegradação de ambos (Babitha; Korrapati, 2015).

Na remoção do AM por adsorção utilizando bagaço de cana de açúcar foi observado comportamento similar a este estudo. A remoção do azul de metileno foi maior em menores concentrações, atingindo 97% de remoção. A relação entre os sítios ativos do adsorvente e o



adsorvato é maior em menores concentrações de corante, enquanto para concentrações mais elevadas, os sítios ativos são saturados rapidamente (Jorge et al., 2021).

Os parâmetros obtidos a partir do ajuste das isotermas de Langmuir e de Freundlich estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros dos modelos de isotermas estudados na remoção do azul de metileno pela zeína em diferentes temperaturas.

Modelos	Parâmetros	Temperatura (°C)				
		15	25	40	55	70
Isoterma de Langmuir	q_{\max} (mg g ⁻¹)	0,42 ±0,03	0,83±0,03	2,05±0,51	3,07±0,50	4,24±0,40
	K_L (L mg ⁻¹)	0,027±0,001	0,019±0,002	0,005±0,001	0,0031±0,001	0,002±0,002
	R^2	0,971	0,996	0,988	0,989	0,980
Isoterma de Freundlich	K_F (L g ⁻¹)	0,047±0,010	0,042±0,008	0,020±0,003	0,015±0,002	0,012±0,005
	$\frac{1}{n}$	0,42±0,05	0,55±0,04	0,76±0,03	0,84±0,04	0,89±0,09
	n					
	R^2	0,940	0,977	0,992	0,992	0,976

q_{\max} : quantidade máxima de corante adsorvido por grama de adsorvente; K_L : constante de Langmuir; K_F : constante de Freundlich; n : parâmetro de afinidade do adsorvente pelo soluto

Fonte: Elaborado pelos autores.

Pela Figura 3 e pelos parâmetros q_{\max} (Tabela 4), é observado que, com o aumento da temperatura, houve favorecimento da adsorção do corante. O aumento da quantidade máxima de corante adsorvido por grama de adsorvente (q_{\max}) em função da temperatura foi significativo ($p < 0,05$). Na maior temperatura investigada (70 °C) foi obtido o maior valor de q_{\max} (4,24 mg.g⁻¹), indicando que o processo foi favorecido pelo aumento do grau de agitação molecular e que nesta temperatura ainda não ocorreu a degradação do material adsorvente (Tabela 4).

Os parâmetros de isotermas de equilíbrio contribuem com algumas informações sobre o mecanismo de adsorção e as propriedades superficiais, bem como a afinidade do adsorvente com o adsorvato (Rani; Chaudhary, 2022). De forma geral, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio. A isoterma de Langmuir parte do pressuposto da formação de uma monocamada de adsorvato homogeneamente distribuído no adsorvente, característica de um processo de adsorção química. Este modelo indica que o adsorvente exibe números finitos de sítios ativos idênticos disponíveis para a interação com o adsorvato, que não há interação lateral devido ao impedimento estérico entre as moléculas adsorvidas na superfície e que o mecanismo que controla o processo de adsorção é a quimissorção (Mittal; Mishra, 2014).



A constante de Langmuir (K_L) refere-se à energia de ligação entre adsorvente e adsorvato. O aumento da temperatura de adsorção diminuiu a constante de Langmuir, indicando que em maiores temperaturas a energia de ligação entre a zeína e o corante foi reduzida (Tabela 4).

A isoterma de Freundlich indica a possibilidade de o sistema de adsorção ser heterogêneo, que o adsorvente possa exibir sítios ativos na superfície com distribuição não uniforme e a possibilidade de formação de um sistema multicamadas (Kumar *et al.*, 2016). A constante $\frac{1}{n}$ indica a dificuldade de adsorção, sendo que, para valores menores que 0,5, as substâncias são mais facilmente adsorvidas, enquanto valores maiores que dois 2 indicam que existe dificuldade de adsorção (Shi *et al.*, 2014). Neste trabalho, os valores de $\frac{1}{n}$ nas temperaturas investigadas ficaram entre 0,42 e 0,89, sendo este um indicativo que o corante AM não apresentou grandes dificuldades para ser adsorvido pela zeína (Tabela 4).

