

USO DA SEMENTE DE *MORINGA OLEIFERA* COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO DA ÁGUA

Adriano Gonçalves dos Reis⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena (EEL/USP). Mestre e Doutor em Ciências pelo Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). Pós-doutorado pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Professor Assistente Doutor do Departamento de Engenharia Ambiental no Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (ICT/Unesp – São José dos Campos/SP).

Lucas Juvelho Gargel⁽²⁾

Engenheiro Ambiental pelo Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (ICT/Unesp – São José dos Campos/SP). cursando pós-graduação em Gestão e Tecnologias Ambientais na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI/USP). Analista de patrimônio na V.Tal.

Cely Roledo⁽³⁾

Engenheira Química pela Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL/USP – Lorena/SP). Mestra em Ciências pela Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo (FSP/USP). Doutoranda em Engenharia Civil e Ambiental na área de concentração de Saneamento pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (ICT/Unesp – São José dos Campos/SP). Gerente da Divisão de Laboratório de Taubaté na CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.

Endereço⁽¹⁾: Estrada Dr. Altino Bondensan, 500 – Eugênio de Melo – São José dos Campos – São Paulo – CEP: 12247-016 – Brasil - Tel.: +55 (12) 3947-9700 – e-mail: adriano.reis@unesp.br

RESUMO

As sementes de *Moringa oleifera* têm sido muito estudadas para aplicação como coagulante em tratamento de águas de abastecimento e residuária. Porém, estas sementes também são capazes de agir como adsorventes, por ter um alto potencial de remoção de poluentes e demandar um baixo custo de processamento. Neste estudo, a semente de *M. oleifera* foi avaliada como adsorvente para remoção do corante azul de metileno em solução aquosa. O adsorvente foi caracterizado pelas análises de BET, MEV, DRX, FTIR, tamanho de partícula e pH_{PCZ} . Os resultados indicaram que a adsorção com a semente de *M. oleifera* apresentou melhores resultados com pH de 6,0 e o equilíbrio foi alcançado após 240 min, sendo que os dados cinéticos foram melhor descritos pelo modelo de pseudosegunda ordem. Isotermas de equilíbrio foram ajustadas utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich, com capacidades similares de se ajustar aos dados experimentais, apresentando perfil próximo a linearidade e com adsorção favorável. Além disso, a capacidade máxima de adsorção de 119,1 mg g⁻¹ encontrada reflete a alta capacidade adsorptiva deste adsorvente, sendo, portanto, um material alternativo efetivo e de baixo custo a ser utilizado na remoção por adsorção do azul de metileno em efluentes da indústria têxtil.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, semente de *Moringa oleifera*, Corante azul de metileno

INTRODUÇÃO

É previsto que mais de 700.000 toneladas de águas residuais têxteis sejam produzidas pela indústria convencional de tingimento a cada ano (ROBINSON *et al.*, 2001). Esses efluentes gerados foram designados como uma das águas residuárias mais poluentes, e normalmente englobam vários corantes, eletrólitos, óleos minerais, etc (LAU e ISMAIL, 2009). Existem mais de 10.000 tipos de corantes disponíveis e uma quantidade significativa é despejada nos corpos aquáticos por meio de efluentes industriais (ALMEIDA *et al.*, 2009). A tintura na água causa desequilíbrios no ecossistema aquático, absorvem e refletem a luz solar inibindo a fotossíntese e afetando o crescimento das plantas. Além disso podem ter efeitos nocivos aos organismos conforme a concentração e o tempo de exposição (PEREIRA e ALVES, 2012). Essa instabilidade no ambiente aquático acaba afetando toda a cadeia alimentar, causando prejuízos também aos seres humanos que estão inseridos nesse ciclo. Em relação às contaminações humanas, os corantes são normalmente altamente solúveis em água e por isso pode favorecer uma grande absorção pelo organismo causando danos à saúde humana. Os corantes, além de todos esses prejuízos, são estáveis em corpos hídricos e, por isso, de difícil remoção (BONETTO *et al.*, 2015). Portanto, é necessário remover os corantes sintéticos dos efluentes antes de serem lançados aos sistemas aquáticos (RECK *et al.*, 2018).

O azul de metileno é o corante mais usado em testes de adsorção porque é considerado um composto modelo para o estudo da remoção de contaminantes em solução aquosa (AYGUN *et al.*, 2003). Suas aplicações incluem: indicador redox, em tinturas temporárias de cabelo, tingimento de madeira, na indústria têxtil, na medicina, entre outros (VADIVELAN e VASANTH KUMAR, 2005). Mesmo não sendo tóxico como os metais pesados, o azul de metileno pode causar vários efeitos prejudiciais à saúde humana (SENTHILKUMAAR *et al.*, 2005). Este corante torna-se um resíduo difícil de se tratar, por ser catiônico e ter alta reatividade com diversos substratos (WANG *et al.*, 2014).

