

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

EVANDRO BONIFÁCIO

**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVERNTE À BASE DE
TANINOS APLICADO NA REMOÇÃO DE CORANTES EM
SISTEMAS AQUOSOS**

DISSERTAÇÃO

LONDRINA

2020

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

EVANDRO BONIFÁCIO

**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTE À BASE DE
TANINOS APLICADO NA REMOÇÃO DE CORANTES EM
SISTEMAS AQUOSOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Apucarana/Londrina, como requisito parcial para obtenção do título em Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Alessandro Francisco Martins

Coorientador: Prof. Dr. Edmilson Antonio Canesin

LONDRINA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

B715d Bonifácio, Evandro

Desenvolvimento de adsorvente à base de taninos aplicado na remoção de corantes em sistemas aquosos / Evandro Bonifácio. – Apucarana: [s.n.], 2020.
97 f. : il.; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Alessandro Francisco Martins

Coorientador: Prof. Dr. Edmilson Antonio Canesin

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Apucarana, 2020.

Bibliografia: f. 81-97

1. Taninos. 2. Adsorção. 3. Resíduos Industriais. I. Martins, Alessandro Francisco, orient. II. Canesin, Edmilson Antonio, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. V. Título.

CDD: 628



**Ministério da Educação Universidade
Tecnológica Federal do Paraná**
Pró-reitora de Pesquisa e Pós Graduação
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental
Campus Apucarana/Londrina



TERMO DE APROVAÇÃO

DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTE À BASE DE TANINOS APLICADO NA REMOÇÃO DE CORANTES EM SISTEMAS AQUOSOS

por

Evandro Bonifácio

Dissertação de mestrado apresentada no dia 13 de agosto de 2020 como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Câmpus Apucarana/Londrina, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O Candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr (o) Alessandro Francisco Martins-
Orientador (UTFPR – Câmpus Apucarana)

Prof (a). Dr(a) Juliana Carla Garcia Moraes –
Membro Titular (UEM - Maringá)

Prof. Dr (o) Cosmo Damião Santiago – Membro
Titular (UTFPR – Câmpus Apucarana)

Prof. Dr (o) Alessandro Bail
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, e antes de tudo, quero agradecer a Deus por poder estar concluindo mais uma etapa na minha carreira profissional.

Agradecer aos meus pais Benedito Bonifacio e Aline de Oliveira Bonifacio e aos meus irmãos Phillippe Ronnie de Oliveira Bonifacio e Amanda Maria Bonifacio por todo apoio recebido durante este percurso.

Agradecer em especial a minha noiva Yuri Araki Matta por estar ao meu lado e presenciar de perto, muitas vezes auxiliando no laboratório ou com palavras de conforto e incentivo.

Agradecer a todos os amigos que fizeram dessa etapa momentos alegres, em especial pelos amigos e colegas de laboratório Jéssica, Ewerton, Ariel, Joziel, Bruno, Ana Beatriz, Débora, Suelen, Karen, Caetano e caxinha. Agradecer também ao "Paulão da UEM" e novamente a Débora Facchi por toda ajuda prestada durante minha pesquisa.

Agradecer por todo apoio, conhecimento científico e confiança do meu orientador prof. Dr. Alessandro Francisco Martins que, além do apoio durante o mestrado, me acolheu e acolhe todos os seus alunos em sua vida, não é a toa que é chamado por nós de PAI, agradecer também meu coorientador Professor Dr. Edmilson Antonio Canesin, repito, muito obrigado.

Aos professores Dr. Elton Bonafé, Dr. Johny Monteiro e Dr. Sandro Venter que prestaram ajuda com conhecimento e materiais/reagentes no decorrer da pesquisa, obrigado.

Agradecer a empresa TANAC S/A, localizada em Montenegro - RS, pelo fornecimento do Tanfloc para a pesquisa.

Agradecer ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e à Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR Câmpus Apucarana/Londrina pela oportunidade de estar concluindo o processo para obtenção do título de mestre em Engenharia Ambiental.

Agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo apoio financeiro.

“Não sei como será a terceira guerra mundial, mas sei como será a quarta: com pedras e paus.

Albert Einstein (1879 – 1955)

BONIFÁCIO, E. **Desenvolvimento de adsorvente à base de taninos aplicado na remoção de corantes em sistemas aquosos**. Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana/Londrina, 2020.

RESUMO

Este estudo apresenta um material adsorvente inovador, obtido a partir da diálise de uma solução aquosa de taninos condensados funcionalizados com grupos amino. Após diálise, o congelamento da solução dialisado leva à formação de um precipitado insolúvel em água (TND). O material dialisado foi caracterizado através de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) e medidas de potencial Zeta (PZ) obtendo valores de ξ positivos na faixa de pH 2,0 e 4,0, mantendo-se praticamente constantes ($\xi = 5,0$ mV). Porém, a partir de pH 4,0, os valores de ξ diminuem para valores negativos, alcançando $-15,59$ mV em pH 6,0, sugerindo a aplicabilidade na adsorção de corantes aniônicos e catiônicos. O adsorvente foi aplicado em estudos de adsorção para remoção dos corantes *acid black 172* (AcB) e azul de metileno (AM). Estudos cinéticos e de equilíbrio foram realizados, onde o modelo cinético pseudo-primeira ordem apresentou melhor ajuste no processo de adsorção do AcB ($R^2 = 0,983$), enquanto o modelo cinético pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste para AM ($R^2 = 0,986$). Para ambos os processos o modelo isotérmico que apresentou melhor ajuste foi o de Sips, em que, a quantidade máxima (q_{max}) removida dos corantes alcançou $99,5$ $mg\ g^{-1}$ para o AcB ($R^2 = 0,993$) e $306,7$ $mg\ g^{-1}$ para o AM ($R^2 = 0,970$). Avaliação termodinâmica revelou que o processo de adsorção é espontâneo, pois, apresentaram ΔG^0 negativos para AcB ($-3,33$ $kJ\ mol^{-1}$) e para AM ($-4,16$ $kJ\ mol^{-1}$). O processo de adsorção apresenta caráter físico e endotérmico. O TND apresentou potencial de regeneração, indicado por três ciclos de adsorção/dessorção. Após adsorção, espectros de XPS confirmaram a presença dos corantes na superfície do material adsorvente. O adsorvente à base de taninos apresenta eficiência para remover corantes de sistemas aquosos.

Palavras-chave: Taninos condensados; Adsorção; *Acid Black 172*; Azul de Metileno; Efluente.

BONIFÁCIO, E. **Development of tannin-based adsorbent applied to dye removal in aqueous systems.** Dissertation of the Postgraduate Program in Environmental Engineering – Federal Technological University of Paraná, Campus Apucarana/Londrina, 2020.

ABSTRACT

This study presents an innovative adsorbent material, obtained from the dialysis of an aqueous solution of condensed tannins functionalized with amino groups. After dialysis, freezing the dialysate solution leads to the formation of a water-insoluble precipitate (TND). The dialyzed material was characterized by spectroscopy in the infrared region with Fourier transform (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Zeta potential measurements (PZ) obtaining values positive in the pH 2.0 and 4.0 range, remaining practically constant ($\xi = 5.0$ mV). However, from pH 4.0, the values of ξ decrease to negative values, reaching -15,59 mV at pH 6.0, suggesting the applicability in the adsorption of anionic and cationic dyes. The adsorbent was applied in adsorption studies to remove the dyes acid black 172 (AcB) and methylene blue (AM). Kinetic and equilibrium studies were performed, where the pseudo-first order kinetic model showed better fit in the adsorption process of the AcB ($R^2 = 0.983$), while the pseudo-second order kinetic model showed better fit for AM ($R^2 = 0.986$). For both processes, the isothermal model that showed the best fit was the Sips model, in which the maximum amount (q_{\max}) removed from the dyes reached 99.5 mg g^{-1} for AcB ($R^2 = 0.993$) and 306.7 mg g^{-1} for the AM ($R^2 = 0.970$). Thermodynamic evaluation revealed that the adsorption process is spontaneous, since they presented negative ΔG° for AcB ($-3.33 \text{ kJ mol}^{-1}$) and for AM ($-4.16 \text{ kJ mol}^{-1}$), the adsorption process has a physical character and endothermic. TND showed regeneration potential, indicated by three cycles of adsorption/desorption. After adsorption, XPS spectra confirmed the presence of dyes on the surface of the adsorbent material. The tannin-based adsorbent is efficient for removing dyes from aqueous systems.

Keywords: Condensed tannins; Adsorption; Acid Black 172; Methylene Blue; Effluent.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** A estrutura química do corante acid black 172 (AcB). Fonte: Adaptado de Zheng et al., (2016)..... 21
- Figura 2.** Estrutura química do corante azul de metileno (AM). Fonte: Adaptado de Mouni et al. (2018). 22
- Figura 3.** Classificação dos taninos. Fonte: Adaptado de Arbens e Avérous (2015)..... 25
- Figura 4.** Estrutura química dos taninos hidrolisáveis. Os grupos hidroxila da D-glucose estão esterificados com moléculas de ácidos gálicos. Fonte: Adaptado de Heldt e Piechulla (2011). 27
- Figura 5.** Estrutura química de um monoflavonoide (unidade geral de uma estrutura repetitiva de taninos condensados). Fonte: Adaptado de Arbenz e Avérous (2015)..... 29
- Figura 6.** Estrutura química de tanino complexo (acutissimina A). Fonte: Arbenz e Avérous (2015). 29
- Figura 7.** (A) Estrutura química do TN; (B) Estrutura química da unidade repetitiva do tanino condensado amino funcionalizado TN. Fonte: Adaptado de Graham et al. (2008) (A) e Mangrich et al (2014) (B). 31
- Figura 8.** Imagens da solução: (A) TN dialisado (TND), (B) após o processo de congelamento e (C) TND após o processo de decantação centrifugação. Fonte: Autor (2020). 44
- Figura 9.** Imagem digital do sistema de diálise do TN obtida após o segundo dia de diálise. Fonte: Autor (2020). 50
- Figura 10.** Imagens digitais do TN: (A) comercial sem diálise e como recebido, (B) TND dialisado, congelado e liofilizado e (C) TND dialisado, congelado, liofilizado e triturado. Fonte: Autor (2020). 51
- Figura 11.** Espectro FTIR–ATR do TN não dialisado e material dialisado (TND). Fonte: Autoria própria (2020). 52
- Figura 12.** Medidas de potencial Zeta em função do pH em suspensões TND obtidas em soluções a $1,0 \text{ g L}^{-1}$ a 25°C . Fonte: Autor (2020). 54
- Figura 13.** Imagens SEM: (Figs. 13A e 13B) TN comercial antes da diálise; e (Figs. 13C e 13D) TND obtido após diálise. Imagens SEM obtidas nas ampliações de 1000X (escala $1 \mu\text{m}$) e 5000X (escala $20 \mu\text{m}$). Fonte: Autor (2020)..... 56
- Figura 14.** Efeito do pH na adsorção dos corantes AcB e AM ($n = 3$). Fonte: Autor (2020). 57

Figura 15. Espectros UV-Vis das soluções controle de AcB preparadas em diferentes condições de pH (faixa entre 1,0 e 12,0) e espectros UV-Vis dos sobrenadantes das soluções de AcB obtidos após ensaio de adsorção (condições experimentais: adsorbato 100,0 mg L ⁻¹ , adsorvente 2,0 g L ⁻¹ a 25°C por 24 h). Fonte: Autor (2020).	59
Figura 16. Espectros UV-Vis das soluções controle de AM preparadas em diferentes condições de pH (faixa entre 1,0 e 12,0) e espectros UV-Vis dos sobrenadantes das soluções de AM obtidas após ensaio de adsorção. (condições experimentais: adsorbato 100,0 mg L ⁻¹ , dosagem de adsorvente 2,0 g L ⁻¹ a 25°C por 24 horas). Fonte: Autor (2020).	60
Figura 17. Imagens digitais das soluções de AcB: (A) amostra controle em pH 1,0 e sistema obtido após ensaio de adsorção. (B) Imagens digitais de sistemas contendo AcB e o sólido adsorvente após a centrifugação a 2500 rpm por 10 minutos nos pHs 1,0, 2,0, 3,0 e 4,0. Fonte: Autor (2020).	61
Figura 18. Imagens digitais das soluções de AM: (A) amostra controle em pH 11,0 e sistema obtido após ensaio de adsorção. (B) imagens digitais de sistemas contendo AM e o sólido adsorvente após a centrifugação nos pHs 1,0, 2,0 e 3,0; (C) 4,0, 5,0, 6,0 e 7,0; (D) 8,0, 9,0, 10,0 e 11,0. Fonte: Autor (2020).	62
Figura 19. Valores de q _e obtidos nos ensaios de adsorção de AcB e AM em diferentes dosagens do adsorvente. Condições experimentais: 50,0 mL de adsorbato a 100,0 mg L ⁻¹ , 100 rpm, 24 horas, pH 1,0 (AcB) e pH 11,0 (AM). O termo *** indica resultado significativamente diferente com p ≤ 0,001. Fonte: Autor (2020).	63
Figura 20. Cinética de adsorção: (A) AcB e (B) AM. Ajustes não lineares dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Condições experimentais: 25,0 mg de adsorvente, 50,0 mL de adsorbato a 100,0 mg L ⁻¹ , 100 rpm, pH 1,0 (AcB) e pH 11 (AM), 25°C. Fonte: Autor (2020).	64
Figura 21. Isotermas de adsorção: AcB (A) e AM (B). Ajustes não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. Condições experimentais: 25,0 mg de sólido adsorvente, 50,0 mL da solução de corante (20,0 a 500,0 mg L ⁻¹), 100 rpm, pH 1,0 (AcB) e pH 11,0 (AM), 25°C, 24 h. Fonte: Autor (2020).	66
Figura 22. Fator de Separação de Langmuir (RL). Fonte: Autor (2020).	69
Figura 23. Efeito da temperatura na adsorção do AcB e AM sobre TND (pH = 1,0 e 11,0; T = 20 a 35°C). Fonte: Autor (2020).	72
Figura 24. Gráfico de Van't Hoff para adsorção de (A) AcB e (B) AM sobre TND. Fonte: Autor (2020).	73

Figura 25. Imagens digitais do terceiro ciclo de adsorção e dessorção dos corantes AcB e AM. Fonte: Autor (2020).....	75
Figura 26. Espectros XPS (survey) dos precursores TND, AcB e AM. Fonte: Autor (2020).	77
Figura 27. Espectro XPS (survey) do sólido adsorvente após processo de adsorção (TND/AcB) realizado em pH 1,0. Fonte: Autor (2020)	78
Figura 28. Espectros XPS (alta resolução) do sólido adsorvente antes do processo de adsorção, do AcB puro e do sólido adsorvente após processo de adsorção realizado em pH 1,0 (TND/AcB). Envelopes C1s e Cr2p. Fonte: Autor (2020).....	79
Figura 29. Espectros XPS (survey) do sólido adsorvente após processo de adsorção do AM (TND/AM) realizado em pH 11,0. Fonte: Autor (2020).	80
Figura 30. Espectros XPS (alta resolução) do AM puro e do sólido adsorvente após processo de adsorção realizado em pH 11,0 (TN/AM). Envelopes C1s. Fonte: Autor (2020).	81

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Valores de q_e médio obtido no estudo de dosagem..... 63
- Tabela 2.** Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich obtidos por meio do ajuste dos modelos as curvas experimentais do estudo cinético..... 65
- Tabela 3.** Parâmetros de equilíbrio isotérmicos dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. 67
- Tabela 4.** Comparação entre resultados de q_m obtidos neste estudo com dados relatados na literatura, envolvendo outros agentes adsorventes empregados na remoção de AcB e AM de sistemas aquosos. 70
- Tabela 5.** Parâmetros termodinâmicos para adsorção de AcB e AM sobre TND. 73
- Tabela 6.** Avaliação do potencial de reutilização do adsorvente TND. 76

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

AB1 – *Acid black 1*

AcB – *Acid black 172*

AM – Azul de metileno

ANOVA – Análise de variância

C_e – Concentração de adsorvato remanescente no equilíbrio

CSU – *Colorado State University*

FTIR–ATR – Espectroscopia na região do Infravermelho no modo de reflectância total atenuada

PI – Ponto isoelétrico

pK_a – Constante de equilíbrio

PZ – Potencial zeta

SEM – Microscopia eletrônica de varredura

q_e – Massa de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio

q_m – Capacidade máxima de adsorção

TN – Tanfloc comercial

TND – Tanfloc dialisado

UEM – Universidade Estadual de Maringá

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

ΔG° – Variação da energia livre de Gibbs

ΔH° – Variação de entalpia

ΔS° – Variação de entropia

Δq_e – Desvio padrão normalizado

Sumário

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. Processo de adsorção e agentes adsorventes.....	18
2.2 O corante <i>AcB</i> , aplicações e estudos de adsorção.....	20
2.3 Corante <i>AM</i> , aplicações e estudos de adsorção	22
2.4 Taninos: hidrolisados, complexados e condensados.....	25
2.5 O derivado catiônico de taninos condensados <i>Tanfloc</i>	30
2.6 Cinética de adsorção.....	32
2.6.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	32
2.6.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem	33
2.6.3 Modelo cinético de Elovich.....	34
2.7 Isotermas de adsorção.....	35
2.7.1 Isoterma de Langmuir	36
2.7.2 Isoterma de Freundlich	37
2.7.3 Isoterma de Sips.....	38
2.7.4 Isoterma de Redlich-Peterson	39
2.8 Estudo termodinâmico da adsorção	39
3 OBJETIVO.....	42
3.1 Objetivo geral	42
3.2 Objetivos específicos	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1 Materiais.....	43
4.2 Obtenção do material adsorvente	43
4.3 Rendimento de obtenção do sólido após diálise	44
4.4 CARACTERIZAÇÃO	44
4.4.1 Determinação da massa molecular	44
4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	45
4.4.3 Potencial Zeta	45
4.4.4. Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS).....	45
4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	46

4.5 Estudos de adsorção.....	46
4.6 Ensaio de adsorção e dessorção	48
4.7. Caracterização do TND após o ensaio de adsorção	48
4.7.1. Espectroscopia de fotoelétrons de raio-X (XPS).....	48
4.8. Análise estatística.....	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1 Preparo do material adsorvente, rendimento e massa molecular.....	49
5.2 Caracterização do adsorvente antes do processo de adsorção	51
5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR–ATR)	51
5.2.2 Potencial Zeta	53
5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	55
5.3 Estudos de adsorção dos corantes AcB e AM.....	56
5.3.1 Efeito do pH.....	56
5.3.2 Efeito da dosagem de TND.....	62
5.3.3 Estudo Cinético.....	64
5.3.4 Isotermas de adsorção	66
5.3.5 Influência da temperatura e estudo termodinâmico.....	72
5.3.6 Potencial de regeneração do sólido adsorvente	74
5.4 Caracterização do TND após estudo de adsorção.....	76
5.4.1 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS).....	76
6 CONCLUSÃO	82
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

1. INTRODUÇÃO

Indústrias têxteis, de papel, plástico e alimentos utilizam corantes sintéticos para manufaturar produtos e acabam fazendo uso de um grande volume de água em suas atividades (PEI et al., 2017). Como consequência, há formação de águas residuais contaminadas por corantes (ALI et al., 2018). O descarte de resíduos coloridos na água sem um tratamento apropriado resulta em sérios problemas ambientais, pois contamina ecossistemas, organismos vivos e os seres humanos (PEZOTI et al., 2016). Os corantes promovem doenças respiratórias, dermatite, asma, alterações nos níveis de imunoglobulina, e vários tipos de câncer (TAHIR et al., 2017),

Por exemplo, o corante *acid black 172* (AcB) é um corante complexo metálico (ZHENG et al., 2016), tem sido utilizado no tingimento de lã, nylon, papel, e couro (SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018; CIOBANU et al., 2014; SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2010), sendo utilizado em curtumes e indústrias têxteis (DU et al., 2010; JIA et al., 2010). O AcB apresenta solubilidade em água e pode promover elevada toxicidade devido à presença de Cr(VI) na sua estrutura (CIOBANU et al., 2014). A toxicidade do Cr(VI) decorre de sua capacidade para se ligar a macromoléculas celulares (BROWN et al., 2014). Compostos que contêm Cr(VI) apresentam elevada capacidade oxidante (HANEY et al., 2014) e atividade carcinogênica (COYTE et al., 2020). Estudos indicam que a contaminação por AcB pode acarretar em diversos tipos de câncer (bucal, gastrointestinal, fígado, rim e urinário) (TSENG; LEE; CHEN, 2019). Por isso, sistemas aquosos contendo AcB devem ser tratados e descartados corretamente para evitar a contaminação de corpos hídricos.

Outro corante empregado em larga escala na indústria é o azul de metileno (AM), que é um corante catiônico aplicado nas indústrias de papel, têxtil, plástico, couro e farmacêutica (CHAUKURA; MURIMBA; GWENZI, 2017). Na indústria têxtil é usado para tingir seda e algodão (DUTTA et al., 2011). O AM é solúvel em água e tem sido aplicado em exames da tireoide (AHMED, 2006) e no tratamento de metemoglobinemia (CLIFTON II; LEIKIN, 2003).

Efeitos adversos a saúde incluem hipotensão, febre, distúrbio mental (CHAUKURA; MURIMBA; GWENZI, 2017), vômito, náuseas, diarreia e outros (DUTTA et al., 2011).

A remoção de corantes sintéticos de sistemas aquosos tem sido objeto de estudo, pois a maioria dos corantes e seus produtos de degradação podem ser tóxicos ao meio ambiente (EL-SAYED, 2011). Para tratar sistemas contaminados por corantes, os pesquisadores têm aplicado os métodos de tratamento biológico (KIAYI et al., 2019; NEETHA et al., 2019; BILAL et al., 2018), coagulação/floculação (SUN; XU; LI, 2017; DE SOUZA et al., 2014; TAHERI; ALAVI MOGHADDAM; ARAMI, 2012), fotocátalise (MARIMUTHU et al., 2020; MAHANTHAPPA; KOTTAM; YELLAPPA, 2019; WAGHMODE et al., 2019), membranas de separação (ERKANLI et al., 2017; ZHANG et al., 2016), adsorção (ASIF TAHIR; BHATTI; IQBAL, 2016; GIANNAKOUDAKIS et al., 2016; ABBAS; TRARI, 2015; DJILANI et al., 2015; SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2013) e outros.

Porém, devido às características estruturais dos corantes, as técnicas convencionais de tratamento de águas residuais não têm sido eficazes (HAN; WANG; MA, 2011). Por outro lado, a adsorção tem recebido destaque, pois trata-se de um método eficaz e viável economicamente (CHAUKURA; MURIMBA; GWENZI, 2017; YAGUB et al., 2014).

O desenvolvimento de materiais adsorventes de origem natural torna o processo de adsorção viável. Por isso, sistemas aquosos contaminados por corantes têm sido remediados por meio de adsorção (BACELO; SANTOS; BOTELHO, 2016).

Taninos condensados são materiais aplicados para tratar efluentes e águas residuárias (WANG et al., 2019a; ARBENZ; AVÉROUS, 2015). São materiais que estão sendo obtidos em escala industrial e comercializados pela TANAC SA (Montenegro-RS, Brasil) (FACCHI et al., 2017; GRAHAM et al., 2008). De acordo com a especificação da TANAC, o Tanfloc (TN) é um extrato de taninos condensados constituído principalmente por estruturas do tipo flavonoide.

A modificação química de taninos condensados inclui um grupo amina na estrutura do TN que confere caráter catiônico ao mesmo em soluções com pH abaixo de 6,0, o TN apresenta solubilidade em água e possui propriedade coagulante e floculante. Por isso, esse material substitui agentes convencionais aplicados como coagulantes, tais como o sulfato de alumínio e cloreto de ferro (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009; GRAHAM et al., 2008). Por ser solúvel em água, o TN, não podendo atuar como agentes adsorventes.

Outros materiais adsorventes recebem destaque quanto à remoção de corantes de sistemas aquosos. Há relatos do uso de materiais adsorventes à base de serragem, (KACZALA; MARQUES; HOGLAND, 2009), bagaço de cana (GUPTA; KHARAT, 2018), palha de arroz (BHATTACHARYA; MANDAL; DAS, 2006), casca de nozes (PEHLIVAN et al., 2009), casca de amendoim (JOHNSON et al., 2002) e outros. Esses materiais são economicamente viáveis serem usados com agentes adsorventes.

Nesse sentido, este estudo mostra o desenvolvimento de um novo agente adsorvente a base de taninos condensados sem o uso de processos químicos e agentes tóxicos de reticulação de matrizes poliméricas. Não há relatos do uso de sólidos adsorventes constituídos apenas por taninos. Para atuar como agente adsorvente, o material deve apresentar insolubilidade em meio aquoso em uma ampla faixa de pH. O material adsorvente desenvolvido nesse estudo, foi aplicado separadamente para tratar sistemas aquosos contaminados com AcB e AM.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Processo de adsorção e agentes adsorventes

No processo de adsorção ocorre transferência de massa para a superfície de sólidos adsorventes insolúveis no meio o qual estão sendo aplicados. Materiais presentes em sistemas líquidos ou em sistemas gasosos são adsorvidos pela superfície do sólido adsorvente (CHENG et al., 2017). O processo de adsorção se baseia na capacidade do sólido adsorvente concentrar em sua superfície, contaminantes e poluentes presentes em águas

residuais e efluentes, permitindo a separação dessas espécies (NASCIMENTO et al., 2014).

O processo de adsorção pode ocorrer por meio de fisissorção ou quimissorção. A variação de entalpia padrão (ΔH°) no processo de adsorção física é baixa ($< 30 \text{ kJ mol}^{-1}$), enquanto no processo de adsorção química, a entalpia envolvida no fenômeno é mais elevada ($> 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$). Na prática, quanto maior a energia liberada no processo, maior será a quantidade de ligações químicas estabelecidas entre adsorvente e adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014; YAGUB et al., 2014). Por isso, a quimissorção indica à formação de ligações químicas entre espécies do adsorvato e a superfície do adsorvente (SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2010).