Sendo K_F um parâmetro relacionado a capacidade de adsorção, os resultados neste trabalho mostraram que o aumento da temperatura resultou na diminuição de K_F (Tabela 4). Resultados similares foram obtidos por Muller *et al.* (2019), que estudaram a adsorção do azul de metileno em serragem de *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu).

Neste trabalho, o modelo de Langmuir foi o que melhor se adequou aos dados experimentais, o qual assume que a adsorção é um fenômeno químico, confirmando os resultados previstos pela cinética, em que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou. Desta forma, supõem-se que, em uma reação de pseudo-segunda ordem a interação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente se dá pela ocupação de dois sítios ativos da zeína, e que esta interação ocorre por ligações químicas, ou seja, quimissorção.

A aplicação deste biomaterial no tratamento de efluentes, como por exemplo, para a remoção de corantes, mostra-se tecnologicamente interessante, pois apesar de apresentar capacidade de remoção inferior a outros biossorventes estudados (Crini; Badot, 2008), a zeína foi utilizada sem prévio tratamento físico ou químico como frequentemente ocorre conforme citados por Crini; Badot (2008). Além disso, a zeína é um biopolímero proveniente de recursos renováveis produzidos em larga escala, e tem por características ser biocompatível e biodegradável em ambientes fisiológicos (Xu *et al.*, 2013). Por essas razões, ela é considerada um biopolímero seguro (GRAS – *generally recognized as safe*) e, por consequência, estudada no preparo nanofibras de zeína, adsorvente este, considerado ecologicamente correto, sustentável e reciclável (Qureshi *et al.*, 2017).



Desta forma, a partir da compreensão de que a zeína apresenta em suas propriedades elevado potencial tecnológico no tratamento de efluentes. A partir da compreensão dos mecanismos sobre como a adsorção ocorre neste biomaterial, nossos resultados auxiliam no desenvolvimento de um bioissorvente que possa ser aplicado sem modificações e tratamentos prévios, de forma eficiente e seletiva no tratamento de água contaminada com corante AM. Além disso, nossos resultados corroboram para minimizar os impactos ambientais causados pelo lançamento de efluentes contaminados com elementos poluentes e tóxicos nos sistemas aquáticos.

3.4 Avaliação termodinâmica do processo

No estudo do comportamento de um processo físico-químico, a avaliação termodinâmica tem sido uma ferramenta utilizada, por meio da estimativa de parâmetros como a energia livre de Gibbs (ΔG), a variação da entalpia (ΔH) e a variação da entropia (ΔS). Esta análise matemática tem sido aplicada nos estudos dos processos de adsorção. No cálculo da energia livre de Gibbs (ΔG) (equação 10) é necessário a informação da constante termodinâmica de equilíbrio (K). A constante estimada pelo modelo de isoterma de Langmuir (K_L) tem sido utilizada como esta constante termodinâmica de equilíbrio (K) (Cruz *et al.*, 2004; Silva; Simoni, 2018). Na Tabela 5 estão apresentados os resultados obtidos para a energia livre de Gibbs (ΔG) nas cinco temperaturas em que foi realizado o estudo de equilíbrio de adsorção (Tabela 4).

Tabela 5: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante AM pela zeína, em diferentes temperaturas.

Temperatura T (K)	T^{-1} (K^{-1})	Constante de equilíbrio K ($L \text{ mol}^{-1}$)	$\ln(K)$	ΔG (kJ mol^{-1})
288,15	0,003470	8674 ± 32	9,068	$-21,7 \pm 0,2$
298,15	0,003354	6077 ± 24	8,712	$-21,6 \pm 0,2$
313,15	0,003193	1599 ± 11	7,377	$-19,2 \pm 0,2$
328,15	0,003047	991 ± 8	6,899	$-18,8 \pm 0,2$
343,15	0,002914	640 ± 5	6,461	$-18,4 \pm 0,2$