Dados os potenciais efeitos adversos dos corantes sintéticos, a pesquisa por métodos de tratamento de efluentes industriais com estes compostos é muito importante. Inúmeras abordagens têm sido utilizadas para a remoção de corantes das águas residuárias, como o processo de oxidação avançada (XU *et al.*, 2013), filtração por membranas (XU *et al.*, 2012) e processo fotoeletroquímico (SALA *et al.*, 2014). No entanto, estes métodos apresentam algumas desvantagens, tais como geração de subprodutos tóxicos, custo elevado (MITRA *et al.*, 2017) e alta demanda de energia (SHAFIQ *et al.*, 2018). A adsorção com o carvão ativado é muito eficaz no tratamento de efluentes contendo corantes industriais, porém as pesquisas recentes têm se concentrado na busca de métodos alternativos, para reduzir o custo de produção dos carvões ativados comercialmente disponíveis (RECK *et al.*, 2018).

A adsorção utilizando carbonos de origem vegetal e animal, é um processo que utiliza materiais de baixo custo, sendo vantajoso para o tratamento de águas de abastecimento e residuárias. O procedimento utiliza subprodutos da agricultura, alimentos e produtos farmacêuticos, barateando o processo (OLIVEIRA *et al.*, 2018). Esta técnica de adsorção pode ser considerado um método de tratamento alternativo e de baixo custo, tendo em vista que o setor agrícola está em constante crescimento, principalmente por conta da pressão do crescimento demográfico nos sistemas de produção de alimento (RECK *et al.*, 2018).

As sementes de *Moringa oleifera* têm sido muito estudadas para aplicação como coagulante em tratamento de água de abastecimento e residuária (RIBEIRO *et al.*, 2019; KANSAL e KUMARI, 2014). Porém, estas sementes também são capazes de agir como adsorventes, por ter um alto potencial de remoção de poluentes (RECK *et al.*, 2018). O grão desta semente apresenta estrutura amorfa devido à grande quantidade de óleos e proteínas presentes na composição do material. A natureza amorfa do adsorvente facilita a entrada do adsorvato na superfície do adsorvente, favorecendo o processo de adsorção (ARAÚJO *et al.*, 2013). Por conta da semente ser um material natural, é esperada uma área superficial reduzida, mas que é compensada pela presença de grupos funcionais em suas superfícies, como as proteínas, o que caracterizam a sua capacidade de adsorção (RECK *et al.*, 2018). Diversos estudos apontam o uso das sementes de *M. oleifera* para adsorção de corantes (RECK *et al.*, 2018; KANSAL e KUMARI, 2014; ARAÚJO *et al.*, 2013), porém a literatura ainda é escassa em relação ao seu uso como adsorvente para remoção de azul de metileno.

OBJETIVO

O objetivo principal deste estudo é avaliação do uso da semente de *M. oleifera* como adsorvente para remoção do corante azul de metileno em solução aquosa. Como objetivos específicos incluem-se caracterização do adsorvente, avaliação da cinética de adsorção e determinação da isoterma de adsorção.

METODOLOGIA UTILIZADA

ADSORVATO

O adsorvato utilizado no estudo de adsorção foi o corante azul de metileno, doravante chamado de AM, hidratado P.A. obtido pela Neon Comercial. A partir de uma solução mãe de 1 g L⁻¹ foram feitas diluições para a realização dos ensaios.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

As sementes de *M. oleifera* foram adquiridas pela Arbocenter. Inicialmente elas foram descascadas manualmente e então secas na estufa SSDc 42L da SolidSteel à 105°C por 2h. Em seguida, foram trituradas com almofariz e pistilo e então passadas em uma peneira para serem padronizadas num tamanho de partícula máximo de 28 mesh (600 µm). As sementes de *M. oleifera* preparadas serão chamadas de SMO (Figura 1).

Figura 1 - Etapas de preparação do adsorvente: a) Semente de *M. oleifera* com casca; b) Semente de *M. oleifera* descascada; c) Estufa para secagem das sementes; d) trituração das sementes com almorafiz e pistilo; e) Padronização do tamanho de partícula na peneira de 28 mesh e f) Adsorvente da semente de *M. oleifera* (SMO).



Fonte: Elaborada pelos Autores (2023).

A metodologia para determinar o pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi pelo método de adição salina (BAKATULA *et al.*, 2018), onde os ensaios foram conduzidos com 50 mL de solução de $NaNO_3$ (0,1 M) e 0,20 g de adsorvente SMO. O pH foi ajustado com NaOH 0,10 M ou HCl 0,10 M para os valores de 2 a 12 (11 pontos), e passaram a ser chamados de pH_i . As amostras foram agitadas por 24h em um agitador com movimento recíproco (Dubnoff 304-TPA) à temperatura constante de 22°C e agitação de 100 rpm. Passadas as 24h, o pH final foi medido (pH_f). O pHmetro utilizado foi o mPA-210 da TecnoPON.

Para caracterização microestrutural foi realizada análise de difração de Raios X (DRX) no difratômetro Panalytical, modelo Xpert Power, utilizando uma fonte de radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com intervalo angular em 2θ de 5° a 80°. A voltagem e a corrente aplicada foi de 40 kV e 30 mA, respectivamente. A avaliação das características morfológicas do adsorvente foi realizada com o uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Inspect S50 da FEI. O tamanho de partícula foi analisado pelo Cilas 1190 Particle Size Analyzer da Cilas. A presença de grupos funcionais foi realizada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) no espectrofotômetro Spectrum 100 (PerkinElmer) de 4000 a 650 cm^{-1} . A caracterização do adsorvente foi finalizada pela obtenção da área superficial, o volume específico e a área média dos poros pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller), com adsorção de nitrogênio ultrapuro a 77K usando o analisador Nova 4200e da Quantachrome.

EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Os experimentos de adsorção foram realizados em batealada adicionando 0,20 g de adsorvente SMO em 50 mL de adsorvato AM em diferentes concentrações, dependendo da finalidade do ensaio. As misturas foram colocadas em um agitador com movimento recíproco (Dubnoff 304-TPA) à temperatura constante de 22°C sob agitação de 100 rpm. Após a adsorção as amostras foram centrifugadas (Excelsa II 206-BL) à 3.000 rpm por 5 min e a concentração do sobrenadante foi determinada via fotocolorimetria por absorção de radiações eletromagnéticas com comprimento de onda RGB entre 400 e 700 nm pelo fotocolorímetro da Policontrol. A capacidade de adsorção (q_{eq}) foi calculada conforme a Equação 1.

$$q_{eq} = \frac{(C_i - C_{eq}) V}{m} \quad (1)$$

Onde V é o volume da solução (L), C_i é a concentração inicial de corante AM em solução ($mg L^{-1}$), C_{eq} é a concentração de AM em equilíbrio ($mg L^{-1}$) e m é a massa do adsorvente SMO (g).

CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção foi avaliada no intervalo de tempo entre 10 min. e 12h, com o pH da solução em 9,0 e concentração do adsorvato AM de 50 $mg L^{-1}$. Através da cinética de adsorção foi determinado o tempo de equilíbrio e os modelos de pseudoprimeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudossegrunda ordem (HO e MCKAY, 1998) foram aplicados e suas constantes determinadas, com base nas Equações 2 e 3, respectivamente.

$$q_t = q_{eq}[1 - \exp(-k_f t)] \quad (2)$$

Onde q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente no tempo t (min), q_{eq} (mg g^{-1}) é a quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente em equilíbrio e k_f é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudoprimeira ordem.

$$q_t = \frac{k_s q_{eq}^2 t}{1 + q_{eq} k_s t} \quad (3)$$

Onde k_s é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudossegunda ordem.

EFEITO DO PH

Avaliou-se a influência do pH inicial da solução de AM numa concentração de 50 mg L^{-1} , sendo a solução ajustada com NaOH 0,10 M ou HCl 0,10 M na faixa de pH 2,0 a 12,0. O pHmetro utilizado foi o mPA-210 da Tecnopon. O tempo de contato utilizado foi baseado no tempo de equilíbrio encontrado no estudo de cinética de adsorção. Com base nesta avaliação, foi determinado o pH ideal de estudo.

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram determinadas variando a concentração do adsorvato AM (5; 10; 15; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80 e 90 mg L^{-1}). Nesta etapa, o tempo de equilíbrio e o pH ideal encontrados foram utilizados. As isotermas de Langmuir (LANGMUIR, 1918) e Freundlich (FREUNDLICH, 1906) foram usadas para determinar as constantes envolvidas no processo de adsorção. As equações 4 e 5 correspondem ao Langmuir e Freundlich, respectivamente.

$$q_{eq} = \frac{q_{max} b_A C_{eq}}{1 + b_A C_{eq}} \quad (4)$$

Onde b_A é a constante de afinidade de Langmuir e q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}).

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (5)$$

Onde K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich e $1/n$ indica a existência de afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, de modo que, quando seu valor é menor que 1, a adsorção é favorável.

Além disso, determinou-se o fator de separação (RL) em função da isoterma de Langmuir, para assim, determinar se a adsorção é desfavorável ($RL > 1$), linear ($RL = 1$) ou favorável ($0 < RL < 1$), que foi calculado a partir da Equação 6.

$$RL = \frac{1}{1 + b_A \cdot C_0} \quad (6)$$

Onde C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial do adsorvato.

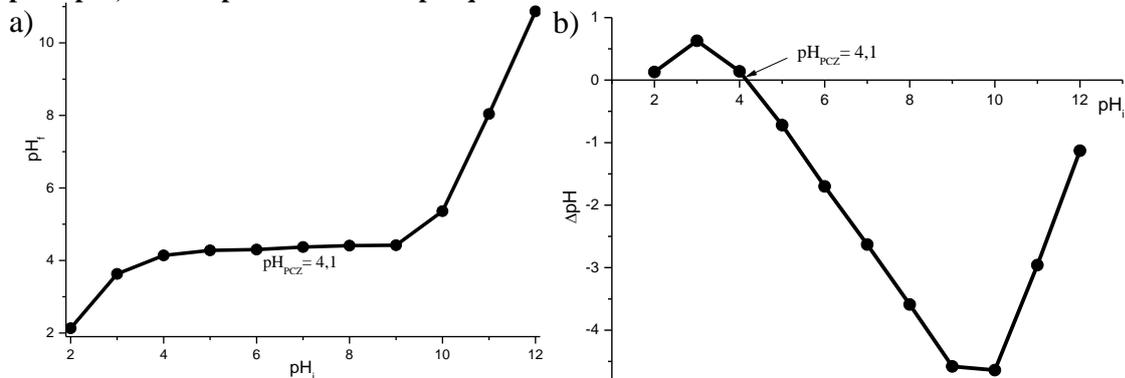
RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SMO

A Figura 2 apresenta o resultado do pH_{PCZ} do adsorvente SMO, onde é possível concluir que o pH_{PCZ} é de 4,1. O pH_{PCZ} corresponde ao pH da solução aquosa necessário para que a carga do adsorvente seja neutra, e indica a tendência de uma superfície se tornar carregada positivamente ou negativamente, em função do pH. Em valores

de pH abaixo do pH_{PCZ} , a carga superficial é positiva e os ânions são mais favorecidos na adsorção. Em valores de pH acima do pH_{PCZ} , a carga superficial é negativa favorecendo a adsorção dos cátions (BAKATULA *et al.*, 2018). Como o AM é um corante catiônico (WANG *et al.*, 2014), a sua adsorção deve ser favorecida em valores de pH superiores ao pH_{PCZ} , ou seja, superiores a 4,1.