Para investigar a natureza do processo de adsorção, aplicam-se modelos matemáticos (modelos cinéticos e isotérmicos) aos dados experimentais de cinética e equilíbrio de adsorção. Esses modelos podem prever o mecanismo que governa o processo de adsorção, bem como a energia associada ao processo. Além do mais, o modelo isotérmico de Langmuir e os modelos híbridos das isothermas de Langmuir e Freundlich (modelos de Sips e Redlich-Peterson) podem prever a quantidade máxima (q_m) de adsorbato que o adsorvente consegue remover (mg g^{-1}) por meio do processo de adsorção (MASHKOOR; NASAR, 2020; PEZOTI et al., 2016; NASCIMENTO et al., 2014).

O agente adsorvente mais empregado na indústria são os chamados carvões ativados (REGTI et al., 2017). Os carvões recebem destaque por apresentarem estabilidade em meio aquoso, superfície porosa, e grande área superficial (YAGUB et al., 2014).

Apesar dos carvões ativados apresentarem propriedades interessantes, que os tornam atrativos para uso como agentes adsorventes, esses apresentam desvantagens, tais como, baixa seletividade, alto valor de aquisição, geração de resíduos em sua produção, alta demanda de energia, processos de produção realizados em várias etapas, rendimento de produção baixo e, ainda baixo potencial de regeneração (CRINI, 2005).

Por outro lado, o processo de adsorção pode apresentar baixo custo e grande aplicabilidade; porém, requer-se o uso de agentes adsorventes economicamente viáveis. Este fato pode ser viabilizado, quando materiais de origem natural (polissacarídeos) são combinados para promover hidrogéis adsorventes (FACCHI et al., 2018). Outros trabalhos mostram o uso de hidrogéis como agentes adsorventes para remoção de corantes de sistemas aquosos (YAGUB et al., 2014; GUPTA; SUHAS, 2009). Porém, os hidrogéis são geralmente processados com o uso de agentes reticulantes tóxicos tais como glutaraldeído, formaldeído, epiclóridrina e outros (BACELO; SANTOS; BOTELHO, 2016; SÁNCHEZ- MARTÍN et al., 2010; NAKANO; TAKESHITA; TSUTSUMI, 2001). Esse efeito reduz o potencial de aplicação desses materiais como agentes adsorventes. Destaca-se o uso da casca de amendoim como biossorvente para remoção de corantes aniônicos (amaranto, amarelo-sol e verde rápido) (GONG et al., 2005), palha de arroz para remoção de corantes verde malaquita e amarelo ácido (CHUAH et al., 2005), biossorvente a base de xaxim aplicado na remoção do corante catiônico vermelho básico (HO; CHIANG; HSUEH, 2005), biossorvente de folhas de nim para remoção do corante vermelho congo (BHATTACHARYYA; SHARMA, 2004), e outros.

2.2 O corante AcB, aplicações e estudos de adsorção

O corante AcB trata-se de um corante complexo metálico (ZHENG et al., 2016). Existem duas classes de corantes complexos metálicos, sendo complexos metálicos 1:1 e corantes complexos metálicos 1:2 (CLARK, 2012). Corantes complexos metálico apresentam um íon metálico central em sua estrutura, tais como os íons metálicos à base de cromo, cobalto, cobre e outros (DU et al., 2012). O AcB ($C_{40}H_{20}O_{14}N_6S_2Na_2Cr$) é um corante de característica ácida devido aos grupos sulfônicos ($pK_a \approx 1,34$) presentes na estrutura do material (DU et al., 2012). Apresenta como centro metálico um íon cromo(VI) coordenado em duas moléculas de um ligante corante (Fig. 1) (JIA et al., 2011, CLARK, 2012).

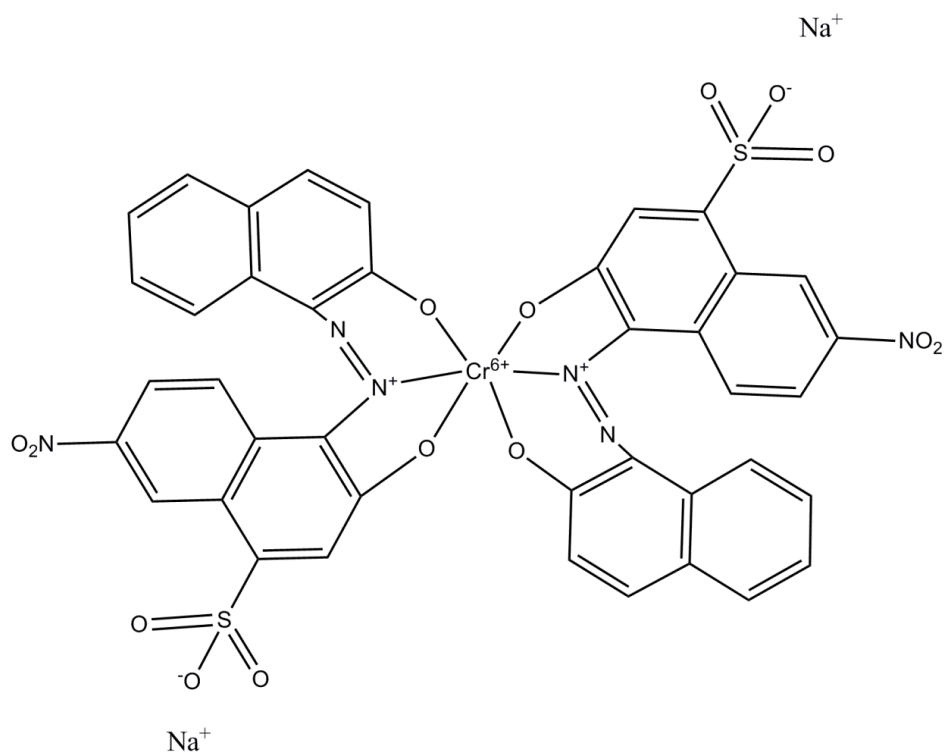


Figura 1. A estrutura química do corante acid black 172 (AcB). Fonte: Adaptado de Zheng et al., (2016).

O AcB é um corante têxtil de cor escura, solúvel em água e aplicado para tingir substratos de lã, nylon, couro e papel. O uso do AcB tem gerado efluentes e águas residuárias contaminadas. No entanto, existem poucos relatos na literatura de agentes adsorventes utilizados para tratar sistemas contaminados com AcB (CIOBANU et al., 2014).

A maioria dos estudos reportam o tratamento de sistemas aquosos contaminados com AcB por meio do processo de eletrocoagulação (TAHERI; ALAVI MOGHADDAM; ARAMI, 2012). Usando esse processo, a eficiência de descoloração do AcB alcançou 90,4% nas condições de pH 7,0, concentração inicial de adsorbato 300 mg L^{-1} , corrente aplicada de 2,0 A e tempo de reação de 9,16 min (TAHERI; ALAVI MOGHADDAM; ARAMI, 2012). Pequenas esferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído e encapsuladas com lacase promoveram descoloração de 68,8% do AcB presente em uma solução aquosa (pH 5,0) a 50 mg L^{-1} após 48 h (ZHENG et al., 2016). A descoloração indica que o AcB está sendo degradado; no entanto, após degradação íons Cr(VI) são liberados em solução.

2.3 Corante AM, aplicações e estudos de adsorção

O corante AM é um azo corante do tipo básico (catiônico). Trata-se da molécula 3,7-bis-dimetilaminofenotiazin-5-a ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) (Fig. 2) (DUMAN et al., 2016). Apresenta elevada solubilidade em água ($\approx 20 \text{ g L}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) e etanol ($\approx 10 \text{ g L}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$). A massa molar do AM é de $319,85 \text{ g mol}^{-1}$, apresentando ponto de fusão entre 100 e $110 \text{ }^\circ\text{C}$ e pK_a 5,6 (LEAL, 2011).

O AM é empregado na indústria têxtil e de papel (SPAGNOLI; GIANNAKOUDAKIS; BASHKOVA, 2017), comumente usado no tingimento de algodão, lã e seda (SHAKOOR; NASAR, 2016; DUTTA et al., 2011). Apresenta potencial aplicação na indústria farmacêutica e médica (MOUNI et al., 2018), sendo usado como um agente de coloração para facilitar a visualização de certos fluidos e tecidos corporais durante cirurgias e exames de diagnóstico (SHAKOOR; NASAR, 2016). Contudo, a exposição excessiva ao AM é tóxica à saúde humana, acarretando em vômitos, náuseas, anemia, hipertensão (PATHANIA; SHARMA; SINGH, 2017), queimaduras nos olhos, distúrbios respiratórios, aumento da frequência cardíaca, choque, cianose, necrose tecidual e confusão mental (DUMAN et al., 2016). O AM é amplamente utilizado como um adsorbato modelo em estudos de adsorção (MANNA et al., 2017).

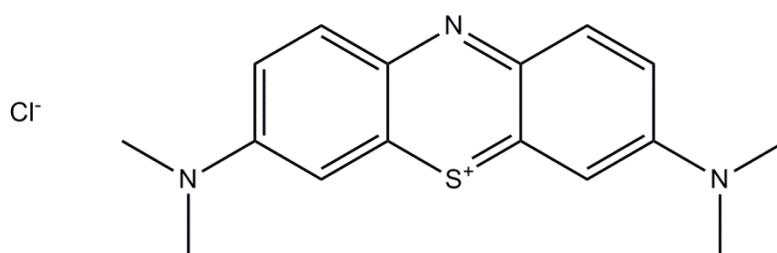


Figura 2. Estrutura química do corante azul de metileno (AM). Fonte: Adaptado de Mouni et al. (2018).

Estudos relatam o tratamento de corpos hídricos contaminados com AM. As técnicas mais aplicadas para o tratamento de efluentes contendo AM incluem, coagulação (OTHMANI; KESRAOUI; SEFFEN, 2017; ANOUZLA et al., 2009), filtração através de membrana (ZHAO et al., 2019; KASPERCHIK; YASKEVICH; BIL'DYUKEVICH, 2012), filtração através de nanofibras (WANG

et al., 2019b; MA et al., 2018), biodegradação (HAFSHEJANI; OGUGBUE; MORAD, 2014), oxidação (OGATA et al., 2018), fotodegradação (AZIZ; KARIM, 2019; YANG et al., 2012; CHAKRABARTI; DUTTA, 2004) e a mais empregada é a adsorção (SANDOVAL; HERNÁNDEZ-VENTURA; KLIMOVA, 2017; SPAGNOLI; GIANNAKOUDAKIS; BASHKOVA, 2017; DUMAN et al., 2016; GHAEDI et al., 2015; SUBRAMANIAM; KUMAR PONNUSAMY, 2015; LOUKIDOU; ZOUBOULIS, 2001).

Até então, há relatos de agentes adsorventes a base de taninos condensados reticulados com formaldeído para remoção do corante catiônico AM de sistemas aquosos (SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2010). Outro estudo relatou o uso de hidrogéis de celulose com taninos imobilizados em sua estrutura. Esses materiais são obtidos a partir de uma solução de celulose na presença de NaOH, ureia e água (proporção mássica de 7:12:81, respectivamente). Nessa mistura, promoveu-se adição de taninos condensados (0,5 a 2,0 g) e adição do agente reticulante epicloridrina (agente de reticulação tóxico). A mistura resultante foi homogeneizada em banho de gelo e, então aquecida (65 °C por 2 h) para promover à formação dos hidrogéis contendo taninos condensados nas matrizes. O material foi lavado e, então aplicado como agente adsorvente do corante AM presente em meio aquoso. Esse material promoveu capacidade máxima (q_m) de remoção de 57,5 mg g⁻¹ (PEI et al., 2017). A desvantagem desses sistemas é o uso de agentes reticulantes tóxicos no processo de preparo dos materiais adsorventes. Não há relatos de agentes adsorventes de taninos condensados aplicados na remoção de corantes de sistemas aquosos.

Sandoval, Hernández-Ventura e Klimova, (2017) apresentam uma proposta de degradação e mineralização do AM através do processo de fotocatalise na presença de nanotubos de tritanato com diferentes teores de sódio. Os autores propõem processos de adsorção e fotocatalise para tratar soluções contendo azul de metileno (SANDOVAL; HERNÁNDEZ-VENTURA; KLIMOVA, 2017). Porém, a fotocatalise trata-se de um método de muitas etapas e demanda elevada quantidade de energia na obtenção dos nanotubos.

Dentre os estudos de adsorção destacam-se alguns trabalhos como Mouni et al., (2018), que utilizam caulim como adsorvente na remoção de AM em meio aquoso, o modelo cinético que melhor descreveu o processo foi o de pseudo-segunda ordem e a isoterma melhor ajustada foi a de Langmuir, descrevendo uma capacidade máxima de adsorção (q_{max}) igual a $52,76 \text{ mg g}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em pH 6,0.

Em seu trabalho Manna et al., (2017), apresentam o uso de lignocelulose emulsionado com resina a base de nim rica em grupos fenólicos como um adsorvente de AM, o processo apresentou cinética de pseudo-segunda ordem e o estudo termodinâmico indicou que a remoção do MB foi um processo endotérmico, apresentando (q_{max}) igual a 2000 mg g^{-1} , a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ em pH 2,0 a 8,0 em apenas cinco minutos.

Pezoti et al.,(2016), desenvolveu em seu estudo um carvão ativado à partir de sementes de goiaba, apresentando máximas capacidades de adsorção para MB de $40,90 \text{ mg g}^{-1}$, os dados cinéticos foram melhor descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem, os dados de equilíbrio isotérmico foram melhor descrito pelo modelo de Sips. A cinética e modelagem isotérmica indicaram que a adsorção de AM ocorre em monocamadas e o processo de bioadsorção é controlado por quimissorção.

Até então, há relatos de agentes adsorventes a base de taninos condensados reticulados com formaldeído para remoção do corante catiônico AM de sistemas aquosos (SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2010).

Outro estudo relatou o uso de hidrogéis de celulose com taninos imobilizados em sua estrutura. Esses materiais são obtidos a partir de uma solução de celulose na presença de NaOH, ureia e água (proporção mássica de 7:12:81, respectivamente). Nessa mistura, promoveu-se adição de taninos condensados (0,5 a 2,0 g) e adição do agente reticulante epicloridrina (agente de reticulação tóxico). A mistura resultante foi homogeneizada em banho de gelo e, então aquecida ($65 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h) para promover à formação dos hidrogéis contendo taninos condensados nas matrizes. O material foi lavado e, então aplicado como agente adsorvente do corante AM presente em meio aquoso.

Esse material promoveu capacidade máxima (q_m) de remoção de $57,5 \text{ mg g}^{-1}$ (PEI et al., 2017). A desvantagem desses sistemas é o uso de agentes reticulantes tóxicos no processo de preparo dos materiais adsorventes (MASHKOOR; NASAR, 2020; COLLIVIGNARELLI et al., 2019; HOLKAR et al., 2016).

2.4 Taninos: hidrolisados, complexados e condensados

Tanino é um nome geral dado a materiais constituídos basicamente por polifenóis obtidos a partir de materiais naturais, como o extrato orgânico de “casca” de árvores (GRAHAM et al., 2008). Depois da celulose, hemicelulose e lignina, os taninos são os materiais orgânicos mais abundantes do planeta. Os taninos atuam em um mecanismo de defesa das plantas, minimizando a ação de insetos, fungos e bactérias (FÜRSTENBERG-HÄGG; ZAGROBELNY; BAK, 2013). Os taninos são classificados em condensados, hidrolisáveis e complexados. Os hidrolisados se subdividem em outras duas classes, galotaninos e elagitaninos (Fig. 3).

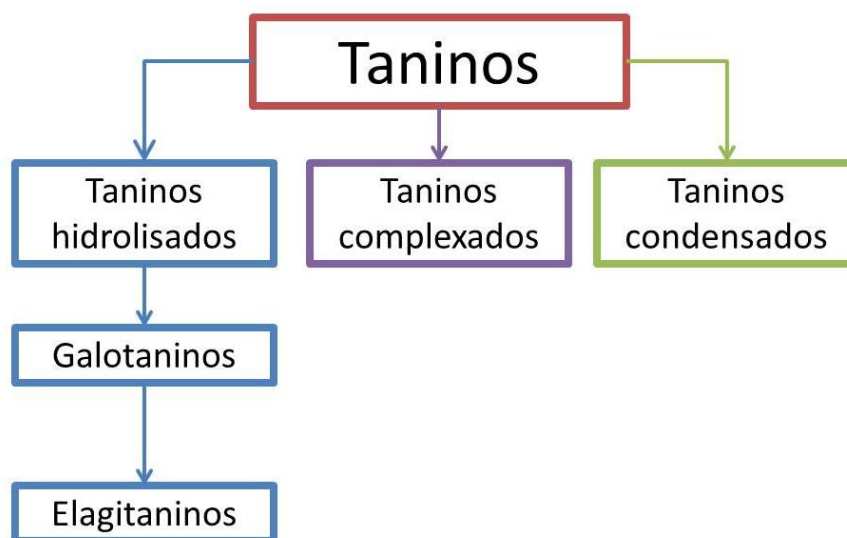


Figura 3. Classificação dos taninos. Fonte: Adaptado de Arbens e Avérous (2015).

É possível extrair taninos de diferentes plantas. Em muitos casos, a eficiência de extração, bem como o rendimento obtido são baixos. O rendimento de extração depende principalmente da espécie de planta utilizada como fonte de taninos, bem como do tipo de solvente usado no processo e de

aditivos adicionados ao solvente como sulfito de sódio e bicarbonato de sódio (SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018).

Não há uma condição de extração universal, os produtos químicos utilizados dependem da espécie e da matéria prima, devido às propriedades físicas como polaridade ou solubilidade. O rendimento e a composição dos extratos dependem totalmente do tipo de solvente, do tempo de extração, da temperatura do processo e relação amostra/solvente. Na maioria das vezes, os taninos são ligados a outros compostos vegetais. Essas impurezas são o maior obstáculo que limita o uso do tanino como recurso de base biológica para o desenvolvimento de componentes aromáticos. Para obter taninos “puros”, são necessários tratamentos adicionais e dispendiosos para purificar a mistura extraída, como procedimentos de extração líquido-líquido ou extrações em fase sólida (ARBENZ; AVÉROUS, 2015).

Os taninos hidrolisáveis ocorrem geralmente com estruturas (polímeros) de ácido elágico e ácido gálico esterificados em cadeias de D-glucose como núcleo central. Os grupamentos hidroxila da D-glucose estão parcialmente ou totalmente esterificados com moléculas de ácido gálico (Fig. 4) (FÜRSTENBERG-HÄGG; ZAGROBELNY; BAK, 2013). Os taninos galotaninos produzem ácido gálico a partir de sua hidrólise, enquanto os elagitaninos produzem ácido elágico (SALIH et al., 2017; ARBENZ; AVÉROUS, 2015).

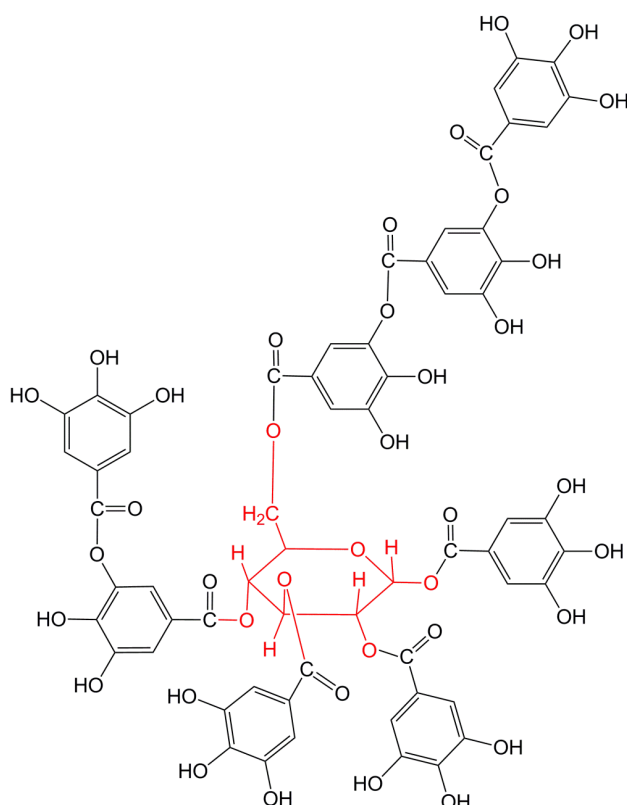


Figura 4. Estrutura química dos taninos hidrolisáveis. Os grupos hidroxila da D-glucose estão esterificados com moléculas de ácidos gálicos. Fonte: Adaptado de Heldt e Piechulla (2011).

Os taninos hidrolisáveis são empregados na indústria de couro, agregando ao material, maciez, resistência, e propriedades antimicrobianas (SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018).

Contudo, os taninos hidrolisáveis comerciais são mais caros, pois o processo de obtenção promove materiais heterogêneos com baixa massa molar. Associado à isso, tem-se materiais com baixo teor de grupos fenólicos e oferta limitada (SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018), quando comparado com os taninos condensados (ARBENZ; AVÉROUS, 2015).

Os taninos condensados são mais abundantes que os hidrolisáveis e, constituem mais de 90% (aproximadamente 200.000 toneladas) da produção mundial de taninos no mundo todo a cada ano (SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018).

Os taninos hidrolisáveis apresentam-se solúveis em meio aquoso e, por isso, não podem ser aplicados como agentes adsorventes em sistemas aquosos. Os taninos condensados são importantes comercialmente devido às

suas aplicações nas indústrias de curtume, que permite a transformação da pele animal em couro comercial, pois os taninos têm capacidade de reticular com o colágeno por meio do estabelecimento de interações de ligações de hidrogênio. Além disso, a reação dos taninos com o colágeno resulta em um couro mais estável e maleável (SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018).

Esse processo confere durabilidade, maciez e resistência a produtos químicos, estabilidade térmica e propriedades antimicrobianas ao couro (SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018). Esses materiais também são aplicados em adesivos como substituintes de compostos fenólicos presentes em formulações de colas (BACELO; SANTOS; BOTELHO, 2016).

Extratos à base de taninos condensados podem ser usados como adesivos no reparo de pneus (SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018), e na medicina, pois ajudam a combater infecções causadas por bactérias e fungos (FACCHI et al., 2020).

A atividade antimicrobiana dos taninos condensados decorre dos grupos polifenóis (SALIH et al., 2017). O mecanismo de ação antimicrobiana está relacionado à inibição de enzimas microbianas extracelulares, privação dos substratos necessários para o crescimento microbiano e inibição da fosforilação oxidativa, que afeta o metabolismo microbiano (SCALBERT, 1991).

Os taninos condensados são ainda aplicados na indústria farmacêutica, de cosméticos e alimentos, pois possuem atividade antioxidante (SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018; BACELO; SANTOS; BOTELHO, 2016).

Os taninos condensados apresentam estrutura geral tipo flavonoide (flavan-2-ol) (Fig. 5), sendo constituídos por polifenóis (GUIL-GUERRERO et al., 2016). Os flavonoides apresentam estrutura geral formada por anéis aromáticos unidos por uma cadeia carbônica (três átomos de carbono) com presença de um heteroátomo de oxigênio (Fig. 5). São necessários de 3 a 8 unidades repetitivas de flavonoide para denominar o material de tanino condensado (ARBENZ; AVÉROUS, 2015).

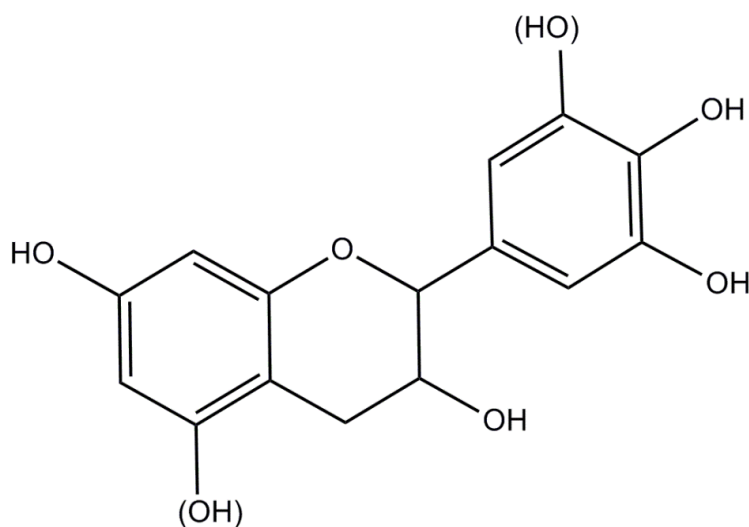


Figura 5. Estrutura química de um monoflavonoide (unidade geral de uma estrutura repetitiva de taninos condensados). Fonte: Adaptado de Arbenz e Avérous (2015).

Taninos complexos são formados pelo estabelecimento de ligações éster de unidades elagitanina e flavan-3-ol com D-glucose (Fig. 6). Um exemplo desse tipo de tanino é a acutissimina A (Fig. 6) (ARBENZ; AVÉROUS, 2015).

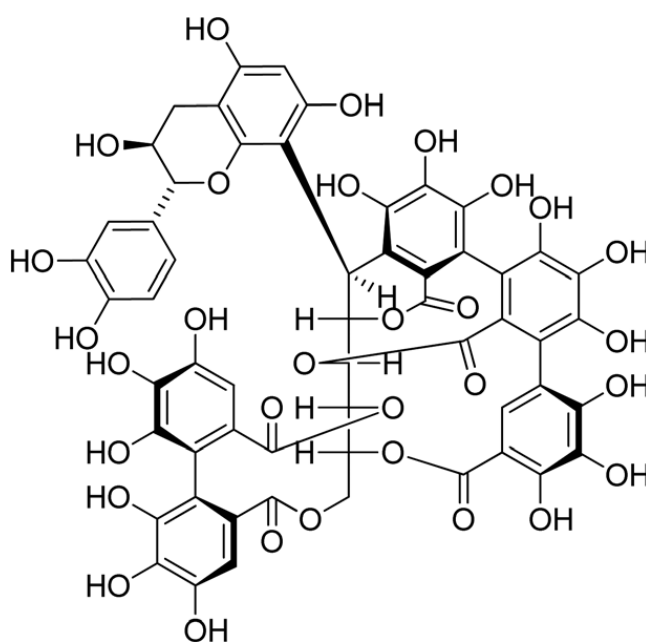


Figura 6. Estrutura química de tanino complexo (acutissimina A). Fonte: Arbenz e Avérous (2015).