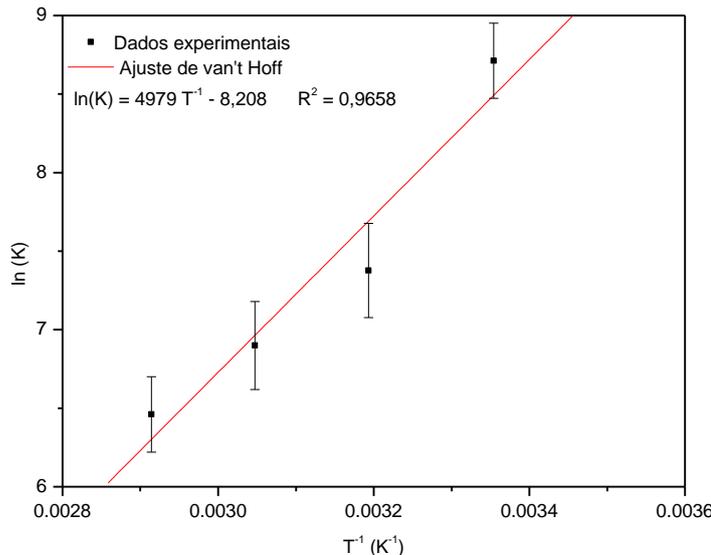
Fonte: Elaborado pelos autores.

A energia livre de Gibbs ($\Delta G < 0$) indica que o processo de adsorção do corante AM pela zeína é espontâneo (Tabela 5). Além disso, a variação da energia livre de Gibbs diminuir com o aumento da temperatura indica que o processo é exotérmico (Alomá *et al.*, 2012). A



variação da entalpia (ΔH) e a variação da entropia (ΔS) foram estimadas a partir da equação de Van't Hoff (equação 12) e utilizando as informações da Tabela 5. O ajuste linear da curva $\ln(K)$ versus inverso da temperatura (T^{-1}) é apresentado na Figura 4.

Figura 4. Correlação entre a constante termodinâmica de equilíbrio e o inverso da temperatura de adsorção.



Fonte: Elaborado pelos autores.

A partir dos valores dos coeficientes angular e linear obtidos pelo ajuste linear apresentado na Figura 4, e pela equação de Van't Hoff (equação 12), foi possível estimar os valores da variação da entalpia ($\Delta H = -41,44 \text{ kJ mol}^{-1}$) e a variação da entropia ($\Delta S = -0,068 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Segundo Schmal (2014), a variação da entalpia superior a 10 kJ mol^{-1} indica que a interação entre adsorvato e adsorvente é química, caracterizando um processo de quimissorção. O valor negativo da variação da entalpia reafirma que o processo foi exotérmico (Atkins; Paula, 2004). O valor negativo da variação da entropia indicou aumento do grau de organização do sistema durante o processo de adsorção.

4 Considerações finais

O estudo de adsorção do corante azul de metileno revelou que a zeína foi eficiente na remoção deste corante, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 30 minutos. Constatou-se que o pH ótimo para o processo de adsorção foi pH 6, com remoção de $0,0680 \text{ mg g}^{-1}$ de corante. Ainda, 3 g de adsorvente apresentou-se suficiente tanto na quantidade de corante adsorvido ($0,0650 \text{ mg g}^{-1}$), quanto na porcentagem de corante removida (59,4%).



A cinética de adsorção foi descrita mais precisamente pelo modelo de pseudo-segunda ordem, apresentando R^2 de 0,999. A constante cinética obtida foi de $4,423 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, que indicou que a velocidade de adsorção foi elevada. O modelo difusivo de Weber-Moris ajustou-se aos dados experimentais e indicou que a difusão intrapartícula é a etapa limitante do processo.

Os dados de equilíbrio de adsorção mostraram que a capacidade máxima de adsorção foi favorecida pelo aumento da temperatura. O modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio foi a isoterma de Langmuir, obtendo o maior q_{max} ($4,24 \text{ mg.g}^{-1}$) a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Os valores negativos da energia livre de Gibbs indicaram a espontaneidade do processo, o valor negativo da entalpia mostrou que o processo de adsorção do corante AM pela zeína é exotérmico.

