



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

MAYK HENRIQUE GOMES DE OLIVEIRA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTE PROVENIENTE DE
RESÍDUOS DA CARNAÚBA (*Corpenicia prunifera*) PARA ADSORÇÃO DO
CORANTE VERDE DE MALAQUITA**

MOSSORÓ/RN

2024

MAYK HENRIQUE GOMES DE OLIVEIRA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTE PROVENIENTE DE
RESÍDUOS DA CARNAÚBA (*Corpenicia prunifera*) PARA ADSORÇÃO DO
CORANTE VERDE DE MALAQUITA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, UFERSA, Campus de Mossoró, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Rodolfo de Melo

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Patrícia Mendonça
Pimentel

MOSSORÓ - RN

2024

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

00480 Oliveira, Mayk Henrique Gomes de .
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTE
PROVENIENTE DE RESÍDUOS DA CARNAÚBA (Corpenicia
prunifera) PARA ADSORÇÃO DO CORANTE VERDE DE
MALAQUITA / Mayk Henrique Gomes de Oliveira. -
2024.
85 f. : il.

Orientador: Rafael Rodolfo de Melo.
Coorientador: Patricia Mendonça Pimentel.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, 2024.

1. Adsorção. 2. Carnaúba. 3. Corante. I. Melo,
Rafael Rodolfo de, orient. II. Pimentel, Patricia
Mendonça , co-orient. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência
Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva
CRB: 15/120

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

MAYK HENRIQUE GOMES DE OLIVEIRA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTE PROVENIENTE DE
RESÍDUOS DA CARNAÚBA (*Corpenicia prunifera*) PARA ADSORÇÃO DO
CORANTE VERDE DE MALAQUITA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, UFERSA, Campus de Mossoró, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Rafael Rodolfo de Melo

Coorientadora: Dr^a. Patrícia Mendonça Pimentel

Defendida em: 02 / 08 / 2024.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **RAFAEL RODOLFO DE MELO**
Data: 05/09/2024 10:05:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rafael Rodolfo de Melo
Presidente e Orientador – UFERSA

Documento assinado digitalmente
 **PATRICIA MENDONCA PIMENTEL**
Data: 05/09/2024 11:18:41-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Patrícia Mendonça Pimentel
Coorientadora e Membro da Banca Avaliadora – UFERSA

Documento assinado digitalmente
 **BRENO GUSTAVO PORFIRIO BEZERRA**
Data: 05/09/2024 10:51:02-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^o. Dr. Breno Gustavo Porfírio Bezerra
Membro da Banca Avaliadora – UFRN

Documento assinado digitalmente
 **SABIR KHAN**
Data: 05/09/2024 10:39:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^o. Dr. Sabir Khan
Membro da Banca Avaliadora – UESC

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos da minha família em especial minha esposa Saara Lúdia e minha filha Mariane Lima Gomes, por estarem comigo em todos os momentos desse processo e na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS acima de tudo, pela força e determinação que me deu até o fim desta etapa. Toda honra e glória a único DEUS.

Agradeço a minha esposa Saara Lúdia Costa Lima e minha filha Mariane Lima Gomes por tudo que são em minha vida, pela compreensão que tiveram ao longo dessa jornada, amo vocês.

A minha família, meus pais Francisco Pedro de Oliveira Neto e Wanderlea Gomes de Oliveira, meus irmãos, Francisco Pedro de Oliveira Filho, Emily do Carmo de Oliveira e Pedro Henrique do Carmo de Oliveira, que sempre cuidaram e torceram por mim, acreditando na minha trajetória. A minha cunhada Kathellyn Nóbrega e meu sobrinho Benjamin por todo o apoio. Aos meus cunhados Bruno Jeremias e Saara Lidiana por apoio e torcida e minha sobrinha Laura Lima Pereira por me fazer rir quando precisava, a Sandro Cavalcanti, Ligiane Cavalcanti, Emanuele Cavalcanti pela torcida e apoio. Em especial agradeço aos meus sogros Giselda Maria e Manoel Januário (*in memorian*) que foram e são como pais para minha pessoa.

Aos professores Rafael Rodolfo de Melo pela orientação e paciência no desenvolvimento do projeto. Ao professor Ricardo Leite pelo apoio e atenção das mais dúvidas que tive e a professora Patrícia Pimentel pela inspiração na escolha do tema deste trabalho. Ao Professor Sabir Kahn pela ajuda e disponibilidade na execução de alguns testes.

Ao colega Joalis Barbalho pela colaboração no decorrer do trabalho e ao técnico de laboratório e conterrâneo Leonardo Menezes por toda atenção nos experimentos realizados.

A UFERSA, UESC-BA e IFRN por cederem suas instalações para execução dos experimentos.

A todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho, o meu muito obrigado.

“Não se glorie o sábio na sua sabedoria, nem o forte, na sua força, nem o rico, nas suas riquezas; mas o que se gloriar, glorie-se nisto: em me conhecer e saber que eu sou o SENHOR e faço misericórdia, juízo e justiça na terra; porque destas coisas me agrado, diz o SENHOR”.

Jeremias 9. 23-24 Bíblia Sagrada

RESUMO

A contaminação da água pelo derramamento de corantes sintéticos utilizados em diversas indústrias gera um grande impacto negativo, dificultando sua eliminação devido à composição desses corantes, causando não só a interrupção da passagem de luz para as algas realizarem a fotossíntese, mas também a intoxicação de espécies marinhas e até mesmo pessoas. Um desses corantes é o verde de malaquita. Catiônico e tóxico, esse corante é bastante utilizado na aquicultura como fungicida e bactericida em peixes, que após a aplicação o mesmo se dissolve na água. Uma opção viável para a limpeza de águas contaminadas por corantes é o uso de adsorventes, que permitem a remoção dos corantes de forma rápida e eficiente, sem a utilização de métodos ou maquinários caros. O objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar um adsorvente à base de resíduos madeireiros da Carnaúba para a adsorção do corante verde malaquita em solução aquosa. O material foi processado em moinho de facas e passou por conjunto de peneiras, obtendo um maior rendimento no *mesh* 80. O adsorvente foi caracterizado como poroso, após a visualização das micrografias geradas em um microscópio eletrônico de varredura – MEV. Antes dos processos de adsorção, o adsorvente foi lavado apenas com água. A temperatura de degradação total do adsorvente foi de 475°C e o infravermelho indicou uma composição química com funções oxigenadas na superfície do material. A curva analítica do corante verde de malaquita foi obtida para encontrar o comprimento de onda máximo usando o espectrofotômetro UV-visível nas concentrações de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 10,0 mg.L⁻¹ resultando em 617nm, como comprimento de onda máximo. Durante os ensaios analíticos da cinética de adsorção foram definidas as condições ideais com maior rendimento de remoção do corante, apresentando um pH=5, 160 rpm, uma concentração inicial de 50 mg.L⁻¹ do corante e temperatura de 55°C. O ponto de carga zero - PCZ foi de 6,34, acima do pH de qe máximo. Após os ensaios de adsorção, foi feito o estudo cinético através de modelagem matemática, a qual o modelo de pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de acordo com o critério de Akaike e Akaike corrigido, já para o estudo das isoterms, o que melhor se ajustou foi de Langmuir com qe de 12,98 mg.g⁻¹, sendo um processo favorável, com R_L de 0,2272. A velocidade inicial do processo foi de 25,9 g.mg⁻¹.min⁻¹, caracterizando uma adsorção rápida. O percentual de remoção máximo foi de 96%, atingindo o equilíbrio aos 30 minutos, mas a taxa de adsorção começou a diminuir já aos 5 minutos. Com isso, os resultados apontam o material como promissor para ser usado como adsorvente na adsorção do referido corante, sendo uma alternativa de baixo custo, visto que o material não passou por nenhum tratamento caro como os carvões ativados passam e é abundante na região Nordeste.

Palavras-chave: Adsorção, Carnaúba e Corante.

ABSTRACT

Water contamination due to the spillage of synthetic dyes used in various industries generates a major negative impact, making it difficult to eliminate them due to the composition of these dyes, causing not only the interruption of the passage of light for algae to carry out photosynthesis, but also the poisoning of marine species and even people. One of these dyes is malachite green. Cationic and toxic, this dye is widely used in aquaculture as a fungicide and bactericide in fish, and after application it dissolves in the water. A viable option for cleaning water contaminated by dyes is the use of adsorbents, which allow the removal of dyes quickly and efficiently, without the use of expensive methods or machinery. The objective of this work was to obtain and characterize an adsorbent based on Carnauba wood residues for the adsorption of malachite green dye in aqueous solution. The material was processed in a knife mill and passed through a set of sieves, obtaining a higher yield at mesh 80. The adsorbent was characterized as porous after visualization of the micrographs generated in a scanning electron microscope - SEM. Before the adsorption processes, the adsorbent was washed only with water. The total degradation temperature of the adsorbent was 475°C and the infrared indicated a chemical composition with oxygenating functions on the surface of the material. The analytical curve of malachite green dye was obtained to find the maximum wavelength using UV-visible spectrophotometer at concentrations of 1.0; 2.0; 3.0; 4.0; 5.0 and 10.0 mg.L⁻¹ resulting in 617nm as the maximum wavelength. During the analytical tests of adsorption kinetics, the ideal conditions with the highest dye removal yield were defined, presenting a pH=5, 160 rpm, an initial concentration of 50 mg.L⁻¹ of the dye and a temperature of 55°C. The zero charge point - PCZ was 6.34, above the maximum q_e pH. After the adsorption tests, the kinetic study was carried out through mathematical modeling, in which the pseudo-second order model was the one that best adjusted the experimental data according to the Akaike and corrected Akaike criteria. For the study of isotherms, the one that best adjusted was Langmuir with a q_e of 12.98 mg.g⁻¹, being a favorable process, with RL of 0.2272. The initial speed of the process was 25.9 g.mg⁻¹.min⁻¹, characterizing rapid adsorption. The maximum removal percentage was 96%, reaching equilibrium at 30 minutes, but the adsorption rate began to decrease at 5 minutes.

Keywords: Carnaúba, Adsorption e Dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura Química do corante verde de malaquita.....	18
Figura 2: Corante verde de malaquita.	18
Figura 3: Carnaúba (<i>Corpenicia prunifera</i>).	20
Figura 4: Resíduos da Carnaúba após processo de poda.....	21
Figura 5: Etapas do mecanismo de adsorção.	23
Figura 6: Representação das isotermas de Weber e Chakravorti (1974).	31
Figura 7: Galhos de Carnaúba antes do processamento.....	38
Figura 8: Galhos de Carnaúba cortado em pedaços menores.....	38
Figura 9: Estufa usada para secagem dos galhos.	39
Figura 10: Moinho de facas tipo Willye.....	40
Figura 11: Água residual proveniente das lavagens do material.....	41
Figura 12: Bagaço do talo de Carnaúba após lavagem.	41
Figura 13: Conjunto de peneiras com agitador magnético.....	42
Figura 14: Gradientes do corante verde de malaquita em diferentes pH com concentração inicial de 50 mg.L ⁻¹	46
Figura 15: Soluções de verde malaquita a 50 mg.L ⁻¹ em agitação de 160rpm durante 24horas.	46
Figura 16: Gradientes do corante verde de malaquita após 24 horas com novas leituras de pH, em concentração de inicial de 50mg.L ⁻¹	47
Figura 17: Relação do tempo de secagem em minutos com a massa em gramas.	51
Figura 18: Distribuição da granulometria do adsorvente.	52
Figura 19: Micrografias do adsorvente lavado com água destilada com ampliação de 500x.	53
Figura 20: Micrografias do adsorvente lavados com água destilada com ampliação de 2000x.	54
Figura 21: Micrografias do adsorvente lavados com água destilada com ampliação de 5000x.	55
Figura 22: Curva Termogravimétrica – TG e DTG do bagaço de Carnaúba.	58
Figura 23: Estruturas Químicas da Celulose, Hemicelulosa e Lignina.	60
Figura 24: Espectro de absorção no infravermelho do bagaço de Carnaúba.	61
Figura 25: Curva Analítica do Corante Verde de Malaquita em 617nm.	62
Figura 26: Degradação do corante em diferentes valores de pH.....	63
Figura 27: Relação de perda de concentração em percentagem em cada escala de pH.....	64

Figura 28: Relação de pH inicial e pH final e pH_{PCZ}	66
Figura 29: Relação do q_t máximo com as variáveis, (A) Rotação por minuto; (B) pH da solução; (C) Concentração do corante.	68
Figura 30: Coloração da solução verde malaquita ao decorrer do tempo de adsorção.	69
Figura 31: Cinética de adsorção com o modelo de pseudosegunda ordem e dados experimentais.	71
Figura 32: Isoterma de adsorção com o modelo de Langmuir e dados experimentais.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características gerais da Fisissorção e da Quimissorção.	24
Tabela 2: Características dos principais trabalhos analisados nesse estudo.....	36
Tabela 3: Classificação dos poros, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC).	56
Tabela 4: Características dos principais componentes química da madeira de carnaúba.	59
Tabela 5: Relação do pH inicial e pH final para obtenção do pH _{PCZ}	65
Tabela 6: Quantidade de corante verde malaquita adsorvido (mg.g ⁻¹) em relação a faixa de pH para o adsorvente de pó do talo de Carnaúba.	67
Tabela 7: Dados experimentais da cinética de adsorção do corante verde de malaquita usando como adsorvente o pó do galho da Carnaúba.	69
Tabela 8: Modelos cinéticos e seus parâmetros com o peso de Akaike (wi).	70
Tabela 9: Resumo de alguns trabalhos com seus respectivos resultados.	73
Tabela 10: Parâmetros do modelo de isoterma de Lagmuir e seus critérios estatísticos.....	74
Tabela 11: Resumo dos resultados e informações gerais do trabalho.	76

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS	16
3. REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 VERDE DE MALAQUITA	17
3.2 A CARNAÚBA (<i>Corpenícia prunifera</i>)	19
3.3 IMPACTOS E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	21
3.4 A ADSORÇÃO	22
3.4.1 Mecanismo	22
3.4.2 Fatores que influenciam na adsorção	25
3.4.3 Os adsorventes	25
3.4.4 Cinética de adsorção	27
3.4.5 Modelos matemáticos da cinética	28
3.4.6 Isotermas de adsorção	31
3.4.7 Modelos matemáticos das isotermas	32
3.5 EMPREGO DE ADSORVENTES NATURAIS NA REMOÇÃO DE CORANTES E METAIS PESADOS	34
4. METODOLOGIA	37
4.1 MATERIAIS	37
4.1.1 Reagentes	37
4.1.2 Equipamentos	37
4.2 OBTENÇÃO DO ADSORVENTE	38
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	41
4.3.1 Granulometria	42
4.3.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	43
4.3.3 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	43
4.3.4 Ponto de carga zero	43
4.3.5 Análise termogravimétrica	44
4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS APLICADOS AO CORANTE VERDE DE MALAQUITA	44
4.4.1 Teste de degradação do corante	44

4.4.2	Preparo das soluções do corante	44
4.4.3	Obtenção da curva analítica	45
4.5	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	45
4.5.1	Estudo do pH na adsorção	45
4.5.2	Estudo cinético	47
4.5.3	Obtenção da isoterma	48
4.6	SELEÇÃO DOS MODELOS APLICADOS	49
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	SECAGEM E RENDIMENTO GRANULOMÉTRICO	50
5.2	MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA (MEV)	52
5.3	TERMOGRAVIMETRIA	57
5.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	
	60	
5.5	ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO	62
5.5.1	Curva Analítica	62
5.5.2	Degradação do corante em pH distintos, estudo do pH e pH_{pcz}	63
5.5.3	Cinética de Adsorção e seus modelos	68
5.6	ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E SEUS MODELOS	73
6.	CONCLUSÕES	77
	REFERÊNCIAS	78

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso de grande importância, sendo um componente essencial dos ecossistemas devido aos benefícios que proporciona. Ela abrange aproximadamente 70% da superfície da terra. No entanto, apenas 3% desse total é composto por água doce superficial, enquanto os outros 97% são águas subterrâneas (GUEDES, 2017). As águas subterrâneas e superficiais são constantemente afetadas pelo descarte de resíduos, principalmente de origem industrial, causando poluição e afetando de forma direta o meio ambiente. Em geral, as indústrias descartam águas residuais não tratadas e/ou tratadas de forma incompleta no efluentes naturais, de todos os materiais residuais encontrados, os corantes sintéticos se mostraram um dos principais materiais causadores dessa poluição (SOUZA, 2024).

Esses corantes são normalmente estáveis, resistentes ao calor e à luz, podendo provocar sérios problemas ao meio ambiente e a saúde humana caso não sejam tratados corretamente. Os corantes sintéticos também são muito solúveis em água, o que dificulta o tratamento que antecede o seu descarte (SHINDHAL *et al.*, 2021).

Os descartes incorretos desses resíduos líquidos em corpos de água acarretam consequências graves para o ecossistema aquático. Isso ocorre porque os corantes presentes nesses efluentes podem alterar parâmetros químicos e físicos, como a cor e turbidez, mesmo em quantidades pequenas. Isso dificulta a penetração dos raios solares e prejudica a capacidade de realização da fotossíntese pelo ecossistema aquático, resultando em alterações na dinâmica populacional dos organismos presentes nesse ambiente (PATIAS *et al.*, 2015). Dentre esses resíduos, o corante verde malaquita ($C_{23}H_{25}ClN_2$), usado nos setores alimentício, têxtil e de aquicultura como agente antimicrobiano, antifúngico e antiparasitário, é um corante tóxico e carcinogênico. Além disso, não é facilmente biodegradável e é resistente à descoloração por exposição à luz. Foram feitas tentativas de removê-la da água contaminada por meio de métodos convencionais, mas isso se mostrou difícil de conseguir (DELPIANO *et al.*, 2021).

No entanto, descobriu-se por meio de estudos, que o corante verde-malaquita possui uma maior afinidade para dissociação em solução, permitindo a capacidade de adsorção líquido-sólido (OJEDIRAN *et al.*, 2021). A adsorção é um dos muitos processos de separação de misturas e se sobressai aos demais processos devido à sua simplicidade de aplicação, alta eficácia e baixo custo, sendo o último ponto dependente do material escolhido como adsorvente (SOUZA, *et al.*, 2021). A adsorção é conceituada como uma operação unitária de transferência de massa, que consiste na impregnação do material adsorvido nos poros do adsorvente através do contato dos dois em estados sólido (adsorvente) e líquido ou gás (adsorvido) e acontece de

forma natural. Com isso é de relevante importância que esse método possa ser utilizado para que o corante seja removido de efluentes através de métodos de separação de misturas adequados para esse fim (SANTOS, 2017).

Os principais adsorventes comerciais são: o carvão ativado (CA), aluminas, argilas, resinas orgânicas e adsorventes silicosos, todos esses apresentam eficiência adequada para cada tipo de material que se pretende adsorver (BATISTA e SILVA, 2017). Dentre esses, o carvão ativado, pode ser produzido a partir de resíduos madeireiros, sub-produtos orgânicos e materiais carbonáceos, recebe grande destaque nas suas variáveis aplicações. Grande parte dos carvões são oriundos de partes de um vegetal, como galhos, troncos e pó de madeira que passam pelo processo de carbonização. Esse material então recebe tratamentos específicos, químicos ou térmicos para ativá-lo e aumentar consideravelmente sua área superficial através da formação de microporos.