Nakano et al., (2001), desenvolveram hidrogéis de taninos condensados reticulados com formaldeído em meio alcalino e aplicaram esses materiais como agentes adsorventes de íons Cr(VI). O q_m alcançou 287 mg g^{-1} .

Sánchez-Martín et al. (2013) desenvolvem hidrogéis à base de taninos (esponjas) e aplicaram esses materiais como agentes adsorventes de AM ($q_m = 215,8 \text{ mg g}^{-1}$), antibiótico trimetoprima ($q_m = 21,3 \text{ mg g}^{-1}$) e surfactante lauril éter sulfato de polioxietileno de sódio ($q_m = 63,4 \text{ mg g}^{-1}$) em meio aquoso.

Taninos apresentam grupos fenóis que são hidrofílicos e possuem afinidade para interagir com espécies catiônicas (íons metálicos, tais como o cádmio, cobalto, cromo) e moléculas catiônicas (corantes e surfactantes) (NAKANO et al., 2001).

Contudo, não há relatos na literatura do uso de um adsorvente formado unicamente por materiais à base taninos, produzidos por via simples, evitando processos químicos complexos e isentos de agentes reticulantes, pois taninos apresentam solubilidade em meio aquoso.

2.5 O derivado catiônico de taninos condensados Tanfloc

Os taninos condensados amino funcionalizados são obtidos em escala industrial e comercializados pela empresa TANAC SA. Primeiro, taninos condensados são extraídos da casca da espécie *Acacia mearnsii* (Acácia Negra) (FACCHI et al., 2017; GRAHAM et al., 2008 MONTEIRO et al., 2005). A casca dessa espécie é rica em taninos condensados, açúcares simples e carboidratos (gomas hidrocolóides) (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009; GRAHAM et al., 2008). A TANAC AS sintetiza o derivado amino funcionalizado, comercialmente chamado de tanfloc (TN) a partir da mistura de taninos condensados na presença de formaldeído e cloreto de amônio, de acordo com o mecanismo de catálise ácida proposta por Mannich (Fig. 7) (HAMEED et al., 2018; HOU et al., 2018; HAMEED et al., 2016; MANGRICH et al., 2014).

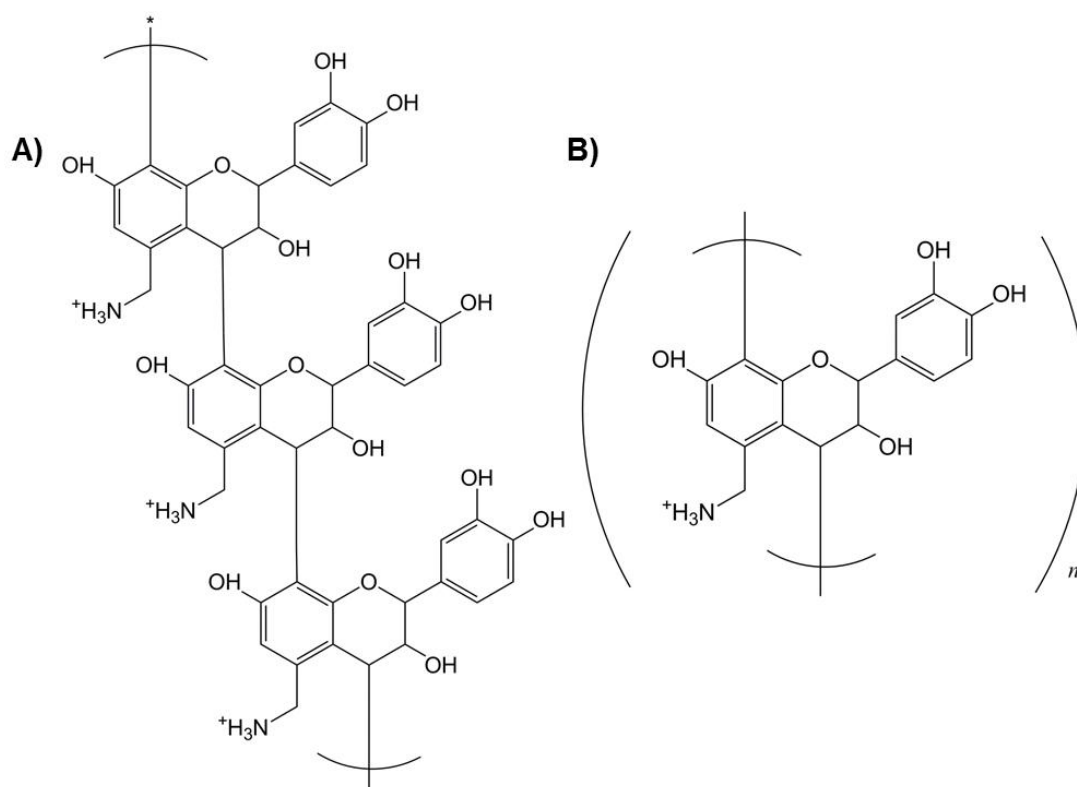


Figura 7. (A) Estrutura química do TN; (B) Estrutura química da unidade repetitiva do tanino condensado amino funcionalizado TN. Fonte: Adaptado de Graham et al. (2008) (A) e Mangrich et al (2014) (B).

O TN é um polímero catiônico, uma vez que apresenta um grupo amino substituído ($\text{pK}_a \approx 6,0$) em cada unidade repetitiva de sua estrutura polimérica (Fig. 7B) (GRAHAM et al., 2008). No geral, o TN é comercializado como um material solúvel na forma de pó (LEITE; HOFFMANN; DANIEL, 2019; FACCHI et al., 2017). Por ser catiônico, o TN têm sido amplamente utilizado como agente coagulante/floculante para tratar sistemas aquosos (YIN, 2010; BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009; GRAHAM et al., 2008).

Lopes et al., (2019), aplicou o TN para tratar o glicerol bruto obtido como subproduto da síntese do biodiesel. O TN atuou na etapa de pré-purificação do glicerol bruto, promovendo remoção de poluentes do glicerol (metais tóxicos, ésteres metílicos e aldeídos) via processo de floculação. O TN ajudou a recuperar o glicerol, aumentando a pureza do mesmo de 59% para aproximadamente 78%.

Os taninos condensados estão sendo amplamente empregados como agentes coagulantes e floculantes (MANGRICH et al., 2014), empregados para

tratar sistemas aquosos contaminados por metais (BACELO; SANTOS; BOTELHO, 2016; HUANG; LIAO; SHI, 2009) e corantes (azul de metileno) (HUANG; SHUAI; HU, 2019; PEI et al., 2017; SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2010).

2.6 Cinética de adsorção

O processo de adsorção pode ser avaliado investigando a cinética de adsorção, que descreve a taxa de remoção do adsorbato em função do tempo (NASCIMENTO et al., 2014). Deste modo, o estudo cinético é importante para determinar o tempo necessário para que ocorra a saturação da superfície do adsorvente (SALLEH et al., 2011) e, assim, otimizar o tempo necessário de aplicação (AHMED, 2016).

Os modelos cinéticos fornecem informações importantes acerca do processo de adsorção (SEWU; BOAKYE; WOO, 2017). Dentre essas informações, destacam-se a determinação das constantes de velocidade que envolve o processo de adsorção, o tempo necessário para saturação da superfície do adsorvente, e indicativo se o processo de adsorção ocorre via quimissorção ou fisissorção (DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016; NASCIMENTO et al., 2014; SENTHIL KUMAR et al., 2010).

Vários modelos cinéticos são aplicados em estudos de adsorção (AHMED, 2016). Trata-se de modelos matemáticos aplicados em curvas experimentais de q_t (quantidade de adsorbato adsorvida (mg) em um determinado tempo) em função do tempo (SEWU; BOAKYE; WOO, 2017).

Os modelos cinéticos não lineares serão aplicados neste estudo. Destacamos os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich (SEWU; BOAKYE; WOO, 2017; MANEERUNG et al., 2016; JIA et al., 2010).

2.6.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A Equação não linear do modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi estabelecida por Lagergren (SIMONIN, 2016; LAGERGREN, 1898). Esse modelo tem sido amplamente utilizado para investigar processos de adsorção em sistemas líquido-sólido. Esse modelo leva em consideração o número de

sítios ativos presentes na superfície do adsorvente. Os sítios de ligações influenciam diretamente na velocidade do processo de adsorção, descrevendo processo de adsorção de natureza física (fisissorção) (HO et al., 1999).

A Equação 1 representa o modelo cinético de pseudo-primeira não linear, enquanto a taxa inicial de adsorção (h_0) é expressa pela Equação 2;

$$q_t = q_e [1 - e^{-k_1 t}] \quad (1)$$

$$h_0 = k_1 q_e \quad (2)$$

Em que: q_t e q_e correspondem as quantidades (mg g^{-1}) de adsorbato adsorvidas no intervalo de tempo antes da condição de equilíbrio e no equilíbrio; k_1 é a constante de velocidade do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); e t é o tempo de adsorção (min).

2.6.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem admite que a concentração de adsorbato constante em relação ao tempo e, que o número de sítios ativos depende da quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (GUPTA; GUPTA; KHARAT, 2018). Este modelo sugere processos de adsorção de natureza química, ou seja, aqueles com energias equivalentes a uma ligação química caracterizando assim um processo de quimissorção (SENTHIL KUMAR et al., 2010). Sendo interações intermoleculares com maior energia como interações eletrostáticas, ou casos que envolvem o compartilhamento de elétrons entre as espécies adsorbato-adsorvente acarretando em uma ligação química (HO et al., 1999).

A forma não linear do modelo cinético de pseudo-segunda ordem é descrita através da Equação 3, enquanto a taxa inicial de adsorção (h_0) é determinada por meio da Equação 4;

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (4)$$

Em que: q_t e q_e referem-se à quantidade de adsorbato adsorvida (mg g^{-1}) no intervalo de tempo e na condição de equilíbrio respectivamente; k_2 é a constante de velocidade da cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$); t é tempo de adsorção (min).

2.6.3 Modelo cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich foi proposto inicialmente por Roginsky e Zeldovich (1934). O modelo considera que a superfície do adsorbente apresenta uma distribuição de energia heterogênea. Esse modelo prediz que as interações entre espécies de adsorbato são insignificantes e, que o processo de dessorção não influencia significativamente na cinética de adsorção, enquanto o recobrimento da superfície do adsorbente está incompleto (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011). Embora tenha sido desenvolvido para descrever o processos de adsorção em sistemas sólido-gás (HO; MCKAY, 1999), este modelo também é considerado adequado para descrever processos de adsorção em sistemas sólido-líquido (MANEERUNG et al., 2016). A Equação 5 apresenta a forma não linear do modelo cinético de Elovich;

$$q_t = 1/\beta \ln (1 + \alpha\beta t) \quad (5)$$

Em que: q_t representa a quantidade de adsorbato adsorvida (mg g^{-1}) em um intervalo de tempo (min); α representa a taxa inicial de adsorção ($\text{mg gm}^{-1} \text{min}^{-2}$); β é coeficiente de dessorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$); e t é o tempo de adsorção (min); α e β são as constantes de Elovich.

A aplicabilidade dos modelos cinéticos se dá através da comparação dos valores de R^2 e através dos valores de q_e calculado ($q_{e(cal)}$) e q_e experimental ($q_{e(exp)}$) e N é o número de ensaios. Que resultam no desvio padrão normalizado Δq_e (REGTI et al., 2017), medido em porcentagem.

$$\Delta q_e = \sqrt{\frac{\sum[(q_{e,exp} - q_{e,cal})/q_{e,exp}]^2}{N-1}} \cdot 100 \quad (6)$$

2.7 Isotermas de adsorção

A palavra isoterma indica que os ensaios de adsorção são realizados em temperatura constante, ou seja, sob condição isotérmica (NASCIMENTO et al., 2014). O equilíbrio de adsorção é estabelecido quando a fase contendo o adsorbato permanece em contato com a superfície do adsorvente por tempo suficiente (FOO; HAMEED, 2010).

A análise de dados isotérmicos é uma abordagem matemática útil que prediz o comportamento geral de processos de adsorção (BROUERS; AL-MUSAWI, 2015). As isotermas de adsorção representam a relação de equilíbrio entre a concentração do sólido adsorvente (q_e) com a concentração de equilíbrio (C_e) da fase líquida (adsorbato), a uma determinada temperatura. A concentração de adsorbato na superfície do sólido é expressa em termos da massa (mg) de adsorbato adsorvida por unidade de massa (g) de adsorvente (SUBRAMANIAM; KUMAR PONNUSAMY, 2015; SENTHIL KUMAR et al., 2010).

As isotermas são imprescindíveis para prever a capacidade de adsorção de um sólido adsorvente (CHEN et al., 2011). As mesmas descrevem o mecanismo de adsorção, fornecendo informações quanto às interações estabelecidas entre adsorvente-adsorbato e propriedades da superfície do adsorvente (SABARISH; UNNIKRISSHANNAN, 2018).

A aplicação dos modelos isotérmicos propicia conhecer o mecanismo envolvido no processo de adsorção, através do ajuste dos modelos isotérmicos as curvas experimentais. Há uma diversidade de isotermas (modelos

matemáticos), no entanto, os mais utilizados para interpretar ou prever dados de equilíbrio de adsorção são os modelos de Langmuir e Freundlich, bem como os modelos híbridos das isothermas de Langmuir e Freundlich (Redlich-Peterson and Sips) (NASCIMENTO et al., 2014; FOO; HAMEED, 2010).

2.7.1 Isotherma de Langmuir

A isoterma de adsorção de Langmuir é a mais utilizada para descrever a adsorção em sistemas sólido-líquido (LANGMUIR, 1916). É o modelo teórico mais simples para adsorção de monocamada em uma superfície com número finito de locais idênticos (NASCIMENTO et al., 2014). Na sua formulação, este modelo empírico assume que a sorção ocorre em locais homogêneos específicos dentro do adsorvente (NEBAGHE et al., 2016), isto é, este modelo baseia-se no pressuposto de que, os locais de sorção são idênticos e energeticamente equivalentes, e que o soluto é imobilizado sob a forma de cobertura em monocamada (BROUERS; AL-MUSAWI, 2015). Desta forma, uma vez que uma molécula de adsorbato ocupa um sítio de adsorção, um processo adicional de adsorção nesse sítio não pode mais ocorrer (NEBAGHE et al., 2016).

Esse modelo prediz a capacidade máxima (q_m) de remoção de adsorbato (mg) por cada grama de adsorvente (mg g^{-1}) (HAN; WANG; MA, 2011). Langmuir descreve um modelo de adsorção em monocamada sobre um adsorvente estruturalmente homogêneo partindo dos seguintes princípios (NASCIMENTO et al., 2014).

- As moléculas são adsorvidas por um número finito de sítios de adsorção bem definidos e com superfície uniforme;
- Todos os sítios de adsorção são energeticamente equivalentes e encontram-se igualmente disponíveis, independentemente do grau de cobertura da superfície;
- Cada sítio de adsorção pode acomodar apenas uma única espécie de adsorbato;

- As interações entre moléculas adsorvidas em sítios adsorventes vizinhos são desprezadas;
- A quantidade máxima (q_m) de espécie adsorvida corresponde à formação da monocamada completa;

A Equação do modelo de Langmuir não linear é descrita na Equação 7;

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

Em que: q_e corresponde a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); q_m é a capacidade máxima de adsorção em monocamada (mg g^{-1}); K_L é a constante de adsorção de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1}); C_e é a concentração de adsorbato remanescente no equilíbrio (mg L^{-1}).

O fator de separação de Langmuir é determinado por meio da Equação 8. O processo de adsorção é favorável para $0 < R_L < 1$, linear para $R_L = 1$, desfavorável para $R_L > 1$ e irreversível para $R_L = 0$ (ASIF TAHIR; BHATTI; IQBAL, 2016; PEZOTI et al., 2016).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_e} \quad (8)$$

2.7.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich leva em consideração a distribuição do soluto (adsorbato) entre as fases sólido-líquido no equilíbrio (FREUNDLICH, 1906). Este modelo explica processos de adsorção que envolvem sólidos de superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas (NEBAGHE et al., 2016).

Além disso, é empregado para estudar sistemas heterogêneos que envolvem processos de adsorção reversível (PEZOTI et al., 2016;

NASCIMENTO et al., 2014; FREUNDLICH, 1906). O modelo não linear de Freundlich é descrito na Equação 9;

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (9)$$

Em que: q_e é a quantidade de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); k_F é a constante de adsorção de Freundlich (mg g^{-1}); C_e é a concentração do adsorbato remanescente no equilíbrio (mg L^{-1}); o parâmetro $1/n_F$ está relacionado à heterogeneidade da superfície do adsorvente e n_F é a medida do desvio da linearidade do processo de adsorção.

O processo é linear para $n_F = 1$, químico para $n_F < 1$ e físico para $n_F > 1$ (NASCIMENTO et al., 2014; SENTHIL KUMAR et al., 2010).

2.7.3 Isoterma de Sips

O modelo matemático de Sips é uma combinação dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich (SIPS, 1948). Quando a concentração de adsorbato é baixa, o modelo de Sips reduz de maneira eficaz a isoterma de Freundlich (FOO et al., 2010). E quando o adsorbato encontra-se em concentrações elevadas, o modelo de Sips apresenta características similares ao modelo de Langmuir, assumindo adsorção em monocamada (PEZOTI et al., 2016; NASCIMENTO et al., 2014). O modelo não linear de Sips é descrito pela Equação 10;

$$q_e = \frac{q_m (k_S C_e)^{m_S}}{1 + (k_S C_e)^{m_S}} \quad (10)$$

Em que: q_e é a quantidade de adsorbato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); C_e é a concentração do adsorbato remanescente no equilíbrio (mg L^{-1}); k_S é a constante do modelo de Sips relacionada à energia de adsorção (L mg^{-1}) ^{m_S} ; m_S é o coeficiente de heterogeneidade.

Quando m_s estiver próximo a unidade, o modelo prevê que o processo de adsorção terá características próximas ao modelo de Langmuir (NASCIMENTO et al., 2014; FOO; HAMEED, 2010).

2.7.4 Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson trata-se de um modelo híbrido das isotermas de Langmuir e Freundlich (REDLICH, 1947). Portanto, este modelo pode ser aplicado tanto para superfícies homogêneas quanto heterogêneas. Também admite adsorções em monocamadas e multicamadas (NEBAGHE et al., 2016).

A Equação 11 descreve o modelo de Redlich-Peterson não linear.

$$q_e = \frac{\alpha_{RP} C_e}{1 + b_{RP} C_e^g} \quad (11)$$

Em que: q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); α_{RP} (L mg^{-1}) e b_{RP} (L g^{-1}) são as constantes da isoterma de Redlich-Peterson; C_e é a concentração do adsorvato remanescente no equilíbrio (mg L^{-1}); g é o parâmetro adimensional do modelo, que varia entre 0 e 1 (NASCIMENTO et al., 2014; FOO; HAMEED, 2010).

Quando o valor do parâmetro g é próximo de 1, o modelo de Redlich-Peterson apresenta características do modelo de Langmuir, e quando o valor de g é próximo de zero, o modelo de Redlich-Peterson se comporta como o modelo de Freundlich (NASCIMENTO et al., 2014).

2.8 Estudo termodinâmico da adsorção

A natureza da adsorção do AcB e AM a partir do uso do TND é determinada através de cálculos das propriedades termodinâmicas do processo de adsorção (DA COSTA ROCHA et al., 2020).

Os dados de adsorção obtidos em diferentes temperaturas são utilizados para calcular as propriedades termodinâmicas (ASIF TAHIR; BHATTI; IQBAL,

2016), ou seja, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°) (GOUAMID; OUAHRANI; BENSACI, 2013).

Determina-se, se o processo de adsorção é espontâneo, exotérmico ou endotérmico, conseqüentemente se o adsorvente apresenta alta ou baixa afinidade com o adsorbato (NASCIMENTO et al., 2014).

O ΔG° pode ser determinado pela Equação 12 (MANEERUNG et al., 2016).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(k_d) \quad (12)$$

Em que: R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta do sistema (K), K_d é o coeficiente de distribuição do soluto entre a fase sólida e líquida no equilíbrio determinado através da Equação 13;

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (13)$$

Em que: q_e é a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é concentração de adsorbato remanescente no equilíbrio (mg L^{-1})

Após a substituição de $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$, na equação 12, está pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\ln(k_d) = \frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (14)$$

Em que: ΔG° é a variação da energia livre de Gibbs; ΔH° é variação de entalpia; ΔS° é variação de entropia; R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T é a temperatura absoluta do sistema em Kelvin (K); e K_d é o coeficiente de distribuição do soluto entre a fase sólida e líquida no equilíbrio.

Os valores de ΔH° e ΔS° foram então calculados a partir da inclinação e intercepto do gráfico de Van't Hoff (PEZOTI et al., 2016) a partir da regressão linear de $\ln (K_d)$ versus $1/T$ (MANEERUNG et al., 2016).

3 OBJETIVO

3.1 Objetivo geral

Desenvolver um adsorvente à base de taninos condensados e aplicar este material para tratar sistemas aquosos contaminados com o corante AcB e AM.

3.2 Objetivos específicos

- Obter um sólido insolúvel à base de taninos condensados por meio da via processo de diálise e congelamento de soluções dialisadas;
- Caracterizar o material adsorvente por meio das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS);
- Realizar estudos de adsorção de sistemas aquosos contaminados com os corantes AcB e AM;
- Avaliar a influência do pH e da dosagem do agente adsorvente sobre o processo de adsorção;
- Avaliar a cinética de adsorção com aplicação de modelos (não lineares) de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich;
- Aplicar as isotermas (modelos não lineares) de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips na curva experimental de equilíbrio para estudar o mecanismo de adsorção;
- Efetuar o estudo da influencia da temperatura e os parâmetros termodinâmico do processo de adsorção de AcB e AM;
- Realizar estudos de adsorção-dessorção e avaliar o potencial de regeneração do adsorvente;
- Caracterizar o material adsorvente após o processo de adsorção.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O polímero amino-funcionalizado, tanfloc SG (TN) foi gentilmente doado pela TANAC SA (Montenegro-RS, Brasil). Membrana de celulose (12 kDa) para diálise foi adquirida da Sigma-Aldrich (Brasil). Ácido nítrico 65% P.A. foi adquirido da Fmaia (Brasil). Hidróxido de sódio (99%) foi, adquirido da Vetec (Brasil), e o álcool etílico absoluto (99,5%), foi adquirido da Synth (Brasil).

4.2 Obtenção do material adsorvente

O desenvolvimento do material se deu com base na metodologia adotada por Bezerra (2019). No qual foi pesado 5,000 gramas de TN em balança analítica e solubilizado em balão volumétrico com 50,00 mL de água ultrapura para obter uma solução 10,0% m/v. Em seguida, a solução foi transferida para uma membrana de diálise com tamanho de poro de 12 kDa. A solução aquosa de TN foi dialisada em água destilada (1,6 L) durante 7 dias, sendo a água trocada duas vezes ao dia durante os primeiros 5 dias, e apenas uma vez ao dia nos últimos dois dias, completando um total de 7 dias de diálise. Após, a solução foi removida da membrana e congelada em um freezer por 24 h. O resfriamento promoveu aglomeração e precipitação do material dialisado (Fig. 8A). Então, o material foi descongelado e o sólido recuperado por decantação e centrifugação (2500 rpm por 10 min) (Fig. 8B). O sólido resultante foi mais uma vez congelado e seco por liofilização (24 h). Antes de realizar os testes de adsorção, o TN dialisado (TND) foi triturado e peneirado para obter partículas com tamanho entre 300 a 600 μm .

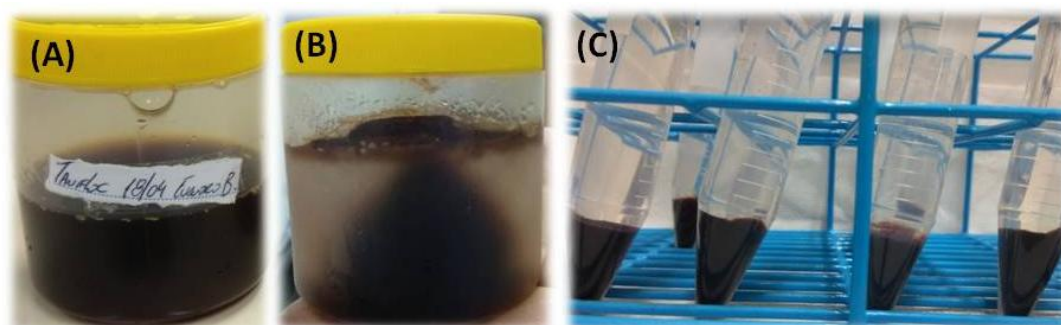


Figura 8. Imagens da solução: (A) TN dialisado (TND), (B) após o processo de congelamento e (C) TND após o processo de decantação centrifugação. Fonte: Autor (2020).

4.3 Rendimento de obtenção do sólido após diálise

O rendimento do processo foi estimado, considerando a massa de TN inicial (5,000 g, 10,00% m/v) usada no preparo da solução que foi dialisada e a massa de TND presente no material dialisado e liofilizado (massa final). Os testes foram realizados em triplicata ($n = 3$). Assim, o rendimento do material seco foi de 11,30%, a concentração final do material dialisado foi de aproximadamente $8,60 \text{ g L}^{-1}$ houve aumento no volume da solução presente dentro da membrana devido à osmose, o rendimento e a concentração do TND foi determinada por meio da massa de que ficou retida na membrana de diálise após sete dias.