Estas condições e eficiência de adsorção não apenas destacam o potencial da zeína como uma alternativa sustentável para o tratamento de águas contaminadas com AM, mas também contribuem para a busca de soluções eficientes para a remoção de poluentes. Ao promover a qualidade dos recursos hídricos, este estudo reforça a importância de soluções inovadoras e sustentáveis para assegurar a preservação desses recursos para as futuras gerações.

5 Agradecimentos

Os autores agradecem à UFFS, CNPq e Fundação Araucária pelo auxílio financeiro e bolsas de iniciação científica (Edital N° 89/GR/UFFS/2022, EDITAL N° 73/GR/UFFS/2023 e Edital 717/GR/UFFS/2022, projetos sob registro PRISMA PES-2022-0036, PES-2022-0352, PES-2022-0160, PES-2022-0155, PES-2023-0218, PES-2023-0222, PES-2023-0377 e PES-2023-0385).

Referências bibliográficas

AFROZE, S.; SEN, T. K. A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 229, n. 7, 2018.

ALFREDO, A. P. C.; GONÇALVES, G. C.; LOBO, V. S.; MONTANHER, S. F. Adsorption of methylene blue in potato peel using batch and fixed-bed column systems. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1909–1920, 2015.

ALOMÁ, I.; MARTÍN-LARA, M. A.; RODRÍGUEZ, I. L.; BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, p. 275–281, 2012.



ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-química**. 7^a Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, p. 176–182, 2004.

BABITHA, S.; KORRAPATI, P. S. TiO₂ immobilized zein microspheres: a biocompatible adsorbent for effective dye decolourisation. **RSC Advances**, v. 5, p-26475-26481, 2015.

BARROSO, J. A. D.; LOPES, L. R.; CUNHA, R. N. Estudo da adsorção do corante azul de metileno utilizando a casca do tamarindo como biossorvente. **Revista Perquirere**, v. 14, p. 194-206, 2017.

BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCIA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; FERNÁNDEZ, F. J. V. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 6246–6250, 9 jul. 2005.

BEZERRA de ARAUJO, C. M.; de ASSIS FILHO, R. B.; BAPTISTTELLA, A. M. S.; do NASCIMENTO, G. F. O.; da COSTA, G. R. B.; CARVALHO, M. N.; GHISLANDI, M. G.; da MOTTA SOBRINHO, M. A. Systematic study of graphene oxide production using factorial design techniques and its application to the adsorptive removal of methylene blue dye in aqueous medium. **Materials Research Express**, V.5, N.6, 065042, 2018

BISWAS, A.; SELLING, G. W.; WOODS, K. K.; EVANS, K. Surface modification of zein films. **Industrial Crops and Products**, v. 30, n. 1, p. 168-171, 2009.

BISWAS, S.; PAL, A. Application of biopolymers as a new age sustainable material for surfactante adsorption: a brief review. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, p. 100-145, 2021.

BRAHATHEESWARAN, D.; MATHEW, A.; ASWATHY, R.G.; NAGAOKA, Y.; VENUGOPAL, K; YOSHIDA, Y.; MAEKAWA, T.; SAKTHIKUMAR, D. Hybrid fluorescent curcumin loaded zein electrospun nanofibrous scaffold for biomedical applications. **Biomedical Materials**, v. 7, n. 4, 2012.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, Adoção de sistemáticas de avaliação da qualidade ambiental das águas, Resolução nº 274, **Diário Oficial da União**, 29 de nov. de 2000.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6, n. .2, p. 127-139, 2011.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.



CRUZ, C. C. V.; DA COSTA, A. C. A.; HENRIQUES, C. A.; LUNA, A. S. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass. **Bioresource Technology**, v. 91, n. 3, p. 249–257, 2004.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; VIEIRA, R. H. S. F. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. **Water Research**, v. 34, p. 4270-4278, 2000.