O próprio pó ou bagaço de resíduos madeireiros e não-madeireiros também podem ser utilizados na produção de bioadsorventes passando por processos mais simples como a ativação com uso de ácidos e bases fortes (SHINDAL, *et al*, 2021). Esses bioadsorventes podem ser obtidos a partir do uso de ácidos e/ou bases fortes, para deixarem suas superfícies eletricamente carregadas e até mesmo alterar a porosidade ou rugosidade do material (LERMEN, *et al*. 2021). Outros podem por si só possuírem essas características de forma natural, como os materiais lignocelulósicos (ZHOU, *et al*, 2019).

A carnaúba (*Copernícia prunifera*), que é uma palmeira bastante presente no semiárido nordestino, ocupando uma área aproximada de 75 mil km² (MOREIRA, 2020) em todo o Nordeste, apresentando-se como uma viável fonte de matéria prima para produção desses bioadsorventes. Sua exploração é fundamentada na extração do pó em suas folhas para produção de cera. Durante a extração de suas folhas uma parte chamada “talo” é descartada, sendo um resíduo madeireiro que não possui fins específicos. Esse material possui uma característica que chama a atenção, a sua porosidade é nítida, levantando-se assim a sua possível aplicação na produção de bioadsorventes (TEIXEIRA, *et al*, 2020).

Na literatura, já existem diversas pesquisas utilizando bioadsorventes para remoção de poluentes em meios aquosos, como por exemplo: casca do fruto da timbaúva (SOARES, 2023); casca de abacaxi (ANTUNES, *et al*, 2018); carvões ativados de algas (NEMCHI *et al.*, 2017), resíduos de algas marinhas (GOMES, 2019), pó de madeira sabiá (SOUZA, 2024) todos esses agregam valor a esses resíduos e os apresentam como opção para remoção de substâncias em meio aquoso.

Sendo assim, este trabalho teve como objetivo obter, caracterizar e aplicar o bagaço dos galhos da Carnaúba (*Copernicia prunifera*) na remoção do corante verde de malaquita em solução sintética.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo, obter, caracterizar e aplicar o bagaço dos galhos da Carnaúba (*Copernicia prunifera*) na remoção do corante verde de malaquita em solução sintética.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

- Utilizar os galhos de carnaúba para produzir o material adsorvente (bagaço) e agregar valor a esse resíduo não-madeireiro;
- Aplicar o adsorvente produzido, na remoção do corante verde de malaquita em soluções sintéticas;
- Aplicar métodos estatísticos e encontrar os parâmetros da cinética e isoterma, envolvidos na descrição do processo de adsorção do corante verde de malaquita pelo material adsorvente obtido.

3. REVISÃO DA LITERATURA

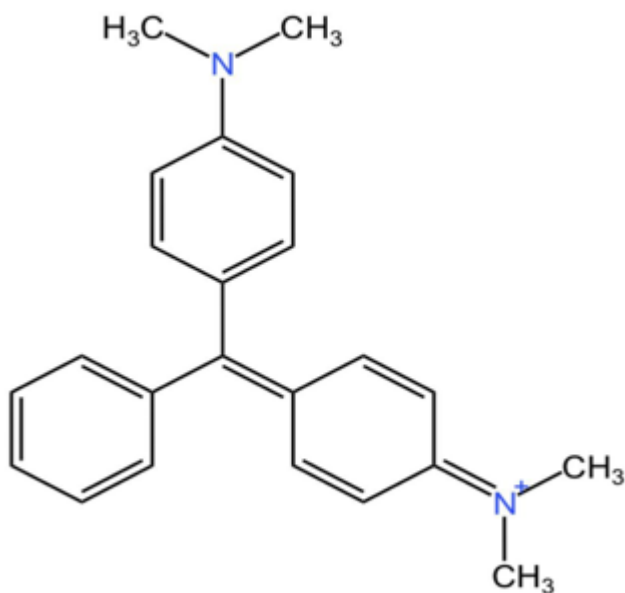
Neste capítulo serão abordados os temas pertinentes ao trabalho, como o adsorvato e adsorvente utilizados além de todas as características necessárias ao estudo da adsorção (Cinética, isothermas, modelagem matemática).

3.1 VERDE DE MALAQUITA

O corante verde de malaquita (Figura 1) possui fórmula molecular $C_{23}H_{25}ClN_2$, com massa molar de $364,5 \text{ g.mol}^{-1}$. Esse corante é caracterizado como catiônico, apresentando cargas positivas em meio a cadeia polimérica com presença de ligações iônicas, outros corantes com essa mesma característica com vários estudos no âmbito da adsorção são o violeta crystal, azul de metileno e tionina (LIMA, 2017). Essa propriedade é importante devido a explicação que ela traz a respeito da sua interação intermolecular com os componentes que são aniônicos (possíveis adsorventes) e os tipos de interações que podem existir entre adsorvente e adsorvato.

A cadeia desse corante possui três anéis benzenos, o classificando como um composto aromático. Outra característica interessante é a presença de dois grupos aminas e um deles formando um cátion, por isso, é um corante catiônico (SOUZA, *et al.*, 2021). A presença de um carbono terciário com uma ligação dupla pode apontar para um ponto de reação e facilitar a sua degradação em outras substâncias. O seu teor de secagem é de 7%, ou seja, a altas temperaturas ele quase que não perde massa (VÁSQUEZ, *et al.* 2016). O seu índice de cor é 42000, um valor muito alto para os corantes. O seu nome químico de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC é: 4-[(4-dimetilaminofenil)-fenil-metil]-N,N-dimetil-anilina (TEIXEIRA *et al.*, 2020).

Figura 1: Estrutura Química do corante verde de malaquita.



FONTE: Próprio autor.

O corante verde de malaquita (Figura 2) está classificado como do tipo básico e possuem alta solubilidade em água, essa propriedade o faz um material de difícil retirada deste do meio aquoso. Possui uma cor verde azulada depois de misturado e pode ser modificada de acordo com o pH do meio que está dissolvido (ROSSI e MELO, 2020). Por ter um baixo custo, seu uso muitas vezes é feito de forma irregular e sem acompanhamento técnico, suas principais aplicações estão ligadas ao controle de fungos e bactérias em peixes, no ramo da aquicultura. Depois de passar pelo o organismo do animal, o composto é capaz de contaminar os efluentes em que eles estavam inseridos (ANTUNES, *et al.*, 2018).

Figura 2: Corante verde de malaquita.



Fonte: es.made-in-china.com.

Depois que está dissolvido na água pode acarretar uma série de problemas, como intoxicação por consumo e apresentar caráter cancerígeno, fazendo com que seja de absoluta importância a sua retirada da água antes do uso humano. Para a realização da retirada do corante verde de malaquita em efluentes pode ser feita através de processos de adsorção, visto que a desintegração por luz ou temperatura não é rentável devido aos custos elevados com mão de obra e energia (TEIXEIRA *et al.*, 2020).

3.2 A CARNAÚBA (*Corpenícia prunifera*)

A carnaúba (Figura 3), de nome científico *Corpenícia prunifera*, é uma palmeira típica do Nordeste do Brasil, seu nome, é originário do Tupi, que significa “árvore que arranha”, isso por causa da sua vasta quantidade de espinhos que se formam em seu caule. Essa palmeira costuma nascer em solo arenosos, perto de rios ou regiões de várzeas. Seu tronco é cilindro e pode atingir até 15 metros de altura, sua copa é rodeada por caules espinhosos e folhas imensas, formando uma espécie de “leque” e sua coloração vai do verde ao amarelo claro ao longo da perda de água. Na folha, se forma uma cera natural que ajuda a planta a reter água e desenvolver-se bem na Caatinga (LIMA, PAIXÃO, MARQUES *et al.*, 2019).

Figura 3: Carnaúba (*Corpenicia prunifera*).



FONTE: Próprio Autor.

Essa cera é extraída e dela vários produtos surgem, como por exemplo, batons, sabonetes, vernizes, artigos cosméticos, entre outros. A cera é extraída manualmente, após a secagem das folhas pela luz solar. Após a retirada da cera, a palha restante é usada como adubo nos campos. Além da cera, seus frutos são aproveitados como fonte de alimento e a madeira para produção de currais e telhados (GUIMARÃES, *et al*, 2018).

Sua exploração gera emprego e renda para várias pessoas nas regiões de grande incidência, principalmente nos estados do Rio Grande do Norte, Ceará, Paraíba, Pernambuco e Piauí, abrangendo cerca de 75 mil km² de área explorada (MOREIRA, 2020). Mesmo assim, partes desta planta não possuem destinação final (Figura 4), sendo gerado um resíduo madeireiro que são os seus talos, parte que liga o tronco as suas folhas, que é resultado do processo de poda que a planta sofre (CÂMARA SETORIAL DA CARNAÚBA, 2023).

Figura 4: Resíduos da Carnaúba após processo de poda.



FONTE: CAMARA SETORIAL DA CARNAÚBA, 2023.

A composição química da sua madeira recebe destaque pela quantidade significativa de lignina e celulose, que segundo Moreira (2020) podem variar entre 55% a 70%, característica esta que dá a carnaúba a possibilidade de ser uma boa fonte de adsorventes provenientes da sua madeira, que de acordo com Pereira (2017) é um dos fatores que determinam a escolha de matéria primas para produção de adsorventes de origem madeireira e não-madeireira, por indicarem superfícies não-lisas (porosas ou rugosas).

3.3 IMPACTOS E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

A resolução nº 001/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 1986) define o impacto ambiental como:

“Qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam a saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; e a qualidade os recursos ambientais (CONAMA – Resolução 1 de 1986)”.

As presenças de pigmentos em corpos de água trazem uma série de danos, dentre eles, o comprometimento da qualidade da água e a diminuição da penetrabilidade da luz solar no corpo d'água, prejudicando de forma direta as atividades fotoquímicas e biológicas no seu interior (OLIVEIRA, 2021). Ainda no ambiente aquático, essas substâncias podem se acumular

em seres vivos, como peixes, crustáceos, e até mesmo invertebrados, quando isso acontece e levam a morte desses seres vivos, a própria cadeia alimentar pode sofrer um desequilíbrio e acarretar no desaparecimento de espécies. Também relacionado à contaminação por corantes, outro grande problema é a dificuldade que existe de se biodegradarem (TOPRAK; ANIS, 2017).

Uma característica preocupante dos corantes orgânicos é o tempo em que eles podem permanecer em ambientes terrestres e aquáticos, chegando até 50 anos, isso porque suas estruturas químicas são complexas (massa molar alta), aromáticas (possuem anel benzeno em sua composição) e heterocíclicas (apresentam diferentes tipos de átomos entre carbonos) (BHARAGAVA; PANKAJ, 2019). A grande maioria dos corantes básicos, ácidos, diretos, reativos e dispersivos, são responsáveis por gerar problemas biológicos nos seres vivos, como a formação de tumores cancerígenos e outras mutações, afetando assim todo o organismo que entra em contato com essas substâncias. (SALAZAR-RABAGO *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2019). Tornando assim o tratamento de efluentes contaminados por esses, uma ação ambiental importante.

O tratamento de efluentes é obrigatório em nível nacional, e está previsto nas Resoluções CONAMA Nº 357 de 2005 (CONAMA, 2005) e CONAMA Nº 430 de 2011 (CONAMA, 2011). Essas regulações, em seus textos principais, abordam que os resíduos líquidos independentes de sua origem, devem passar por tratamentos específicos e se enquadrarem nas condições exigentes presentes também nessas normas. Além disso os estados podem atribuir legislações específicas para as indústrias que atuam neles. Para isso, qualquer tipo de processo que venha a ser aplicado para a melhoria da qualidade do efluente poderá ser aplicada, sendo a adsorção a que mais se destaca (DUTRA, 2021).

3.4 A ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de separação de misturas no qual um material sólido (adsorvente) recebe em sua superfície uma determinada massa de um componente na fase líquida ou gasosa (adsorvato), essa adesão ocorre devido a presença de sítios ativos do adsorvente (ZAZYCKI, 2016). Nesta seção, discutiremos a respeito dos mecanismos, fatores e assuntos relacionados a adsorção.

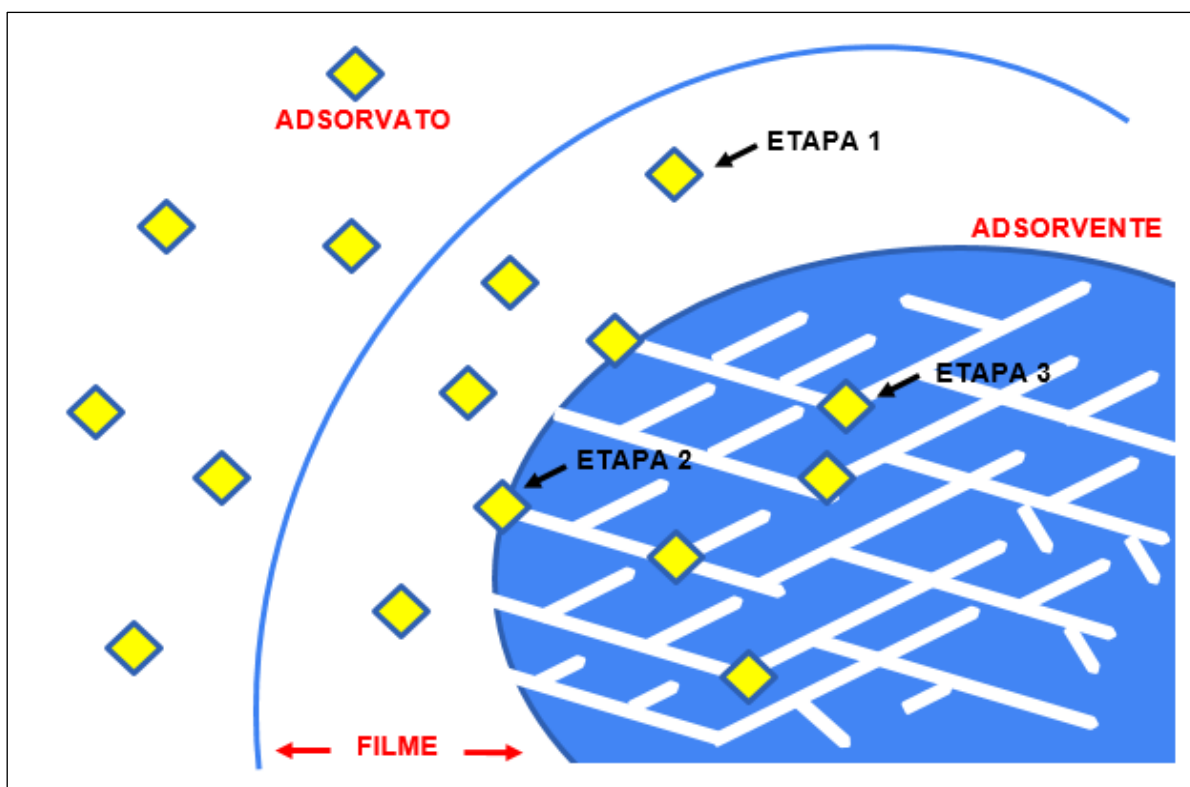
3.4.1 Mecanismo

As etapas de um mecanismo de adsorção podem ser observadas em 3 etapas, ilustradas na Figura 5 logo abaixo. Na primeira etapa acontece um processo de difusão com a substância adsorvida em uma região (filme) muito próxima do adsorvente, essa aproximação ocorre devido as forças de Van der Waals envolvidas (QI, *et al.* 2016). Muitos fatores podem modificar a

velocidade com que esse processo ocorre e a quantidade de adsorvato que pode vir a se impregnar no adsorvente (GOMES, 2019).

Na etapa dois o adsorvato já se encontra nas superfícies dos poros do adsorvente, neste momento ocorrem duas difusões, uma interna e outra externa. O tamanho dos poros é uma característica determinante nessas etapas, se eles são superficiais a saturação ocorre rapidamente, se eles são “profundos”, o processo pode ser lento. Por fim, a terceira etapa se inicia com a chegada do adsorvato nos sítios ativos dos poros e lá se acumula até o ponto de saturação (TAN; HAMMED, 2017).

Figura 5: Etapas do mecanismo de adsorção.



FONTE: Próprio Autor.

Apesar de parecerem simples, essas três etapas apresentam resistências ao tipo de adsorvato, e que são responsáveis pela taxa de adsorção global (obtida através de experimento), ela é determinada pela resistência total, que será a soma das resistências de três componentes em série. As resistências de transporte dependem de várias condições, que devem ser levadas em consideração no momento da interpretação de dados experimentais. Dentre essas condições podemos citar os tipos de adsorvente e adsorvato, suas propriedades físico-químicas (pH, temperatura, agitação) e os equipamentos utilizados (OJEDIRAN *et al.* 2021).

O adsorvato pode aderir à superfície de um adsorvente de duas formas diferentes. A fisissorção, que seria uma adsorção física e a quimissorção, uma adsorção química. Na primeira, o adsorvato se encontra ligado à superfície do adsorvente por interações fracas que possuem a mesma ordem de grandeza das forças de Van der Waals (NASCIMENTO *et al.* 2014). Nesta situação, pode ocorrer adsorção em camadas múltiplas e o processo é sempre acompanhado por uma perda de energia livre de Gibbs (ΔG), isto é, ΔG é menor que zero. A fisissorção é um processo reversível, podendo o adsorvente ser regenerado (SHINDHAL *et al.* 2021). Já a segunda, é irreversível e envolve interações fortes através de ligações químicas, sendo essa técnica caracterizado por enormes energias de adsorção. Essas ligações são formadas através da transferência ou compartilhamento de elétrons entre o soluto e a superfície (PATIAS *et al.* 2015).

Na Tabela 1 logo a seguir podemos observar um breve resumo das características desses processos.

Tabela 1: Características gerais da Fisissorção e da Quimissorção.

FISSORÇÃO	QUIMISSORÇÃO
Causada por forças eletrostáticas, de Van der Waals, dipolo-dipolo ou por ligações de hidrogênio;	Causada por ligações iônicas ou covalentes;
Não há transferência de elétrons;	Existe transferência de elétrons;
$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} < 40,0 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} > 40,0 \text{ kJ mol}^{-1}$
Fenômeno geral para qualquer espécie;	Fenômeno específico e seletivo, depende da reatividade do par adsorvente-adsorvato;
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica;	Formam-se apenas monocamadas;
Acontece somente abaixo da temperatura crítica;	Acontece também em altas temperaturas;
Pode acontecer lentamente ou rapidamente;	Acontece de forma instantânea;
O adsorvente quase não é afetado, podendo ser recuperado após a dessorção.	Adsorvente altamente modificado na superfície.

Fonte: Adaptado de Bortoluz (2020) e Bonilla-Petriciolet *et al.* (2017).

3.4.2 Fatores que influenciam na adsorção

No processo de adsorção, todas as características do sistema devem ser levadas em consideração, a alteração de qualquer que seja o fator, relacionado ao adsorvente ou a o adsorvato, podem gerar resultados adversos. Com relação aos fatores ligados aos adsorventes, podemos destacar: área superficial, hidrofobicidade, tamanho dos poros ou rugosidade, densidade e composição química da superfície (QI, *et al.* 2016). Já para o adsorvato, são levados em consideração: A sua polaridade, tamanho da molécula, sua solubilidade, acidez e basicidade (BATISTA e SILVA, 2017). Além desses, o sistema em questão também precisa ser analisado e caracterizado, para eles se destacam o pH, a temperatura e o tipo de solvente em que o adsorvato está misturado (GOMES, 2019).

A adsorção está ligada diretamente a um fator em destaque, que é a superfície de contato do adsorvente. Esse fator determina a carga máxima de adsorção que o adsorvente pode conter, ou seja, aquela porção da área total disponível para adsorção, e pode ser chamada de área superficial específica (SOUZA, 2024). Na superfície, a porosidade ou rugosidade precisam ser avaliadas para identificar as condições adsorventes que o material pode ter. Em superfícies lisas a adsorção praticamente não ocorre (SOUZA, 2024).