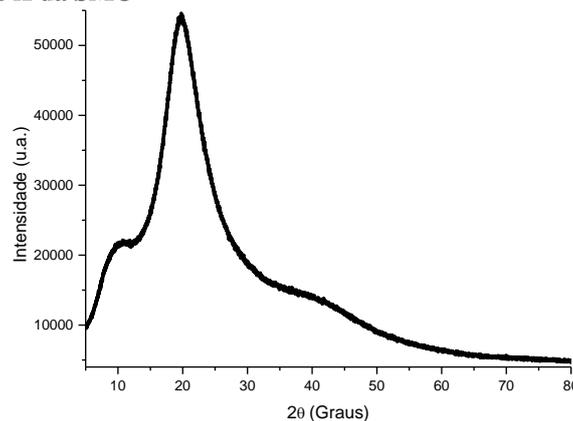
Figura 2- pH_{PCZ} da SMO de 4,1, obtido pelos gráficos a) ΔpH x pH_i , sendo o pH_{PCZ} quando $\Delta pH = 0$ e b) pH_f x pH_i , sendo o pH_{PCZ} o valor de pH que se manteve constante.



Fonte: Elaborada pelos Autores (2023).

Na Figura 3 observa-se o resultado de DRX do adsorvente SMO. A presença de picos não resolvidos e largos, como em 2θ igual a 20° , indica que o material possui características predominantemente amorfas. ARAÚJO *et al.* (2013) também citam a presença de estrutura amorfa na semente de *M. oleifera* devido à grande quantidade de óleos e proteínas na sua composição. ARAÚJO *et al.* (2010) comentam que a presença desses picos está provavelmente associada à difração dos constituintes proteicos que circundam os demais componentes, os quais possuem essa natureza amorfa. Esse tipo de configuração estrutural amorfa facilita que o material adsorvido penetre mais facilmente na superfície do adsorvente, favorecendo o processo de adsorção (ARAÚJO *et al.*, 2013).

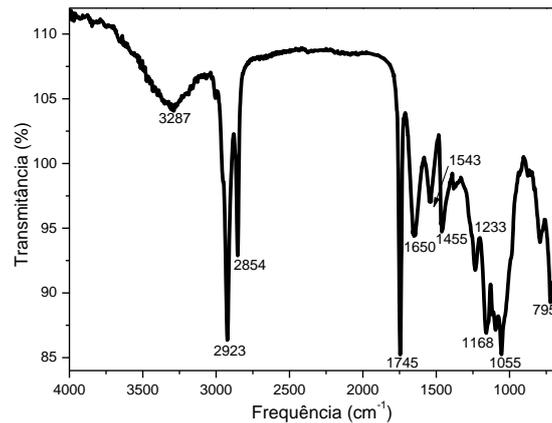
Figura 3- Difração de raios X da SMO



Fonte: Elaborada pelos Autores (2023).

A análise de FTIR foi realizada para avaliar qualitativamente os principais grupos funcionais presentes na SMO, e os resultados estão apresentados na Figura 4.

Figura 4- FTIR da SMO.

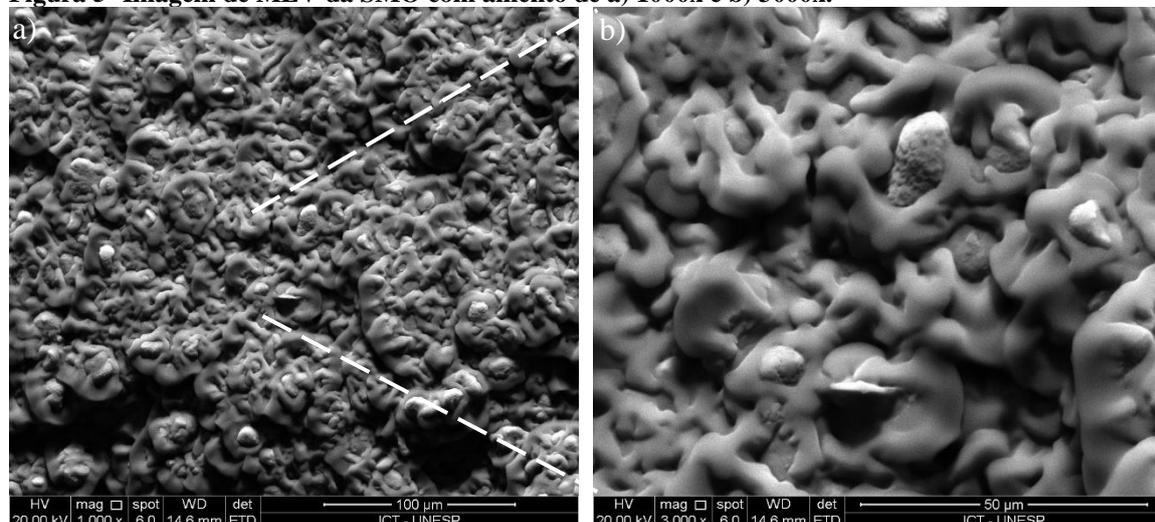


Fonte: Elaborada pelos Autores (2023).