4.4 CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Determinação da massa molecular

A massa molecular absoluta do TN e TND foi determinada de acordo com a metodologia descrita por LAYMAN et al. (2008) com adaptações. Alíquotas das soluções não dialisada de TN e dialisada de TND foram filtradas em filtros de seringa de politetrafluoretileno (PTFE) de $0,45 \mu\text{m}$. Então, o peso molecular absoluto do material dialisado foi determinado usando soluções de concentrações poliméricas na faixa de $0,030$ a $15,0 \text{ mg L}^{-1}$. Essas concentrações foram determinadas com base no rendimento de obtenção do sólido adsorvente. Soluções previamente preparadas foram analisadas em um equipamento Zeta Sizer Nano (modelo Malvern), utilizando um software de

peso molecular contendo um laser He-Ne, operando no comprimento de onda 663 nm (ângulo de detecção = 173°) a 25 °C. Esta análise foi realizada na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

O material o não dialisado (TN) e dialisado (TND), bem como sólido adsorvente coletado após ensaio de adsorção foram caracterizados por meio de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR). A análise foi realizada em um equipamento Shimadzu Scientific, modelo 8300 (Japão). As amostras foram analisadas no intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} com 64 varreduras. Esta análise foi realizada na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

4.4.3 Potencial Zeta

Medidas de potencial Zeta (ξ) foram realizadas com o material obtido após diálise em um aparelho um equipamento Zeta Sizer Nano (modelo Malvern). Inicialmente, 50,0 mg da amostra foram adicionados em 50,0 mL de água ultrapura e submetido a agitação. Para a avaliação da influência do pH sobre o ξ , o pH da suspensão foi ajustado na faixa de 2,0 a 6,0 com auxílio de soluções NaOH (0,10 mol L^{-1}) e HNO₃ (0,10 mol L^{-1}). Essa análise foi realizada na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

4.4.4. Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X é uma técnica utilizada para caracterizar superfícies de sólidos, pois fornece resultado quantitativo da composição de superfície dos materiais analisados. Espectros XPS do TN e TND, bem como, do sólido após ensaio de adsorção dos corantes AcB e AM foram obtidos. Os espectros foram obtidos por meio de um espectrômetro PhiElectronics 5800 (modelo Chanhassen MN), com auxílio de uma fonte Al K α monocromática de raios-X ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$), um analisador hemisférico e um detector multicanal. O ajuste dos espectros de alta resolução

foi realizado por meio do software Origin 8.5, usando função gaussiana. Esta análise foi realizada na Colorado State University (CSU), USA.

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia dos materiais (TN e TND) foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM). As imagens foram obtidas utilizando um equipamento Shimadzu, modelo SS-550. Antes da aquisição das imagens, os materiais foram revestidos com ouro e imagens SEM a 5 kV foram obtidas. Esta análise foi realizada na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

4.5 Estudos de adsorção

Os estudos de adsorção foram realizados apenas com o material TND. Inicialmente, uma solução estoque de cada um dos corantes AcB e AM ($1000,0 \text{ mg L}^{-1}$) foram preparadas e, em seguida, utilizada para obter soluções trabalho a partir de diluições. O efeito do pH sobre o processo de adsorção foi investigado por meio de soluções de AcB e AM a $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ na faixa de pH entre 1,0 e 12,0. O pH das soluções controle (soluções dos corantes sem à presença do sólido adsorvente), bem como, soluções alocadas na presença do sólido adsorvente foi ajustado com auxílio de HNO_3 e NaOH a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. $50,0 \text{ mg}$ do sólido adsorvente foi adicionado em potes de polipropileno ($100,0 \text{ mL}$) contendo $25,0 \text{ mL}$ das soluções do adsorbato preparadas na faixa de pH entre 1,0 a 12,0. Cada conjunto foi levado para o Shaker (Thoth 6430), mantendo o sistema sob agitação (100 rpm) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Após esse tempo, as amostras foram centrifugadas. Então, o sobrenadante foi analisado por meio de espectroscopia na região do visível (UV-Vis) para determinar a quantidade de adsorbato removida. Os resultados foram comparadas com medidas de UV-Vis das soluções controle dos corantes a $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ preparadas na faixa de pH entre 1,0 e 12,0. O comprimento de onda de estudo foi de 597 nm para o AcB (CIOBANU et al., 2014) e 665 nm para o AM (SHI et al., 2014). Curvas de calibração foram construídas em cada condição de pH, partindo-se de soluções de cada corante nas concentrações de $125,0$, $100,0$,

75,0, 50,0, 25,0 e 10,0 mg L⁻¹. As curvas apresentaram valores de R² próximas de 0,998. Para análise de absorvância das soluções foi utilizado um equipamento UV-Vis, modelo Cary 90.

O efeito da dosagem (concentração do adsorvente) sobre o processo de adsorção também foi investigado, variando a concentração do sólido adsorvente em 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, e 5,0 (g L⁻¹). Para isso, quantidades desejáveis do sólido adsorvente foram adicionadas aos recipientes contendo soluções (50,0 mL) de AcB e AM a 100 mg L⁻¹ nas condições de pH 1,0 e pH 11,0, respectivamente. Cada solução contendo uma determinada concentração de sólido adsorvente foi acondicionada ao Shaker (25 °C), mantendo a agitação em 100 rpm por 24 h. Então, as soluções foram centrifugadas e o sobrenadante analisado por UV-Vis.

No estudo cinético do AcB e AM foram utilizados 25,0 mg do agente adsorvente (dosagem 0,50 g L⁻¹, pH da solução de adsorbato 1,0 e 11,0 respectivamente). Os demais parâmetros foram 50,0 mL da solução de adsorbato a 100,0 mg L⁻¹, agitação de 100 rpm durante 24 h a 25 °C. No estudo de equilíbrio isotérmico e estudo termodinâmico, 50 mL das soluções de adsorbato na concentração de 20,0; 40,0; 60,0; 80,0; 100,0; 120,0; 150,0; 200,0; 300,0; 400,0 e 500,0 mg L⁻¹ (pH 1,0 para o AcB e pH 11,0 para o AM). Os demais parâmetros foram agitação de 100 rpm durante 5 h a 25 °C. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

As quantidades máximas de AcB e AM adsorvidas foram determinadas por meio das Equações 12 e 13. A Equação 15 foi utilizada para determinar a quantidade máxima de corante adsorvida na condição de equilíbrio (q_e). O termo q_e é expresso em mg de adsorbato adsorvido por cada grama do material adsorvente (mg g⁻¹). A Equação 16 foi utilizada para avaliar a eficiência de remoção (%) dos corantes do sistema aquoso.

$$q_m = q_t = q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) \times V \quad (15)$$

$$\text{Eficiência de Remoção} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (16)$$

Em que: q_e representa a quantidade (mg) de AcB e AM adsorvida por grama de agente adsorvente (g^{-1}); C_0 e C_e correspondem, respectivamente, a concentração ($mg L^{-1}$) de AcB e AM inicial (determinada antes do ensaio de adsorção) e a concentração de AcB e AM na condição de equilíbrio; V é o volume da solução (L) e m a massa (g) do agente adsorvente utilizada no ensaio.

4.6 Ensaio de adsorção e dessorção

O potencial de dessorção dos corantes foi determinado a partir de três ciclos de adsorção/dessorção. A saturação do sólido com AcB e AM foi realizada com soluções a $100,0 mg L^{-1}$ pH 1,0 e 11,0, na presença de 25,0 mg de adsorvente, respectivamente. Os sistemas foram mantidos em agitação (100 rpm) por 300 min a 25 °C. Após saturação, o material sólido foi lavado (uma vez) cuidadosamente com água ultrapura para remoção do excesso de adsorbato não adsorvido na superfície do sólido. O material resultante foi removido por centrifugação e seco em estufa a 35 °C durante 24 h.

Para a dessorção, o material seco foi colocado em contato com etanol (25,0 mL) durante 30 min sob agitação (100 rpm) a 25 °C. O sistema foi centrifugado e o sobrenadante analisado por UV-Vis. O sólido adsorvente foi recuperado, lavado com água ultrapura e seco em estufa a 35 °C durante 24 h. Mais dois ciclos de adsorção e dessorção foram realizados, seguindo as condições experimentais descritas anteriormente.

4.7. Caracterização do TND após o ensaio de adsorção

4.7.1. Espectroscopia de fotoelétrons de raio-X (XPS)

A técnica de XPS foi aplicada no material obtido após processo de adsorção (TND/AcB e TND/AM) para confirmar a presença dos corantes na superfície do material adsorvente. A metodologia utilizada na caracterização por XPS foi descrita na seção 4.3.4. Os espectros XPS das amostras TND/AcB

e TND/AM foram obtidos após o ensaio de adsorção realizado com TND em pH 1,0 e 11,0 respectivamente. Após o processo de adsorção o material foi filtrado e seco em estufa a 35 °C por 24 h. Então, espectros de XPS (survey e alta resolução) foram obtidos. Esta análise foi realizada na Colorado State University (CSU), USA

4.8. Análise estatística

Os resultados foram analisados estatisticamente por meio de ANOVA e teste Tukey, utilizando os softwares Microsoft Office Excel 2007 e Prism 7 (modelo GraphPad Prism 7.04 Software Inc., La Jolla, CA, EUA) a um nível de significância de 5%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Preparo do material adsorvente, rendimento e massa molecular

Para obter o material à base de taninos condensados insolúvel, o TN foi submetido ao processo de diálise em membranas com tamanho de poro de 12 kDa durante 7 dias. Por meio da imagem digital na Fig. 9, percebe-se que durante a diálise do material solúvel (com recebido da TANAC SA), ocorre remoção de polímeros de TN de massa molar inferior a 12 kDa. Isso é confirmado por meio da coloração marrom da água de diálise (Fig. 9). Esse efeito é pronunciado nos primeiros dias do processo. Além disso, como já relatado, o processo de diálise remove outras espécies presentes na estrutura do TN, tais como íons K^+ e Cl^- (FACCHI et al., 2017).



Figura 9. Imagem digital do sistema de diálise do TN obtida após o segundo dia de diálise. Fonte: Autor (2020).

Materiais a base de taninos condensados insolúveis são obtidos após o congelamento da solução de TN dialisada depois de 7 dias. O rendimento de obtenção do material sólido precipitado (obtido após diálise e liofilização) foi de aproximadamente 11,3%. A remoção de íons e espécies de TN de baixa massa molar (<12 kDa) proporcionam um baixo rendimento de obtenção do sólido adsorvente. O processo de congelamento da solução dialisada leva à formação de precipitados de TN. O congelamento da solução polimérica acarreta na diminuição do movimento macromolecular das cadeias de TN, bem como das moléculas de água. O congelamento favorece a aproximação das cadeias poliméricas, intensificando o grau de interação entre as mesmas, promovendo à formação de precipitados de TN insolúveis em água.

A Fig. 10 apresenta imagens digitais do TN comercial (Fig. 10A), do TN dialisado (TND) e seco após 7 dias (Fig. 10B) e o TND triturado (Fig. 10C). Foi nítida a mudança de coloração do material após os processos de diálise e liofilização. Esse efeito indica que o processo de preparo (diálise, congelamento e descongelamento da solução dialisada) levou à uma alteração estrutural do material. Esse fato se justifica principalmente pela remoção de polímeros de TN de baixa massa molar (< 12 kDa). Uma coloração marrom mais intensa indica à presença de macromoléculas de maior massa molecular.

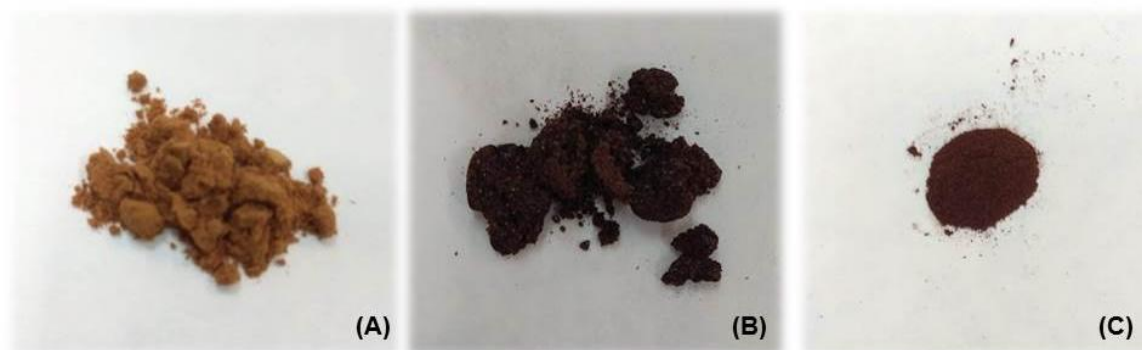


Figura 10. Imagens digitais do TN: (A) comercial sem diálise e como recebido, (B) TND dialisado, congelado e liofilizado e (C) TND dialisado, congelado, liofilizado e triturado. Fonte: Autor (2020).

Esse efeito foi confirmado por meio de medidas de massa molecular. O TN (antes da diálise) apresenta massa molecular de $61,2 \pm 46$ kDa, enquanto o TND (após diálise) mostra massa molecular de 459 ± 97 kDa, respectivamente ($n = 2$). Após diálise e congelamento das soluções, o material TND não apresenta mais solubilidade em meio aquoso (faixa de pH 1,0 a 11,0).

A água residual da lavagem foi coletada nos primeiros três dias e submetida a secagem para recuperação do material de TN removido na diálise (material de baixa massa molar). A TANAC SA comercializa o TN em solução aquosa. Sendo assim, o material residual da diálise pode ainda ser empregado como agente floculante.

5.2 Caracterização do adsorvente antes do processo de adsorção

5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR)

A Fig. 11 apresenta os espectros de FTIR-ATR do TN e TND. Os espectros apresentam alterações significativas, indicando modificação da estrutura do TN após o processo de diálise. Esse efeito decorre da remoção de impurezas e, polímeros de baixa massa molecular (< 12 kDa).

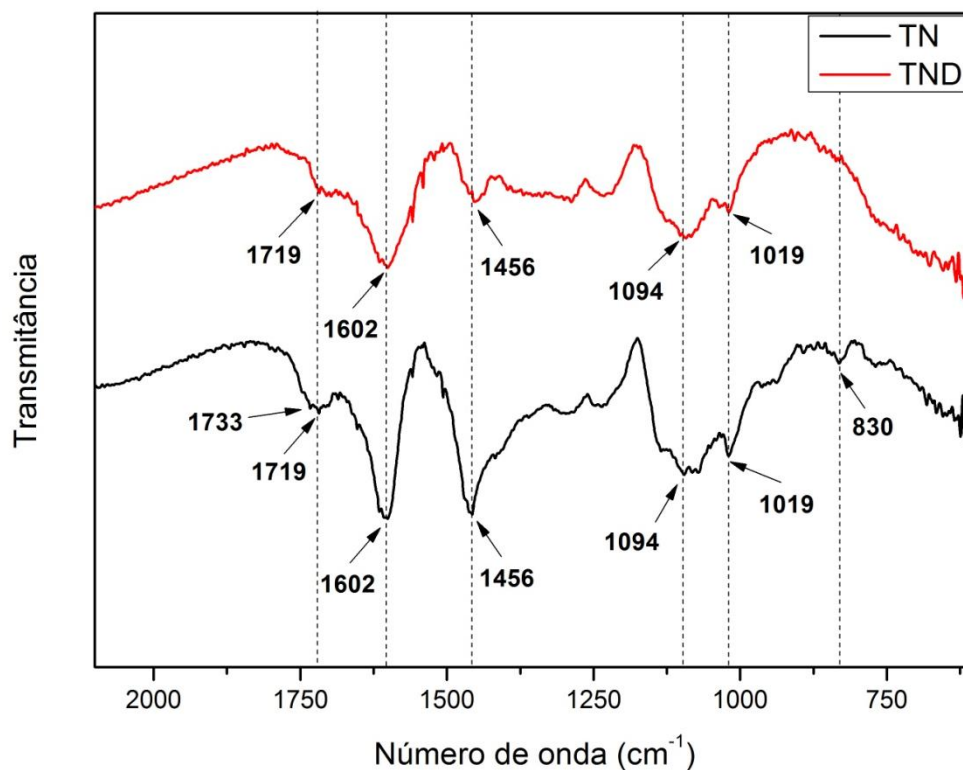


Figura 11. Espectro FTIR-ATR do TN não dialisado e material dialisado (TND). Fonte: Autoria própria (2020).

Os espectros FTIR-ATR do TN e TND apresentam uma banda em 1719 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico de ligações C=O (HAMEED et al., 2016; ENGEL et al., 2012), provenientes de ácidos carboxílicos e grupos ésteres de taninos hidrolisáveis (estruturas de ácido gálico não esterificado e esterificado), respectivamente (FACCHI et al., 2017; ARBENZ; AVÉROUS, 2015).

A diminuição de intensidade da banda em 1719 cm^{-1} (espectro FTIR-ATR do TN) e o desaparecimento da banda em 1733 cm^{-1} em comparação ao espectro FTIR-ATR do TND se deve à mudança de pH do meio (BEZERRA, 2019).

A solução aquosa de TN apresenta pH em torno de 2,1, enquanto o pH da solução TND após diálise é próximo de 6,0. Além disso, essa alteração espectral pode ser decorrente da remoção de polímeros de baixa massa molar, espécies iônicas e, também ácido fórmico remanescente do processo da síntese do TN (BEZERRA, 2019).

A banda em 1602 cm^{-1} indica o estiramento de ligações C=C-C característica de anéis aromáticos (HAMEED et al., 2016; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007). Essa banda também pode representar a deformação angular do tipo tesoura de ligações N-H em grupos amino (ENGEL et al., 2012). Essa banda é mais intensa no espectro TND, pois a diálise remove impurezas inorgânicas do material.

O mesmo fato acontece com a banda em 1456 cm^{-1} , atribuída à flexão das ligações C=C em grupos fenólicos (CHAUKURA; MURIMBA; GWENZI, 2017; FACCHI et al., 2017). Também se observa diferença espectral próximo a região de 1094 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico de ligações C-O dos grupos fenólicos (HAMEED et al., 2016; EL-SAYED, 2011).

A banda em 1019 cm^{-1} é atribuída a flexão das ligações C-O-C de grupos éteres (HAMEED et al., 2016; ENGEL et al., 2012).

É observado o desaparecimento da banda em 830 cm^{-1} (espectro do TN) referente ao estiramento de ligações C=C-H presentes em anéis aromáticos de polifenóis (ENGEL et al., 2012) ou ligações N-H (deformação angular fora do plano) em grupos aminos sugerindo a remoção dos íons amônio provenientes da síntese do TN (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

A remoção de impurezas e polímeros de baixa massa molecular intensifica as interações existentes no material TND (BEZERRA, 2019). Esse efeito altera os espectros FTIR-ATR (Fig. 11).

5.2.2 Potencial Zeta

Medidas de ξ em função do pH foram realizadas a partir de suspensões de TND preparadas em água ultrapura na concentração de $1,0\text{ g L}^{-1}$ a 25°C (Fig. 11). Os valores de ξ são positivos na faixa de pH 2,0 e 4,0, mantendo-se aproximadamente constantes ($\xi = 5,0\text{ mV}$). Porém, a partir de pH 4,0, os valores de ξ diminuem para valores negativos, alcançando $-15,59\text{ mV}$ em pH 6,0. O ponto isoelétrico (PI) foi estabelecido em pH 4,45 (Fig. 12).

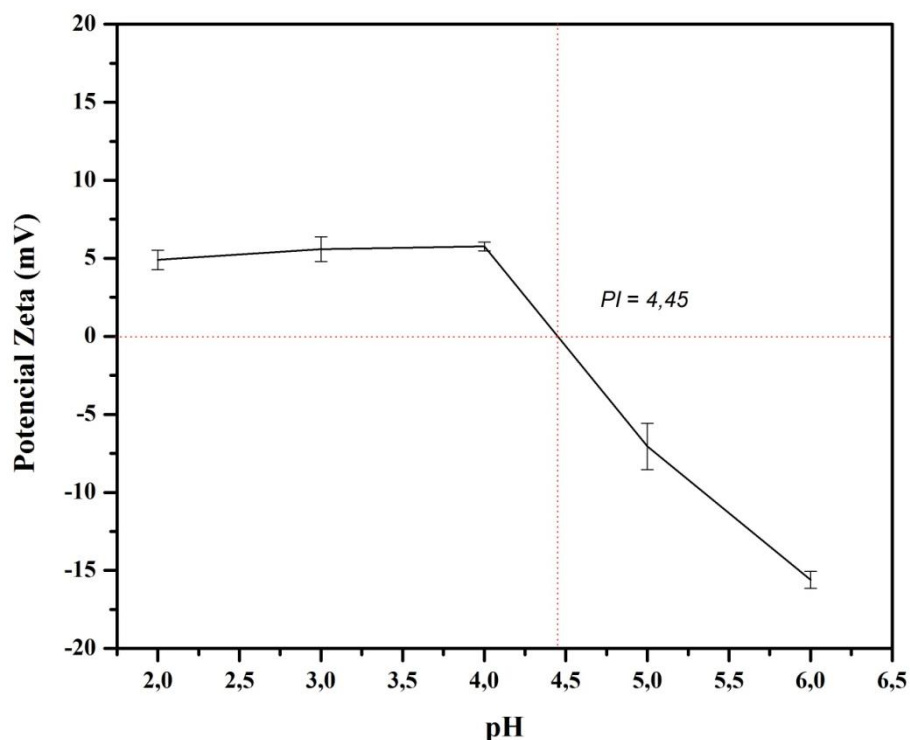


Figura 12. Medidas de potencial Zeta em função do pH em suspensões TND obtidas em soluções a $1,0 \text{ g L}^{-1}$ a 25°C . Fonte: Autor (2020).

A estrutura do TN (Fig. 7b), sugere uma característica anfotérica, sendo catiônica em pH abaixo do ponto isoelétrico devido à presença de grupos amino em sua estrutura, que estão preferencialmente protonados. Em condições abaixo de pH 4,0, os grupos catiônicos $-\text{NH}_3^+$ na superfície do sólido promove ξ positivos.

Por outro lado, o material adsorvente apresenta propriedade aniônica em condições de pH acima do ponto isoelétrico devido à desprotonação dos grupos amino (LOPES et al., 2019), e presença de hidroxilas e grupos fenólicos no material (GRAHAM et al., 2008). Além disso, a presença de taninos hidrolisáveis no sólido diminuem os valores de ξ acima do ponto isoelétrico como é descrito por Facchi et al., (2017). A literatura reporta que o TN (não dialisado) apresenta pK_a de aproximadamente 6,0 (DA CÂMARA et al., 2020).

Hameed et al., (2016) apresentou que uma solução de TN $1,0 \text{ g L}^{-1}$ (pH 3,1) apresentou potencial Zeta de 47,0 mV, confirmando a natureza catiônica do TN em pHs menores que 4,0.

Este excesso de densidade de carga positiva pode ser decorrente da presença de íons metálicos cátions (K^+ e Ca^{2+}) provenientes da condição de síntese do TN (MARTINS et al., 2018). Espectros de XPS confirmaram a presença dessas impurezas no TN e remoção de impurezas no TND (FACCHI et al., 2020). Por outro lado, o TND apresenta densidade carga positiva menor. A diálise remove polímeros de baixa massa molecular, alterando a densidade de carga do material.

Baseados nos resultados obtidos foram escolhidos dois corantes sendo um aniônico (AcB) e outro catiônico (AM), pois o potencial Zeta sugere que o TND pode favorecer a adsorção de espécies aniônicas em condições de pH abaixo de 4,45, pois o grupo sulfonato (pK_a do AcB $\approx 1,34$) do corante ácido (AcB) ocorre parcialmente ionizado em condições de pH acima de 1,0 (TAKENAKA; KIMURA; OHARA, 2018; DU et al., 2012).

Porém, condições de pH maiores que 4,45, podem favorecer a adsorção de espécies catiônicas, tal como o AM ($pK_a \approx 5,6$) (PEZOTI et al., 2016; RIBEIRO et al., 2016; LEAL, 2011).

5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Imagens SEM do TN comercial (Figs. 13A e 13B) e TND insolúvel (Figs. 13C e 13D) são apresentadas na Fig. 13. Trabalhos recentes publicados por Facchi et al., (2017), indicam que a estrutura do TN apresenta excesso de íons cloreto e íons potássio e cálcio.

O excesso de íons cloreto provém do cloreto de amônio usado na síntese do TN (BELTRÁNHEREDIA et al., 2010, GRAHAM et al., 2008). A presença de íons leva à formação de "pares iônicos" $-NH_3^+/Cl^-$, K^+/Cl^- e $Ca^{2+}/2Cl^-$. Os pares iônicos promovem organização do material, promovendo estruturas esféricas observadas nas micrografias (Figs. 13A e 13B) (MARTINS et al., 2018).

Martins et al., (2018), confirmaram que a presença de pares iônicos no sal cloreto de *N,N,N*-trimetilquitosana proporciona estruturas cristalinas e organizadas. No entanto, esse padrão de organização é perdido quando a

diálise de soluções aquosas do material é realizada, pois espécies iônicas em excesso na estrutura do material são removidas.

Após diálise, o TND apresentou estrutura desorganizada e quebradiça sem ocorrência de partículas esféricas (Figs. 13C e 13D).