3.4.3 Os adsorventes

O material insolúvel capaz de adsorver (aderir) substâncias para sua superfície sólida, geralmente porosa e com alta área superficial é chamado de adsorvente. Sua origem, pode ser sintética ou natural, possuindo um vasto campo de aplicação nas indústrias e no meio ambiente (LERMEN, *et al.* 2021). Os adsorventes conseguem atrair para seus poros outros materiais, também chamados de adsorvatos, esses, se encontram dispersos em soluções líquidas ou gasosas, e essa atração acontece devido a interação que pode existir entres os dois (PIQUET; MARTELLI, 2022).

A adesão do adsorvato no adsorvente pode ocorrer de duas formas gerais, uma é por meio da quimissorção e a outra por fisissorção. Na quimissorção a interação acontece através da formação de ligações químicas fortes entre adsorvente e adsorvato, essas ligações são irreversíveis, ou seja, uma vez formadas não é possível desfazê-las. Esse processo também pode acontecer em etapas (dissociação, difusão e reação), como acontece nas reações de catálise (NASCIMENTO, 2014). Na fisissorção a interação entre adsorvente e adsorvato é meramente física, nesta, a intensidade da força é fraca por possuírem em sua maioria forças de Van de Walls, porém apresentam um longo alcance. Outra característica importante é que seu processo é exotérmico, visto que o adsorvato perde energia ao entrar em contato com os pontos de energia

do adsorvente, ficando assim estável. A fisissorção pode ser revertida com o aumento da temperatura do meio, desestabilizando a superfície porosa (PIMENTEL *et al.* 2022). Por possuir vários tipos de interações, os adsorventes poder ser produzidos de várias fontes, dentre elas o carvão se destaca (YACOU, 2018).

O carvão é um produto oriundo de uma pirólise e sua ativação pode ser química (uso de ácidos ou bases fortes) ou física (temperaturas elevadas). O carvão ativado é um dos principais adsorventes usados atualmente (LERMEN, *et al.* 2021). Após passar por procedimentos térmicos e/ou químicos, o mesmo ganha uma grande quantidade de poros, sua área superficial aumenta consideravelmente, o tornando apto para adsorver substâncias. É importante ressaltar que qualquer material que possa sofrer pirólise, pode ser transformado em carvão ativado, como, sementes, resíduos madeireiros, cascas de fruta etc. (DUTRA, 2021). Comercialmente e já predominante no mercado de adsorventes, o carvão ativado ainda é um produto com alto custo e em algumas situações podem não trazer tantos benefícios econômicos às indústrias que precisam de um adsorvente barato para viabilizar suas ações (DUTRA, 2021). Com isso, muitas pesquisas ainda buscam fontes de adsorventes de baixo custo para assim, viabilizar suas aplicações e tornar eficiente sua manipulação.

Alguns materiais de origem vegetais apresentam por si só uma grande área superficial porosa sem que necessitem passar por procedimentos físicos ou químicos, o que os tornam mais baratos. Esses materiais são ricos em lignina e celulose e podem ser usados como adsorventes de metais pesados, corantes orgânicos e fármacos (PRESSI, 2021). Coelho *et al.* (2014), ressalta a importância de se encontrar destinação final para resíduos agroindustriais abundantes, os tornando economicamente ativos para seus produtores, como por exemplo o pó de serraria, restos de poda, folhas, etc.

Para tanto, encontrar adsorventes de baixos custos, não é suficiente para aplicação em larga escala. É preciso aplicar testes técnico-científicos que auxiliam na caracterização do adsorvente e por fim comprovar a sua eficiência diante do tipo de adsorvato para o qual ele foi planejado. Nesta caracterização podemos citar a velocidade de adsorção, sua otimização de temperatura e modelos matemáticos que explicam as interações entre adsorvente e adsorvato sempre levando em consideração qual característica físico-química usada no processo, só assim, os resultados irão tender a explicar como ocorreu a adsorção e mostrar a viabilidade da sua aplicação (GOMES, 2019).

3.4.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção pode ser explicada através do entendimento da taxa de retirada do adsorvato na fase fluída em relação ao tempo, que envolve a transferência da massa total ou parcial de um ou mais componentes presentes em solução externa para os interiores das partículas (poros) do adsorvente (GOMES, 2019).

Os princípios dos estudos cinéticos recebem também o nome de “isoterma cinética”, esses estudos são obtidos de formas experimentais, no qual, a quantidade adsorvida do adsorvato estará em função de um determinado tempo (geralmente em minutos) (LIMA, 2017). Essa série de estudos cinéticos desenvolvem um modelo para descrever a taxa de adsorção. De forma empírica, o modelo irá de forma sucinta: (1º) revelar o mecanismo limitante da taxa e (2º) possibilitar a extrapolação para as condições operacionais de interesse. Atingindo esses dois objetivos, os dados devem permitir a identificação das condições de altos índices da própria adsorção que é a transferência de massa, prevendo assim o desempenho do adsorvente analisado (TAN; HAMEED, 2017; SANTOS, 2017).

A cinética de adsorção pode ser representada por um gráfico regido pela quantidade de material adsorvido (mg/g) versus o tempo (minutos). Essa representação poderá ser aplicada a vários métodos matemáticos como a regressão linear e assim possibilitar todos os estudos cinéticos e suas variáveis adjacentes. A cinética de adsorção depende de fatores físico-químicos, como o tipo de adsorvente (para esse estudo foi de origem vegetal – lignocelulósico), o tipo de adsorvato (neste estudo, um corante catiônico), e fatores experimentais, como a temperatura, o pH do meio e a concentração do adsorvato (REGTI *et al.*, 2017; BORTOLUZ, 2020).

Para que todas essas informações sejam obtidas vários experimentos podem ser executados e das mais variáveis formas possíveis desde que sejam garantidas as condições experimentais constantes. Sendo assim, a operação em batelada com banho finito é um método mais atrativo e rápido para estudar a cinética intrínseca, pois, os efeitos de transferência de massa são relativamente reduzidos ou eliminados aplicando-se: alta velocidade de agitação (redução da espessura do filme estagnante na interface) e pequeno tamanho de partícula (redução da resistência à difusão nos poros) (TAN; HAMEED, 2017; SANTOS, 2017).

A descrição da cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos: Transferência de massa externa; Difusão no poro e Difusão na superfície, nos quais podem ser descritos através de aplicação de modelos matemáticos (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.4.5 Modelos matemáticos da cinética

Para Russo *et al.* (2015), existem modelos já propostos que tem como objetivos descreverem os funcionamentos cinéticos no que se refere a adsorção, e esses modelos podem ser classificados em três categorias: Modelos reacionais; Modelos difusionais e Modelos exponenciais duplos. Dentre esses modelos mais estudados podemos citar o Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Difusão intra-partícula, Elovich e Avrami.

3.4.5.1 Pseudo-Primeira Ordem

A equação de pseudoprimeira ordem foi proposta por Lagergren (1898) e de acordo com Souza (2024) é possivelmente o modelo mais antigo e ainda utilizado que descreve a taxa de adsorção em interações sólidos-líquidos. Sendo uma das mais utilizadas atualmente, esse modelo tem como a Equação 01 na forma não-linearizada:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Equação (1)}$$

Onde, q_e é a quantidade de adsorvato retidas por grama do adsorvente no equilíbrio e q_t é o tempo do equilíbrio, respectivamente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 é a constante cinética de pseudoprimeira ordem (min^{-1}), esta constante determina a rapidez em que o equilíbrio pode ser alcançado dentro do procedimento.

Essa equação se aplica, geralmente sobre a faixa de tempo inicial do processo de adsorção e a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios disponíveis na superfície do adsorvente (ALI *et al.*, 2016; AHAMAD *et al.*, 2018). Sua forma linearizada é representada pela Equação 02 logo a seguir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad \text{Equação (2)}$$

Esse modelo descreve que a diferença entre a concentração da fase sólida em um tempo t e a concentração no equilíbrio é a força motriz e a taxa de velocidade é proporcional a essa força, sendo assim, a velocidade é dada em função da concentração dos sítios não ocupados (GOMES, 2019). O modelo se ajusta bem em processo que apresentam uma baixa concentração de adsorvado e em que o equilíbrio é alcançado logo nos 30 minutos iniciais do processo (BORTOLUZ, 2020).

3.4.5.2 Pseudo-Segunda Ordem

Muito semelhante ao modelo anterior, o pseudosegunda ordem apresenta como principal diferença a lei cinética, que está relacionada com a quantidade adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no equilíbrio, proposta por Blanchard *et al.* (1984) e representada pela Equação 3 logo abaixo, é o modelo mais adequado para descrever a adsorção de íons metálicos e corantes em solução aquosa (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017).

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

Onde, q_e é a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente, expresso em mg.g^{-1} , no equilíbrio, q_t é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, em mg.m^{-1} , no tempo t , k_2 é a constante cinética de pseudosegunda ordem, e está em $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, e t é o tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato em minutos. Sendo assim, a taxa de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado do número de sítios ativos na superfície do adsorvente (GOMES, 2019).

A principal característica desse modelo é descrever que o processo de adsorção é de natureza química e envolve a troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato, cobrindo uma faixa de tempo específica até e tornar constante (COELHO *et al.*, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.4.5.3 Difusão intra-partícula

Diferentes dos modelos anteriores, neste, é considerado como desprezível a difusão no filme que cerca o adsorvente e que a difusão intrapartícula controla de forma exclusiva o processo de adsorção, sendo assim o que determinaria a taxa de adsorção seria a difusão do adsorvato nos poros do adsorvente, logo, se a superfície do material adsorvente se apresenta muito porosa (AHAMAD *et al.*, 2018). Esse modelo de difusão intra-partícula foi proposto por Weber e Morris (1963) e é expresso pela Equação 4 logo a seguir:

$$q_t = R_{id}\sqrt{t} \quad \text{Equação (4)}$$

Sendo que, q_t é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente em mg.g^{-1} no instante t , R_{id} é a constante de transporte intrapartícula que está expresso em $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ e t é o tempo de contato que o adsorvente teve com o adsorvato e sempre está na unidade de minutos (SOUZA, 2024).

Nascimento *et al.* (2014) aponta três etapas determinantes que explicam a abrangência desse modelo. Na primeira, acontece uma adsorção instantânea em que o adsorvato segue em direção a superfície externa do adsorvente, em seguida, na segunda etapa, temos o adsorvato seguindo para as partes mais internas dos poros, nesse processo a adsorção é gradual e a difusão intrapartícula limita a velocidade do processo. A terceira etapa pode ou não acontecer, quando os poros são profundos, a difusão intrapartícula começa a desacelerar até atingir o equilíbrio, e isso se deve a baixa concentração do adsorvato (CASTILLO *et al.* 2022).

3.4.5.4 Elovich

A equação de Elovich foi elaborada com o objetivo de estudar a cinética de adsorção química analisando um gás como adsorvato na superfície de um material sólido. Nesse processo, a quimissorção se sobrepõe e atualmente tem sido um dos modelos mais aplicados na adsorção em meio líquido (NASCIMENTO, 2014).

A Equação 5 logo a seguir, representa a forma linearizada da cinética de adsorção de Elovich proposta inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad \text{Equação (5)}$$

Onde q_t é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente em mg.g^{-1} no instante t , α é a velocidade inicial de adsorção em $\text{mmol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$, β está associado ao grau de cobertura e a energia de ativação presente na adsorção e está em g.mg^{-1} e t representa o tempo em minutos que o adsorvente está em contato direto com o adsorvato (GOMES, 2019).

O gráfico (q) versus $\ln(t)$ gera uma reta em que se obtêm os parâmetros α e β a partir do coeficiente linear e angular da reta respectivamente. Apesar de ter sido criada com o objetivo de investigar a adsorção química de gases em superfícies sólidas, alguns autores como Bonetto (2016) e Zazycki (2016) apontam um bom ajuste deste modelo na adsorção de metais e corantes em soluções utilizando quitosana e carvão ativado.

3.4.5.5 Avrami

O modelo cinético de Avrami foi desenvolvido por Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), ele é estudado através das transformações de períodos isotérmicos e não isotérmicos, explicando a transformação de fase de um dado material ocorrer em função do tempo e temperatura. (SOUZA, 2024).

A cinética da cristalização é entendida partir de uma série de crescimentos nos núcleos e expressa pela Equação 6:

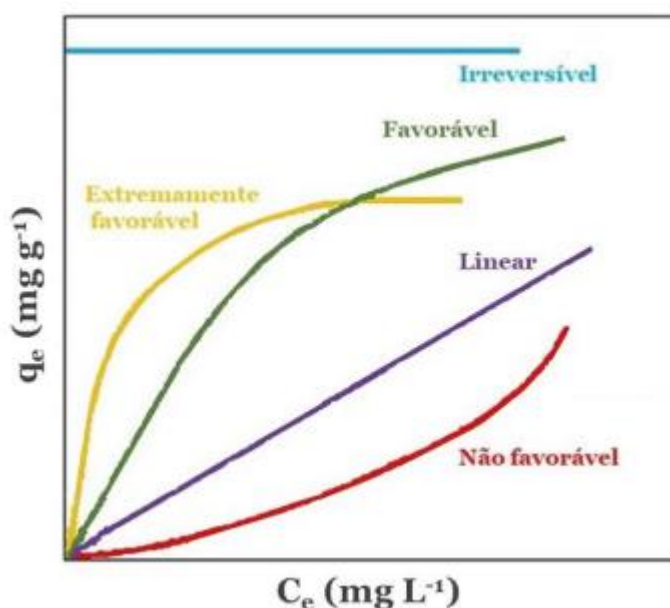
$$\frac{qt}{qe} = 1 - \exp(-k_{AV}t)^n \quad \text{Equação (6)}$$

Sendo que qt/qe é a fração de adsorção no tempo t e k_{AV} é a constante cinética de Avrami dada em min^{-1} , n é a ordem fracionária do processo, que se encontram ligada as mudanças de ordem de adsorção, levando em consideração o tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato (LIMA, 2017).

3.4.6 Isotermas de adsorção

Além do entendimento da cinética de adsorção, outra relevante característica desse processo são as isotermas de adsorção, que avaliam e descrevem a relação entre quantidade de soluto que é adsorvida pelo adsorvente e a concentração que ainda permanecem diluída, vistos em uma temperatura específica, através desses dados é possível construir diagramas e aplicar modelos matemáticos para descrever de forma precisa o equilíbrio do processo (BORTOLUZ, 2020). A Figura 6, logo abaixo, apresenta as cinco formas típicas de isotermas usadas na avaliação da adsorção em meio aquoso de acordo com Weber e Chakravorti (1974).

Figura 6: Representação das isotermas de Weber e Chakravorti (1974).



FONTE: BORTOLUZ (2020)

Cada umas das formas possuem características que se relacionam de acordo com as concentrações envolvidas. A irreversível apresenta características de uma adsorção inicial repentina, indica uma grande afinidade entre as substâncias envolvidas, adsorvente e adsorvato. A isoterma linear apresenta uma proporcionalidade entre as concentrações, assim não apresenta um ponto de máxima adsorção. A extremamente favorável e a favorável são parecidas entre si e representam processos em que uma carga sólida relativamente alta pode ser adsorvida, mesmo o adsorvato estando com baixa concentração na solução, já a não favorável recebe essa nomenclatura por representar apenas pequenas remoções em baixa concentração de adsorvato (NASCIMENTO, 2014).

3.4.7 Modelos matemáticos das isotermas

Para que os dados experimentais no equilíbrio possam ser descritos e quantificar a capacidade adsorptiva do material estudado, modelos matemáticos precisam ser aplicados, dentre muitos, o modelo de Langmuir e Freundlich, são os mais aplicados nos estudos de adsorção que envolvem corantes como adsorvatos. (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017).

3.4.7.1 Langmuir

Os princípios desse modelo sugerem que a sorção de gases em superfícies sólidas são fenômenos químicos. Inicialmente aplicado para caracterizar a adsorção de gases em carvão ativado, esse modelo atualmente tem apresentado ótimos resultados para outros tipos de adsorventes. O modelo apresenta como principais hipóteses: a existência da formação de uma única camada de adsorvato no adsorvente; a adsorção ocorre de maneira homogênea na superfície do adsorvente, sendo que o número de sítios ativos é definido e esses sítios possuem energias iguais, podendo adsorver apenas uma espécie de adsorvato (NERIS *et al.*, 2019; TEIREIRA *et al.*, 2020). A Equação 7 apresenta a forma não linear da isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{Equação (7)}$$

Onde, q_e representa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio dado por mg.g^{-1} , $q_{\max}$ seria capacidade máxima de adsorção do adsorvente em mg.g^{-1} , sendo que somente uma camada do adsorvato seria recoberta. C_e é a concentração do adsorvato na solução depois que o meio atinge o equilíbrio, esse parâmetro é dado em mg.L^{-1} . Por último temos o k_L é a constante de equilíbrio de Langmuir dado em L.mg^{-1} .

¹ (BORTOLUZ, 2020; GOMES, 2019). A forma linearizada dessa equação por ser observada na Equação 8 logo abaixo:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{máx}K_L} + \frac{1}{q_{máx}} C_e \quad \text{Equação (8)}$$

Através dessa equação é possível construir um gráfico com uma reta e assim identificar os parâmetros apartir da equação da reta (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Mesmo aplicando essas equações de forma eficiente, não se consegue identificar se o processo é favorável ou não, para isso é necessário calcular a constante adimensional R_L , chamada de fator de separação, podendo a mesmo ser encontrada através da Equação 9, logo a seguir:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad \text{Equação (9)}$$

Sendo que k_L é a constate cinética de Langmuir ($L.mg^{-1}$) e C_0 é a concentração inicial de adsorvato em $mg.L^{-1}$. Após ser calculado o valor de R_L deve ser analisado seguindo as seguintes informações: quando $R_L = zero$, o processo será irreversível; quando R_L for maior que zero e menor que 1, o processo será favorável; quando $R_L = 1$, o processo será linear e por último o processo só será desfavorável se o R_L for maior que 1 (TAN, 2017).

3.4.7.2 Freundlich

Esse modelo foi definido por Freundlich (1906) com o objetivo de descrever a adsorção em superfícies homogêneas, prevendo que o processo modelado assume uma adsorção ilimitada através de multicamadas, sendo assim a saturação não poderia ocorrer (BONETTO, 2016). A Equação 10 logo a seguir mostra suas constantes e seus parâmetros.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação (10)}$$

Sendo que q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ($mg.g^{-1}$); n e K_F são constantes que depende da temperatura. No caso do n , é uma constante adimensional, e está relacionado com a intensidade de adsorção, o mesmo irá variar de acordo com a heterogeneidade do material, caso apresente um valor entre 1 e 10, caracteriza o processo como favorável. O K_F ($mg.g^{-1}.(mg.L^{-1})^{-1/n}$), é a constante de Freundlich, ela age de forma proporcional a afinidade do adsorvato no adadsorvente, ou seja, quanto maior for o seu

valor, maior será a afinidade entre os dois. Por último o C_e é a concentração de soluto no equilíbrio na solução e é dado em mg.L^{-1} (TAN, 2017).

3.5 EMPREGO DE ADSORVENTES NATURAIS NA REMOÇÃO DE CORANTES E METAIS PESADOS

Diante da diversidade de poluentes nos efluentes, muitas tecnologias têm sido estudadas e aprimoradas para a sua descontaminação. No entanto, uma delas tem apresentado muitos resultados positivos, a adsorção. Essa técnica depende de diversos fatores e o principal deles é o tipo de adsorvente que é escolhido para cada tipo de adsorvato (TEXEIRA *et al.* 2020).