Os espectros de FTIR da SMO apresentam, principalmente, a existência de grupos hidroxila, proteínas, carboidratos, lignina e ácidos graxos (BAPTISTA *et al.*, 2017; ALVES *et al.*, 2010). Assim, em geral, na análise dos espectros constatou-se a presença de vários grupos funcionais, indicando sua natureza complexa. Observou-se uma banda forte e larga a 3287 cm^{-1} que pode ser atribuída ao alongamento da vibração da ligação O-H de grupos hidroxila presentes em carboidratos, ácidos graxos, proteínas, unidades de lignina, celulose e água absorvida (ARAÚJO *et al.*, 2010; SMARANDA *et al.*, 2009). Uma contribuição nessa região para o alongamento da vibração da ligação N-H dos grupos amida pode estar relacionada ao conteúdo de proteínas das sementes (SHAKOOR e NASAR, 2016). O pico em 2923 cm^{-1} é atribuído ao alongamento simétrico e assimétrico do grupo C-H do CH_2 presente em ácidos graxos. A presença de um pico a 1543 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento da C-N e/ou deformação da N-H. A presença dessa banda, também confirma a estrutura da proteína na SMO, e o pico em 1233 cm^{-1} pode estar associado ao estiramento de C-O em fenóis (ARAÚJO *et al.*, 2010). A banda de 1055 cm^{-1} , também atribuída ao alongamento C-O, sugere a presença de lignina, que inclui compostos como grupos carboxila (SHIRANI *et al.*, 2018). Esses grupos podem estar associados ao processo de adsorção pelo adsorvente.

A Figura 5 apresenta imagens de MEV usadas para analisar a morfologia da SMO. Observa-se que o material apresenta uma morfologia heterogênea e porosa, e esse tipo de configuração facilita o processo de adsorção, por proporcionar uma maior área de superfície interna em comparação a uma superfície lisa (RECK *et al.*, 2018; ARAÚJO *et al.*, 2010).

Figura 5- Imagem de MEV da SMO com aumento de a) 1000x e b) 3000x.



Fonte: Elaborada pelos Autores (2023).

A natureza porosa do material em estudo pode ser observada nos dados obtidos com a análise BET e apresentados na Tabela 1, que contempla valores de área superficial, volume total dos poros e diâmetro dos poros. Na SMO predominam os mesoporos. Materiais naturais esperam-se ter pequenas áreas superficiais, como é o caso da semente em estudo, e nesse momento os grupos funcionais (hidroxila, proteínas, carboidratos, lignina e ácidos graxos) têm sua importância no aumento da capacidade de adsorção desse material (RECK *et al.*, 2018).

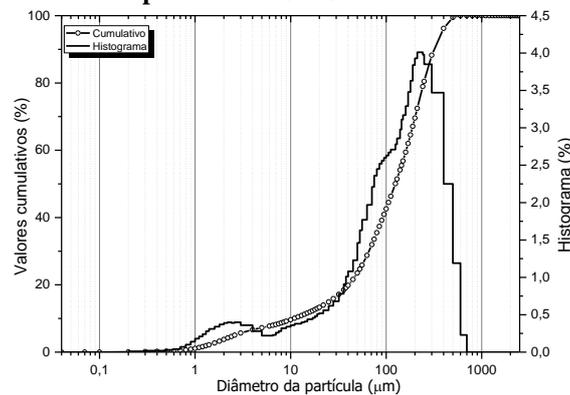
Tabela 1 - Propriedades de superfície da SMO.

Parâmetro	MO
Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	0,9727
Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,02315
Diâmetro médio dos poros (Å)	476,1

Fonte: Elaborada pelos Autores (2023).

A Figura 6 mostra um histograma e um acumulativo dos diferentes diâmetros de partículas encontrados nas amostras de SMO. De acordo com o histograma em questão, observa-se os valores de máximo, mínimo e D50 iguais a 600 μm , 0,20 μm e 124,78 μm , respectivamente.

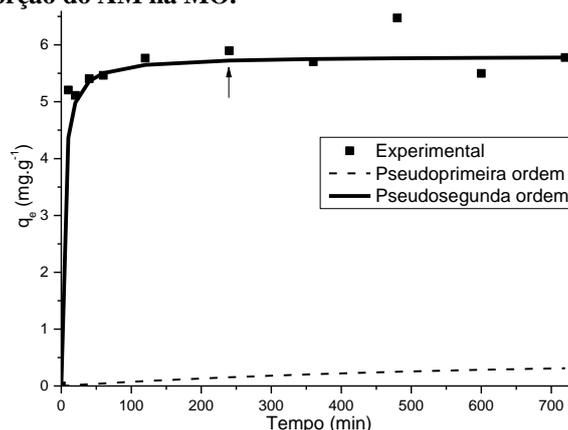
Figura 6 - Distribuição do tamanho de particulada SMO.