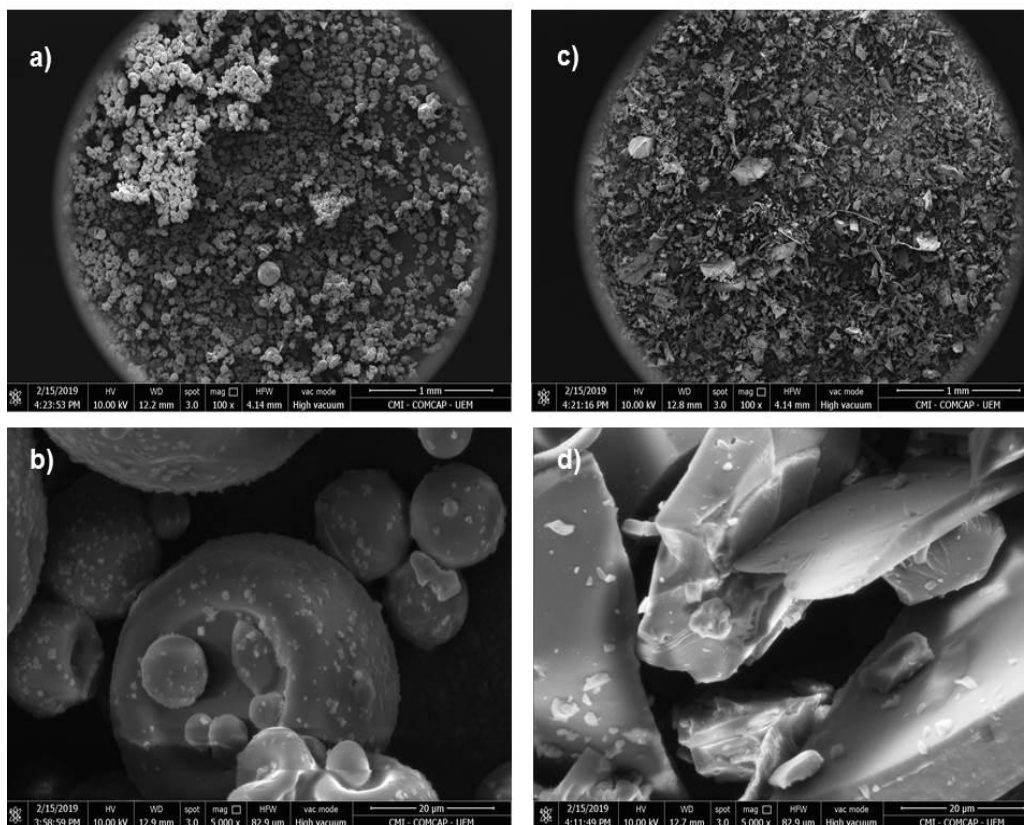


Figura 13. Imagens SEM: (Figs. 13A e 13B) TN comercial antes da diálise; e (Figs. 13C e 13D) TND obtido após diálise. Imagens SEM obtidas nas ampliações de 1000X (escala 1 μm) e 5000X (escala 20 μm). Fonte: Autor (2020)

5.3 Estudos de adsorção dos corantes AcB e AM

5.3.1 Efeito do pH

O pH de adsorção é um parâmetro importante para entender as interações entre o sólido adsorvente e o adsorbato em solução, uma vez que, a variação de pH influencia no grau de protonação dos grupos funcionais presentes na superfície de um adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). Desta

forma, o pH do meio modifica a carga superficial do sólido, como mostrado nas medidas de potencial Zeta.

O potencial Zeta do adsorvente tem papel importante para prever as melhores condições de pH no processo de adsorção. O pH do meio deve ser ajustado de tal forma que favoreça a ocorrência de interações entre o conjunto adsorvente e adsorbato. A Figura 14 mostra o efeito do pH na adsorção dos corantes AcB e AM.

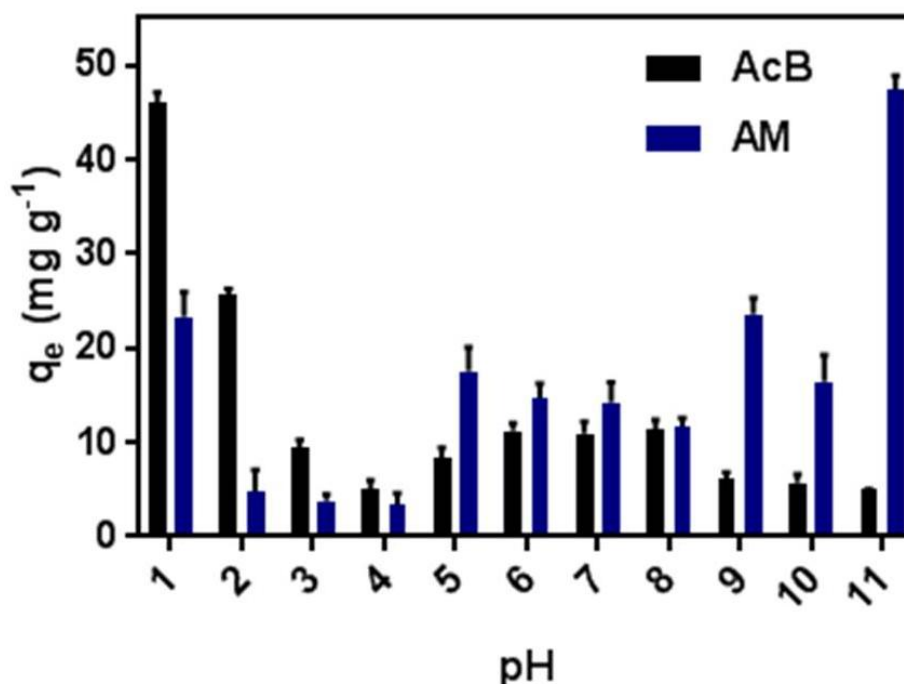


Figura 14. Efeito do pH na adsorção dos corantes AcB e AM (n = 3). Fonte: Autor (2020).

Na adsorção do AcB o ensaio realizado em pH 1,0 promoveu os melhores resultados de adsorção (eficiência de remoção de 92,12% e $q_e = 46,06 \text{ mg g}^{-1}$, Fig. 14), seguido do ensaio realizado em pH 2,0 (eficiência de remoção de 51,43% e $q_e = 25,71 \text{ mg g}^{-1}$). As demais condições apresentaram percentuais de adsorção bem menores, não ultrapassando 22,74% de remoção com q_e inferior a 25 mg g^{-1} (faixa de pH entre 3 e 11). Nas outras condições de pH, o percentual de remoção e q_e para o AcB foram 18,91% e $9,45 \text{ mg g}^{-1}$ (pH 3,0), 10,25% e $5,12 \text{ mg g}^{-1}$ (pH 4,0), 16,58% e $8,29 \text{ mg g}^{-1}$ (pH 5,0), 11,22% e $22,45 \text{ mg g}^{-1}$ (pH 6,0), 10,93% e $21,87 \text{ mg g}^{-1}$ (pH 7,0), 22,74% e $11,37 \text{ mg g}^{-1}$

(pH 8,0), 12,39% e $6,19 \text{ mg g}^{-1}$ (pH 9,0), 11,51% e $5,75 \text{ mg g}^{-1}$ (pH 10,0) e 4,95% e $9,92 \text{ mg g}^{-1}$ (pH 11,0), respectivamente.

A adsorção do AM, o ensaio realizado em pH 11,0 promoveu os melhores resultados de adsorção (eficiência de remoção de 95,9% e $q_e = 48,5 \text{ mg g}^{-1}$). As outras condições de pH apresentaram os seguintes resultados de percentual de remoção e q_e , pH 1,0 (46,63% e $23,32 \text{ mg g}^{-1}$), pH 2,0 (9,57% e $4,78 \text{ mg g}^{-1}$), pH 3,0 (7,66% e $3,83 \text{ mg g}^{-1}$), pH 4,0 (6,73% e $3,36 \text{ mg g}^{-1}$), pH 5,0 (35,11% e $17,55 \text{ mg g}^{-1}$), pH 6,0 (29,45% e $14,73 \text{ mg g}^{-1}$), pH 7,0 (28,52% e $14,26 \text{ mg g}^{-1}$), pH 8,0 (23,46% e $11,37 \text{ mg g}^{-1}$), pH 9,0 (47,13% e $23,57 \text{ mg g}^{-1}$), e pH 10,0 (32,88% e $16,45 \text{ mg g}^{-1}$).

A condição de pH 12,0 promoveu hidrólise do adsorvente TND, deve-se levar em consideração o erro alcalino, Skoog et al., (2006) apontam que em soluções alcalinas os eletrodos de vidro respondem a concentrações tanto do íon hidrogênio quanto de íons de metais alcalinos, acarretando em um erro negativo, ou seja, os valores de pH medidos são menores que os valores verdadeiros, como consequência disso, impossibilitando ensaios de adsorção com os corantes AcB e AM em pHs acima de 11,0.

As Figs. 15 e 16 apresentam os espectros de absorção no UV-Vis das soluções controles de AcB e AM ($100,0 \text{ mg L}^{-1}$), preparadas na faixa de pH entre 1,0 e 12,0, bem como, espectros UV-Vis dos sobrenadantes das soluções obtidos após ensaio de adsorção, em cada respectivo pH. Os ensaios controles foram realizados com objetivo de verificar a estabilidade dos corantes AcB e AM em meio aquoso em diferentes condições de pH, bem como os valores de absorvância das soluções antes dos testes de adsorção.

Os espectros de absorção referente à adsorção do corante AcB (Fig. 15), pressupõe que, o corante mantém sua estrutura após 24 h de ensaio, pois as amostras do controle apresentam um padrão de curvas semelhantes na faixa de pH (1,0 – 12,0) investigada. As curvas UV-Vis apresentam os valores máximos de absorvância entre 500 e 700 nm, apresentando valores máximos de intensidade entre 1,0 e 1,2. No entanto, os espectros dos ensaios de controle do AcB em pH 1,0 e 2,0 apresentam um comportamento diferentes.

Observa-se duas bandas com máximos de absorção em torno de 565 e 605 nm (Fig. 15). Enquanto nos espectros a partir de pH 3,0, os espectros ocorrem com uma banda principal com máximo próximo a 570 nm.

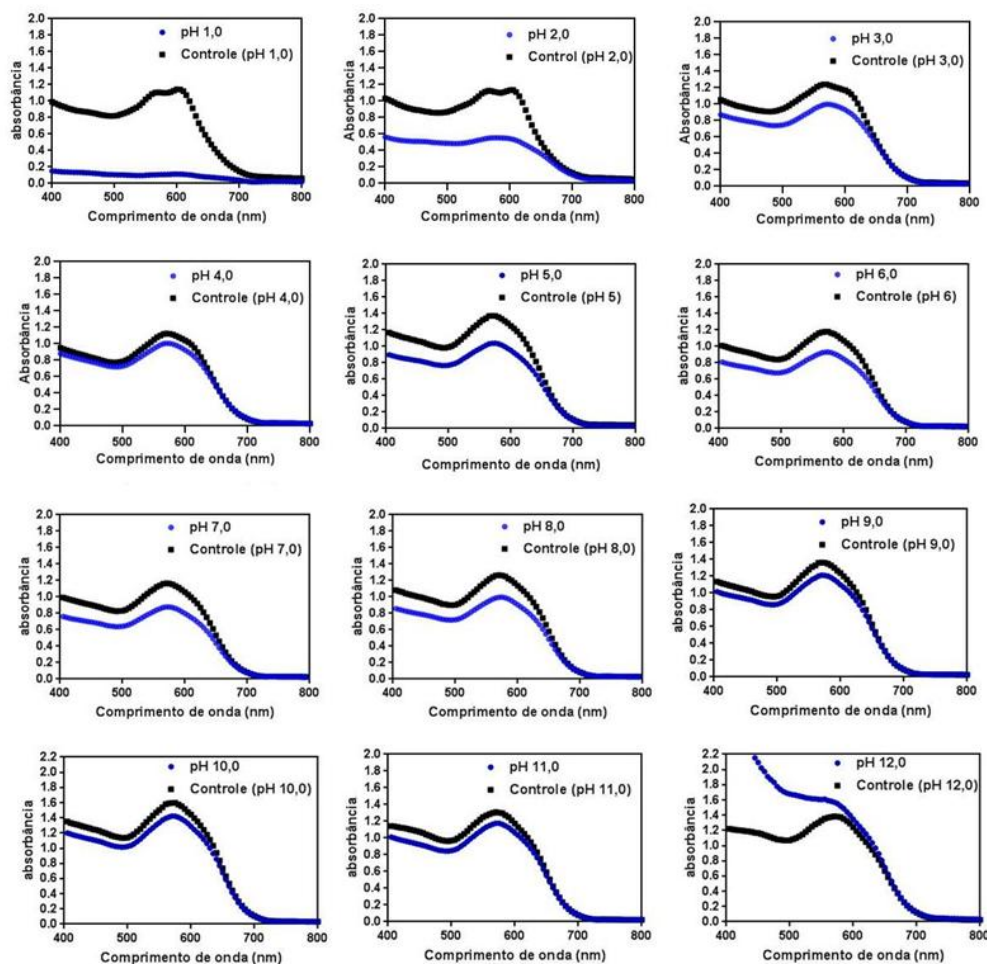


Figura 15. Espectros UV-Vis das soluções controle de AcB preparadas em diferentes condições de pH (faixa entre 1,0 e 12,0) e espectros UV-Vis dos sobrenadantes das soluções de AcB obtidos após ensaio de adsorção (condições experimentais: adsorbato $100,0 \text{ mg L}^{-1}$, adsorvente $2,0 \text{ g L}^{-1}$ a 25°C por 24 h). Fonte: Autor (2020).

Pela análise dos espectros de absorção (Fig. 16), infere-se que, o corante AM mantém sua estrutura após 24 h na faixa de pH 1,0 a 11. Os máximos de absorbância ocorre entre 550 e 700 nm nos espectros UV-Vis das amostras controle com máximos de intensidade entre 0,8 e 1,0. No entanto, em pH 12, foi observado uma alteração significativa na curva UV-Vis. A alteração dos espectros em pH 12 se deve à provável hidrólise dos materiais como é indicado por Facchi et al., (2017).

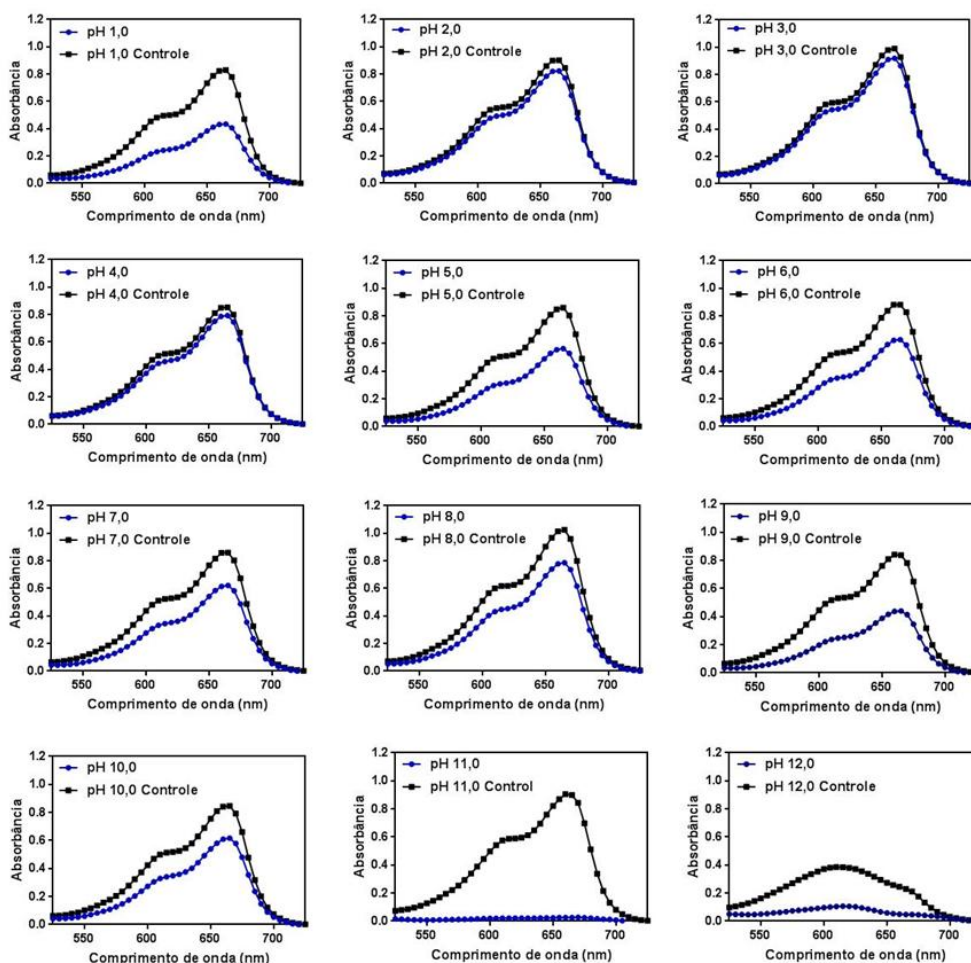


Figura 16. Espectros UV-Vis das soluções controle de AM preparadas em diferentes condições de pH (faixa entre 1,0 e 12,0) e espectros UV-Vis dos sobrenadantes das soluções de AM obtidas após ensaio de adsorção. (condições experimentais: adsorbato $100,0 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de adsorvente $2,0 \text{ g L}^{-1}$ a 25°C por 24 horas). Fonte: Autor (2020).

A condição de pH 1,0 foi a melhor para adsorver o AcB (Fig. 17). Nessa condição de pH, o TND possui densidade de carga positiva e os grupos ácidos $-\text{SO}_3\text{H}$ ($\text{pK}_a \approx 1,36$) do corante do AcB estão parcialmente ionizados, ou seja, apresentam densidade de carga negativa (DU et al., 2012; WON; HAN; YUN, 2008). Nesta condição de pH, a superfície do sólido adsorvente deve interagir eletrostaticamente com o AcB. Esse efeito remove o AcB de sistemas aquosos. Forças hidrofóbicas entre o sólido adsorvente e o AcB devem acontecer em pH 1,0. Esse fator também deve favorecer a remoção do AcB.

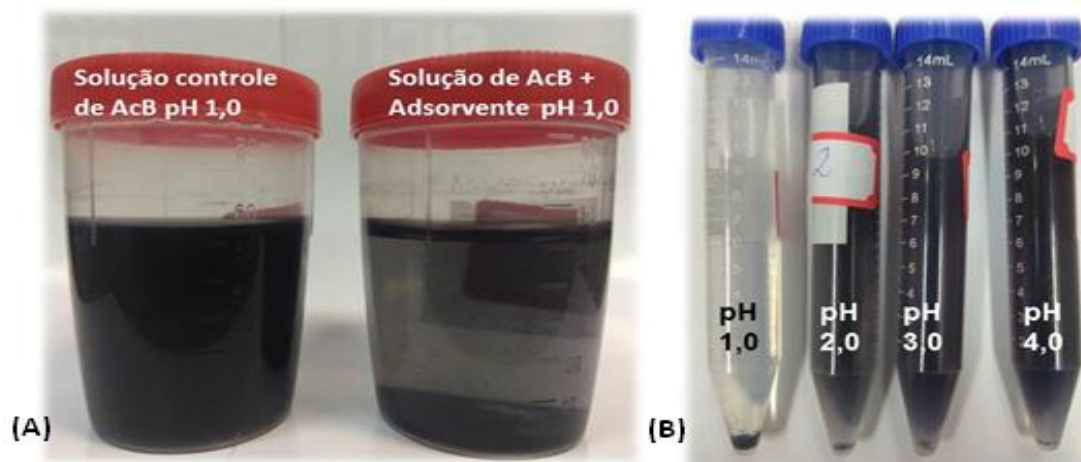


Figura 17. Imagens digitais das soluções de AcB: (A) amostra controle em pH 1,0 e sistema obtido após ensaio de adsorção. (B) Imagens digitais de sistemas contendo AcB e o sólido adsorvente após a centrifugação a 2500 rpm por 10 minutos nos pHs 1,0, 2,0, 3,0 e 4,0. Fonte: Autor (2020).

O corante catiônico (AM) possui pK_a 5,6 (LEAL, 2011). Portanto, a expectativa era que, a faixa de pH entre 4,5 e 5,5 favorecesse a remoção do AM, uma vez que, o TND apresenta densidade de carga superficial negativa e AM densidade de carga positiva nessa faixa de pH. Porém, o processo de adsorção apresentou melhor resultado na condição de pH 11. A Figura 18 mostra imagens digitais da solução de AM em pH 11 (Fig. 18 A), bem como imagens dos sobrenadantes das soluções de AM após ensaio de adsorção realizados nas condições de pH 10, 11 e 12 (Fig. 18). As imagens da (Fig. 18) mostram que o pH 11 promoveu o melhor resultado de remoção. Isso pode indicar que as interações do TND com AM não ocorrem por meio de interações eletrostáticas. A adsorção deve ocorrer por meio do estabelecimento de forças de segunda ordem entre o conjunto adsorvente-adsorbato.

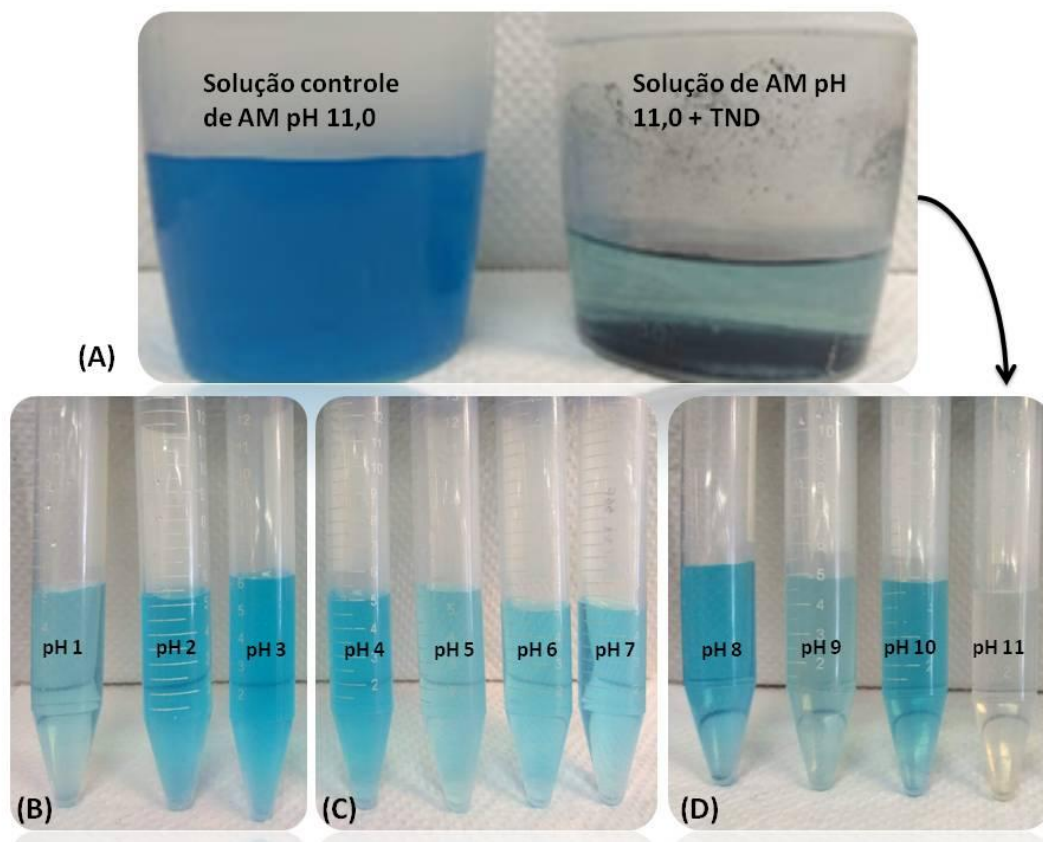


Figura 18. Imagens digitais das soluções de AM: (A) amostra controle em pH 11,0 e sistema obtido após ensaio de adsorção. (B) imagens digitais de sistemas contendo AM e o sólido adsorvente após a centrifugação nos pHs 1,0, 2,0 e 3,0; (C) 4,0, 5,0, 6,0 e 7,0; (D) 8,0, 9,0, 10,0 e 11,0. Fonte: Autor (2020).

5.3.2 Efeito da dosagem de TND

A análise do efeito de dosagem foi realizada variando a quantidade de adsorvente mantendo os demais parâmetros fixos, como a concentração dos corantes, agitação, temperatura e tempo ($100,0 \text{ mg L}^{-1}$, 100 rpm, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 24 h).

O teste de dosagem foi realizado com a condição de pH otimizada (pH 1,0 para o AcB e pH 11,0 para o AM). Na avaliação do efeito de pH, a dosagem de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ de adsorvente apresentou resultados melhores resultados de eficiência de remoção dos corantes AcB e AM. Para otimizar o processo, a eficiência de remoção foi investigada em diferentes dosagens, faixa de $0,5$ a $5,0 \text{ g L}^{-1}$ (Fig. 19).

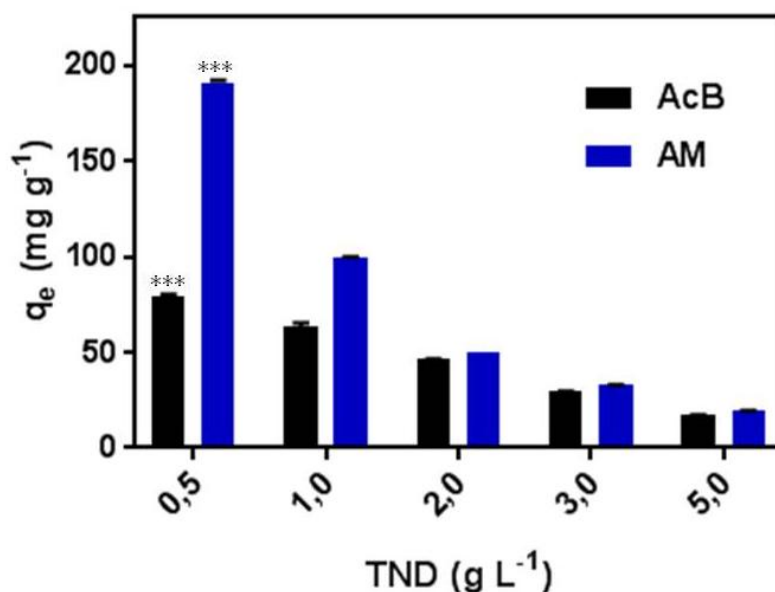


Figura 19. Valores de q_e obtidos nos ensaios de adsorção de AcB e AM em diferentes dosagens do adsorvente. Condições experimentais: 50,0 mL de adsorbato a 100,0 mg L⁻¹, 100 rpm, 24 horas, pH 1,0 (AcB) e pH 11,0 (AM). O termo *** indica resultado significativamente diferente com $p \leq 0,001$. Fonte: Autor (2020).

Os valores de q_e obtidos no estudo de dosagem estão dispostos na Tabela 1. Nota-se que o adsorvente TND apresenta melhor potencial de remoção dos corantes na dosagem 0,5 g L⁻¹. O aumento da dosagem promove diminuição considerável nos valores de q_e . Esse efeito é decorrente da razão volume da solução de adsorbato/massa de adsorvente. Sendo assim, os estudos posteriores de adsorção foram realizados na dosagem 0,5 g L⁻¹ de TND.

Tabela 1. Valores de q_e médio obtido no estudo de dosagem.