Neste sentido, vários resíduos agroflorestais têm sido explorados para fins diversos como a aplicação nos processos de adsorção. Folhas, pós e sementes trituradas, parte de frutas, são matérias primas usadas na produção de adsorventes de corantes, fármacos e metais pesados em solução aquosa (CASTILLO, *et al.* 2022).

Pereira (2017), utilizou as folhas em pó do cajueiro (*Anarcadium occidentale L.*) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*) para a remoção de cobre em solução aquosa. Os adsorventes produzidos não passaram por nenhum tratamento térmico ou químico, apenas o processo de trituração gerando partículas entre 0,075 a 0,106mm. O pH ideal com máxima adsorção variou de 3 a 7 para ambas as folhas, atingindo o equilíbrio logo nos 2 primeiros minutos, tendo como melhor modelo cinético o de pseudo-primera ordem. Para as folhas de cajueiro, o percentual de remoção foi de 19%, já para as folhas de carnaúba foi de 79%.

Bortoluz (2020) realizou um estudo completo com relação a produção e caracterização de um adsorvente proveniente de resíduos madeireiro, tendo como adsorvato o corante azul de metileno, elementos parecidos com o que este trabalho buscou fazer. Em seus resultados observou que o pó de *Pinus elliottii* (uma espécie de pinheiro) levou 110 minutos para atingir o equilíbrio cinético na adsorção do corante, seu pH inicial foi 5 e o modelo que mais se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem. Na isotermas, o modelo que mais se ajustou foi o de Freundlich com temperatura ideal de 55°C e um percentual de remoção de 12%. Este resíduo não passou por tratamento com solvente para limpeza de impurezas. No teste de infravermelho foram identificadas lignina e celulose, e em sua análise termométrica a faixa de 250°C a 400°C foi identificado como a faixa de degradação total do material.

Outro importante estudo nesta linha de pesquisa foi realizado por Santos (2021), ele trabalhou com as cascas de amendoim e sementes de graviola como produtos base na produção de um adsorvente, na adsorção de íons metálicos Cd^{+2} e Pb^{+2} . O adsorvente passou por tratamento ácido e as melhores condições na adsorção foram com pH igual a 5, relação massa

do adsorvente e volume da solução de 2g/L, velocidade de agitação de 50 rpm e temperatura de 30°C. O melhor modelo cinético ajustado foi o de Pseudo-segunda ordem e para isoterma foi o de Langmuir. O equilíbrio foi atingido nos 3 minutos iniciais e capacidade adsorptiva de 0,1 mmol/g para o Cd e 0,3 mmol/g para o Pb.

Nos estudos de Antunes *et al.* (2018), foram desenvolvidos adsorventes a base de casca de abacaxi para ser aplicado ao corante azul de metileno. Neste estudo, o material foi secado e processado até granulometria 0,2 mm, não houve nenhum tratamento. As condições de 150rpm, 40°C e com concentração do adsorbato em 100ppm, foram padronizadas para os ensaios. O adsorvente conseguiu remover 81% do corante. Sua característica foi de exotérmica, pois o aumento da temperatura desfavoreceu a adsorção e teve como modelo de isoterma o de Freundlich. Neste trabalho não foi feita a cinética de adsorção, nem ajuste de pH, mesmo assim, esses resultados tornaram a casca de abacaxi um promissor adsorvente de baixo custo.

Teixeira *et al.* (2020), usou casca de banana e sabugo de milho para produzir dois adsorventes distintos e foram testados na remoção do corante verde de malaquita, mesmo corante usado neste trabalho. Os materiais foram tratados com ácido e base separadamente e também foi testada uma amostra *in natura*. O equilíbrio foi atingido aos 40 minutos para a casca de banana e aos 60 minutos para o sabugo de milho, tendo como pH ajustado de 7. O modelo cinético que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem. A biomassa de casca de banana tratadas em meio alcalino produziram as maiores percentagens de remoção que foi de 99%, já para o sabugo de milho tratado com ácido com percentagem de 90,8%. O modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou na isoterma.

Souza (2024), estudou a produção de adsorventes a partir de resíduos da madeira sabiá. O pó oriundo de resíduos madeireiros da sabiá, foi utilizada para adsorver o corante azul de metileno em solução sintética. No estudo cinético e do pH, foi encontrado um tempo de equilíbrio de 30 minutos, um pH de 5,5 e o melhor modelo cinético ajustado foi o de pseudo-segunda ordem e para a isoterma o modelo que melhor descreveu o experimento foi o de Langmuir.

Na Tabela 02 logo abaixo, podemos ver um resumo das informações mais relevantes de cada trabalho discutido nesta seção.

Tabela 2: Características dos principais trabalhos analisados nesse estudo.

Autores	Adsorvente	Adsorvato	Modelo Cinético	Isoterma	Tempo de Equilíbrio	pH_{pcz}	qMáx.
Pereira (2017)	Pó de Folhas de Carnaúba e Cajueiro	Solução de Cobre (Cu)	Primeira ordem	-	2 minutos	3 -7	19% e 79%
Bortoluz (2020)	Pó de <i>Pinus elliottii</i>	Azul de metileno	Segunda ordem	Freundlich	110 minutos	5	12%
Santos (2021)	Casca de amendoim e sementes de graviola	Soluções aquosas de Cádmio II (Cd ⁺²) e Chumbo II (Pb ⁺²)	Segunda ordem	Langmuir	3 minutos	7	Cd ⁺² 0,1mmol/g; Pb ⁺² 0,3mmol/g
Antunes <i>et al.</i> (2018)	Casca de abacaxi	Solução aquosa do corante Azul de metileno	-	Freundlich e Langmuir	-	-	81%
Teixeira <i>et al.</i> (2020)	Casca de banana e sabugo de milho	Solução aquosa do corante verde de malaquita	Segunda ordem	Casca de banana –Tóth; Sabugo de milho - Freundlich	Casca de banana – 45 minutos e sabugo de milho – 60 minutos	5	Casca de banana – 99,09%; Sabugo de milho – 90,85%
Souza (2024)	Pó da madeira de sabiá	Solução aquosa do corante azul de metileno	Segunda ordem	Langmuir	30 minutos	5,5	12,33 mg.g ⁻¹

Fonte: Próprio autor.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados de formas detalhadas os métodos e procedimentos utilizados para obtenção dos resultados, bem como os materiais e equipamentos usados neste trabalho. Este estudo foi elaborado e posto em prática na Universidade Federal do Semiárido (UFERSA) no Centro de Inovação Tecnológica do Semiárido (CITED), no centro de Engenharia Florestal e seu conjunto de laboratórios e no laboratório de Pós-colheita - LASAP. Alguns experimentos e análises foram feitos em parceria com o instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN) – Campus Apodi em seus laboratórios e com a Universidade Federal da Bahia (UFBA).

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes

- Ácido clorídrico PA, CRQ Produtos Químicos. Pureza: 37%;
- Cloreto de sódio PA, Impex. Pureza: 95-99%;
- Álcool etílico PA, Alphatec Produtos Químicos. Pureza: 99,5%;
- Corante Verde de Malaquita, Marca SYNTH MODELO: P.A.;
- Hidróxido de sódio PA, Vetec. Pureza: 97%.

4.1.2 Equipamentos

- Agitador eletromagnético de peneiras (modelo I-1016-B – PAVITEST);
- Agitador magnético com aquecimento (modelo LUCA-0851 – LUCADEMA);
- Balança analítica de precisão, (modelo AY220 - SHIMADZU);
- Espectrofotômetro UV-VIS (modelo EVO600PC – THERMO);
- Estufa com circulação e renovação de ar (modelo MARQUES 42 – MARQ LABOR);
- Microscópio eletrônico de varredura (modelo VEGA3 LM – TESCAN);
- Moinho de facas tipo Willye (modelo marca – STAR FT 50 – FORTNOX);
- Série de Peneiras Granulométricas (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda);
- pHmetro TECNAL (modelo TEC-3MP);
- Shaker Solab (modelo SL – 222);
- FTIR BRUKER (modelo FT-IR VERTEX 70);

- Analisador termogravimétrico (modelo NETZSCH- STA 409 C/CD).

4.2 OBTENÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente foi obtido a partir da coleta do material *in natura* (Figura 7) que foram os galhos da Carnaúba, colhidos no distrito de Melancias, Zona Rural do município de Apodi-RN.

Figura 7: Galhos de Carnaúba antes do processamento.



FONTE: Próprio Autor.

Após a coleta, o material foi cortado em pedaços menores (Figura 8) e seco em estufa (modelo MARQUES 42 – MARQ LABOR) à 65°C durante aproximadamente 3 horas e 30 minutos (Figura 9).

Figura 8: Galhos de Carnaúba cortado em pedaços menores.



FONTE: Próprio Autor.

Figura 9: Estufa usada para secagem dos galhos.



FONTE: Próprio Autor.

Em seguida o material já seco foi triturado em moinho de facas tipo *Willye* modelo marca (STAR FT 50 - FORTNOX) (Figura 10), para redução do tamanho de partículas na forma de bagaço ou pó, O material resultante da moagem foi levado a jogo de peneiras (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda) para identificação granulométrica (Figura 12). Esses procedimentos foram realizados no conjunto de laboratórios do IFRN – Campus Apodi.

Figura 10: Moinho de facas tipo Willye.



FONTE: Próprio Autor.

Após todos esses procedimentos, o material foi lavado. Nesse processo, foi colocado 50g de material com 250mL de água em banho maria à 60°C durante 3 horas. Em seguida, o material foi filtrado e feito uma nova lavagem a frio para remoção de materiais que atrapalham no processo de adsorção e leitura no espectrofotômetro (DEUS JÚNIOR, 2023). A mistura foi colocada sob agitação de 90rpm durante 24 horas com água à 30°C. Após esse tempo o material foi filtrado e iniciado uma nova lavagem a frio. Esse processo foi repetido durante 5 dias, a Figura 11 mostra as águas de lavagem durante os seis processos. Ao final do tempo o material foi seco (60° até massa constante) e armazenado em recipiente adequado e fechado para serem aplicados nos processos relacionados a adsorção. Esse método foi adaptado do que foi feito por Souza (2024).

Figura 11: Água residual proveniente das lavagens do material.



FONTE: Próprio Autor.

Na Figura 12, logo a baixo, mostra o adsorvente lavado e seco que foi utilizado nas etapas seguintes ao processo de lavagem.

Figura 12: Bagaço do talo de Carnaúba após lavagem.



FONTE: Próprio Autor.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Para que o material possa ser reproduzido em outros trabalhos ou seus resultados sejam discutidos e comparados com outros adsorventes, se fez necessário o levantamento de várias características dele, dentre elas no âmbito da adsorção as mais relevantes são: Granulometria,

imagens em microscópio eletrônico de varredura, espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier, ponto de carga zero e análise termogravimétrica. Adaptado de Souza (2024) e Singh, *et al.* (2017).

4.3.1 Granulometria

Após passar pelo processamento no moinho de facas, todo o material foi colocado em um conjunto de peneiras com medidas de 10, 50, 80, 100 e 150 Mesh (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda.) para a identificação da granulometria com maior rendimento, esse jogo foi colocado em cima de um agitador magnético (Modelo I-1016-B – LUCADEMA) durante 10 minutos sobre agitação de 90rpm, a Figura 13 logo abaixo apresenta o equipamento montado. Em seguida, foram pesados em balança analítica digital (Modelo AY220 – SHIMADZU) cada quantidade de amostra nas respectivas peneiras e identificado qual obteve a maior quantidade.

Figura 13: Conjunto de peneiras com agitador magnético.



FONTE: Próprio Autor.

4.3.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Depois de passar pelas etapas anteriores o adsorvente foi analisado em um microscópio eletrônico de varredura - MEV, (modelo VEJA3 LM – TESCAN) do laboratório de Fitotecnia da UFERSA. Foram analisadas duas amostras, a primeira o adsorvente não passou pelas lavagens com água e a segunda o adsorvente foi lavado com água de acordo com a seção anterior. Cada amostra, foi levada a fase de cobertura da amostra com metal, que tem por objetivo aumentar a condutividade da superfície da amostra por meio de uma fina camada de metal, para esse experimento foi utilizado o ouro (Adaptado de GOMES, 2019). Essa deposição ocorre pelo método de evaporação. Após o processo de metalização, a amostra estava pronta para ser visualizada no MEV. Foram utilizadas ampliações de 2000, 5000 e 10000 vezes com o aparelho à uma aceleração de tensão de 30 kV.

4.3.3 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O bagaço do galho de carnaúba antes de passar pelo processo de adsorção foi analisado por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho BRUKER, modelo FT-IR VERTEX 70, com faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e número de varreduras igual a 16. As análises foram realizadas no conjunto de laboratórios da Universidade Estadual de Santa Cruz – UESC, Bahia.

4.3.4 Ponto de carga zero

Os métodos que foram utilizados para encontrar o ponto de carga zero foi o “método drift” ou método potenciométrico, adaptado de Gomes (2019), Teixeira, *et al*, (2020) e Souza (2024). Esse método constituiu em colocar em contato uma mistura de 0,250 g do adsorvente com 50 mL de solução aquosa de NaCl 0,01 mol/L sob diferentes condições de pH inicial (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), ajustados com soluções de 1,0 mol/L de HCl ou NaOH, à temperatura de 55°C, com agitação constante de 160 rpm. Foi determinado o pH após 24 horas de equilíbrio e em seguida traçada uma curva do pH inicial x pH final. O PCZ correspondeu ao ponto médio da faixa na qual o pH final se manteve constante independentemente do pH inicial, ou seja, onde a superfície se comporta como um tampão. Essa etapa foi realizada no laboratório pós-colheita, no prédio do LASAP-UFERSA.

4.3.5 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas - TG, e as curvas das derivadas termogravimétricas - DTG, foram obtidas em balança termogravimétrica e calorimétrico simultâneo, NETZSCH- STA 409 C/CD, o ensaio foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO₂ (LPA) do SESI em Natal, com fluxo de nitrogênio de 20 mL.min⁻¹, variando-se a temperatura de 25 a 500°C, razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ será usada uma massa inicial de 0,15 g de sólido.

4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS APLICADOS AO CORANTE VERDE DE MALAQUITA

O corante verde de malaquita passou por procedimentos analítico para que o mesmo pudesse ser utilizado nos testes referentes aos procedimentos de adsorção. Esses procedimentos foram feitos no laboratório de processos no CITED, UFERSA.

4.4.1 Teste de degradação do corante

O teste de degradação do corante foi feito com a preparação de 5 ensaios cada um correspondente a um pH de 3, 5, 7, 9 e 11, esses valores de pH foram ajustados utilizando HCl e NaOH 1,0 mol.L⁻¹ e medidos com pHmetro TECNAL, modelo TEC-3M. Cada ensaio continha 250mL de solução de verde de malaquita a uma concentração de 10 mg.L⁻¹. As soluções foram colocadas em agitação a 160 rpm com temperatura controlada em 55°C controladas com auxílio de um SHAKER da marca SOLAB, modelo SL – 222. Durante 3 horas foram medidas as absorbâncias de cada ensaio em um espectrofotômetro UV-VIS, a cada 30 minutos, totalizando 7 pontos em cada escala de pH. Foi observado em qual pH a concentração teve a menor percentagem de degradação.

4.4.2 Preparo das soluções do corante

Foi preparado uma solução de 50 mg.L⁻¹ do corante verde malaquita, usando 0,025 g de corante e 500mL de água destilada (Essa solução foi utilizada para encontrar o melhor comprimento de onda para esse corante), padronizada em balão volumétrico, em seguida, foram feitas diluições (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 10,0 mg.L⁻¹) desta solução, usando balões volumétricos. Essas soluções foram usadas para a obtenção da curva analítica do corante. Outras soluções foram preparadas ao longo das etapas.

4.4.3 Obtenção da curva analítica

Para a construção da curva analítica, foram preparadas diferentes soluções de verde de malaquita ($C_{23}H_{25}ClN_2$) em concentrações de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 10,0 $mg.L^{-1}$ e, em seguida, lidas no espectrofotômetro (modelo EVO600PC – THERMO) UV-visível desde 400 até 800 nm para determinar a longitude de onda máxima.

4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

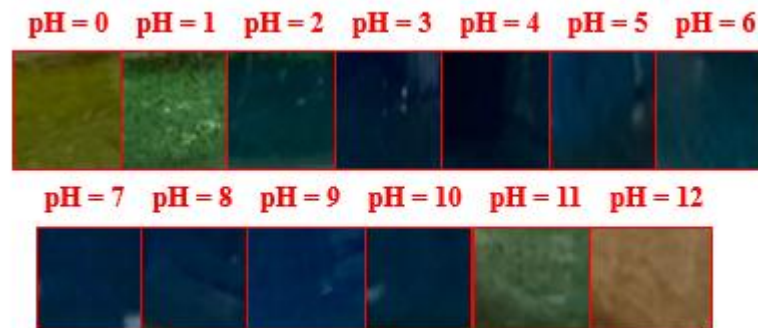
Para realizar os procedimentos de adsorção, vários fatores foram estudados, analisados e testados, sempre com o intuito de encontrar as melhores condições possíveis gerando ótimos resultados no processo de adsorção do corante verde de malaquita pelo pó de talo de Carnaúba (adsorvente).

4.5.1 Estudo do pH na adsorção

Para a análise do controle de pH, foram utilizadas soluções de verde malaquita de 50 $mg.L^{-1}$ com pH correspondente a 4, 5, 6, 7 e 8. Os valores de pH foram ajustados utilizando HCl e NaOH 1,0 $mol.L^{-1}$ e medidos com pHmetro TECNAL, modelo TEC-3MP sob agitação de 160 rpm no laboratório de Processo no CITED – UFERSA. Os ensaios de adsorção, foram feitas em triplicata usando 1 g do adsorvente em 250 mL da solução aquosa de verde de malaquita, e retirando-se alíquotas em três tempos diferentes para análise: em 3 horas de contato, 5 horas e 24 horas, sob concentração inicial do corante de 50 $mg.L^{-1}$ agitação de 160 rpm e temperatura controlada de 55°C, com o auxílio de um SHAKER da marca SOLAB, modelo SL – 222, em banho finito. As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro UV-VIS, pelo método direto. Procedimento adaptado de Gomes (2019) e Souza (2024).

Nas Figuras 14, 15 e 16, podemos observar, o gradiente do corante na escala de pH de 0 a 12, o processo de agitação por 24 horas e o novo gradiente após esse período, respectivamente.

Figura 14: Gradientes do corante verde de malaquita em diferentes pH com concentração inicial de 50 mg.L^{-1} .



FONTE: Próprio autor.

Figura 15: Soluções de verde malaquita a 50 mg.L^{-1} em agitação de 160rpm durante 24horas.



FONTE: Próprio autor.

Figura 16: Gradientes do corante verde de malaquita após 24 horas com novas leituras de pH, em concentração de inicial de 50mg.L^{-1} .



FONTE: Próprio autor.

4.5.2 Estudo cinético

Para o estudo da cinética de remoção do corante verde de malaquita em um efluente sintético, foi preparada uma solução de concentração de 50 mg.L^{-1} em pH 5 (pH com maior índice de adsorção), determinada em ensaios preliminares, ajustados com HCl, reagente disponível para pesquisa. Os ensaios ocorreram em banho finito, com agitação de 160 rpm e temperatura de $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, controladas com o auxílio de um SHAKER da marca SOLAB, modelo SL – 222. O procedimento constitui em pesar 1 g do adsorvente em erlenmeyer de 250 mL e em seguida adicionou-se 250 mL da solução de verde de malaquita 50 mg.L^{-1} .