DHAIF-ALLAH, M. A. H.; TAQUI, S. N.; SYED, U. T.; SYED, A. A. Kinetic and isotherm modeling for acid blue 113 dye adsorption onto low-cost nutraceutical industrial fenugreek seed spent. **Applied Water Science**, v. 10, n. 58, 2020.

DHAR, L.; HOSSAIN, S.; RAHMAN, M. S.; QURAIISHI, S. B.; SAHA, K.; RAHMAN, F.; RAHMAN, M. T. Adsorption mechanism of methylene blue by graphene oxide-shielded Mg–Al-layered double hydroxide from synthetic wastewater. **Journal of Physics and Chemistry A**, v. 125, n. 4, p. 954-965, 2021.

DOGAN, M.; ÖZDEMIR, Y.; ALKAN, M. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. **Dyes and Pigments**, v.75, n. 3 p. 701-713. 2007.

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, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

GEORGIN, J.; FRANCO, D. S. P.; GRASSI, P.; TONATO, D.; PICCILLI, D. G. A.; MEILI, L.; DOTTO, G. L. Potential of *Cedrella fissilis* bark as an adsorbent for the removal of red 97 dye from aqueous effluents. **Environmental Science and Pollution Research** v. 26, p. 19207–1921, 2019.

GUPTA, V. K.; RASTOGI, A. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 407–414, 2008.

HU, N.; CHEN, C.; TAN, J.; WANG, W.; WANG, C.; FAN, H.; WANG, J.; MULLER-BUSCHBAUM, P.; ZHONG, Q. Enhanced adsorption of methylene blue triggered by the phase transition of thermoresponsive polymers in hybrid interpenetrating polymer network hydrogels. **ACS Applied Polymers Materials**, v. 2, n. 8, p. 3674-3684, 2020.

IBRAHIM, F. A.; ATRAN, A. A.; HAMDY, M. S. Kinetics, isotherms, and thermodynamics studies on adsorption of methyl green dye onto different zeolites. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, p. 1-14, 2024.

JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G. dos. Reutilização de bagaço de cana como bioadsorvente na remoção do azul de metileno em leito fixo. **Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação**, v. 5, 57-70, 2021



JUANG, R. S.; TSENG, R. L.; WU, F. C.; LEE, S. H. Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan. **Journal Chemical Technology and Biotechnology**, v. 70, p. 391–399, 1997.

KUMAR, N.; MITTAL, H.; PARASHAR, V.; RAY, S. S.; NGILA, J. C. Efficient removal of rhodamine 6G dye from aqueous solution using nickel sulphide incorporated polyacrylamide grafted gum karaya bionanocomposite hydrogel. **RSC Advances**, v. 6, n. 26, 21929-21939, 2016.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LEAL, P. V. B.; GREGÓRIO, A. M.; OTONI, E.; SILVA, P. R.; KRAUSER, M. O.; HOLZBACH, J. C. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. **Journal Of Biotechnology And Biodiversity**, v. 3, n. 4, p. 166-171, 2012.

LONGHINOTTI, E.; FURLAN, L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 221-224, 1996.

LIMA, A. F.; FAGNANI, H. M. C.; SANTOS, W. L. F.; BARROS, M. A. S. D. Adsorção de azul de metileno em hidrocarbões de resíduos têxteis. **Matéria**, v. 25, n. 4, 2020.

MARSHALL, T.; LAMONT, K.; MARANGONI, A. G.; LIM, L-T.; WANG, X.; PENSINI, E. Trypan blue removal from water with zein sorbents and laccase. **SN Applied Science**, v. 3, n. 1:29, 2021.

MITTAL, H.; MISHRA, S. B. Gum ghatti and Fe₃O₄ magnetic nanoparticles based nanocomposites for the effective adsorption of rhodamine B. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 1255-1264, 2014.

MÓDENES, A. N.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; SANTOS, G. H. F.; BORBA, C. E.; RAVAGNANI, M. A. S. S.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. Multi-component mathematical model based on mass transfer coefficients for prediction of the Zn and Cd ions biosorption data by *E. densa* in a continuous system. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5141-5149, 2018.