Dosagem TND (g L ⁻¹)	q_e AcB (mg g ⁻¹)	q_e AM (mg g ⁻¹)
0,5	79,26 ± 0,80	191,09 ± 1,04
1,0	63,70 ± 1,73	99,53 ± 0,28
2,0	46,45 ± 0,15	49,58 ± 0,06
3,0	29,61 ± 0,17	32,83 ± 0,05
5,0	17,04 ± 0,21	19,51 ± 0,02

5.3.3 Estudo Cinético

Os resultados do estudo cinético de adsorção estão apresentados na Figura 20. Os modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram ajustados aos dados experimentais de cinética (Figura 20A cinética de adsorção do AcB e Fig. 20B cinética de adsorção do AM). A adsorção atinge a condição de equilíbrio após aproximadamente 240 min. Os parâmetros cinéticos obtidos estão listados na Tabela 2.

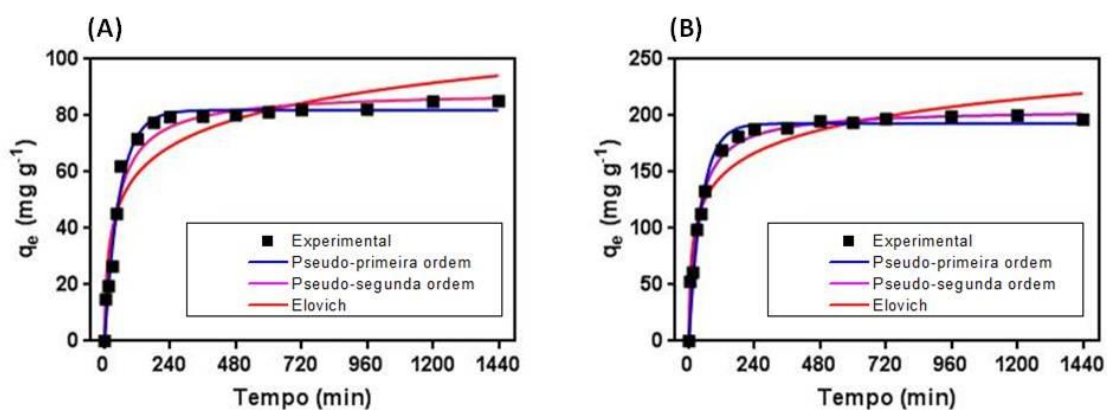


Figura 20. Cinética de adsorção: (A) AcB e (B) AM. Ajustes não lineares dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Condições experimentais: 25,0 mg de adsorvente, 50,0 mL de adsorbato a 100,0 mg L⁻¹, 100 rpm, pH 1,0 (AcB) e pH 11 (AM), 25°C. Fonte: Autor (2020).

Todos os modelos avaliados apresentaram bons ajustes aos dados experimentais, porém os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais de adsorção dos corantes AcB e AM, respectivamente. Os ajustes desses modelos indicaram maiores coeficientes de determinação $R^2 > 0,98$ com menores valores de Δq_e (Tabela 2).

Tabela 2. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich obtidos por meio do ajuste dos modelos as curvas experimentais do estudo cinético.

Corante	C ₀	q _{e,exp}	Modelos cinéticos		
			Pseudo-1 ^a ordem	Pseudo-2 ^a ordem	Elovich
AcB	100	85,14	q _e = 81,92	q _e = 88,54	α = 7,87
			k ₁ = 0,018	k ₂ = 4,3×10 ⁻⁵	β = 0,07
			R ² = 0,983	R ² = 0,973	R ² = 0,913
			h ₀ = 1,47	h ₀ = 0,34	
			Δq _e = 2,84	Δq _e = 3,74	Δq _e = 8,64
AM	100	202,22	q _e = 192,90	q _e = 205,80	α = 34,97
			K ₁ = 0,021	K ₂ = 1,56×10 ⁻⁴	β = 0,034
			R ² = 0,974	R ² = 0,986	R ² = 0,947
			h ₀ = 4,05	h ₀ = 6,61	
			Δq _e = 3,56	Δq _e = 2,21	Δq _e = 6,21

C₀ = mg.L⁻¹, q_e = mg g⁻¹, k₁ = min⁻¹, k₂ = g.mg⁻¹.min⁻¹, h₀ = mg.g⁻¹.min⁻¹, α = g.mg⁻¹.min⁻², β = mg.g⁻¹.min⁻¹ e Δq_e = %.

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que o modelo cinético de pseudo-primeira ajustou-se melhor aos dados experimentais para a adsorção do AcB, apresentando o maior valor de coeficiente de determinação $R^2 = 0,983$ e o menor valor de desvio padrão normalizado $\Delta q_e = 2,84\%$. O modelo de pseudo-primeira ordem é um indicativo de que o processo de adsorção do AcB ocorre via fisissorção (NASCIMENTO et al., 2014).

O modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se melhor aos dados experimentais de adsorção do AM, indicando coeficiente de determinação $R^2 = 0,986$ e desvio padrão normalizado $\Delta q_e = 2,21\%$.

O modelo de pseudo-segunda ordem assume que a concentração de adsorbato é constante em relação ao tempo e que o número total de sítios ativos na superfície do sólido adsorvente é dependente da quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (GUPTA; GUPTA; KHARAT, 2018; DUTTA et al., 2011). Este modelo pressupõe que o processo de adsorção do corante AM ocorre via quimissorção (QI et al., 2018; NASCIMENTO et al., 2014).

Sugere-se que o tamanho da molécula de corante deve influenciar no processo de adsorção. A molécula do AM é menor em relação à molécula do AcB, pois apresenta uma massa molar de 319,85 g mol⁻¹ (PEZOTI et al., 2016), enquanto a massa molar do AcB é de 970 g mol⁻¹ (DU et al., 2012).

Esse fator facilita o estabelecimento de interações hidrofóbicas entre o adsorvente e adsorbato AM, promovendo a sobreposição dos orbitais π de anéis aromáticos e favorecendo uma interação do tipo “empilhamento π - π ” (*stacking π - π*) (GUPTA et al., 2013; YANG et al., 2011).

O estudo cinético pode prever a natureza da adsorção, contudo para confirmar se o processo de adsorção é governado por fisissorção ou quimissorção é necessário realizar a análise de parâmetros termodinâmicos (NASCIMENTO et al., 2014).

5.3.4 Isotermas de adsorção

Os modelos isotérmicos não lineares de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson foram ajustados aos dados experimentais (Figs. 21A e 21B). Os parâmetros obtidos estão compilados na tabela 3.

O modelo de Sips foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, pois apresentou o melhor valor de R^2 , sendo 0,997 para AcB e 0,973 para AM e também apresentam o menor desvio Δq_e , sendo, 1,82 e 2,51 % respectivamente (CIOBANU et al., 2014). O baixo valor de desvio evidencia que a capacidade máxima de adsorção prevista pelo modelo de Sips está próxima do valor experimental (NASCIMENTO et al., 2014).

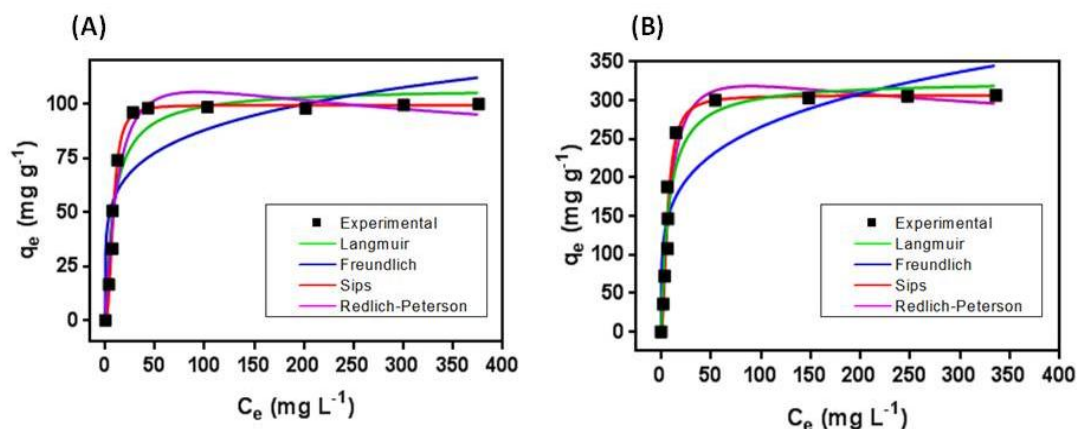


Figura 21. Isotermas de adsorção: AcB (A) e AM (B). Ajustes não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. Condições experimentais: 25,0 mg de sólido adsorvente, 50,0 mL da solução de corante (20,0 a 500,0 mg L⁻¹), 100 rpm, pH 1,0 (AcB) e pH 11,0 (AM), 25°C, 24 h. Fonte: Autor (2020).

Tabela 3. Parâmetros de equilíbrio isotérmicos dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson.

Modelos isotérmicos				
Corante	Langmuir	Freundlich	Sips	R-P
AcB	$q_m = 107,60$	$K_F = 37,67$	$q_m = 99,50$	$a_{RP} = 8,35$
	$K_L = 0,11$	$N_F = 5,43$	$K_S = 0,12$	$b_{RP} = 0,03$
			$m_s = 0,67$	$g = 0,89$
	$R^2 = 0,934$	$R^2 = 0,778$	$R^2 = 0,993$	$R^2 = 0,966$
	$\Delta q_e = 7,91$	$\Delta q_e = 20,45$	$\Delta q_e = 1,82$	$\Delta q_e = 3,49$
AM	$q_m = 325,9$	$K_F = 97,85$	$q_m = 306,70$	$a_{RP} = 34,48$
	$K_L = 0,13$	$N_F = 4,61$	$K_S = 0,15$	$b_{RP} = 0,07$
			$m_s = 0,71$	$g = 0,98$
	$R^2 = 0,945$	$R^2 = 0,814$	$R^2 = 0,970$	$R^2 = 0,960$
	$\Delta q_e = 5,98$	$\Delta q_e = 14,23$	$\Delta q_e = 2,51$	$\Delta q_e = 3,11$

$qm = mg\ g^{-1}$, $k_L = mg\ g^{-1}$, $k_F = mg\ g^{-1}$, $k_S = L\ mg\ g^{-1}$, $a_{RP} = L\ mg\ g^{-1}$, $b_{RP} = L\ g^{-1}$, $\Delta q_e = \%$

No presente estudo de adsorção foram utilizados soluções de adsorbato AcB e AM de concentrações elevadas (20 a 500 mg L⁻¹). Nesta condição, o modelo de Sips prediz o prevailecimento de processos de adsorção em monocamada; processo característico da Isoterma de Langmuir (MARRAKCHI et al., 2017; GHAEDI et al., 2015; FOO; HAMEED, 2010).

O termo m_s é o expoente do modelo de Sips. O valor de m_s implica no índice de heterogeneidade da superfície do adsorvente. Valores de m_s distantes da unidade, tal como relatado aqui, sendo 0,67 para o estudo com AcB e 0,71 para o estudo com AM, indica que o adsorvente apresenta uma superfície heterogênea. Este fato pode ser ratificado por meio do ajuste de outro modelo híbrido de Langmuir e Freundlich (modelo de Redlich-Peterson) (SHARIPOVA et al., 2016).

O modelo de Redlich-Peterson prediz a ocorrência de processos de adsorção em superfície heterogênea e homogênea e, admite processos de adsorção com formação de monocamada e, também multicamadas (PEZOTI et al., 2016). O parâmetro adimensional g apresentou valor próximo à unidade,

indicando que o modelo de Redlich-Peterson adotou comportamento previsto pelo modelo de Langmuir (PEZOTI et al., 2016; BRDAR et al., 2011).

Estudos de adsorção com elevada concentração de adsorbato (20,0 a 500,0 mg L⁻¹; faixa de concentração avaliada neste estudo), preveem que o modelo de Sips se assemelhará ao modelo de Langmuir (FALLOU et al., 2016; PEZOTI et al., 2016).

O modelo de Langmuir descreve processos de adsorção com formação de monocamadas em superfícies com número definido de sítios ativos, onde os mesmos possuem energia equivalente às espécies adsorvidas. Sendo assim, não há interação do adsorbato entre si, e cada sítio pode comportar apenas uma espécie de adsorbato (FACCHI et al., 2018).

A constante de Langmuir K_L está relacionada com a afinidade entre adsorbato-adsorvente. Os corantes AcB e AM em contato com TND apresentaram valores de k_L de 0,11 e 0,13, respectivamente. Diante disto, o processo de adsorção foi favorável, pois os valores de k_L ocorrem na faixa de 0 a 1,0 (PEZOTI et al., 2016).

Por meio da constante k_L também é possível determinar o fator de separação de Langmuir (R_L) que é utilizado para avaliar a viabilidade do processo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

R_L é um fator de separação adimensional, usado para indicar se o processo de adsorção é irreversível ($R_L = 0$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou desfavorável ($R_L > 1$) (HAN; WANG; MA, 2011).

Os valores de R_L determinados de acordo com a Equação 8, indicam valores menores que 1. Portanto, o par adsorvente-adsorbato apresenta alta afinidade um pelo outro.

Neste estudo, os valores de R_L estão indicados na Figura 26, e variaram de 0,3084 a 0,0175 (AcB) e 0,2789 a 0,0152 (AM), indicando que o processo de adsorção dos corantes foi favorável na faixa de concentração avaliada (PEZOTI et al., 2016; NASCIMENTO et al., 2014; HAN; WANG; MA, 2011).

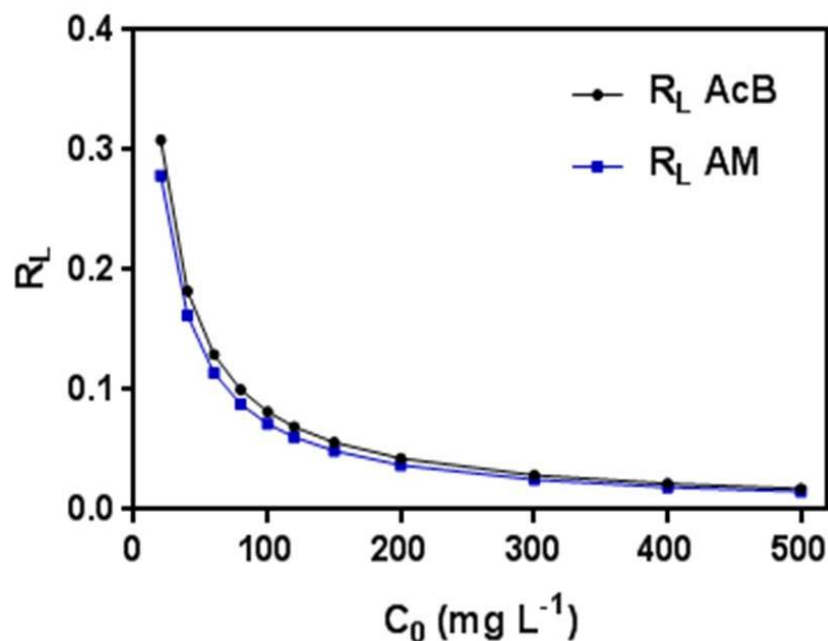


Figura 22. Fator de Separação de Langmuir (RL). Fonte: Autor (2020).

O modelo de Sips também prevê a capacidade máxima de remoção do adsorvente (q_m em mg g^{-1}). Os resultados encontrados revelam que o TND apresenta alta capacidade de adsorção, com valores de q_m de $99,50 \text{ mg g}^{-1}$ para AcB e $305,71 \text{ mg g}^{-1}$ para o corante AM.

Ao comparar o desempenho do adsorvente do presente estudo com dados reportados na literatura, constatou-se a grande eficiência do TND frente a outros agentes adsorventes já relatados na literatura (Tabela 4) que foram empregados na remoção dos corantes AcB e AM.

Tabela 4. Comparação entre resultados de q_m obtidos neste estudo com dados relatados na literatura, envolvendo outros agentes adsorventes empregados na remoção de AcB e AM de sistemas aquosos.

Adsorvente	Corante	q_m (mg g ⁻¹)	pH	Referência
TND	AcB	99,5	1,0	Presente trabalho
Solução de <i>Penicillium YM01</i>	AcB	225,38	3,0	Jia et al., (2010)
Nanoparticulas de hidroxiapatita	AcB	312,15	3,0	Ciobanu et al., (2014)
Biomassa de <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	AcB	1375,0	3,0	Du et al., (2010)
Aparas de couro com cromo	AcB	172,4	3,8	Zengin et al., (2012)
Aparas de vegetais	AcB	111,1	2,0	Zengin et al., (2012)
Biomassa de <i>Penicillium</i>	AcB	225,38	3,0	Yang et al., (2011)
TND	AM	305,71	11,0	Presente trabalho
Biomassa da folha de lótus	AM	221,7	7,0	Han; Wang; Ma, (2011)
Casca de frutas cítricas	AM	25,0	7,0	Dutta et al., (2011)
Carvão da fibra de quenafe tratado com ácido	AM	18,18	8,5	Mahmoud et al., (2012)
Carvão ativado de tomate	AM	400	6,33	Saygili; Guzel, (2016)
Carvão mesoporoso de flocos de quitosana	AM	143,53	7,0	Marrakchi et al., (2017)
Carvão ativado proveniente de madeira de figueira	AM	42,0	8,0	Pathania; Sharma; Singh, (2017)
Fibra de palmiste	AM	95,4	7,2	El-Sayed, (2011)
Óxido de grafeno	AM	714	12	Yang et al. (2011)
Argila (Caulim)	AM	99,9	6,0	Mouni et al., (2018)
MOF base taninos	AM	1696	5,0	Huang; Shuai; Hu (2019)
Microesferas de tanino imobilizado com celulose	AM	56,34	8,0	Pei et al., (2016)

Ciobanu et al. (2014) aplicaram hidroxiapatita não calcinada (cristais menores que 70 nm) com área superficial específica de 325 m² g⁻¹ como agente adsorvente do AcB. O processo de adsorção foi realizado partindo-se de soluções aquosas de AcB (400 mg L⁻¹) a pH 3,0 e concentração de agente

adsorvente 2,0 g/L. A eficiência de remoção alcançou 95,8% e q_m de 312,5 mg g^{-1} .

O trabalho Du et al., (2010) mostrou que biomassa de bactérias *Pseudomonas aeruginosa* causam a descoloração de soluções contendo AcB, os autores aplicaram biomassa de *Pseudomonas aeruginosa* tratada termicamente (30 a 100 °C) aumentou significativamente a capacidade de sorção sobre o AcB com o aumento da concentração de adsorbato em meio aquoso (pH 3,0), atingindo q_m de 1375 mg g^{-1} .

Yang et al., (2011), promoveu a adsorção de AM sob uma concentração inicial de 500 mg L^{-1} de adsorbato, o óxido de grafeno utilizado como adsorvente apresentou uma capacidade de adsorção de 983 mg g^{-1} em pH 12,0, os autores afirmam que o pH elevado dificilmente afeta a ionização do S-Cl do AM, contudo, o óxido de grafeno é ionizado acarretando no aumento de cargas negativas, conseqüentemente aumentando as interações eletrostáticas.

Saygili e Guzel (2016) apresentam em seu trabalho um adsorvente (carvão ativado) processado a partir de sementes de tomate. Um trabalho, em que apresenta uma grande capacidade de adsorção do azul de metileno, contudo o material apresenta uma grande demanda de reagentes químicos e de energia que acabam encarecendo. Se comparado com o adsorvente do presente trabalho.

Mouni et al., (2018) promoveram a adsorção de AM através de um argilo mineral, e no estudo de pH ficou evidente que a partir do pH 6,0 houve uma remoção de aproximadamente 95%, e o máximo de eficiência foi em pH 9,0 obtendo um $q_e = 99,9$ mg. g^{-1} .

Pathania, Sharma e Singh (2017), apresentam em seus estudos a adsorção do corante AM a partir de carvão ativado feitos a partir da madeira de figueira. No estudo de pH, observou que o máximo de adsorção ocorreu em pH 8,0, obtendo $q_e = 40,0$ mg g^{-1} .

5.3.5 Influência da temperatura e estudo termodinâmico

A Figura 23, apresenta a variação de q_{\max} em função da temperatura no processo de adsorção do AcB e AM sobre o TND no intervalo de 20 a 35 (°C). É possível observar que a capacidade de adsorção (q_{\max}) teve um aumento considerável com aumento da temperatura, no qual AcB alcançou 146,7 a 35°C e AM atingiu 352,7 a 35°C .

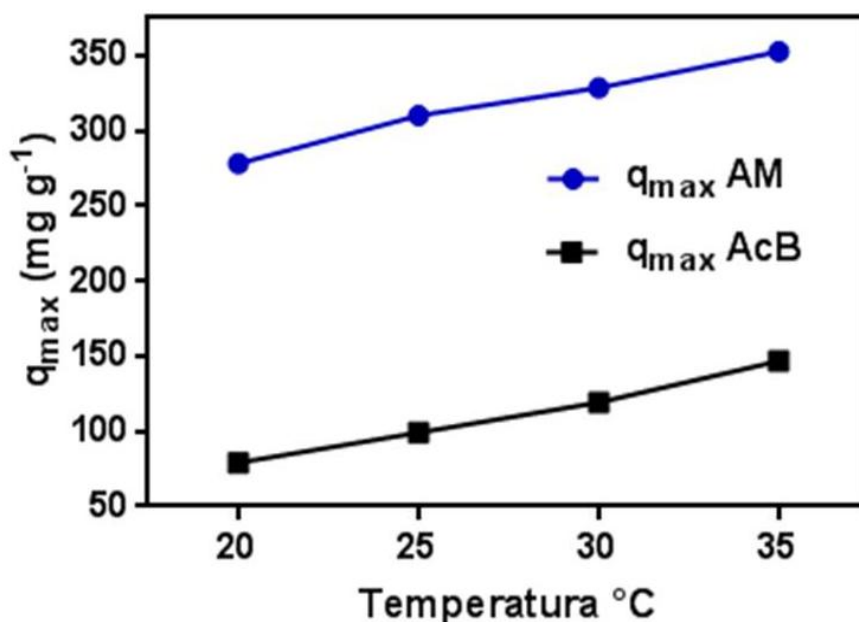


Figura 23. Efeito da temperatura na adsorção do AcB e AM sobre TND (pH = 1,0 e 11,0; T = 20 a 35°C). Fonte: Autor (2020)

Os parâmetros termodinâmicos calculados a partir da variação do coeficiente de distribuição (K_d) de AcB e AM através do uso do gráfico de Van't Hoff (Fig. 24) estão listados na Tabela 6.

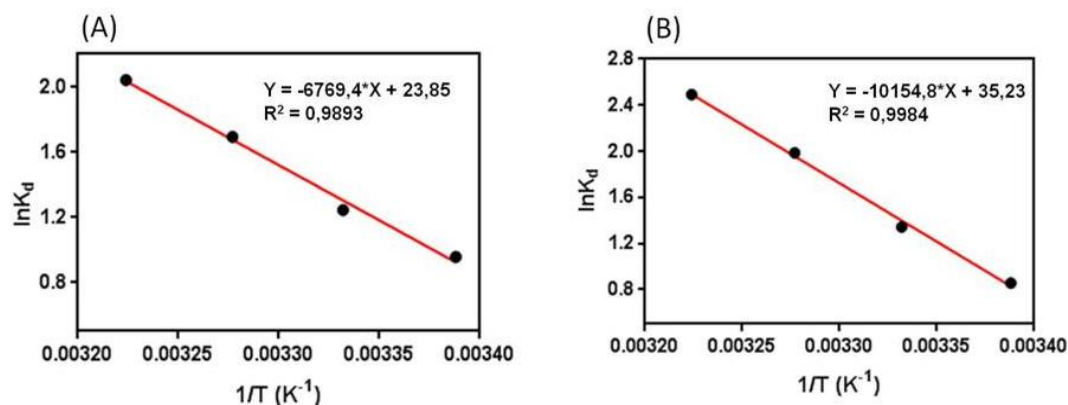


Figura 24. Gráfico de Van't Hoff para adsorção de (A) AcB e (B) AM sobre TND. Fonte: Autor (2020).

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos para adsorção de AcB e AM sobre TND.

Corantes	Temperatura (K)	K_d (L g ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
AcB	293,15	2,60	- 2,33	6,77	23,86
	298,15	3,83	- 3,33		
	303,15	5,43	- 4,26		
	308,15	7,69	- 5,23		
AM	293,15	2,35	- 2,09	10,15	35,23
	298,15	5,35	- 4,16		
	303,15	7,28	- 5,01		
	308,15	12,09	- 6,39		

A partir da Tabela 5, foi observado que os valores de energia livre de Gibbs foram negativos confirmando a espontaneidade da adsorção do AcB e AM através do uso do TND. Além disso, o aumento dos valores negativos de ΔG° com o aumento da temperatura sugerem o favorecimento da adsorção em temperaturas mais elevadas (FU et al., 2015).

Da mesma forma ΔH° apresentou valores positivos em ambos os processos 6,77 kJ mol⁻¹ (AcB) e 10,15 kJ mol⁻¹ (AM), indicando o caráter

endotérmico dos processos de adsorção (PEZOTI et al., 2016; BOUAZIZ et al., 2015).

O valor positivo da entropia ΔS° 23,86 (AcB) e 35,23 J K⁻¹ mol⁻¹, sugere o aumento da aleatoriedade na interface sólido/líquido (PEZOTI et al., 2016), é um indicio de que durante o processo de adsorção ocorre uma redistribuição energética entre o adsorbato e adsorvente (BOUAZIZ et al., 2015).

Vale salientar que, valores de ΔG° na faixa de -20 a 0 kJ mol⁻¹ reflete processo de fisissorção, enquanto valores menores na faixa de -80 a -400 kJ mol⁻¹ indica processos de quimissorção (ASIF TAHIR; BHATTI; IQBAL, 2016). Diante disto, o processo de adsorção dos corantes AcB e AM através da aplicação é governado pelo processo de fisissorção.

Assume-se que as interações hidrofóbicas, interações de Van de Waals e a interação de hidrogênio, são mecanismos potenciais para adsorção, contudo, a existência de múltiplos grupos funcionais, como porções sulfonato, nitro, amino e fenólica (JUNG et al., 2018).