Para obtenção da cinética de adsorção, alíquotas de 2 mL foram retiradas e adicionadas em balão volumétrico de 10 mL, aferindo-se com água destilada (Diluindo a concentração para 10 mg.L^{-1}) e analisada nos intervalos de 5, 10, 20, 30, 45, 60, 120 e 180 minutos. Para cada alíquota será realizada a leitura da absorbância a 617 nm em espectrofotômetro.

Além do pH ideal, encontrado a partir das análises preliminares, outras variáveis foram analisadas, a velocidade de rotação (rpm) e concentração inicial do corante, utilizando para essas

análises a massa de 1g para 250mL de solução a 30°C. Os ensaios foram feitos em batelada para a adsorção em velocidades de 100, 120, 140 e 160 rpm, e para a concentração foram usadas as de 10, 20, 30, 40, 50 mg.L⁻¹. Sempre analisando a absorbância no comprimento de onda 617nm em espectrofotômetro UV-VIS, em tempos de 5, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos.

A quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do adsorvente e a eficiência de adsorção serão obtidas a partir das Equações 11 e 12, respectivamente.

$$qt = (Ci - Ct).V.W \quad \text{Equação (11)}$$

Onde, qt é a capacidade de adsorção do adsorvente (mg/g); Ci e Ct serão as concentrações inicial e após um tempo de contato “t”, da solução do corante (mg.L⁻¹), respectivamente; V é o volume da solução de corante (L) e W é a massa de adsorvente (g).

$$\%REMOÇÃO = \left(\frac{Ci - Ct}{Ci} \right) \times 100 \quad \text{Equação (12)}$$

Onde, Ci é a concentração inicial do corante (mg.L⁻¹); Ct será a concentração de corante na solução após um tempo de contato “t” com o adsorvente (mg.L⁻¹). Serão testados os modelos cinéticos de Pseudo 1ª ordem, Pseudo 2ª ordem, Difusão intrapartícula, Elovich e Avrami, esses, fazem parte da grande maioria dos estudos de cinética de adsorção. Essa metodologia é baseada nos estudos de Gomes (2019), Deus Júnior (2023) e Teixeira *et al.* (2020).

4.5.3 Obtenção da isotermas

Para a realização do estudo do equilíbrio de adsorção, foi usado 1g de adsorvente em 250 mL de solução de verde de malaquita na concentração inicial de 50mg.L⁻¹ sob agitação de 160 rpm em pH igual 5,0, com tempo de 30 minutos, condições predeterminadas pelo estudo cinético na qual as condições de equilíbrio foram alcançadas. Foi retirada uma alíquota de 2 mL, em seguida, foi diluída em balão volumétrico de 50 mL com água destilada, e analisada em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm com comprimento de onda de 617 nm, nos tempos de 5, 10, 20 e 30 minutos. Os ensaios foram realizados em triplicatas, nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C, controladas com auxílio de um SHAKER da marca SOLAB, modelo SL-222 em banho finido. As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro UV-VIS através do método direto.

A quantidade de corante adsorvido por unidade de massa do adsorvente, no equilíbrio, será calculada pela Equação 13:

$$qe = (Ci - Ce).V.W \quad \text{Equação (13)}$$

Onde, qe constitui a capacidade de adsorção do adsorvente (mg.g^{-1}); Ci e Ct serão as concentrações inicial e de equilíbrio do corante (mg.L^{-1}), respectivamente; V será o volume da solução de corante (L) e W será a massa de adsorvente (g). Serão testados os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. Essa metodologia é baseada nos estudos de Gomes (2019), Ferreira (2019) e Teixeira, *et al.* (2020).

4.6 SELEÇÃO DOS MODELOS APLICADOS

Akaike (1974) utilizou a informação de Kullback-Leibler (K-L) para testar se um dado modelo é adequado para o fim que foi usado. No entanto, sua principal limitação é depender de uma distribuição associada ao modelo verdadeiro e um modelo candidato. Esses critérios de informação são aplicados as mais diversas áreas das ciências, sendo o AIC (Critério de Akaike), AICc (critério de Akaike Corrigido) e BIC (Critério Baysiano) os mais conhecidos. Nestes, são obtidos valores e aquele que apresentar a menor magnitude é dito ou considerado o “melhor” modelo, ou mais adequado, dentre os ajustados.

O Critério de Informação de Akaike (AIC) admite a existência de um modelo “real” que descreve os dados que são desconhecidos, e tenta escolher dentre um grupo de modelos avaliados, o que minimiza a divergência de Kullback-Leibler (K-L). O modelo com menor valor de AIC é considerado o modelo de melhor ajuste. O AICc é uma correção de segunda ordem, do viés do AIC, e sua utilização é recomendada quando a razão n/p é pequena (<40). Foi proposto em 1974, e é uma medida relativa da qualidade de ajuste de um modelo estocástico estimado. De forma geral o AIC é dado pela Equação 14:

$$AIC = 2k - 2\ln(L) \quad \text{Equação (14)}$$

Onde “ k ” é o número de parâmetros no modelo e L é o valor máximo da função de verossimilhança para o modelo. Dessa maneira, quando o número de observação (n) é pequeno.

Santos (2017) ressalta que o ajuste de polarização ou correção para a AIC deve ser dado pela Equação 15:

$$AICc = AIC + [2k \cdot (k + 1) \cdot n - k - 1] \quad \text{Equação (15)}$$

Em que “*k*” e “*n*” são o número de parâmetros do modelo e o número de observações, respectivamente. Esses valores serão importantes para dar credibilidade aos modelos matemáticos que serão utilizados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

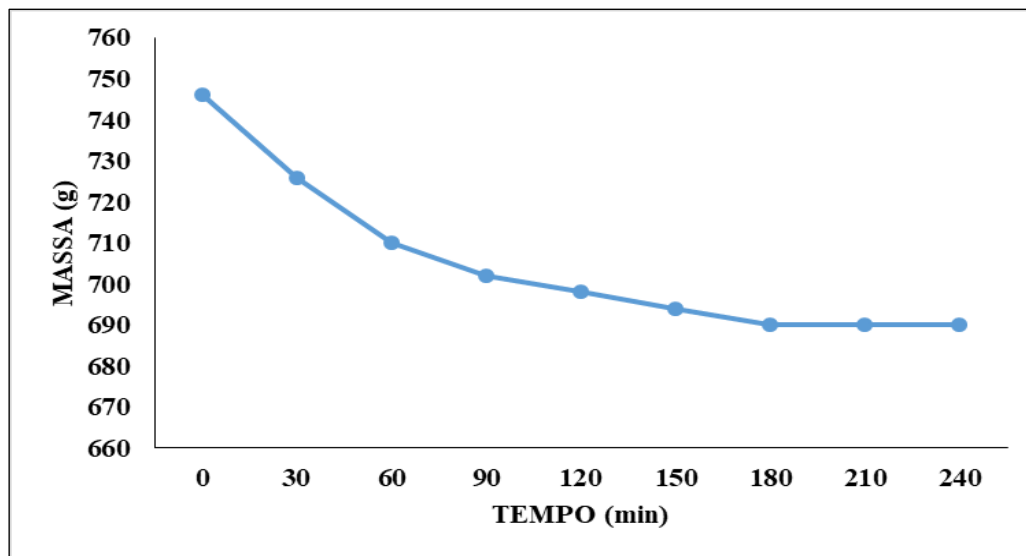
Neste capítulo, são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos até o presente momento a partir da aplicação dos métodos utilizados, referindo-se aos processos de adsorção do corante verde de malaquita pelo adsorvente produzido a partir da carnaúba.

Para entender o comportamento adsorptivo do bagaço do talo de Carnaúba a caracterização do material é imprescindível, nesta seção vamos abordar essas características.

5.1 SECAGEM E RENDIMENTO GRANULOMÉTRICO

A secagem do material durou 3 horas e 30 minutos e durante esse tempo, houve uma perda de massa equivalente à 8% da massa inicial que era de 746 g. Na Figura 17, logo abaixo, podemos observar a relação do tempo de secagem em minutos com a massa em gramas.

Figura 17: Relação do tempo de secagem em minutos com a massa em gramas.

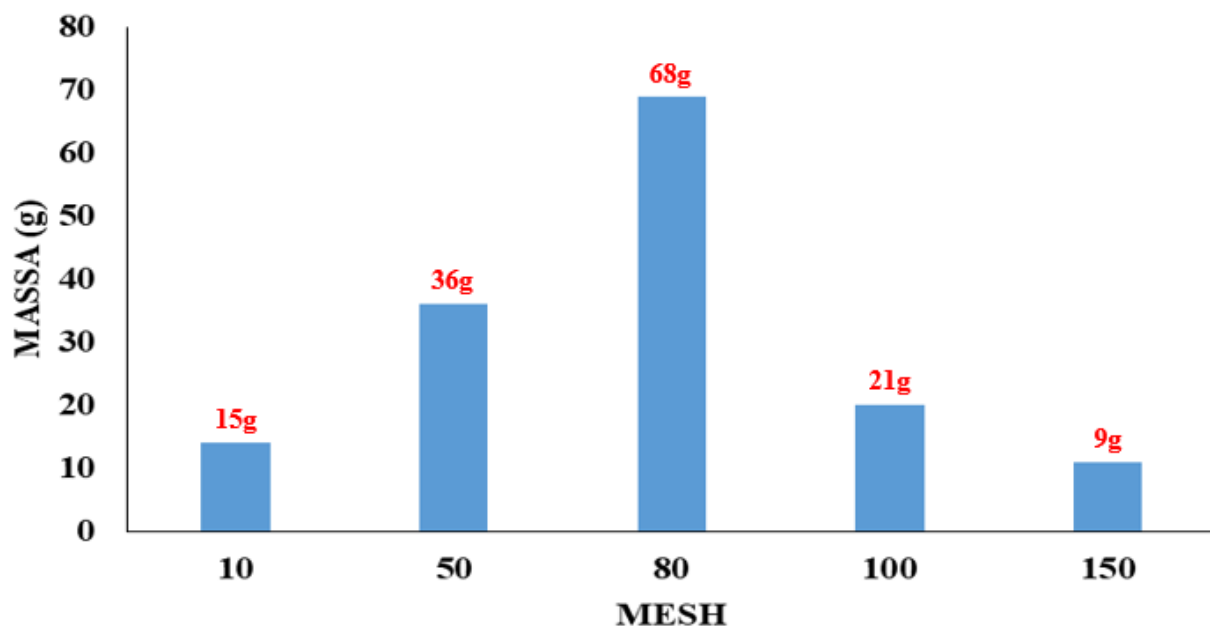


FONTE: Próprio Autor.

Esse procedimento se torna importante, visto que a retirada de água do adsorvente, previne interferências nos processos de adsorção que o material iria passar. De acordo com Dorneles, *et al.* (2021) a presença de água no adsorvente antes do início da adsorção, pode acarretar em erros de leitura com relação a sua massa pura.

Logo após a secagem foi realizada o processamento do material, seguido do uso do jogo de peneira para medir o seu rendimento granulométrico. Nesse processo, a peneira com maior rendimento foi a de 80 mesh, realizando a conversão de mesh para milímetros, temos que os tamanhos das partículas estão inseridos no intervalo de 0,250 a 0,376 mm, isso de acordo com a tabela de conversão usada por Bortoluz (2020). Segundo Santos (2021), os tamanhos das partículas podem alterar na eficiência da adsorção, sendo assim importante especificar qual tamanho foi utilizado no referido trabalho. Na Figura 18 a seguir, estão dispostas as medidas de cada mesh com suas respectivas massas em gramas.

Figura 18: Distribuição da granulometria do adsorvente.

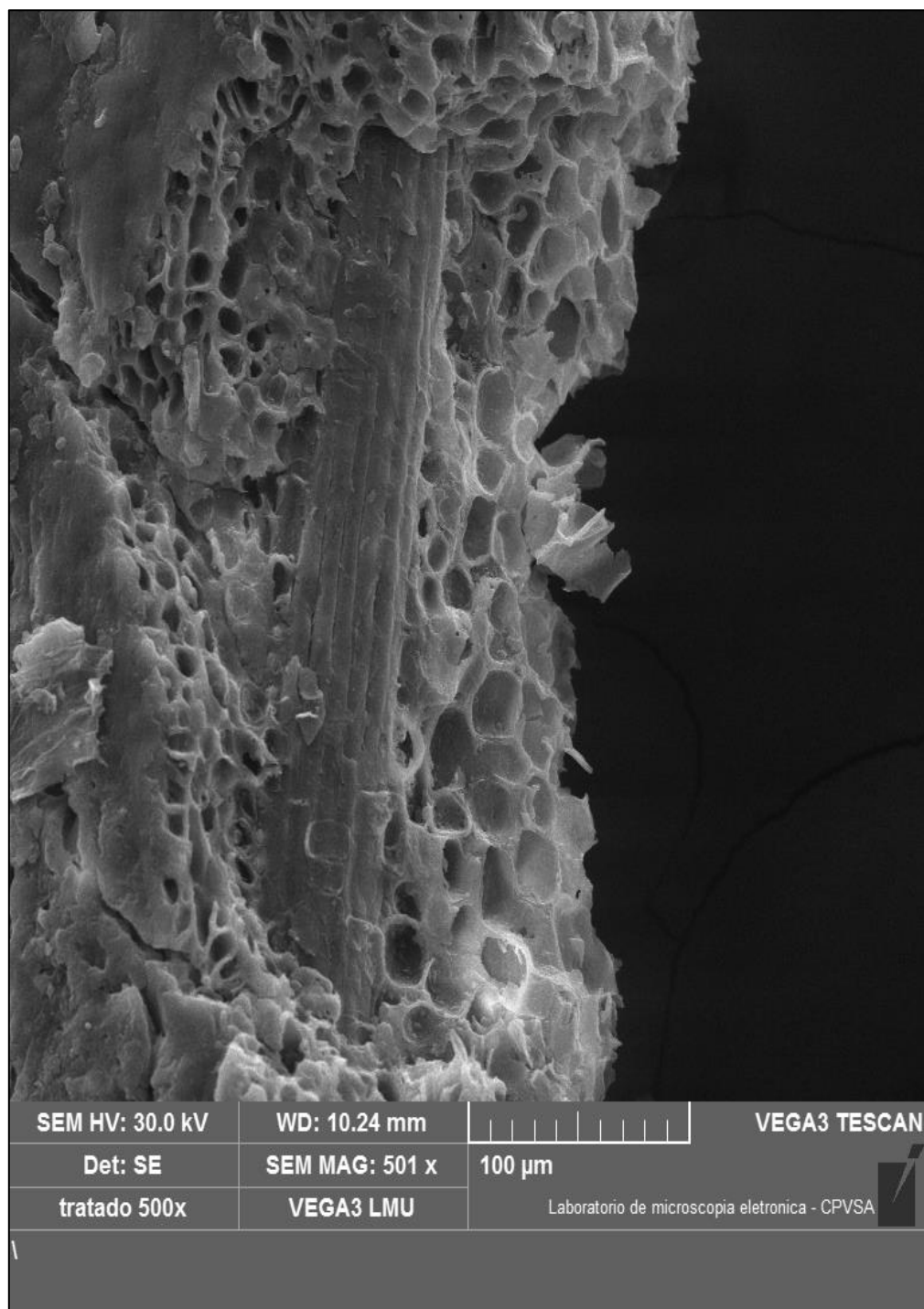


FONTE: Próprio autor.

5.2 MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA (MEV)

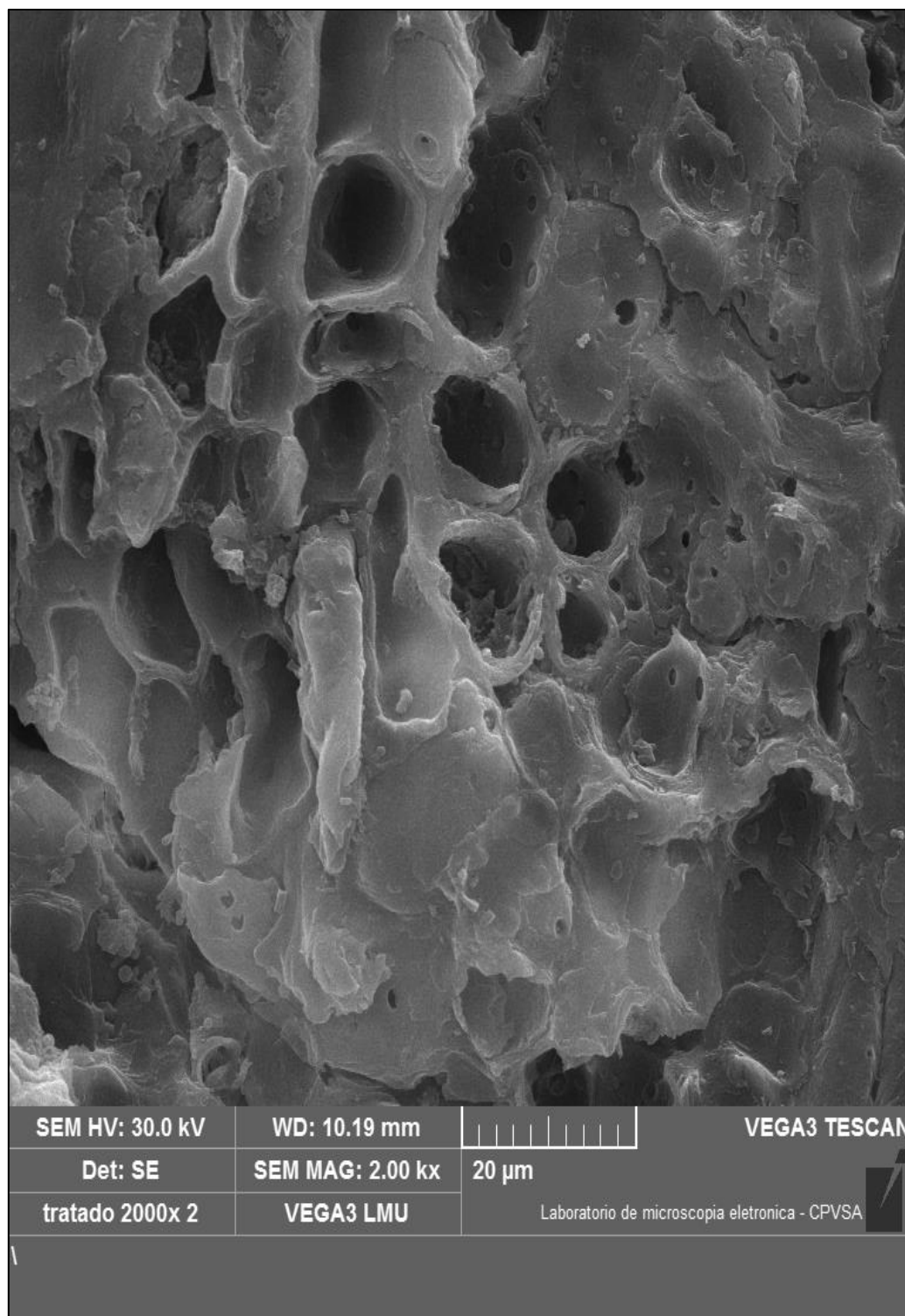
As imagens geradas pelo MEV, estão representadas pelas Figura 19, 20 e 21 que são referentes ao material lavado com água destilada em diferentes aproximações.

Figura 19: Micrografias do adsorvente lavado com água destilada com ampliação de 500x.