Fonte: Elaborada pelos Autores (2023).

CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A evolução da cinética de adsorção do AM na SMO obtida em dados experimentais é apresentada na Figura 7, bem como os modelos cinéticos ajustados de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem. O tempo de contato ideal para a adsorção do AM com SMO foi de 240 minutos (indicado pela seta), pois a partir desse ponto não houve uma melhora significativa na adsorção, ou seja, o processo entrou em equilíbrio. Sendo assim, o tempo de 240 min será utilizado nas próximas etapas. A maior adsorção do corante durante a fase inicial pode ser explicada pela disponibilidade de um número maior de locais de superfície livre para adsorção do corante. Após ocupar a maioria dos locais disponíveis, os sítios restantes apresentaram maior resistência ao serem ocupados devido às forças repulsivas com o corante já adsorvido na biomassa (SMARANDA *et al.*, 2009). Na literatura, resultados semelhantes foram encontrados com uma rápida adsorção pela SMO durante os estágios iniciais do tempo de contato, seguido pela próxima adsorção de equilíbrio lento (SHAKOOR e NASAR, 2016; SHIRANI *et al.*, 2018).

Figura 7 - Cinética de adsorção do AM na MO.

Fonte: Elaborada pelos Autores (2023).

Para avaliar o mecanismo presente no processo de adsorção, os modelos de pseudoprima ordem e pseudosegunda ordem foram ajustados aos dados experimentais. Os parâmetros são mostrados na Tabela 2. Verifica-se que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos foi o pseudosegunda ordem com um coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,9151, um valor maior quando comparado ao modelo de pseudoprima ordem em que o R^2 obtido foi de 0,2214. Além disso, a quantidade adsorvida em equilíbrio de AM foi $5,80 \text{ mg.g}^{-1}$ pelo modelo de pseudosegunda ordem, o qual está de acordo com os valores encontrados experimentalmente ($q_e = 5,85 \text{ mg.g}^{-1}$). Já o modelo de pseudoprima ordem apresentou uma quantidade adsorvida de $0,42 \text{ mg.g}^{-1}$, muito inferior ao experimental.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos para a remoção de AM com a SMO.

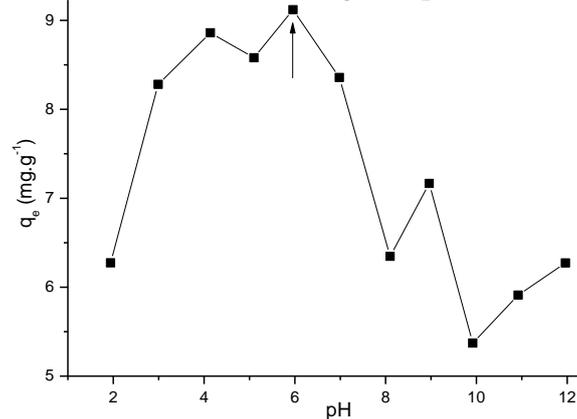
Parâmetro	Resultado
Experimental	
$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	5,85
Pseudoprima ordem	
$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	0,42
$K_f \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0019
R^2	0,2214
Pseudosegunda ordem	
$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	5,80
$K_s \text{ (g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$	59,37
R^2	0,9151

Fonte: Elaborada pelos Autores (2023).

PH ÓTIMO DE ADSORÇÃO

O pH da solução pode influenciar os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, além de poder também determinar a solubilidade dos corantes em solução aquosa. A avaliação do efeito do pH na capacidade adsorptiva da SMO foi realizado com um tempo de contato de 240 min, conforme determinado na cinética de adsorção, e é apresentada na Figura 8. Pode se observar que o melhor resultado de adsorção ocorreu em pH 6,0. Esse resultado indica que a adsorção do AM possa ter sido influenciada também por interações eletrostáticas, como discutido anteriormente no pH_{PCZ} .

Figura 8 - Capacidade adsortiva do AM na SMO em função do pH.

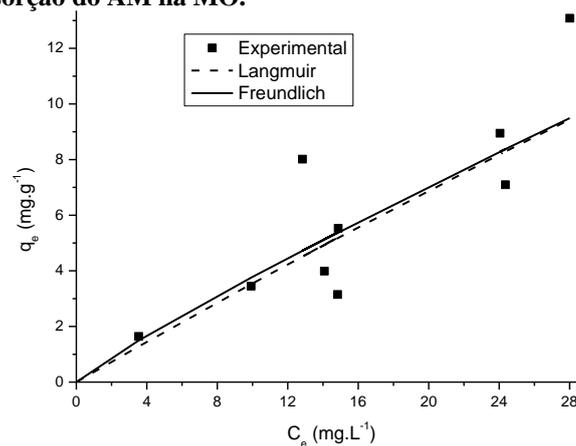


Fonte: Elaborada pelos Autores (2023).