5.3.6 Potencial de regeneração do sólido adsorvente

Estudos de dessorção foram realizados para investigar o potencial de regeneração do sólido adsorvente. A saturação da superfície do adsorvente TND foi realizada com 50,0 mL da solução de adsorbato a 100,0 mg L⁻¹ (pH 1,0 para o AcB e pH 11,0 para o AM), mantendo o sistema em agitação (100 rpm) por 360 min a 25°C (n = 3).

Para a dessorção do material, o sólido foi separado da solução sobrenadante através do processo de centrifugação (2500 rpm, 10 min). Em seguida foi adicionado ao sólido 50,0 mL de etanol e rapidamente se observou a dessorção dos corantes (Fig. 25).

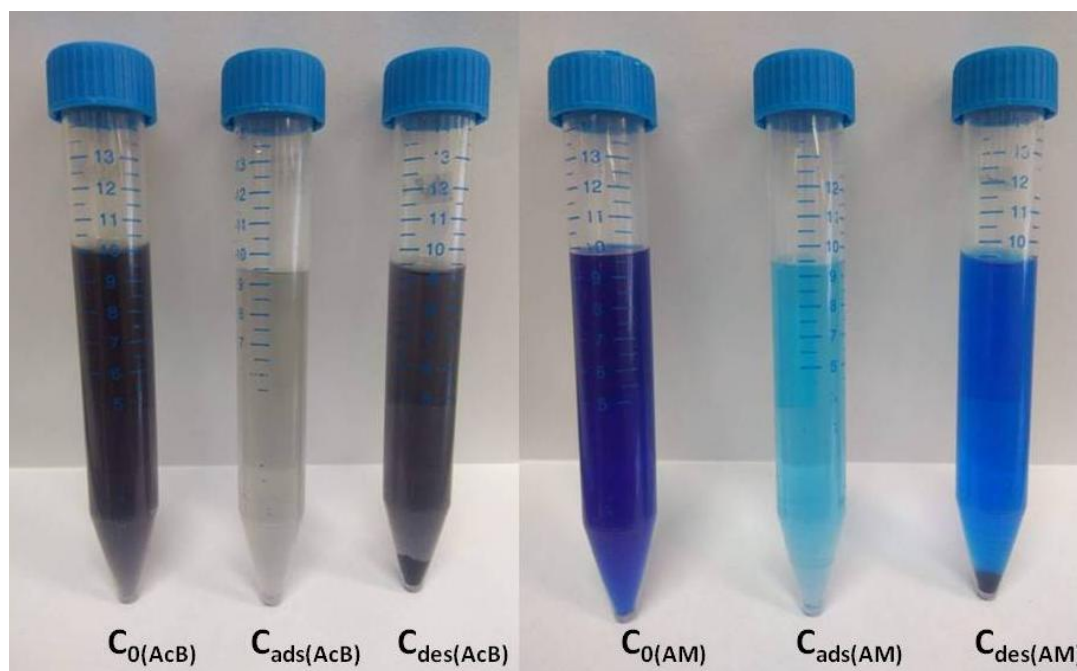


Figura 25. Imagens digitais do terceiro ciclo de adsorção e dessorção dos corantes AcB e AM. Fonte: Autor (2020)

Os valores das concentrações dos corantes adsorvidos e dessorvidos, bem como as porcentagens de remoção dos corantes AcB e AM estão indicados na Tabela 6. A dessorção indica que o caráter do processo de adsorção deve ser de característica física (fisissorção), no qual imperam interações intermoleculares mais fracas (NASCIMENTO et al., 2014).

O processo de adsorção/dessorção é favorável para sua aplicabilidade (JUNG et al., 2018; WON; HAN; YUN, 2008), pois, o material pode ser reutilizado em novos ciclos de adsorção mantendo uma alta taxa de remoção dos corantes (MOUNI et al., 2018; PEZOTI et al., 2016).

Tabela 6. Avaliação do potencial de reutilização do adsorvente TND.

Parâmetros	Primeiro ciclo		Segundo ciclo		Terceiro ciclo	
	AcB	AM	AcB	AM	AcB	AM
C_{ads} (mg g ⁻¹)	109 ±3,0	199 ±3,5	111 ±3,2	200 ±2,2	102 ±4,3	200 ±2,8
Adsorção (%)	57 ±2,6	96 ±1,7	54 ± 5,8	97 ±1,7	49 ± 6,2	97 ±1,4
C_{des} (mg g ⁻¹)	102 ±3,1	160 ±3,5	88 ±2,4	160 ±6,2	71 ± 2,7	141 ±6,5
Dessorção (%)	94 ± 1,5	80 ±2,8	79 ±1,2	80 ± 3,1	69 ± 1,4	70 ±3,2

C_{ad} e C_{des} se referem a concentração de corante adsorvido e dessorvido em cada ciclo, respectivamente. Condição experimental: 25 mg de sólido adsorvente, 50 mL de AcB e AM a 100 mg L⁻¹, 360 min, 100 rpm, 25°C em pH 1,0 e 11 respectivamente.

Vale salientar, que a dessorção do adsorbato é mais um indício da modificação do TN através da diálise formando TND, pois Graham et al., (2008), em seu trabalho utiliza do TN como coagulante na expectativa de remover caulim, o autor salienta que o processo de coagulação é irreversível, devido interações intermoleculares de maior energia (eletrostáticas) .

Sendo um limitante do processo de adsorção por não possibilitar novos ciclos de adsorção (MOUNI et al., 2018). Além da formação de sedimentos que são uma preocupação no momento do seu descarte (ZHRIM; TIZAOUI; HILAL, 2010).

5.4 Caracterização do TND após estudo de adsorção

5.4.1 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

Foi avaliado a composição química da superfície do TND antes do processo de adsorção, da mesma forma com os corantes AcB e AM. Em um segundo momento foi efetuada a análise superficial do TND após o processo de adsorção dos corantes AcB (TND/AcB) e do AM (TND/AM). A análise de superfície foi realizada por meio de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Os espectros (survey) estão apresentados na (Fig. 26).

Os espectros de XPS mostram presença de picos característicos referentes ao oxigênio (O1s, 533 eV), nitrogênio (N1s, 401 eV) e carbono (C1s, 287 eV) predominantes no TND, AcB e AM. O pico O1s presente ocorre no espectro de AM pode ser devido a umidade ou armazenagem do corante foram

identificados contra-ions nos corantes, sendo sódio (AcB) e cloreto (AM) (Fig.26).

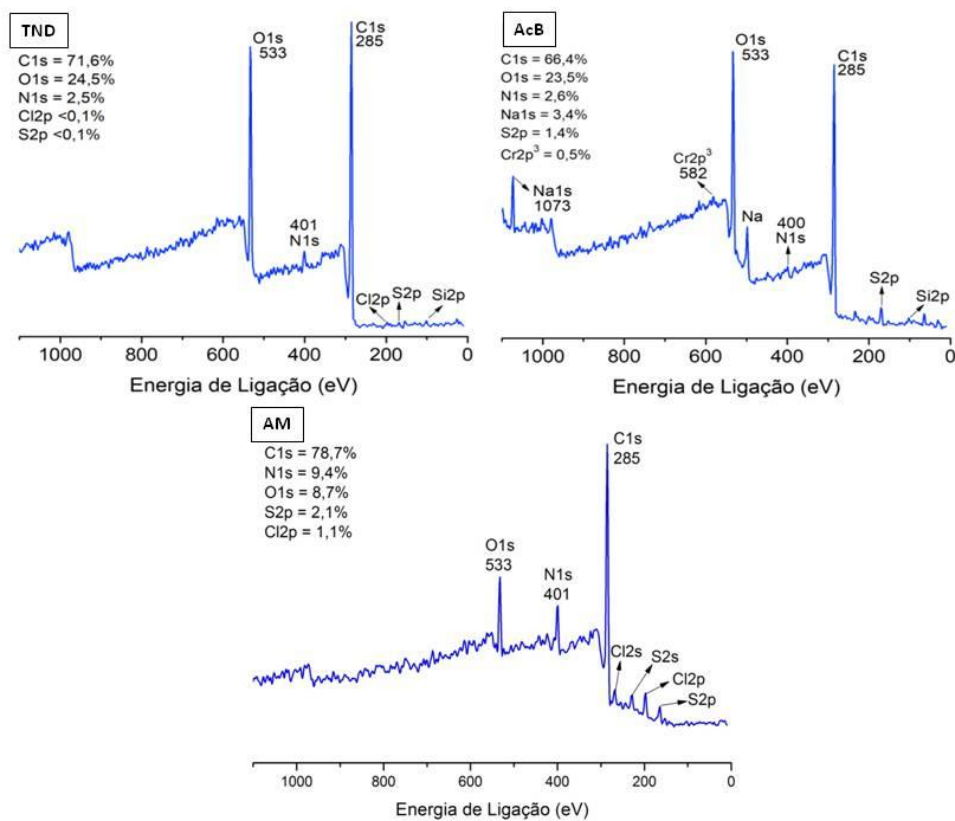


Figura 26. Espectros XPS (survey) dos precursores TND, AcB e AM. Fonte: Autor (2020).

Foram obtidos espectros XPS (survey) da superfície do sólido adsorvente depois do processo de adsorção do AcB realizado em pH 1,0 (Fig. 27).

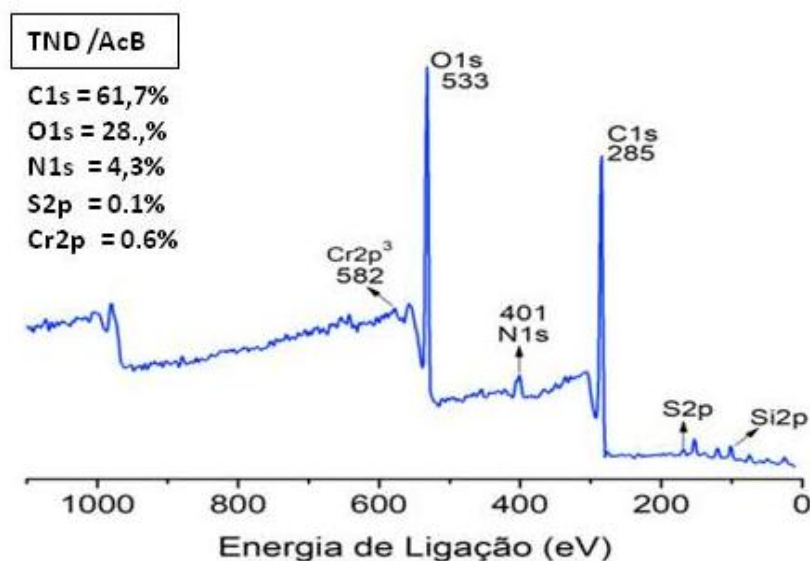


Figura 27. Espectro XPS (survey) do sólido adsorvente após processo de adsorção (TND/AcB) realizado em pH 1,0. Fonte: Autor (2020)

Após o processo de adsorção verifica-se a mudança nas proporções dos elementos presentes na superfície como a diminuição do percentual de C1s, que reduz de 71,6% (TND) e 66,4% (AcB) para 61,7% (TND/AcB). Outros elementos em comum apresentaram aumento de proporção, como o nitrogênio e oxigênio é importante ressaltar a presença do cromo na superfície do TND.

A presença de átomos de cromo ($\text{Cr}2\text{p}^3$) na superfície do sólido adsorvente após processo de adsorção (TN/AcB), indica à presença do corante AcB na superfície do TND. Além do mais, o aumento do teor de nitrogênio (N1s), oxigênio (O1s) e enxofre (S2p) na superfície do sólido, após o processo de adsorção, confirma a remoção de AcB.

A adsorção do corante AcB é ratificada pela análise dos espectros XPS de alta resolução dos envelopes C1s e Cr2p (Fig. 28).

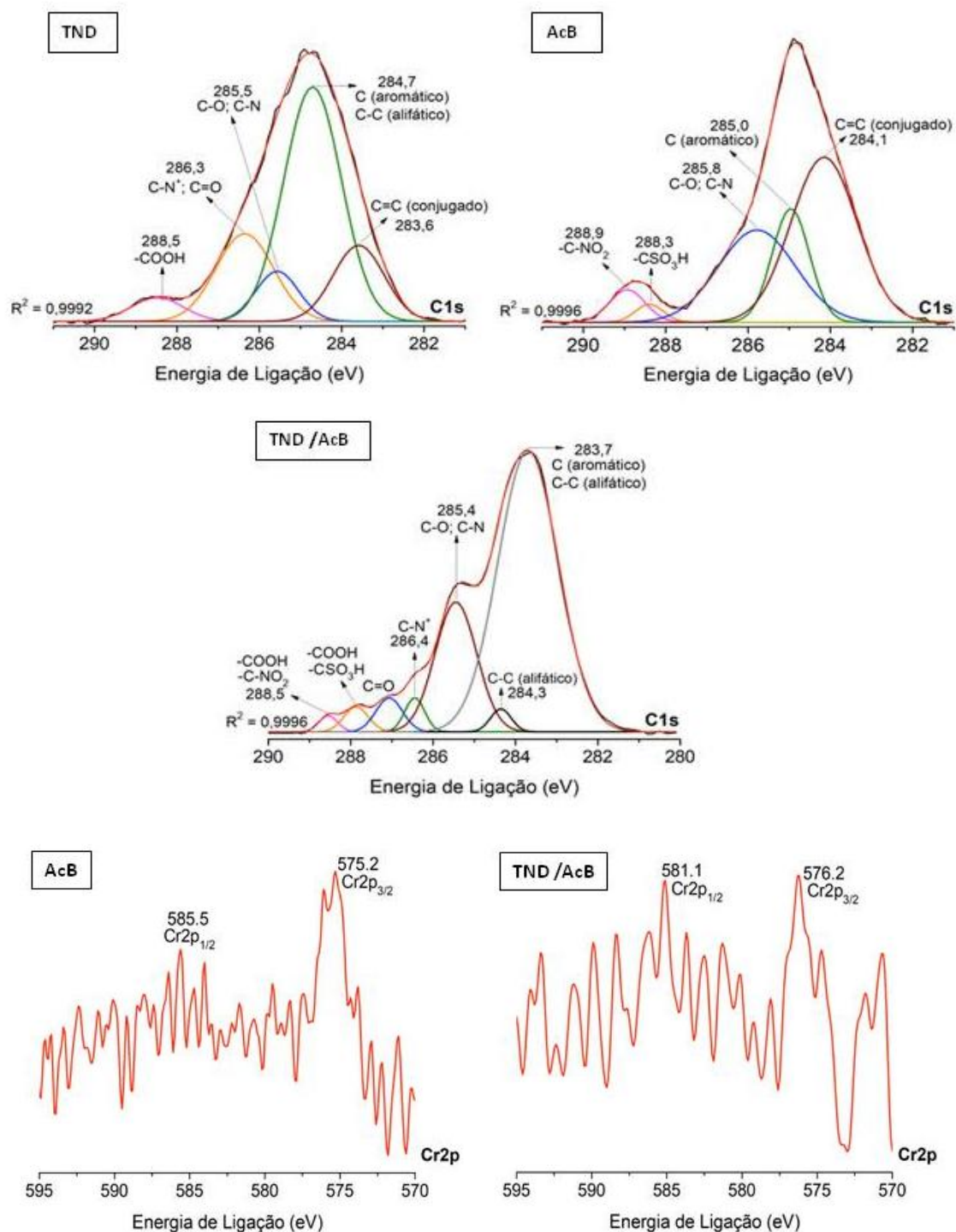


Figura 28. Espectros XPS (alta resolução) do sólido adsorvente antes do processo de adsorção, do AcB puro e do sólido adsorvente após processo de adsorção realizado em pH 1,0 (TND/AcB). Envelopes C1s e Cr2p. Fonte: Autor (2020).

À presença de grupos sulfato, nitro, e principalmente o cromo (característico da estrutura do AcB) foram identificados na superfície do sólido

adsorvente (Fig. 28). Esse fato confirma que o TND promoveu remoção do corante AcB via processo de adsorção. Além disso, a análise dos envelopes Cr2p indica a ocorrência de átomos de Cr na superfície do sólido. Esse efeito ratifica a adsorção do corante AcB.

O espectros XPS (survey) obtido na superfície do sólido TND após processo de adsorção do AM (pH 11,0) é apresentado na (Fig. 29). Mostrando o aumento do teor de átomos de carbono (C1s), diminuição dos átomos de oxigênio (O1s), o oxigênio presente na análise pode ser proveniente de hidroxilas presentes no meio alcalino (pH 11,0).

A molécula do AM não apresenta oxigênio em sua composição, porém, apresenta baixo teor de oxigênio (O1s) na amostra de AM, pode ser devido a umidade ou armazenagem do corante.

A diminuição da proporção do teor de nitrogênio (N1s), se deve a maior quantidade de átomos de carbono para cada átomo de nitrogênio deixando-o proporcionalmente menor, contudo as observações acima citadas indicam que o a ocorrência da adsorção do AM através do sólido a base de taninos.

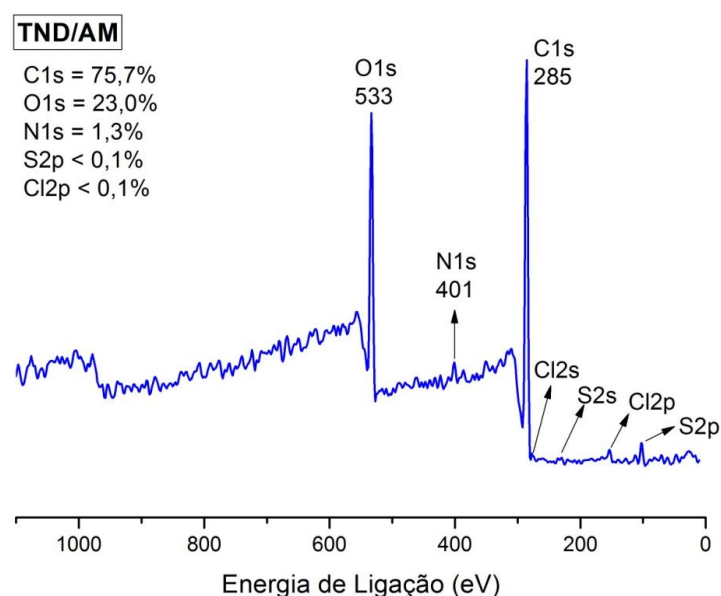


Figura 29. Espectros XPS (survey) do sólido adsorvente após processo de adsorção do AM (TND/AM) realizado em pH 11,0. Fonte: Autor (2020).

A adsorção do corante AM é ratificada pela análise dos espectros XPS de alta resolução dos envelopes C1s (Fig. 30). A modificação da proporção das curvas referentes aos grupos aromáticos, e carbonos alifáticos na superfície do

sólido adsorvente confirma que o adsorvente promoveu remoção do corante AM via processo de adsorção.

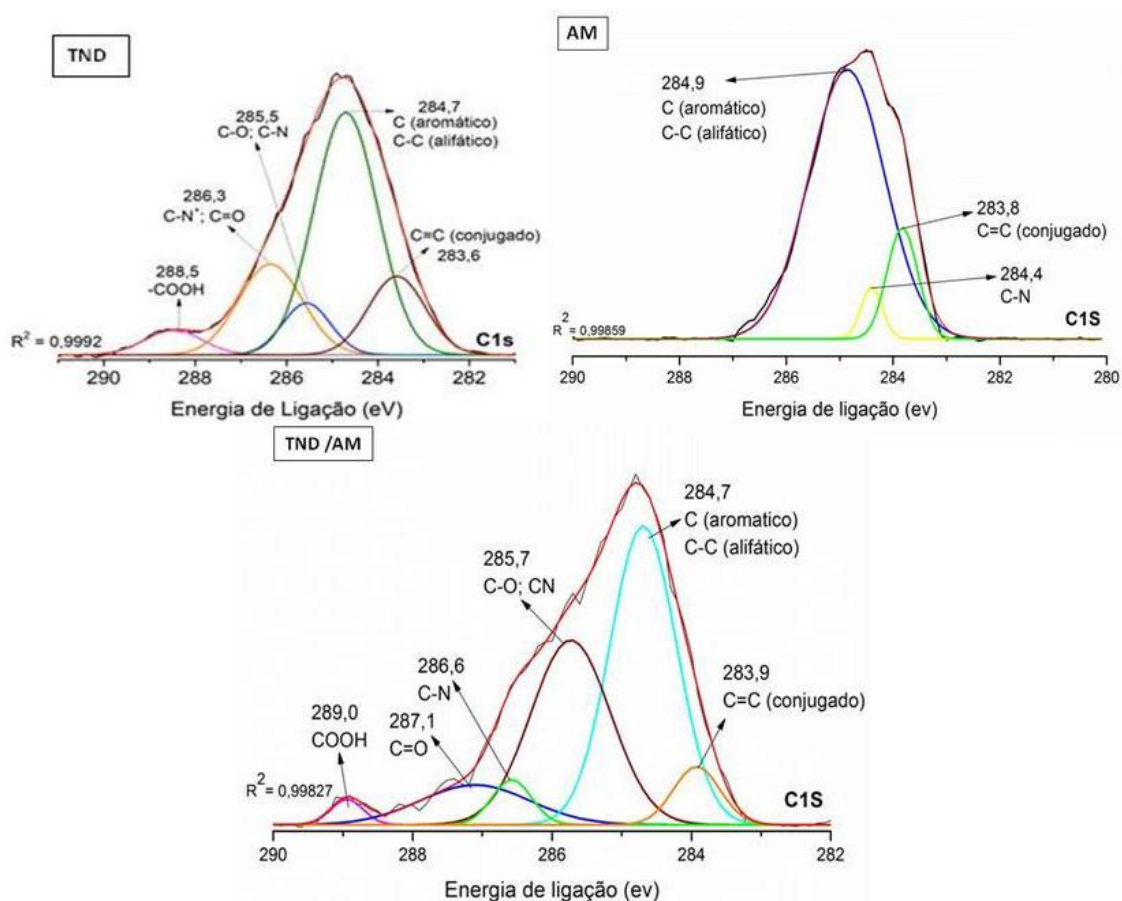


Figura 30. Espectros XPS (alta resolução) do AM puro e do sólido adsorvente após processo de adsorção realizado em pH 11,0 (TN/AM). Envelopes C1s. Fonte: Autor (2020).

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho se desenvolveu pela primeira vez um adsorvente obtido através de taninos condensados sendo obtidos através de diálise e congelamento. O sólido possui grande potencial para ser aplicado como agente adsorvente de diferentes tipos de corantes, tanto aniônico quanto catiônico, pois possui potencial Zeta positivo em faixa de pH abaixo de 4,45 e potencial Zeta negativo em faixa de pH acima de 4,45, leva-se em consideração o tamanho da molécula e da cadeia polimérica que favorecem as interações hidrofóbicas entre adsorbato e adsorvente acarretando em considerável potencial de recuperação.

Vale a pena destacar, que não há descrito na literatura um sistema com propriedades semelhantes ao desenvolvido no presente trabalho. É a primeira vez que desenvolvido um método que possibilita a obtenção de taninos amino funcionalizados insolúveis para produção de agentes adsorventes.

De notar que o TND descrito neste estudo foi obtido por meio de uma metodologia simples e inovadora, totalmente diferente daquelas reportadas na literatura, dispensando o uso de agentes reticulantes ou agentes tóxicos.

Estudos de adsorção dos corantes AcB e AM indicaram que o mecanismo de adsorção é governado por meio do processo de fisissorção, sendo o modelo cinético de pseudo-primeira ordem o quem melhor ajustou aos dados experimentais no processo de adsorção do corante AcB e o modelo pseudo-segunda ordem o que melhor ajustou aos dados experimentais no processo de adsorção do corante AM.

Dados de equilíbrio isotérmicos indicaram predominância do modelo de Sips. A capacidade máxima de adsorção (q_m ; Tabela 4) foi de 99,50 mg g⁻¹ e 306,7 mg g⁻¹ para os corantes AcB e AM, respectivamente.

O trabalho desenvolvido, elenca o potencial do TND na adsorção e dessorção de AcB e AM, pois o processo de adsorção é governado por forças hidrofóbicas, confirmado pelo estudo termodinâmico.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, M.; TRARI, M. Kinetic, equilibrium and thermodynamic study on the removal of Congo Red from aqueous solutions by adsorption onto apricot stone. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 98, p. 424–436, 2015.

AHMED, T. S. Methylene blue toxicity following infusion to localize parathyroid adenoma [1]. **Journal of Laryngology and Otology**, [s. l.], v. 120, n. 8, p. 708, 2006.

AHMED, Muthanna J. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 89–99, 2016.

ALI, I.; ALHARBI, O. M. L.; ALOTHMAN, Z. A.; BADJAH, A. Y.; ALWARTHAN, A.; BASHEER, A. A. Artificial neural network modelling of amido black dye sorption on iron composite nano material: Kinetics and thermodynamics studies. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 250, p. 1–8, 2018.

ALINSAFI, A.; KHEMIS, M.; PONS, M. N.; LECLERC, J. P.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A.; NEJMEDDINE, A.; AL, A. Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. **Chemical Engineering Processing**, v. 44, p. 461–470, 2005.

ALTENOR, Sandro et al. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 165, n. 1–3, p. 1029–1039, 2009.

ANOUZLA, A.; ABROUKI, Y.; SOUABI, S.; SAFI, M.; RHBAL, H. Colour and COD removal of disperse dye solution by a novel coagulant: Application of statistical design for the optimization and regression analysis. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 166, n. 2–3, p. 1302–1306, 2009.

ARBENZ, A.; AVÉROUS, L. Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 17, n. 5, p. 2626–2646, 2015.

ASIF TAHIR, M.; BHATTI, H. N.; IQBAL, M. Solar Red and Brittle Blue direct dyes adsorption onto Eucalyptus angophoroides bark: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 2431–2439, 2016.

ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. **Physical Chemistry**: Vol. 2. 8. ed. Oxford: Oxford University Press, 2006.

AZIZ, B. K.; KARIM, M. A. H. Efficient catalytic photodegradation of methylene blue from medical lab wastewater using MgO nanoparticles synthesized by direct precipitation method. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [s. l.], v. 128, n. 2, p. 1127–1139, 2019.