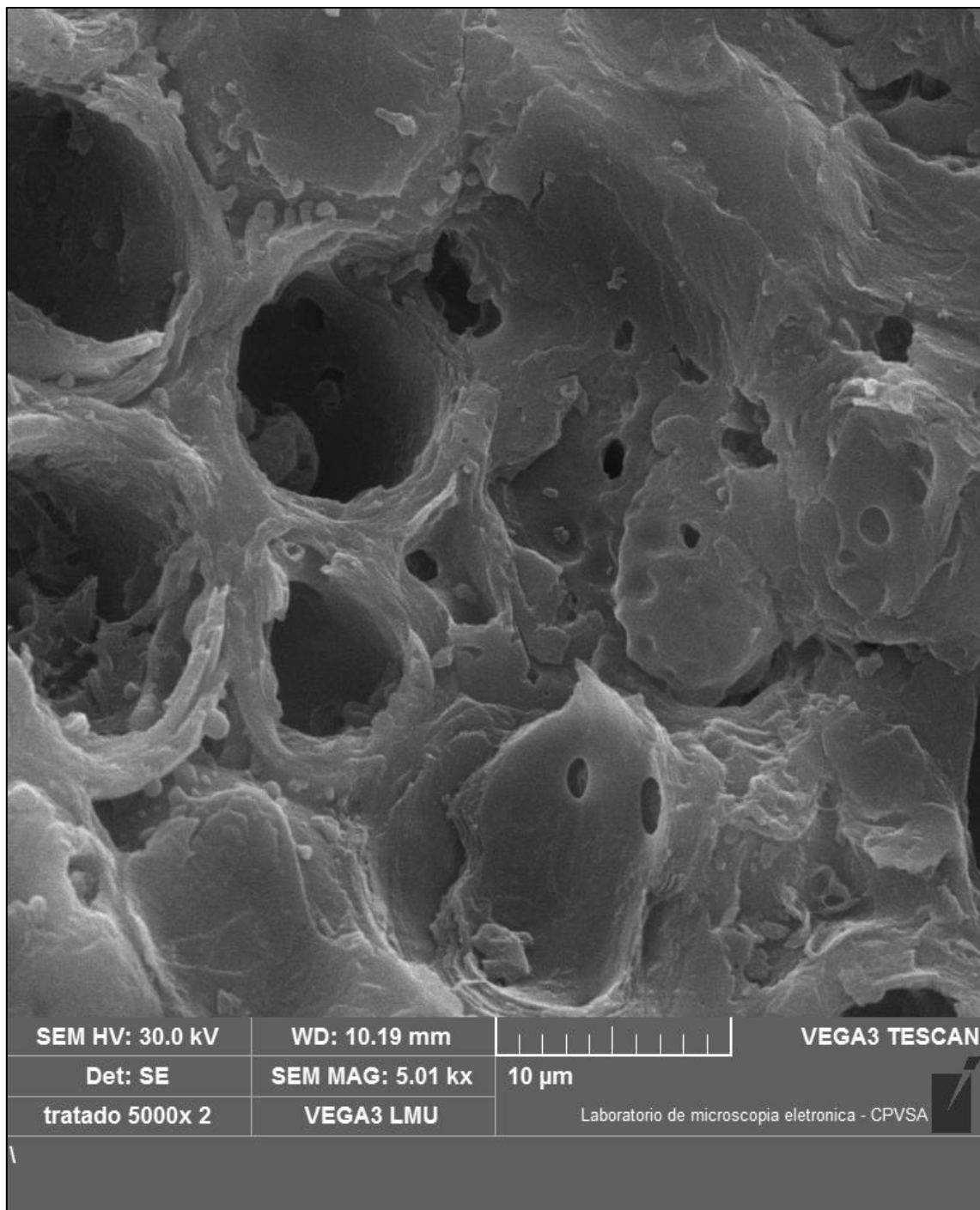
FONTE: Próprio autor.

Figura 20: Micrografias do adsorvente lavados com água destilada com ampliação de 2000x.



FONTE: Próprio autor.

Figura 21: Micrografias do adsorvente lavados com água destilada com ampliação de 5000x.



FONTE: Próprio autor.

Tabela 3: Classificação dos poros, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC).

Classificação	Diâmetro Do Poro (D)
Microporo	$D < 20 \text{ \AA}$
Mesoporo	$20 \text{ \AA} < D < 500 \text{ \AA}$
Macroporo	$D > 500 \text{ \AA}$

FONTE: Thommes *et al.* (2015).

Usando como referência a Tabela 3 e as imagens captadas pelo MEV, fazendo a conversão de valores e sendo que $1 \text{ \AA}$ é igual a $0,001 \mu\text{m}$. Os poros com maior diâmetro foram de $10 \mu\text{m}$, então podemos observar que existem de forma predominante os macroporos, sendo assim, a superfície do material apresentou uma porosidade homogênea. Comparando as imagens do adsorvente tratado com o não tratado, as diferenças não são significativas (THOMMES, 2015).

No processo de adsorção, as superfícies que apresentam porosidade ou rugosidade são importantes, pois permitem que a estrutura molecular do adsorvato penetre nos sítios internos do material (DUTRA, 2021). Segundo Dorneles *et al.* (2021) os materiais lignocelulósicos em sua grande maioria sempre apresentam superfícies não lisas, mesmo assim alguns ainda passam por tratamentos químicos ou térmicos para que essa característica aumente mais ainda. No caso do material usado neste trabalho, o mesmo passou apenas por lavagem com água destilada, não gerando assim custos significativos para sua obtenção. Porém, essa informação não garante que a adsorção ocorrerá, ou que o material será eficiente para aquele adsorvato. Sempre será importante que os espaços internos (sítios) estejam disponíveis para que a adsorção aconteça (THOMMES, 2015).

Bortoluz (2020) trabalhou com o pó de serragem do *Pinus elliotti*, esse material possui características parecidas com o material usado neste estudo, os dois são constituídos principalmente por lignina e celulose. As imagens MEV das amostras tratadas quimicamente, revelaram uma superfície fibrilar com a presença de poros, que são comumente encontrados em tecidos vegetais (GAN, *et al.* 2016). Outros adsorventes como o carvão ativado, também passam pela captura de imagens MEV, para identificar a rugosidade ou porosidade do material. No trabalho de Dutra (2021) foi produzido um carvão ativado a partir de serragem vegetal, nesse estudo o material lignocelulósico passou por tratamento térmico para o aumento da superfície de contato e foram

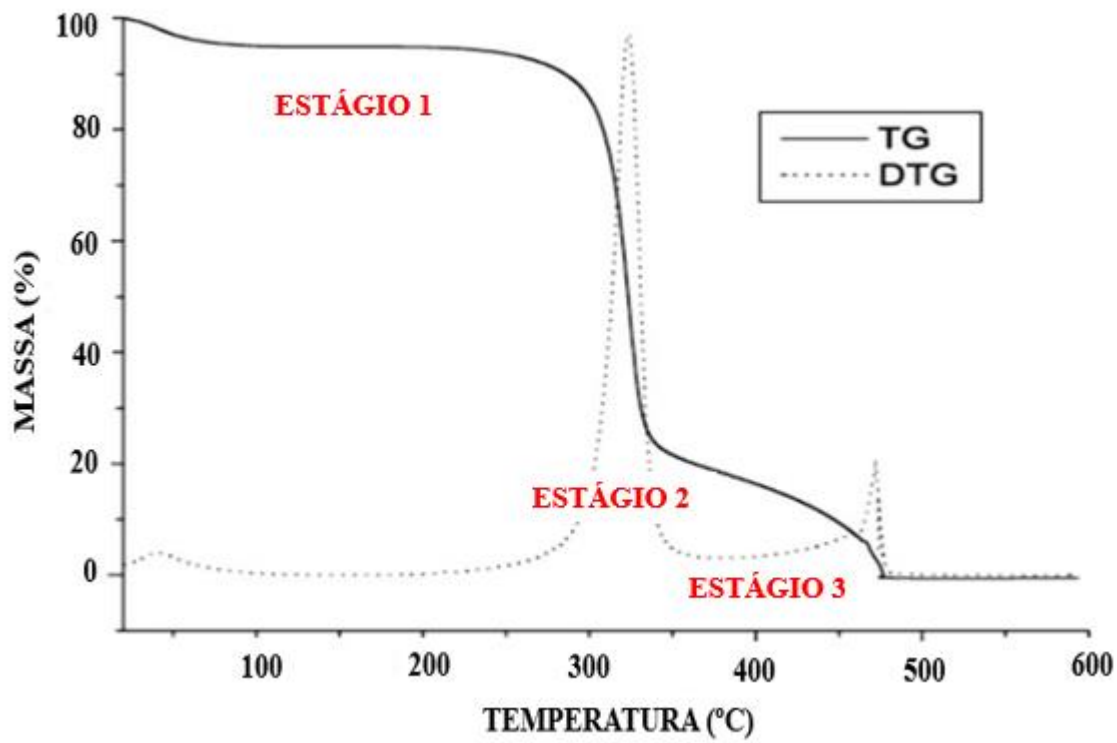
identificados macro e mesoporos ao longo das varreduras que foram feitas. Já no trabalho de Gomes (2019), foram estudados três tipos de algas marinhas, as quais passaram por tratamento ácido e tiveram suas superfícies visualizadas no MEV, identificado assim superfícies rugosas.

Comparando os resultados desses três trabalhos como os resultados obtidos neste, a presença de poros e superfícies rugosas estão presentes em todos, porém o adsorvente a base de pó de talo de carnaúba não passou por nenhum tratamento térmico ou químico que elevassem a sua área superficial e o seu custo. Ressaltando que a presença de superfícies não-lisas no adsorvente é uma característica importante para que a adsorção de corantes ou metais sejam bem-sucedidas (PEREIRA, 2023).

5.3 TERMOGRAVIMETRIA

As curvas termogravimétricas (TG e DTG) foram obtidas e podem ser vista na Figura 22, logo a seguir. Essa análise teve como objetivo apresentar os estágios de degradação do material pela influência da temperatura.

Figura 22: Curva Termogravimétrica – TG e DTG do bagaço de Carnaúba.



FONTE: Próprio Autor.

No estágio 1, houve uma pequena perda de massa (10%), apenas no estágio 2 que ocorreu o maior pico de perda de massa que foi no intervalo de 260°C a 340°C, atingindo uma perda de 80% da massa total, nela, carboidratos menores (celulose e hemicelulose) devem ter sido os primeiros a se volatilizar, isso por possuírem um grande número de hidroxilas (YACOU *et al.* 2018). As áreas dos picos são proporcionais a perda de massa. Por fim, no estágio 3 (340° a 475°C), temos o segundo pico de perda de massa, atingindo assim a degradação total do material na temperatura de 475°C, representando 10%, nela foram degradados os carboidratos com o maior peso molecular (lignina) (PEREIRA, 2023).

Os materiais lignocelulósicos apresentam em sua composição celulose (degradação em 325°C a 375°C), lignina (degradação em 190°C a 900°C) e hemicelulose (degradação em 225°C a 325°C), sendo assim esses componentes possuem faixas de temperaturas de degradação semelhantes, justificando a grande perda de massa na faixa de 275°C e 350°C (PERONDI, *et al.* 2017). As principais características da lignina, celulose e hemicelulose podem ser vistas na Tabela 4 logo a seguir.

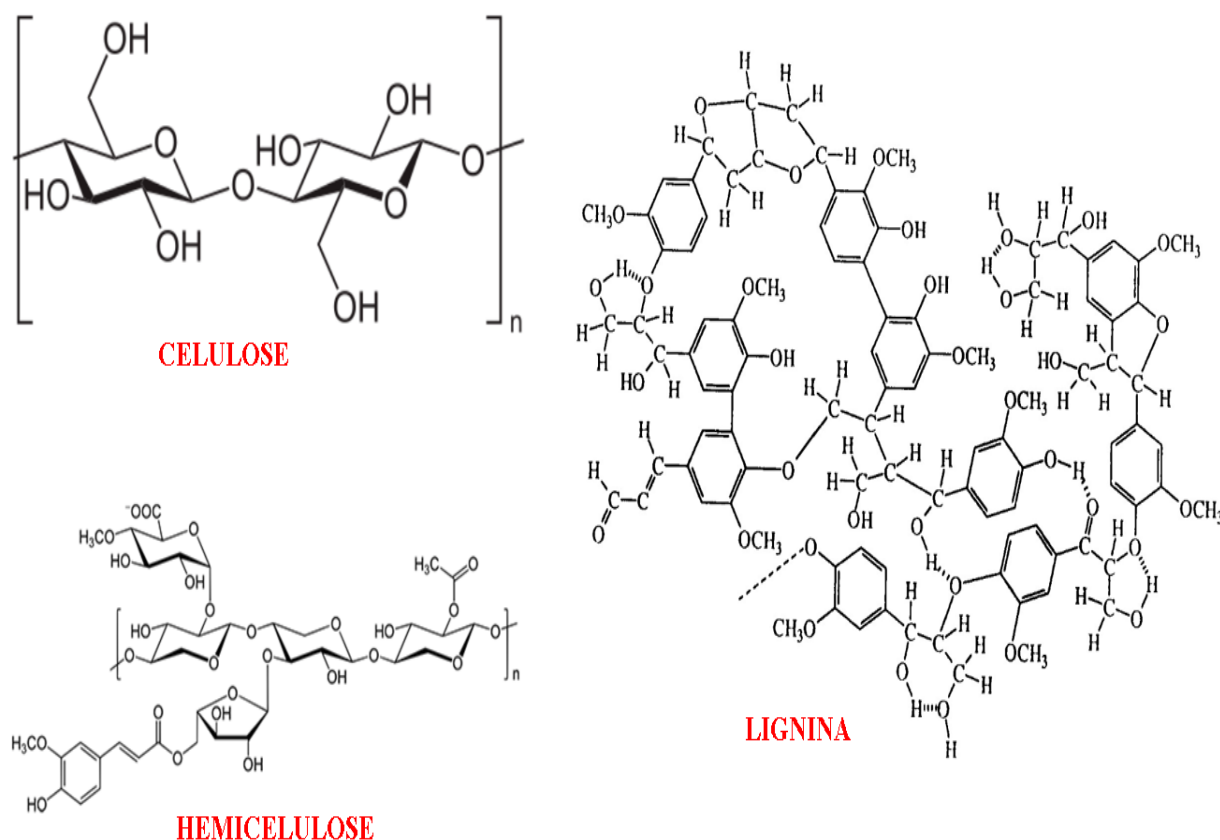
Tabela 4: Características dos principais componentes química da madeira de carnaúba.

CARACTERÍSTICA	LIGNINA	CELULOSE	HEMICELULOSE
Massa Molar.	-	162g.mol ⁻¹	-
Temperatura Final de Degradação.	900°C	375°C	325°C
Funções Orgânicas Presentes.	Aldeído, Fenol, Éter e Álcool.	Fenol, Éter e Álcool.	Aldeído, Fenol, Éster, Éter e Álcool.
Tipo de ligação e polaridade predominante	Covalente	Covalente Apolar	Covalente

FONTE: Adaptado de PERONDI, *et al.* (2017) e PEREIRA (2023).

Na Figura 23, logo a baixo podemos observar as estruturas químicas desses três componentes, nela é possível notar o tamanho dessas moléculas e também a presença de grupos oxigenados (Fenóis, Aldeídos, Cetonas, Álcool, Éteres e Ésteres) por todas as suas cadeias. De acordo com Lima (2023) a massa molar desses compostos atrelado a essa variedade de grupo funcionais, aumentam a temperatura de degradação do material. E ainda ressalta que a quebra dessas ligações requer uma quantidade significativa de energia, justificando assim altas temperaturas de degradação. Vale ressaltar que Souza, *et al.* (2017) afirmam que a composição química da madeira de Carnaúba tem 45% de celulose, 30% de hemicelulose e 20% de lignina, além de apresentar número pequenos de minerais.

Figura 23: Estruturas Químicas da Celulose, Hemicelulosa e Lignina.



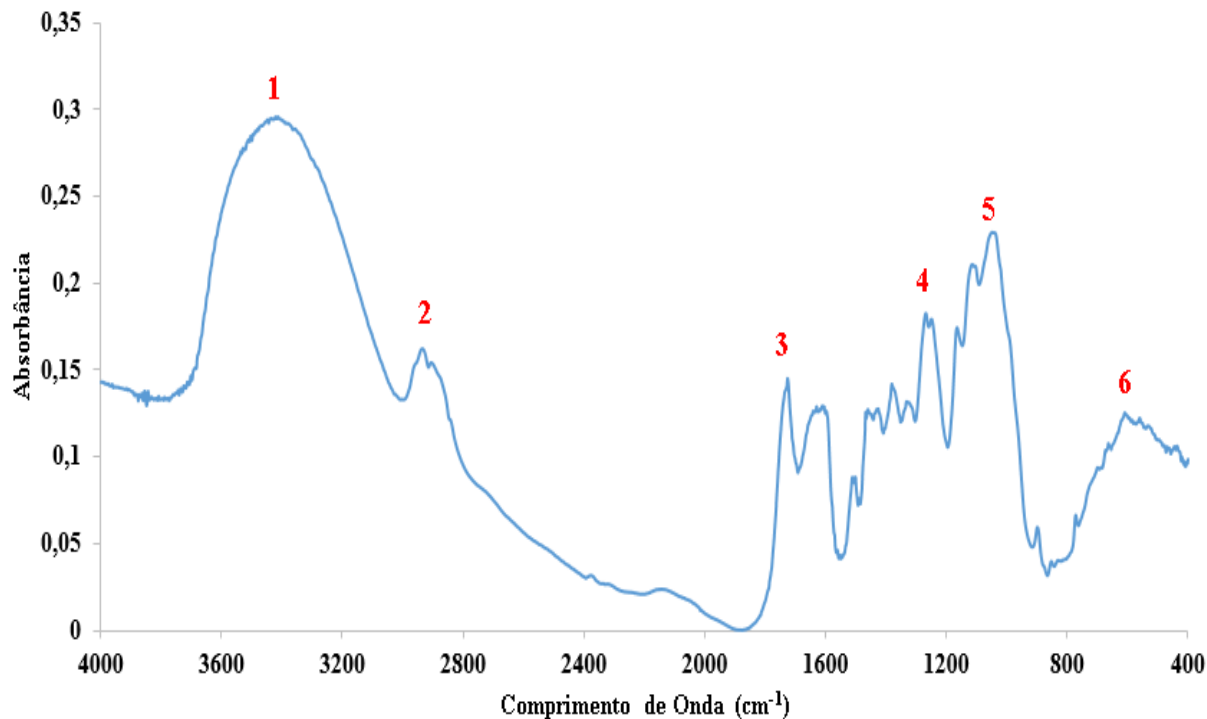
FONTE: Próprio Autor.

5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

O espectro de absorção na região do infravermelho do bagaço de carnaúba apresentou 6 bandas, que podem ser observados na Figura 24. Cada banda representa um grupo funcional que foi encontrado na superfície do material analisado. A banda 1 (3400cm^{-1}) representa o grupo —OH , o qual aparece em grande quantidade nas moléculas de substâncias lignocelulósicas (GOMES, 2019). Já a banda 2 (2900cm^{-1}) indica a presença de estiramentos simétricos de grupos C—H dos tipos alifáticos. Os picos 3 e 4 (1800cm^{-1} e 1250cm^{-1}) indicam vibrações de agrupamentos carbonilas (C=O) que podem ser de aldeídos ou cetonas ligadas ou não a anéis aromáticos. O pico 5 (1000cm^{-1}) representa os grupos de carbonos que fazem ligação simples com nitrogênio e oxigênio. O pico 6 (600cm^{-1}) pode indicar ligações entre átomos de carbono e cloro. Todos esses

grupos são encontrados nas moléculas de hemicelulose, lignina e celulose, confirmando o que a literatura já indicava a respeito da composição química do material.

Figura 24: Espectro de absorção no infravermelho do bagaço de Carnaúba.