MULLER, L. C.; ALVES, A. A. A.; MONDARDO, R. I.; SENS, M. L. Adsorção do azul de metileno em serragem de *Pinus elliottii*(pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 24, n. 04, 2019.

MULUGETA, M.; LELISA, B. Removal of MethyleneBlue (Mb) dye from aqueous solution by bioadsorption onto untreated parthenium hystrophorous weed. **Modern Chemistry & Applications**, v. 2, n. 4, 1-5, 2014.

MUSSATO, S. I.; DRAGONE, G.; GUIMARÃES, PEDRO M.R.; SILVA, J. P. A.; CARNEIRO, L. M.; ROBERTO, I. C.; VICENTE, A.; DOMINGUES, L.; TEIXEIRA, J. A.



Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production, **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 6, 817-830, 2010,

OUADDARI, H.; ABOU, B.; LABKIRI, I.; HABSAOUI, A.; OUZZINE, M.; ALLAH, R. F. Removal of Methylene Blue by adsorption onto natural and purified clays: Kinetic and thermodynamic study. **Chemical Physics Impact**, v. 8, p. 100405-1- 100405-1-17, 2024.

PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. **Química Nova**, v. 23, p. 477-481, 2000.

QURESHI, U. A.; KHATRI, Z.; AHMED, F.; KHATRI, M.; KIM, I-S. Electrospun Zein Nanofiber as a Green and Recyclable Adsorbent for the Removal of Reactive Black 5 from the Aqueous Phase, **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 5, 4340–4351, 2017

RANI, S.; CHAUDHARY, S. Adsorption of methylene blue and crystal violet dye from wastewater using *Citrus limetta* peel as an adsorbent. **Materials Today: Proceedings**. v. 60, part I, p. 336-344, 2022.

ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textiles effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247–255, 2001.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L. DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

SCHMAL, M. **Chemical reaction engineering: Essentials, exercises and examples**. Editora CRC Press, Taylor & Francis Group, pp. 700, 2014.

SHI, L.; ZHANG, G.; WEI, D.; YAN, T.; XUE, X.; SHI, S.; WEI, Q. Preparation and utilization of anaerobic granular sludge-based biochar for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 198, p. 334–340, 2014.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Application of nanostructured iron oxides as adsorbents and photocatalysts for wastewater pollutant removal. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 393-398, 2014.

SILVA, W. L. L.; SIMONI, J. A. Estudo termodinâmico da adsorção de cobre (II) em montmorilonita organicamente modificada. **Cerâmica**, v. 64, p. 403-412, 2018.

THAMER, B. M.; ALDALBAHI, A.; MOYDEEN, A. M.; RAHAMAN, M.; EL-NEWEHY, M. H. Modified electrospun polymeric nanofibers and their nanocomposites as nanoadsorbents for toxic dye removal from contaminated waters: a review. **Polymers**, v. 13, n. 1, p. 20, 2020.

VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: biosorbents characterization and process behaviour. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 120–132, 2007.



XU, H., ZHANG, Y., JIANG, Q., REDDY, N., YANG, Y. Biodegradable hollow zein nanoparticles for removal of reactive dyes from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 125, n. 8, p. 33-40, 2013.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 122-156, 2020.

WANG, Y. CHEN, L.; ZHU, Y.; FANG, W.; TAN, Y. HE, Z.; LIAO, H. Research status, trends, and mechanisms of biochar adsorption for wastewater treatment: a scientometric review. **Environmental Sciences Europe**, v. 36, p. 1-17, 2024.

YANG, S. T., CHEN, S., CHANG, Y., CAO, A., LIU, Y., WANG, H. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of Colloids Interface Science**, v. 359, n.1, p. 24–9, 2011.

ZHANG, C.; LIU, S.; CHEN, S.; YUAN, X.; CHEN, X.; JIN, M. Biomass pretreatment method affects the physicochemical properties of biochar prepared from residues of lignocellulosic ethanol production. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14, p. 17115–17125, 2024.