BACELO, H. A. M.; SANTOS, S. C. R.; BOTELHO, C. M. S. Tannin-based biosorbents for environmental applications - A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 303, p. 575–587, 2016.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GÓMEZ MUÑOZ, M. C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 3, p. 1019-1025, 2010.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. **Desalination**, [s. l.], v. 249, n. 1, p. 353–358, 2009.

BEZERRA, Ewerton de Oliveira Teotônio. **Desenvolvimento e caracterização de hidrogéis de gelatina/tanino amino-funcionalizado para aplicações como suportes porosos na área biomédica**. 2019. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2019.

BHATTACHARYYA, Krishna G.; SHARMA, Arunima. Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 71, n. 3, p.217-229, jul. 2004.

BHATTACHARYYA, A. K.; MANDAL, S. N.; DAS, S. K. Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, n. 1–2, p. 43–51, 2006.

BILAL, M.; RASHEED, T.; IQBAL, H. M. N.; HU, H.; WANG, W.; ZHANG, X. Horseradish peroxidase immobilization by copolymerization into cross-linked polyacrylamide gel and its dye degradation and detoxification potential. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 113, p. 983–990, 2018.

BOUAZIZ, F.; KOUBAA, M.; KALLEL, F.; CHAARI, F.; DRISS, D.; GHORBEL, R. E.; CHAABOUNI, S. E. Efficiency of almond gum as a low-cost adsorbent for methylene blue dye removal from aqueous solutions. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 74, p. 903–911, 2015.

BROWN, Richard J. C. et al. UK concentrations of chromium and chromium (VI), measured as water soluble chromium, in PM10. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 99, p. 385–391, 2014

BRDAR, M.; MARINA, S. Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr (VI) onto Kraft lignin. **Chemical Engineering Journal**. v. 183, p.108–111, 2012.

BROUERS, F.; AL-MUSAWI, T. J. On the optimal use of isotherm models for the characterization of biosorption of lead onto algae. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 212, p. 46–51, 2015

CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B. K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, p. 269–278, 2004.

CHAUKURA, Nhamo; MURIMBA, Edna C.; GWENZI, Willis. Sorptive removal of methylene blue from simulated wastewater using biochars derived from pulp and paper sludge. **Environmental Technology and Innovation**, [s. l.], v. 8, p. 132–140, 2017.

CHEN, K.; WU, J.; LIOU, D.; HWANG, S. J. Decolorization of the textile dyes by newly isolated bacterial strains. **Journal of Biotechnology**, v. 101, p. 57–68, 2003.

CHENG, D.; PETERS, E. A. J. F.; KUIPERS, J. A. M. Performance study of heat and mass transfer in an adsorption process by numerical simulation. **Chemical Engineering Science**, v. 160, p. 335–345, mar./2017.

CHUAH, T.g. et al. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. **Desalination**, [s.l.], v. 175, n. 3, p.305-316, maio 2005.

CIOBANU, Gabriela et al. AcB dye adsorption from aqueous solution by hydroxyapatite as low-cost adsorbent. **Korean Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 31, n. 6, p.1021-1027, 25 mar. 2014.

CLARK, M. (Ed.). **Handbook of textile and industrial dyeing**: Volume 1: Principles, processes and types of dyes. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011. 670 p.

CLIFTON II, Jack; LEIKIN, Jerrold B. Methylene Blue, **American Journal of Therapeutics**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 289–291, 2003.

CODAY, Bryan D. et al. Indirect determination of zeta potential at high ionic strength: Specific application to semipermeable polymeric membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 478, p. 58–64, 2015

COYTE, Rachel M. et al. Occurrence and distribution of hexavalent chromium in groundwater from North Carolina, USA. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 711, p. 135135, 2020.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 30, n. 1, p. 38–70, Fev./2005.

DA CÂMARA, P. C. F.; MADRUGA, L. Y. C.; SABINO, R. M.; VLCEK, J.; BALABAN, R. C.; POPAT, K. C.; MARTINS, A. F.; KIPPER, M. J. Polyelectrolyte multilayers containing a tannin derivative polyphenol improve blood compatibility through interactions with platelets and serum proteins. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 112, n. January, p. 110919, 2020.

DA COSTA ROCHA, A. C.; SCARATTI, G.; MOURA-NICKEL, C. D.; DA SILVA, T. L.; GURGEL ADEODATO VIEIRA, M.; PERALTA, R. M.; PERALTA, R. A.; DE NONI, A.; PERALTA MUNIZ MOREIRA, R. de F. Economical and Technological Aspects of Copper Removal from Water Using a Geopolymer and Natural Zeolite. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 231, n. 7, 2020.

DE SOUZA, M. T. F.; AMBROSIO, E.; DE ALMEIDA, C. A.; DE SOUZA FREITAS, T. K. F.; SANTOS, L. B.; DE CINQUE ALMEIDA, V.; GARCIA, J. C. The use of a natural coagulant (*Opuntia ficus-indica*) in the removal for organic materials of textile effluents. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 186, n. 8, p. 5261–5271, 2014.

DEMIRAL, Hakan; GÜNGÖR, Cihan. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 124, p. 103–113, 2016.

DJILANI, C.; ZAGHDOUDI, R.; DJAZI, F.; BOUCHEKIMA, B.; LALLAM, A.; MODARRESSI, A.; ROGALSKI, M. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 53, p. 112–121, 2015.

DU, Lin-na et al. Optimization of heavy metal-containing dye AcB decolorization by *Pseudomonas* sp. DY1 using statistical designs. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s.l.], v. 64, n. 7, p.566-573, out. 2010.

DU, Lin-na et al. Biosorption of the metal-complex dye AcB by live and heat-treated biomass of *Pseudomonas* sp. strain DY1: Kinetics and sorption mechanisms. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 205-206, p.47-54, fev. 2012.

DUBEY, R.; BAJPAI, J.; BAJPAI, A. K. Chitosan-alginate nanoparticles (CANPs) as potential nanosorbent for removal of Hg(II) ions. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 6, p. 32–44, Dez./2016.

DUMAN, Osman et al. Synthesis of magnetic oxidized multiwalled carbon nanotube-κ-carrageenan-Fe₃O₄ nanocomposite adsorbent and its application in cationic Methylene Blue dye adsorption. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 147, p. 79–88, 2016.

DUTTA, Susmita et al. Application of Response Surface Methodology for preparation of low-cost adsorbent from citrus fruit peel and for removal of Methylene Blue. **Desalination**, [s. l.], v. 275, n. 1–3, p. 26–36, 2011.

EL-SAYED, Gamal Owe. Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber. **Desalination**, [s. l.], v. 272, n. 1–3, p. 225–232, 2011.

ENGEL, Randall G.; KRIZ, George S.; LAMPMAN, Gary M., PAVIA, Donald L. **Química orgânica experimental: técnicas de escala pequena** – Tradução da 3ª edição norte-americana. tradução Solange Aparecida Visconti; revisão técnica Flavio Maron Vich, Robson Mendes Matos. 3. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

ERKANLI, M.; YILMAZ, L.; ÇULFAZ-EMECEN, P. Z.; YETIS, U. Brackish water recovery from reactive dyeing wastewater via ultrafiltration. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 165, p. 1204–1214, 2017.

FACCHI, Débora P. et al. Polyelectrolyte complexes based on alginate/TN: Optimization, characterization and medical application. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 103, p.129-138, out. 2017

FACCHI, S. P.; DE OLIVEIRA, A. C.; BEZERRA, E. O. T.; VLCEK, J.; HEDAYATI, M.; REYNOLDS, M. M.; KIPPER, M. J.; MARTINS, A. F. Polycationic condensed tannin/polysaccharide-based polyelectrolyte multilayers prevent microbial adhesion and proliferation. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 130, n. April, p. 109677, 2020.

FALLOU, H.; CIMETIÈRE, N.; GIRAUDET, S.; WOLBERT, D.; CLOIREC, P. L. Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths e Modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 544–555, Jan./2016.

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

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385–471, 1906.

FU, Jianwei et al. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 259, p. 53–61, 2015.

FÜRSTENBERG-HÄGG, J.; ZAGROBELNY, M.; BAK, S. **Plant defense against insect herbivores**. [s.l: s.n.]. v. 14 n. 5, p.10242-10297, mai. 2013.

GHAEDI, M.; HAJJATI, S.; MAHMUDI, Z.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; MAITY, A.; GUPTA, V. K. Modeling of competitive ultrasonic assisted removal of the dyes -

Methylene blue and Safranin-O using Fe₃O₄ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 268, p. 28–37, 2015.

GIANNAKOUDAKIS, D. A.; KYZAS, G. Z.; AVRANAS, A.; LAZARIDIS, N. K. Multi-parametric adsorption effects of the reactive dye removal with commercial activated carbons. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 213, p. 381–389, 2016.

GONG, Renmin et al. Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. **Dyes And Pigments**, [s.l.], v. 64, n. 3, p.187-192, mar. 2005.

GOUAMID, M.; OUAHRANI, M. R.; BENSACI, M. B. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using Date palm Leaves. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 36, p. 898–907, 2013.

GRAHAM, Nigel et al. Characterisation and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: A preliminary assessment. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 327, n. 1-3, p.9-16, set. 2008.

GUIL-GUERRERO, J. L. et al. Antimicrobial activity of plant-food by-products: A review focusing on the tropics. **Livestock Science**, v. 189, p. 32-49, 2016.

GUPTA, M.; GUPTA, H.; KHARAT, D. S. Adsorption of Cu(II) by low cost adsorbents and the cost analysis. **Environmental Technology and Innovation**, v. 10, p. 91–101, 2018.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials : A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, n. 1–2, p. 39–58, 2011.

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

HAFSHEJANI, M. K.; OGUGBUE, C. J.; MORAD, N. Application of response surface methodology for optimization of decolorization and mineralization of triazo dye Direct Blue 71 by *Pseudomonas aeruginosa*. **3 Biotech**, [s. l.], v. 4, n. 6, p. 605–619, 2014.

HAMEED, Y. T.; IDRIS, A.; HUSSAIN, S. A.; ABDULLAH, N. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 184, p. 494–503, 2016.

HAN, Xiuli; WANG, Wei; MA, Xiaojian. Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 171, n. 1, p. 1–8, 2011.

HANEY, Joseph T. et al. Development of an inhalation unit risk factor for hexavalent chromium. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, [s. l.], v. 68, n. 2, p. 201–211, 2014.

HELDT, H.-W.; PIECHULLA, B. Phenylpropanoids comprise a multitude of plant secondary metabolites and cell wall components. In: **Plant Biochemistry**. [s.l.] Academic Press, 2011. p. 431–449.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, Jul./1999.

HO, Yuh-shan; CHIANG, Tzu-hsuan; HSUEH, Yu-mei. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 40, n. 1, p.119-124, jan. 2005.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 182, p. 351–366, 2016.

HOU, J.; YANG, Z.; WANG, P.; WANG, C.; YANG, Y.; WANG, X. Changes in *Microcystis aeruginosa* cell integrity and variation in microcystin-LR and proteins during Tanfloc flocculation and floc storage. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 626, p. 264–273, 2018.

HUNGER, Klaus (Ed.). **Industrial Dyes: Chemistry, properties, Applications**. Frankfurt, Germany: Wiley-vch, 2003. 685 p.

HUANG, L.; SHUAI, Q.; HU, S. Tannin-based magnetic porous organic polymers as robust scavengers for methylene blue and lead ions. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 215, p. 280–289, 2019.

JIA, X.; LI, Z.; ZHAO, Y.; ZHOU, Q.; WANG, B.; WANG, G.; YANG, Y. Biosorption of AcB and Congo Red from aqueous solution by nonviable *Penicillium YW 01*: Kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 102, n. 2, p. 828–834, 2010.

JOHNSON, P. D. et al. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. **Waste Management**, v. 22, n. 5, p. 471–480, 2002.

JUNG, K. W.; CHOI, B. H.; LEE, S. Y.; AHN, K. H.; LEE, Y. J. Green synthesis of aluminum-based metal organic framework for the removal of azo dye Acid Black 1 from aqueous media. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 67, p. 316–325, 2018.

KACZALA, F.; MARQUES, M.; HOGLAND, W. Lead and vanadium removal from a real industrial wastewater by gravitational settling/sedimentation and sorption onto *Pinus sylvestris* sawdust. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 235–243, 2009.

KASPERCHIK, V. P.; YASKEVICH, A. L.; BIL'DYUKEVICH, A. V. Wastewater treatment for removal of dyes by coagulation and membrane processes. **Petroleum Chemistry**, [s. l.], v. 52, n. 7, p. 545–556, 2012.

LANGMUIR, Irving. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916.

KIAYI, Z.; LOTFABAD, T. B.; HEIDARINASAB, A.; SHAHCHERAGHI, F. Microbial degradation of azo dye carmoisine in aqueous medium using *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 9763. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 373, n. March, p. 608–619, 2019.

LAYMAN, John M. et al. Synthesis and characterization of aliphatic ammonium ionenes: Aqueous size exclusion chromatography for absolute molecular weight characterization. **Macromolecules**, [s. l.], v. 41, n. 13, p. 4635–4641, 2008.

LEAL, Cláudia Sofia Mendes. **Solubilidade de corantes azo**. 2011. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Industrial, Ciências, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2011.

LEITE, L. de S.; HOFFMANN, M. T.; DANIEL, L. A. Coagulation and dissolved air flotation as a harvesting method for microalgae cultivated in wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 32, n. August, p. 100947, 2019.

LI, Xiaojuan et al. Preparation and characterization of a novel polyethyleneimine cation- modified persimmon tannin bioadsorbent for anionic dye adsorption. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 217, p. 305–314, 2018.

LOPES, Ana P. et al. Purified glycerol is produced from the frying oil transesterification by combining a pre-purification strategy performed with condensed tannin polymer derivative followed by ionic exchange. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 187, p.73-83, maio 2019.

LOUKIDOU, M. X.; ZOUBOULIS, A. I. Comparison of two biological treatment processes using attached- growth biomass for sanitary land **® II leachate treatment**. [s. l.], v. 111, p. 273–281, 2001.

MA, F. fang; ZHANG, D.; ZHANG, N.; HUANG, T.; WANG, Y. Polydopamine-assisted deposition of polypyrrole on electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibers for bidirectional removal of cation and anion dyes. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 354, n. August, p. 432–444, 2018.

MAHANTHAPPA, M.; KOTTAM, N.; YELLAPPA, S. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye using CuS–CdS nanocomposite under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 475, n. December 2018, p. 828–838, 2019.

MANEERUNG, T.; LIEW, J.; DAI, Y.; KAWI, S.; CHONG, C.; WANG, C. H. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 200, p. 350–359, 2016.

MANGRICH, A. S. et al.; Química verde no tratamento de águas: uso de coagulante derivado de tanino de *Acacia mearnsii*. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 2-15, 2013.

MANNA, Suvendu et al. Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 107, p. 346–356, 2017.

MARIMUTHU, S.; ANTONISAMY, A. J.; MALAYANDI, S.; RAJENDRAN, K.; TSAI, P. C.; PUGAZHENDHI, A.; PONNUSAMY, V. K. Silver nanoparticles in dye effluent treatment: A review on synthesis, treatment methods, mechanisms, photocatalytic degradation, toxic effects and mitigation of toxicity. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, [s. l.], v. 205, n. February, p. 111823, 2020.

MARTINS, A. F. et al. Novel pol(ϵ -caprolactone)/amino-functionalized tannin electrospun membranes as scaffolds for tissue engineering. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 525, p. 21–30, 2018.

MARTINS, A. F. et al. Shielding effect of “surface ion pairs” on physicochemical and bactericidal properties of N,N,N-trimethyl chitosan salts. *Carbohydrate Research*, v. 402, p. 252–260, 2015.

MASHKOOR, F.; NASAR, A. Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 500, n. January, p. 166408, 2020.

MOUNI, Lotfi et al. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 153, n. March 2017, p. 38–45, 2018.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NAKANO, Y.; TAKESHITA, K.; TSUTSUMI, T. Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed-tannin gel. **Water Research**, [s. l.], v. 35, n. 2, p. 496–500, 2001.

NEBAGHE, K. C.; EL BOUNDATI, Y.; ZIAT, K.; NAJI, A.; RGHIOUI, L.; SAIDI, M. Comparison of linear and non-linear method for determination of optimum equilibrium isotherm for adsorption of copper(II) onto treated Martil sand. **Fluid Phase Equilibria**, [s. l.], v. 430, p. 188–194, 2016.

NEETHA, J., N.; SANDESH, K.; K., G. K.; CHIDANANDA, B.; UJWAL, P. Optimization of Direct Blue-14 dye degradation by *Bacillus fermus* (Kx898362) an alkaliphilic plant endophyte and assessment of degraded metabolite toxicity.

Journal of Hazardous Materials, [s. l.], v. 364, n. October 2018, p. 742–751, 2019.

NIGAM, P.; ARMOUR, G.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. **Bioresource Technology**, v. 72, p. 219–226, 2000.

OGATA, F.; NAGAHASHI, E.; KOBAYASHI, Y.; NAKAMURA, T.; KAWASAKI, N. Simultaneous removal of dye and chemical oxygen demand from aqueous solution by combination treatment with ozone and carbonaceous material produced from waste biomass. **e-Journal of Surface Science and Nanotechnology**, [s. l.], v. 16, n. June, p. 229–235, 2018.

OTHMANI, A.; KESRAOUI, A.; SEFFEN, M. The alternating and direct current effect on the elimination of cationic and anionic dye from aqueous solutions by electrocoagulation and coagulation flocculation. **Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 1–12, 2017.

PATHANIA, Deepak; SHARMA, Shikha; SINGH, Pardeep. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 10, p. S1445–S1451, 2017.

PEHLIVAN, E. et al. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 1203–1208, 2009.

PEI, Y.; WU, X.; XU, G.; SUN, Z.; ZHENG, X.; LIU, J.; TANG, K. Tannin-immobilized cellulose microspheres as effective adsorbents for removing cationic dye (Methylene Blue) from aqueous solution. **Journal Chem Technol Biotechnol**, 2017, n. September, 2016.

PEZOTI, Osvaldo et al. Percolation as new method of preparation of modified biosorbents for pollutants removal. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 283, p. 1305–1314, 2016.

QI, Xiaoliang et al. Polysaccharide-based cationic hydrogels for dye adsorption. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [s. l.], v. 170, n. June, p. 364–372, 2018.

REDLICH, O.; Peterson, D. L.. A useful adsorption isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1024–1026, 1959.

REGTI, A.; LAAMARI, M. R.; STIRIBA, S.-E.; EL HADDAD, M. The potential use of activated carbon prepared from Ziziphus species for removing dyes from waste waters. **Applied Water Science**, [s. l.], v. 7, n. 7, p. 4099–4108, 2017.

RIBEIRO, Elaine Angélica Mundim et al. Utilização de hemiceluloses catiônicas, obtidas a partir do aproveitamento da palha de milho, associadas com tanino para o tratamento de efluentes de lavanderia industrial. **Química Nova**, [s.l.], p.17-24, 19 ago. 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

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

ROMERO, R. et al. Coating cortical bone allografts with periosteum-mimetic scaffolds made of chitosan, trimethyl chitosan, and heparin. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, 2017 p. 144–151, 2015.

SABARISH, R.; UNNIKRISSHANN, G. Polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose/ZSM-5 zeolite biocomposite membranes for dye adsorption applications. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 199, n. June, p. 129–140, 2018.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, [s. l.], v. 280, n. 1–3, p. 1–13, 2011.

SALIH, E. Y. A.; KANNINEN, M.; SIPI, M.; LUUKKANEN, O.; HILTUNEN, R.; VUORELA, H.; JULKUNEN-TIITTO, R.; FYHRQUIST, P. Tannins, flavonoids and stilbenes in extracts of African savanna woodland trees Terminalia brownii, Terminalia laxiflora and Anogeissus leiocarpus showing promising antibacterial potential. **South African Journal of Botany**, [s. l.], v. 108, p. 370–386, 2017.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; GRAGERA-CARVAJAL, J.; SALGUERO-FERNÁNDEZ, J. Novel tannin-based adsorbent in removing cationic dye (Methylene Blue) from aqueous solution. Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 174, n. 1–3, p. 9–16, 2010.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; DELGADO-REGAÑA, A.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, M. A.; RUBIO-ALONSO, F. Adsorbent tannin foams: New and complementary applications in wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 228, p. 575–582, 2013.

SANDOVAL, Alberto; HERNÁNDEZ-VENTURA, Cristina; KLIMOVA, Tatiana E. Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. **Fuel**, [s. l.], v. 198, p. 22–30, 2017.

SAYĞILI, Hasan; GÜZEL, Fuat. High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: Process optimization, characterization and dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 113, p. 995–1004, 2016.

SCALBERT, A. Antimicrobial properties of tannins. **Phytochemistry**, v. 30, n. 12, p. 3875–3883, 1991.

SENTHIL KUMAR, P. et al. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination**, [s. l.], v. 261, n. 1–2, p. 52–60, 2010.

SEWU, Divine D.; BOAKYE, Patrick; WOO, Seung H. Highly efficient adsorption of cationic dye by biochar produced with Korean cabbage waste. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 224, p. 206–213, 2017.

SHAKOOR, Sadia; NASAR, Abu. Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 66, p. 154–163, 2016.

SHARIPOVA, A. A.; AIDAROVA, S. B.; BEKTURGANOVA, N. Y.; TLEUOVA, A.; KERIMKULOVA, M.; YESSIMOVA, O.; KAIRALIYEVA, T.; LYGINA, O.; LYUBCHIK, S.; MILLER, R. Triclosan adsorption from model system by mineral sorbent diatomite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 532, p.97-101, 2016.

SHI, Li et al. Preparation and utilization of anaerobic granular sludge-based biochar for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 198, p. 334–340, 2014.

- SHIRMOHAMMADLI, Y.; EFHAMISISI, D.; PIZZI, A. Industrial Crops & Products Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. **Industrial Crops & Products**, [s. l.], v. 126, n. June, p. 316–332, 2018.
- SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2007. xiv, 490 p. ISBN 9788521615217.
- SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490–495, 1948.
- SKOOG et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2005. 1124 p.
- SPAGNOLI, Angela A.; GIANNAKOUDAKIS, Dimitrios A.; BASHKOVA, Svetlana. Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 229, p. 465–471, 2017.
- 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**, [s. l.], v. 11, p. 64–70, 2015.
- SUN, X., XU, J., LI, X. Experimental study on treatment of dyeing wastewater by activated carbon adsorption, coagulation and fenton oxidation. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, 012199, 2017.
- TAHERI, M.; ALAVI MOGHADDAM, M. R.; ARAMI, M. Optimization of AcB decolorization by electrocoagulation using response surface methodology. **Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 23, p. 1, 2012.
- TAKENAKA, M.; KIMURA, Y.; OHARA, H. Influence of decomposition temperature of aromatic sulfonic acid catalysts on the molecular weight and thermal stability of poly(L-lactic acid) prepared by melt/solid state polycondensation. **Polymer**, [s. l.], v. 155, n. June, p. 218–224, 2018.
- TSENG, Chao Heng; LEE, I. Hsuan; CHEN, Ying Chu. Evaluation of hexavalent chromium concentration in water and its health risk with a system dynamics model. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 669, p. 103–111, 2019.

WAGHMODE, T. R.; KURADE, M. B.; SAPKAL, R. T.; BHOSALE, C. H.; JEON, B. H.; GOVINDWAR, S. P. Sequential photocatalysis and biological treatment for the enhanced degradation of the persistent azo dye methyl red. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 371, n. February, p. 115–122, 2019.

WANG, G.; CHEN, Y.; XU, G.; PEI, Y. International Journal of Biological Macromolecules Effective removing of methylene blue from aqueous solution by tannins immobilized on cellulose microfibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 129, p. 198–206, 2019.

WANG, Q.; JU, J.; TAN, Y.; HAO, L.; MA, Y.; WU, Y.; ZHANG, H.; XIA, Y.; SUI, K. Controlled synthesis of sodium alginate electrospun nanofiber membranes for multi-occasion adsorption and separation of methylene blue. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 205, n. August 2018, p. 125–134, 2019b.

WANG, Xin; CHEN, Quanru; LÜ, Xin. Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 38, p. 129–137, 2014.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 209, p. 172–184, 2014.

YANG, Dan et al. Geochemical and probabilistic human health risk of chromium in mangrove sediments: A case study in Fujian, China. **Chemosphere**, [s. l.], v. 233, p. 503–511, 2019.

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 Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 359, n. 1, p. 24–29, 2011.

YANG, Y.; WANG, G.; WANG, B.; LI, Z.; JIA, X.; ZHOU, Q.; ZHAO, Y. Biosorption of Acid Black 172 and Congo Red from aqueous solution by nonviable *Penicillium* YW 01: Kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 102, n. 2, p. 828–834, 2011.

YANG, Z.; HOU, J.; MIAO, L.; YANG, Y.; YOU, G.; JIA, D.; GAO, M. Removing specific extracellular organic matter from algal bloom water by Tanfloc

flocculation: Performance and mechanisms. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 212, n. September 2018, p. 65–74, 2019b.

YIN, C. Y. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 45, n. 9, p. 1437–1444, 2010.

ZAHRIM, A. Y.; TIZAOUI, C.; HILAL, N. Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated C.I. Acid Black 210 dye. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 182, n. 1–3, p. 624–630, 2010.

ZHANG, S.; WU, L.; DENG, F.; ZHAO, D.; ZHANG, C.; ZHANG, C. Hydrophilic modification of PVDF porous membrane: Via a simple dip-coating method in plant tannin solution. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 75, p. 71287–71294, 2016.

ZHAO, R.; LI, Y.; SUN, B.; CHAO, S.; LI, X.; WANG, C.; ZHU, G. Highly flexible magnesium silicate nanofibrous membranes for effective removal of methylene blue from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 359, n. August 2018, p. 1603–1616, 2019.

ZHENG, F.; CUI, B. K.; WU, X. J.; MENG, G.; LIU, H. X.; SI, J. Immobilization of laccase onto chitosan beads to enhance its capability to degrade synthetic dyes. **International Biodeterioration and Biodegradation**, [s. l.], v. 110, n. 4, p. 69–78, 2016.