FONTE: Próprio Autor.

Os oxigênios na superfície do material atuam como sítios básicos de Lewis que podem atrair espécies catiônicas (ácidos de Lewis), como o corante verde malaquita. De acordo com Antunes *et al.*, (2018) essa interação favorece o processo de adsorção pois a energia química envolvida é suficiente para que o adsorvente e o adsorvato não sofram repulsão.

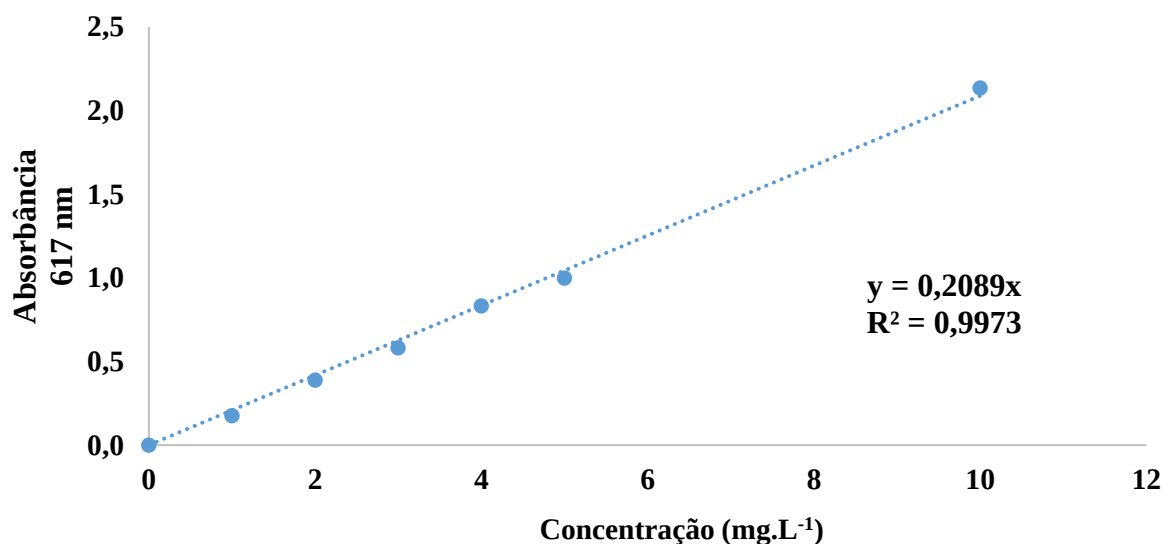
Nos processos de adsorção que envolvem corantes e materiais lignocelósicos, são os corantes do tipo catiônicos que melhor interagem com essas substâncias adsorventes, isso ocorre devido ao grande número de elétrons livres encontrados em grupos funcionais oxigenados (DORNELES *et al.* 2021).

5.5 ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

5.5.1 Curva Analítica

A curva analítica do corante Verde de Malaquita nas concentrações de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 10 mg.L⁻¹ foi obtida a partir de três leituras feitas no espectrofotômetro UV-visível a 617 nm, conforme constatada anteriormente no mesmo espectrofotômetro para concentração de 50 mg.L⁻¹, como comprimento de onda máximo para o corante, valor este também encontrado por Teixeira (2020). A Figura 25, logo a baixo mostra a relação da absorbância e concentração em mg.L⁻¹.

Figura 25: Curva Analítica do Corante Verde de Malaquita em 617nm.



FONTE: Próprio Autor.

Após regressão linear feita em Excel 2013 corrido pela função *Solver*, o R² foi de 0,9973, o que satisfaz a precisão, uma vez que a ANVISA (BRASIL, 2003) prescreve um coeficiente de correlação superior a 0,99 para afirmar a relevância da relação alcançada. Com isso a Equação 16 será:

$$Abs = 0,2089 \cdot C_{VM} \quad \text{Equação (16)}$$

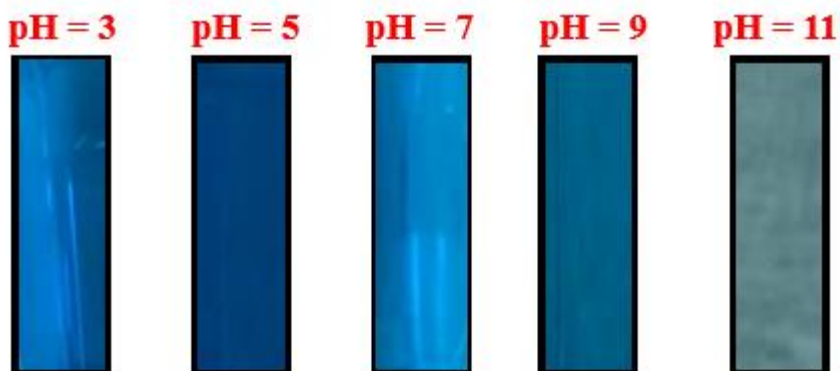
Onde, C_{VM} é a concentração do corante verde de malaquita em mg.L⁻¹ e Abs é a absorbância observada no espectrofotômetro, ressaltando que o comprimento de onda máximo utilizado foi de 617 nm. Esses dados foram usados para encontrar concentrações do adsorvato ao longo da adsorção no instante t , como nos experimentos do controle de pH, da cinética de adsorção e a isoterma de

adsorção, o que de acordo com Lima (2017), Teixeira (2020) e Castillo, *et al.* (2022) que trabalharam com o corante verde malaquita como adsorvato, deixaram claro o entendimento da diminuição da concentração do corante ao longo da sua adsorção, e esses cálculos só foram obtidos a partir dos dados fornecidos pela curva analítica do adsorvato.

5.5.2 Degradação do corante em pH distintos, estudo do pH e pH_{pcz}

O corante foi submetido a um teste de degradação em diferentes valores de pH, com o objetivo de identificar em qual pH ocorreria a menor percentagem de degradação. Após as medições no espectrofotômetro UV-VIS e com concentração inicial de 10 mg.L^{-1} durante os tempos de 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. Assim, tivemos como o pH com menor percentagem de degradação o da escala 5. Na Figura 26, logo a seguir, podemos observar que o pH 5 se manteve com a coloração muito semelhante a inicial.

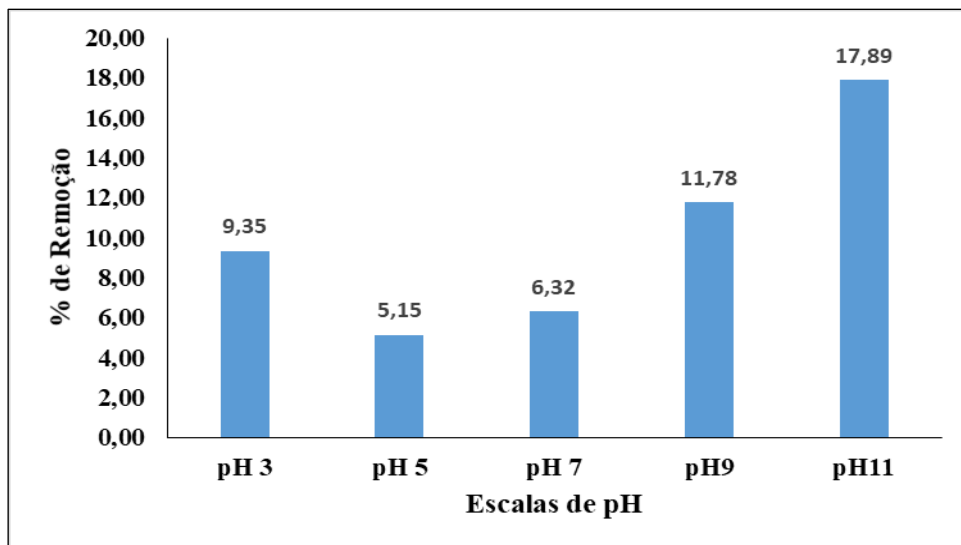
Figura 26: Degradação do corante em diferentes valores de pH.



FONTE: Próprio Autor.

Na Figura 27, a seguir, podemos observar o gráfico da percentagem de remoção em cada valor de pH. No pH 3, o corante perdeu 9,35% da sua concentração inicial, o pH 5 foi o que apresentou a menor perda, com apenas 5,15%, o pH 7 também foi baixo (6,32%), com esse resultado o intervalo da escala de pH entre 4 a 8, foram definidos para passarem pelo estudo de pH levando em consideração o pH_{pcz} . Os valores de pH 9 e 11 foram os que apresentaram maior percentagem de remoção, 11,78% e 17,89%, respectivamente. Com isso houve uma exclusão desses pontos para análise do pH ideal.

Figura 27: Relação de perda de concentração em porcentagem em cada escala de pH.



FONTE: Próprio autor.

Cada corante possui características químicas que o permitem identifica-lo, com o verde de malaquita não é diferente. Nos trabalhos de Teixeira *et al.* (2020), Lima (2017) e Castillo *et al.*, (2022), que usaram esse corante como adsorvato, todos notaram que o pH 5 ou próximo dessa medida, foi a escala que rendeu o melhor resultado de adsorção. Para Santos (2021) entender o pH no processo de adsorção é essencial para qualificar as condições em que o tratamento em larga escala possa acontecer, sempre levando em consideração a composição química do adsorvente. Segundo Bortoluz (2020) e Soares (2023) o comportamento do pH_{PZC} indica o valor de pH, quando o adsorvente possui uma superfície tendendo a ser neutra ($pH = 7$) e com isso pode permitir a descrição das propriedades decorrentes da dupla camada elétrica de um material em diferentes condições de pH.

Bonetto *et al.* (2015) entende que no meio aquoso, as partículas adsorventes apresentam uma carga superficial negativa quando o valor de pH do meio é superior ao pH_{PCZ} , e uma carga positiva quando o valor de pH do meio é inferior ao pH_{PCZ} . Desse modo, essa variável é de extrema importância nesse tipo de estudo, uma vez que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja interação eletrostática entre ambos, ressaltando que o corante verde de malaquita é catiônico (BORTOLUZ, 2020).

Na Figura 28 podemos observar os limites de pH inicial e final com relação ao ponto de carga zero – PCZ, construídos a partir dos dados da Tabela 5. A partir dela foi observado o

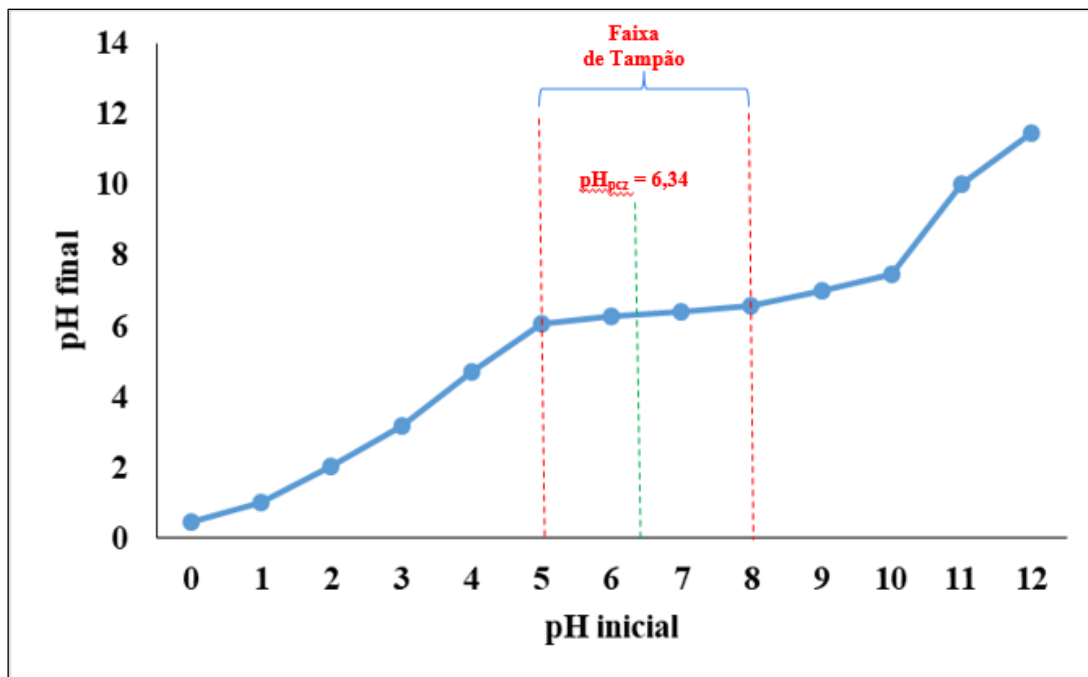
equilíbrio no pH_{PCZ} de 6,34, resultado da média dos quatro pontos em que a constância é observada. Sendo assim, pH_{PCZ} foi maior que o pH, quando isso ocorre significa que a superfície do material está carregada positivamente, o que pode ser benéfico para a adsorção de substâncias catiônicas (MAI *et al.* 2019; ZHANG *et al.* 2018) que é o caso do corante verde malaquita, através da interação eletrostática.

Tabela 5: Relação do pH inicial e pH final para obtenção do pH_{PCZ} .

pH inicial	pH final
0	0,45
1	1
2	2,4
3	3,2
4	5,9
5	6,1
6	6,1
7	6,3
8	6,4
9	7
10	7,5
11	10
12	11,5

FONTE: Próprio autor.

Figura 28: Relação de pH inicial e pH final e pH_{PCZ} .



FONTE: Próprio autor.

A quantidade adsorvida de corante variou de acordo com cada pH, essa relação está descrita na Tabela 6 abaixo em condições de 160 rpm, com 55°C de temperatura e uma concentração inicial de 50 mg.L⁻¹, essas condições foram definidas de acordo com os rendimentos adsortivos em cada condição estudada.

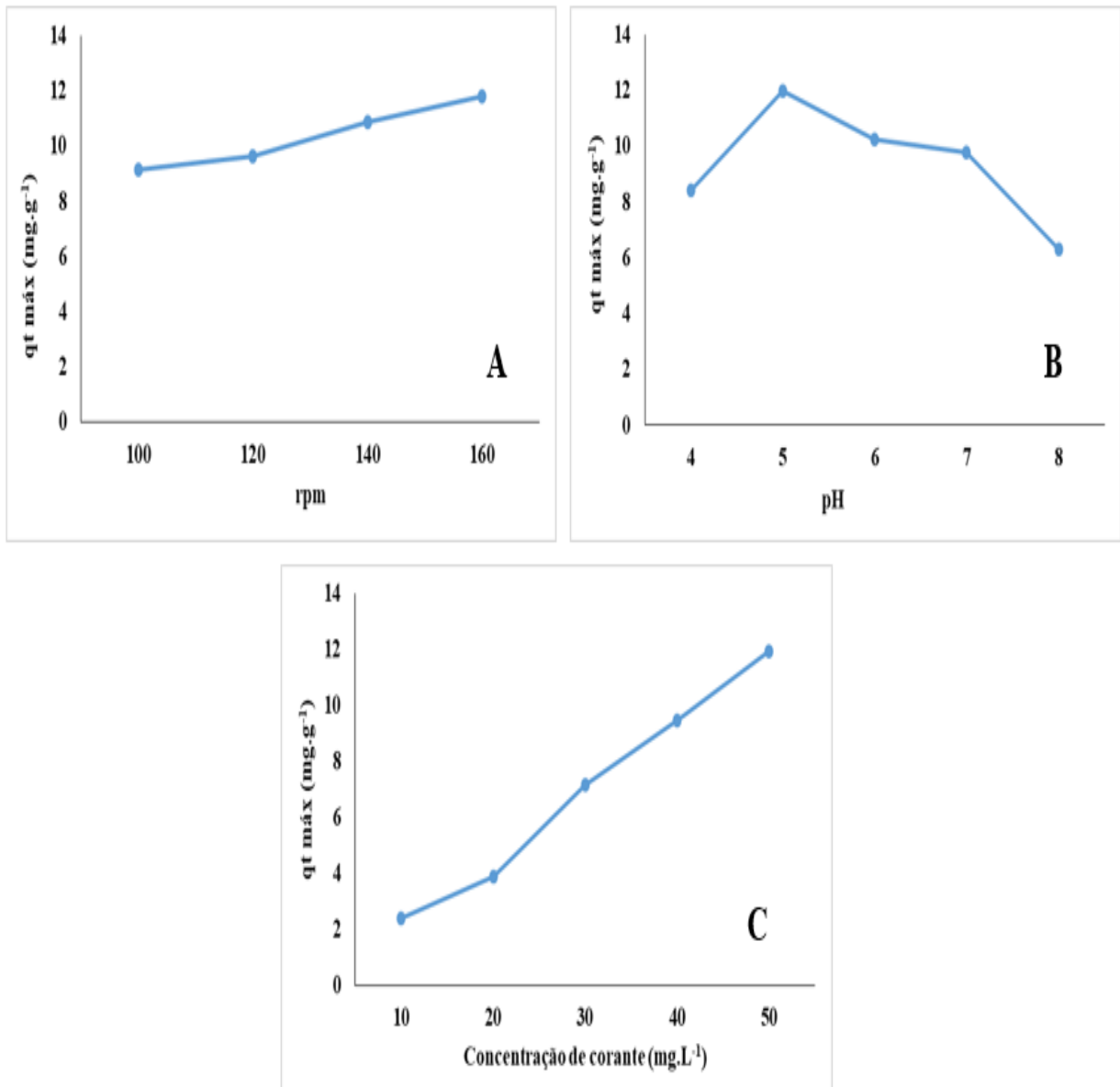
Tabela 6: Quantidade de corante verde malaquita adsorvido (mg.g^{-1}) em relação a faixa de pH para o adsorvente de pó do talo de Carnaúba.

pH	Quantidade adsorvida de corante verde malaquita (mg.g^{-1}).
0	3,11
1	3,61
2	4,03
3	5,69
4	8,41
5	11,98
6	10,22
7	9,78
8	6,31
9	5,13
10	4,06
11	3,99
12	3,78

FONTE: Próprio autor.

A faixa de pH 5, foi a que apresentou a maior quantidade de corante adsorvida. Outras condições foram testadas em batelada, resultando em taxas de adsorção diferentes. Aferindo essas condições tivemos que a rotação de 160 rpm, com concentração inicial de 50 mg.L^{-1} para o corante e pH 5, como massa de 1 g de adsorvente, foram as condições com melhores taxas de adsorção. Para obtermos esses resultados, foi proposta a temperatura de 55°C . A Figura 29 logo abaixo apresenta a relação do *qt máx* com as variáveis analisadas.

Figura 29: Relação do q_t máximo com as variáveis, (A) Rotação por minuto; (B) pH da solução; (C) Concentração do corante.



FONTE: Próprio autor.

5.5.3 Cinética de Adsorção e seus modelos

O estudo da adsorção do corante verde de malaquita em função do tempo, foi realizado para o adsorvente produzido neste trabalho em pH igual a 5,0, estabelecidos pelo estudo do pH, e em concentração de 50 mg.L⁻¹ e agitação 160 rpm. A Tabela 7 abaixo apresenta os dados experimentais de estudo e a Figura 20 sua coloração.

Tabela 7: Dados experimentais da cinética de adsorção do corante verde de malaquita usando como adsorvente o pó do galho da Carnaúba.

Tempo (min)	Abs	C (ppm)	qt (mg.g ⁻¹)
0	0,476	50	0
5	0,228	5,5	11,125
10	0,196	4,5	11,316
20	0,112	2,5	11,818
30	0,092	2,0	11,930
45	0,088	2,0	11,962
60	0,086	2,0	12,004
120	0,080	2,0	12,010

FONTE: Próprio autor.