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os ensaios referentes a isoterma de adsorção foram realizados com pH 6,0 e tempo de 240 min, baseado nos resultados apresentados anteriormente. A Figura 9 mostra os dados experimentais de equilíbrio e as curvas dos modelos de Langmuir e Freundlich. As isotermas de adsorção indicam a relação entre a capacidade de adsorção do AM na superfície do adsorvente (q_e) e a concentração restante de corante no líquido (C_e). Sendo assim, para otimizar projetos de adsorção, é de extrema importância determinar a relação mais adequada para as isotermas de equilíbrio (SHIRANI *et al.*, 2018). Como pode ser visto na Figura 9, a capacidade de adsorção no equilíbrio aumenta com o aumento das concentrações de corante. Isso ocorre devido ao aumento de força motriz de um gradiente de concentração quando a concentração inicial de corante é aumentada, resultando em um aumento na capacidade de adsorção (XU *et al.*, 2012).

Figura 9 - Isoterma de adsorção do AM na MO.



Fonte: Elaborada pelos Autores (2023).

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich são apresentados na Tabela 3. Os modelos apresentaram ajustes aos dados experimentais muito próximos entre si ($R^2 = 0,71$), indicando que ambos podem ser utilizados.

Tabela 3 - Constantes de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich para a remoção de AM com SMO.

Parâmetro	Resultado
Langmuir	
$q_{m\acute{a}x}$ (mg.g ⁻¹)	119,1
b_A (L mg ⁻¹)	0,003075
RL	0,80 – 0,97
R ²	0,7125
Freundlich	
K_A [mg.g ⁻¹ (L.mg ⁻¹) ^{1/n}]	0,4844
n	1,12
R ²	0,7113

Fonte: Elaborada pelos Autores (2023).

Os parâmetros obtidos com Freundlich são K_A e n, constantes empíricas que dependem de vários fatores ambientais. Em geral, a adsorção favorável tende a ter um valor n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n, maior é a interação entre adsorvente e adsorvato. Quando o valor de $1/n$ é igual a 1, indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias para todos os sítios de adsorção são iguais (DELLE SITEA, 2001). O n obtido pelo modelo de Freundlich neste trabalho foi de 1,12, indicando uma adsorção favorável, porém quase linear.

O modelo de Langmuir fornece parâmetros como a constante de equilíbrio de adsorção, b_A , a qual está relacionada à afinidade entre a superfície do adsorvente e do adsorvido. Além disso, fornece também a capacidade máxima de adsorção, $q_{m\acute{a}x}$, associada à quando todos os locais disponíveis foram preenchidos e, o fator de separação, RL, para determinar se a adsorção é desfavorável ($RL > 1$), linear ($RL = 1$) ou favorável ($0 < RL < 1$) (RECK *et al.*, 2018). O RL obtido entre 0,80 – 0,97 confirma que a adsorção é favorável e próxima ao perfil linear. O valor de $q_{m\acute{a}x}$ de 119,1 mg g⁻¹ reflete a elevada capacidade adsorvativa da SMO para o azul de metileno em relação a outros biossorventes reportados na literatura, tais como casca de arroz *in natura* ($q_{m\acute{a}x} = 40,5883$ mg g⁻¹) (VADIVELAN e VASANTH KUMAR, 2005) e coco verde nas condições *in natura* ($q_{m\acute{a}x} = 104,8$ mg g⁻¹), tratado com hexano ($q_{m\acute{a}x} = 69,93$ mg g⁻¹) e tratado com NaOH ($q_{m\acute{a}x} = 54,05$ mg g⁻¹) (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

CONCLUSÕES

O presente estudo avaliou a capacidade de adsorção do azul de metileno em solução aquosa com o uso da semente de *M. oleifera* (SMO) como adsorvente. Foi possível determinar que a quantidade de corante adsorvida varia em função do pH da solução, dosagem de adsorvente e tempo de contato. Os dados indicam também que a adsorção segue a cinética de pseudossegunda ordem. A capacidade máxima de adsorção de 119,1 mg g⁻¹ reflete a alta capacidade adsorvativa deste adsorvente, sendo, portanto, um material alternativo a ser utilizado na remoção do azul de metileno em efluentes da indústria têxtil via adsorção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, C.A.P., DEBACHER, N.A., DOWNS, A.J., et al., “Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay”, *Journal of Colloid Interface Science*, v. 332, n. 1, p. 46-53, Apr. 2009.
- ALVES, V.N., MOSQUETTA, R., COELHO, N.M.M., et al., “Determination of cadmium in alcohol fuel using *Moringa oleifera* seeds as a biosorbent in an on-line system coupled to FAAS”, *Talanta*, v. 80, n. 3, pp. 1133-1138, Jan. 2010.
- ARAÚJO, C., CARVALHO, D.C., REZENDE, H.C., et al., “Biorremediation of Waters contaminated with heavy metals using *Moringa oleifera* seeds as biosorbent”, In: Patil, Y.B., Rao, P. (eds), *Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches*, London, United Kingdom, IntechOpen, 2013.

4. ARAÚJO, C.S.T., ALVES, V.N., REZENDE, H.C., et al., “*Characterization and use of Moringa oleifera seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents*”, *Water Science Technology*, v. 62, n. 9, pp. 2198-2203, Nov. 2010.
5. AYGUN, A., YENISOY-KARAKAS, S., DUMAN, I., “*Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties*”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 66, n. 2-3, pp. 189-195, Dec. 2003.
6. BAKATULA, E.N., RICHARD, D., NECULITA, C.M., et al., “*Determination of point of zero charge of natural organic materials*”, *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, n. 8, pp. 7823–7833, Jan. 2018.
7. BAPTISTA, A.T.A., SILVA, M.O., GOMES, R.G., et al., “*Protein fractionation of seeds of Moringa oleifera lam and its application in superficial water treatment*”, *Separation and Purification Technology*, v. 180, n.8, pp. 114-124, Jun. 2017.
8. BONETTO, L.R., FERRARINI, F., DE MARCO, C., et al., “*Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution using a magnetic composite as an adsorbent*”, *Journal of Water Process Engineering*, v. 6, pp. 11-20, Jun. 2015.
9. DELLE SITEA, A., “*Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review*”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 30, n. 1, pp. 187-439, May 2001.
10. FREUNDLICH, H.M.F., “*Over the adsorption in solution*”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 57, pp. 385-471, 1906.
11. HO, Y.S., MCKAY, G., “*The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat*”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 76, n. 4, pp. 822-827, Aug. 1998.
12. KANSAL, S., KUMARI, A., “*Potential of M. oleifera for the Treatment of Water and Wastewater*”, *Chemical Reviews*, v. 114, n. 9, pp. 4993-5010, Feb. 2014.
13. LAGERGREN, S., “*Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*”, *Handlingar*, v.24, n. 4, pp. 1-39, 1898.
14. LANGMUIR, I., “*The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*”, *Journal of American Chemical Society*, v. 40, n. 9, pp. 1361-1403, Sep. 1918.
15. LAU, W.J., ISMAIL, A.F., “*Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control: a review*”, *Desalination*, v. 245, n. 1-3, pp. 321-348, Sep. 2009.
16. MITRA, S., SARKAR, A., SEN, S., “*Removal of chromium from industrial effluents using nanotechnology: a review*”, *Nanotechnology for Environmental Engineering*, v. 2, n. 11, pp. 11-24, Jul. 2017.
17. OLIVEIRA, F.M., COELHO, L.M., MELO, E.I., “*Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno*, *Revista Matéria*, v. 23, n. 4, e12223, Set. 2018.
18. PEREIRA, L., ALVES, M., “*Dyes - Environmental Impact and Remediation*”, In: Malik, A., Grohmann, E. (eds), *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development. Strategies for Sustainability*, Dordrecht, The Netherlands, Springer, 2012.
19. RECK, I.M., PAIXÃO, R.M., BERGAMASCO, R., et al., “*Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and Moringa oleifera seeds*”, *Journal of Cleaner Production*, v. 171, n. 10, pp. 85-97, Jan. 2018.

20. RIBEIRO, J.V.M., ANDRADE, P. V., REIS, A.G., “*Moringa oleifera* seed as a natural coagulant to treat low-turbidity water by in-line filtration”, *Revista Ambiente & Água*, v. 14, n.6, e2442, Nov. 2019.
21. ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., et al., “*Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*”, *Bioresource Technology*, v. 77, n. 3, pp. 247-255, May 2001.
22. SALA, M., LÓPEZ-GRIMAU, V., GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C., “*Photo-electrochemical treatment of reactive dyes in wastewater and reuse of the effluent: method optimization*”, *Materials*, v. 7, n. 11, pp. 7349-7365, Nov. 2014.
23. SENTHILKUMAAR, S., VARADARAJAN, P.R., PORKODI, K., et al., “*Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies*”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 284, n. 1, pp. 78-82, Apr. 2005.
24. SHAFIQ, M., ALAZBA, A., AMIN, M., “*Removal of heavy metals from wastewater using date palm as a biosorbent: a comparative review*”, *Sains Malaysiana*, v. 47, n. 1, pp. 35–49, Jan. 2018.
25. SHAKOOR, S., NASAR, A., “*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*, v. 66, pp. 154-163, Sep. 2016.
26. SHIRANI, Z., SANTHOSH, C., IQBAL, J., et al., “*Waste Moringa oleifera seed pods as green sorbent for efficient removal of T toxic aquatic pollutants*”, *Journal of Environmental Management*, v. 227, n. 1, pp. 95-106, Dec. 2018.
27. SMARANDA, C., BULGARIU, D., GAVRILESCU, M., “*An investigation of the sorption of Acid Orange 7 from aqueous solution onto soil*”, *Environmental Engineering and Management Journal*, v. 8, n. 6, pp. 1391-1402, Nov. 2009.
28. VADIVELAN, V., VASANTH KUMAR, K., “*Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk*”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 286, n. 1, p. 90-100, Jun. 2005.
29. WANG, P., CAO, M., WANG, C., et al., “*Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite*”, *Applied Surface Science*, v. 290, pp. 116–124, Jan. 2014.
30. XU, R., JIA, M., LI, F., et al., “*Preparation of mesoporous poly (acrylic acid)/SiO₂ composite nanofiber membranes having adsorption capacity for indigo carmine dye*”, *Applied Physics A*, v. 106, n. 3, p. 747–755, Mar. 2012.
31. XU, Z., LIANG, J., ZHOU, L., “*Template-free hydrothermal synthesis of [beta]-FeOOH nanorods and their catalytic activity in the degradation of methyl orange by a photo-fenton-like process*”, *Open Journal of Inorganic Non-metallic Materials*, vol. 3, n.4, pp. 58-65, Oct. 2013.