Apresentando assim uma percentagem de remoção de 96%, de acordo com a Equação 12. Um valor muito alto quando comparado aos encontrados na literatura (Teixeira *et al*, 2020; Antunes *et al.* 2010), que usaram um adsorvente sem tratamento químico ou térmico com o corante verde de malaquita como adsorvato e tiveram porcentagens de remoção 90% e 75% respectivamente. Ressaltando que não foi encontrado nenhum trabalho que aborde a produção de adsorvente a partir do talo de carnaúba.

Figura 30: Coloração da solução verde malaquita ao decorrer do tempo de adsorção.



FONTE: Próprio autor.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula, Elovich e Avrami foram testados com o intuito de averiguar qual modelo melhor se ajusta aos dados experimentais. Os critérios de seleção desses modelos foram: Akaike (AIC), Akaike Corrigido (AICc) e o peso de Akaike (w_i). Os parâmetros e o R^2 , foram encontrados através das equações lineares de cada modelo aplicando regressão linear junto aos dados experimentais.

Na Tabela 8 logo a seguir, estão expressos esses valores juntamente com os critérios de seleção.

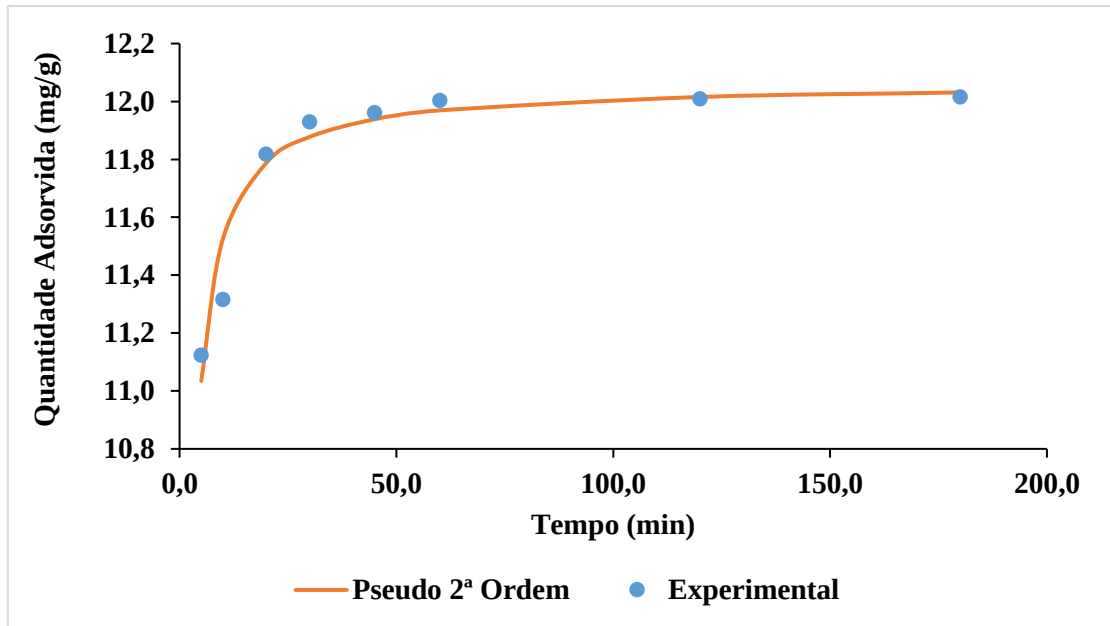
Tabela 8: Modelos cinéticos e seus parâmetros com o peso de Akaike (w_i).

Modelo cinético	Parâmetros	R^2	AIC	AICc	w_i
Pseudo-Primeira Ordem	$k_1 = 0,532$; $q_1 = 11,883$	0,622	-21,619	-19,219	0,001
Pseudo-Segunda Ordem	$k_2 = 0,178$ $q_2 = 12,062$	0,933	-35,465	-33,065	0,987
Difusão Intrapartícula	$k_{id} = 0,069$ $C = 11,306$	0,568	-20,562	-18,162	0,001
Elovich	$\alpha = 1,117$ $\beta = 3,746$	0,794	-26,497	-24,097	0,011
Avrami	$n_{AV} = 0,730$ $q_{AV} = 11,883$ $k_{AV} = 0,730$	0,622	-19,619	-33,065	0,000

FONTE: Próprio autor.

Com base nos critérios de seleção o modelo cinético que mais se ajustou para descrever o processo de adsorção foi o de pseudosegunda ordem. Esse modelo descreve que a capacidade de sorção da fase sólida indica que a etapa limitante da velocidade da reação é de natureza química, envolvendo assim o compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (PEREIRA, 2023; OLIVEIRA, 2021). Na Figura 31, logo abaixo, podemos observar a relação dos dados experimentais e os valores do modelo de pseudosegunda ordem.

Figura 31: Cinética de adsorção com o modelo de pseudosegunda ordem e dados experimentais.



FONTE: Próprio autor.

Esse modelo também descreve que a taxa de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado do número de sítios ativos na superfície do adsorvente, como foi observado nas micrografias obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura a presença de poros, podemos dizer que essa relação é um dos indícios que favoreceram a adsorção.

O equilíbrio do processo foi atingido logo aos 30 minutos, porém após os 5 minutos do início desse processo, a taxa de adsorção diminuiu. Através dos dados experimentais, a regressão linear foi aplicada em um gráfico gerado por t/q_t versus t , produzindo uma reta com coeficientes angular e linear. A partir desses valores, os parâmetros q_e e k_2 foram encontrados. O parâmetro q_e desse modelo (12,062) indica a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio e é dado em mg.g^{-1} , ou seja, no processo descrito, houve uma adsorção de 12,062 mg do corante verde de malaquita para cada 1 grama do pó do talo de carnaúba (96% de remoção), valores esses, superiores aos encontrados nos trabalhos de Castillo *et al.*, (2022) com 80% , Liew, *et al.* (2018) com 75% e Rangabhashyam e Balasubramanian (2018) com 62%, desconsiderando as condições dos ensaios. Os referidos autores investigaram adsorventes celulósicos na adsorção do corante verde de malaquita, tendo como principal modelo para descrever o processo o de pseudosegunda ordem, mas o parâmetro q_e ficaram abaixo de 5. Tornando assim o pó de galho de Carnaúba um promissor adsorvente de baixo custo.

A partir do conhecimento dos parâmetros do modelo de pseudosegunda ordem ($k_2 = 0,178$ e $q_e = 12,062$), é possível calcular a velocidade inicial da adsorção, usando a Equação 11 a seguir:

$$V_0 = kq_e^2 \quad \text{Equação (11)}$$

Onde, V_0 é a velocidade inicial da adsorção ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), q_e é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}) e k_2 é a constante de velocidade do modelo de pseudosegunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), ao aplicar essa equação, a velocidade inicial resultou em um valor de $25,9 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, apontando esse processo como uma adsorção rápida.

Para os processos de adsorção que utilizaram corantes catiônicos como adsorvatos e materiais lignocelulósicos como adsorventes, esse foi o modelo que melhor se ajustou na descrição do processo. Trabalhos como de Antunes *et al.* (2016), Lima (2017) e Bortoluz (2020), possuíam essas características e o modelo cinético que descreveu melhor seus resultados foi o de pseudosegunda ordem.

Na Tabela 9, logo a abaixo, podemos observar os percentuais de remoção deste e de outros trabalhos.

Tabela 9: Resumo de alguns trabalhos com seus respectivos resultados.

Trabalho	Adsorvente/Adsorvato	% de Remoção	Modelo Cinético
OLIVEIRA (2024)	Bagaço do galho de	96%	Pseudo
	Carnaúba/Verde de Malaquita		Segunda Ordem
BORTOLUZ (2020)	Pó de <i>Pinnus elliottii</i> /Azul de	12%	Pseudo
	Metileno		Segunda Ordem
TEIXEIRA <i>et al.</i> (2020)	Sabugo de Milho/Verde de	90%	Pseudo
	Malaquita		Segunda Ordem
LIMA (2017)	Palha de Milho/Verde de	92%	Pseudo
	Malaquita		Segunda Ordem
GOMES (2019)	Resíduos de algas/ Íons de	72%	Pseudo
	Cromo.		Segunda Ordem
SOUZA (2024)	Resíduos madeireiros de	94%	Pseudo
	Sabiá/ Azul de metileno		Segunda Ordem
ANTUNES <i>et al.</i> (2016)	Casca de Abacaxi/Verde de	81%	Pseudo
	Malaquita		Segunda Ordem

FONTE: Próprio Autor.

5.6 ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E SEUS MODELOS

Na Tabela 10, logo a seguir, estão os dados relativos aos parâmetros experimentais dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, bem como os critérios estatísticos de Akaike (AIC), Akaike Corrigido (AICc) e o peso de Akaike (wi).

Tabela 10: Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir e seus critérios estatísticos.

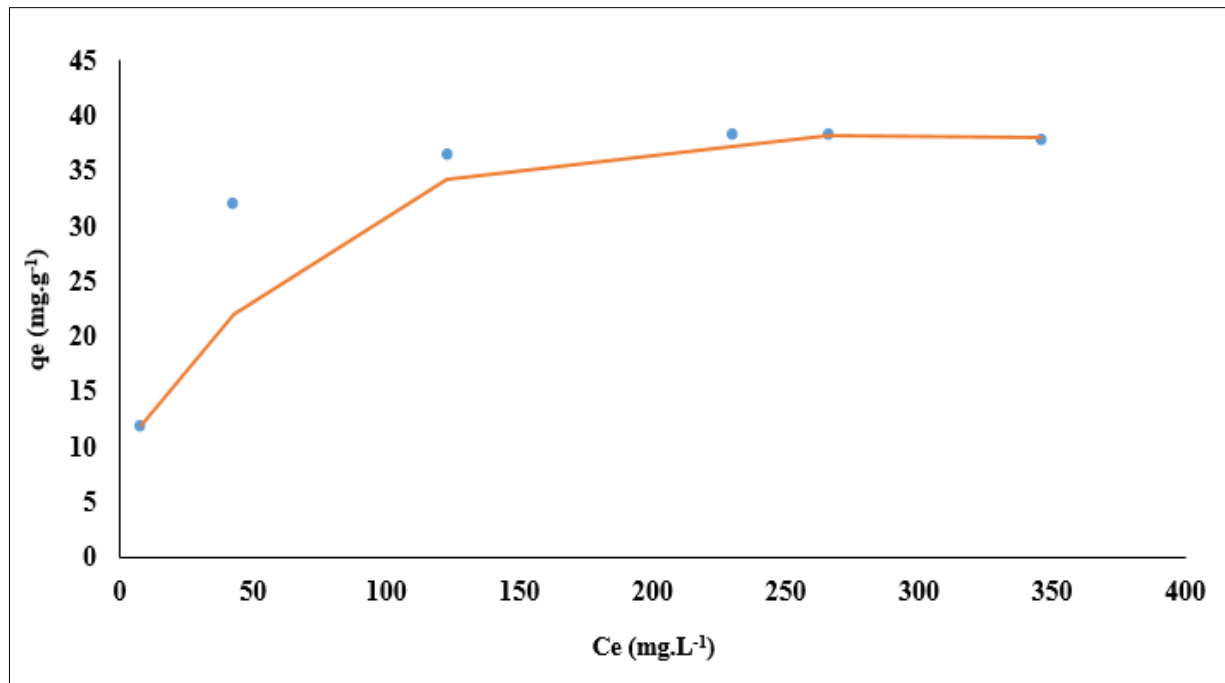
Modelo Isoterma	Parâmetros	R ²	R _L	AIC	AICc
Langmuir	k _L = 0,063; q _e = 40,77;	0,981	R _L (50mg.L ⁻¹) = 0,24	9,501	13,501
			R _L (100mg.L ⁻¹) = 0,14		
			R _L (200mg.L ⁻¹) = 0,07		
			R _L (300mg.L ⁻¹) = 0,05		
			R _L (400mg.L ⁻¹) = 0,04		
			R _L (500mg.L ⁻¹) = 0,03		
Freundlich	k _F = 11,62 n = 4,618	0,815	-	23,187	27,187

FONTE: Próprio autor.

Com os dados do modelo de Langmuir, podemos calcular o R_L, parâmetro indicativo da reversibilidade do processo, calculado através da Equação 9. Quando aplicada, os valores encontrados se referem a cada concentração analisada, indicando assim que o processo é caracterizado como favorável com o aumento da concentração do adsorbato, pois o valor de R_L foi decrescendo ao longo que a concentração aumentava.

A Figura 32 logo abaixo mostra a relação de q_e na temperatura de 55°C para os dados experimentais e os modelos de Langmuir, sendo este, o modelo que mais de ajustou aos dados.

Figura 32: Isoterma de adsorção com o modelo de Langmuir e dados experimentais.



FONTE: Próprio Autor.

A Tabela 11 logo a seguir, apresenta um resumo de todos os resultados alcançados neste estudo diante a caracterização do material adsorvente e suas propriedades.

Tabela 11: Resumo dos resultados e informações gerais do trabalho.

CARACTERÍSTICA	DESCRIÇÃO
Tipo de Adsorvente.	Lignocelulósico – Bagaço do galho de Carnaúba.
Granulometria com maior rendimento.	80 Mesh.
Tipos de poros identificado através do MEV.	Presença de Macroporos.
Temperatura de degradação total.	475°C.
Condições do experimento cinético e térmico.	Concentração inicial: 50mg.L ⁻¹ ; Agitação: 160rpm; pH= 5,0 e Temperatura: 55°C.
pH PCZ.	6,34.
Tempo de Equilíbrio.	30 minutos.
Modelo cinético de adsorção.	Pseudosegunda Ordem.
Velocidade inicial do processo.	25,9 g.mg ⁻¹ .min ⁻¹ .
Modelo de isoterma de adsorção.	Langmuir.

FONTE: Elaborado pelo Autor.

6. CONCLUSÕES

Com os resultados alcançados podemos considerar que o bagaço do talo da Carnaúba apresentou uma ótima taxa de remoção para o corante verde de malaquita em solução aquosa. As otimizações feitas ao longo do trabalho mostraram compatibilidade com outros trabalhos semelhantes. O processo de lavagem foi necessário para eliminar qualquer substância coloridas e interferissem em leituras UV-VIS e mascarassem resultados.

As condições com melhores taxas de adsorção foram no pH 5 com concentração inicial do corante de 50mg.L^{-1} , em rotação de 160 rpm, essas variáveis foram estudadas com temperatura de 30°C . Nessas condições, a adsorção atingiu o equilíbrio nos 30 minutos iniciais do processo, mas a sua taxa de sorção só foi significativa até os 5 minutos iniciais, com quantidade adsorvida de $12,00\text{ mg.g}^{-1}$ e 96% de corante removido da solução, onde a concentração inicial foi de 50 mg.L^{-1} para 4mg.L^{-1} .

O modelo matemático que melhor se ajustou foi o de pseudosegunda ordem para a cinética de adsorção. De acordo com esse modelo, podemos considerar que o processo é descrito como um fenômeno químico. Já para a otimização de temperatura, podemos concluir que a faixa de temperatura com maior taxa de remoção foi a de 55°C , tendo a o modelo de isoterma de Langmuir a que apresentou melhor ajuste matemático para descrever o processo.

Esses resultados indicam que o material é promissor para uso na adsorção de corantes, apresentando um baixo custo, por ser um resíduo agroflorestal e por não ser necessário o mesmo passar por nenhum tipo de tratamento químico ou térmico como os carvões ativados, adsorventes cerâmicos ou outros de origem vegetal passam.

Além disso, sua abundância e o fácil acesso a esse material, viabilizam o seu uso em larga escala, agregando a esse um valor econômico ainda maior aos produtores, trazendo um aumento potencial nos investimentos nesta cultura que é fácil e evolui bem na região Nordeste. Vale salientar que não foi encontrado nenhum trabalho que aborde a produção de adsorvente a partir do galho de carnaúba.

REFERÊNCIAS

AHAMAD, K.U.; SINGH, R.; BARUAH, I.; CHOUDHURY, H.; SHARMA, M.R. Equilibrium and Kinetics Modeling of Fluoride Adsorption onto Activated Alumina, Alum and Brick Powder. **Groundwater for Sustainable Development**, vol.91, Pág.: 332- 343, 2018.

ALI, A.; SAEED, K.; MABOOD, F. Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent. **Alexandria Engineering Journal**, vol. 55, Pág.: 2933 - 2942, 2016.

AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transactions on Automatic Control**, v.19, n.6, Pág.: 716 - 723, 1974.

ANTUNES, E.C.E.S.; PEREIRA, J.E.S.; FERREIRA, R.L.S.; MEDEIROS, M.F.D.; BARROS NETO, E.L. Remoção de corante têxtil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natural. **HOLOS**, ano: 34, v.3, Pág.: 81-97. 2018.

BATISTA, A.S.S.; SILVA, W.M.. Diferentes tipos de adsorventes empregados na remoção de nitratos em águas: uma revisão. **Anais III WIASB**. Campina Grande/PB. Realize Editora, 2017.

BHARAGAVA, R. N.; PANKAJ, C. **Emerging and eco-friendly approaches for waste management**. Singapore: Springer, 2019.

BONETTO, L.R. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã**. Dissertação de Mestrado – Universidade de Caxias do Sul – UCS. 153p, 2016.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption processes for water treatment and purification**. Switzerland: Springer, 2017.

BORTOLUZ, J. **Caracterização e aplicação de serragem de *Pinus elliotti* da indústria moveleira na remoção do corante azul de metileno**. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais – Universidade de Caxias do Sul –UCS. 126p. 2020.

BRASIL. Agência Nacional De Vigilância Sanitária. **Resolução–RE nº899**, de 29 de maio de 2003. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2003/res0899_29_05_2003.html. Acesso em:16/12/2023.

CÂMARA SETORIAL DA CARNAÚBA. Disponível em: <http://www.sfiec.org.br/portaltv2/sites/sindicarnauba/> Acesso em 11/2023.

CASTILLO, A.S.; SOUZA, M.E.A.; VALENTE, C.S.; SILVA, J.A.C.; CARDOSO, F.J.B.; VILHENA, K.S.S. Adsorção do corante verde de malaquita utilizando fração oriunda de resíduo

proveniente da fabricação do silício metálico. **Brazilian Journal of Development.**, vol.8, nº.9, Pág.: 64616-64634, Curitiba – PR, 2022.

COELHO, G. F.; GONÇALVES JR., A. C.; SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, vol. 3, Pág. 291 - 317, 2014.

CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA N°. 001. 1986. Disponível em: <<https://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8902>> Acesso em 12/02/2024.

CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA N°. 357. 2005. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=102255>> Acesso em: 12/02/2024.

CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA N°. 430. 2011. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>> Acesso em 12/02/2014.

DELPINO, G. R., TOCCO, D., MEDDA, L., MAGNER, E., SALIS, A. Adsorption of Malachite Green and Alizarin Red S Dyes Using Fe-BTC Metal Organic Framework as Adsorbent. **International journal of molecular sciences**, n. 22, v. 2, p. 788, 2021.

DEUS JÚNIOR, J. O. **Aplicação de bioadsorventes em sistema combinado adsorção/flotação para tratar água produzida**. 2023. 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2023.

DORNELES, R.H.T.; SEBBEN, V.H.; RAVA, A.R.; MACHADO, B.F.; COSTANTIN, L.F.; LOPES, F.C.; DUTRA, E.D.; GASPARIN, F.P.; RIES, L.A.S. Valorização do resíduo florestal do eucalipto através de processamento termoquímico para a produção de bioadsorvente de baixo custo. ANAIS - 6º Simpósio sobre Sistemas Sustentáveis, Pág.: 473-490. **Editora GFM**. Toledo – PR, 2021.

DUTRA, D.K.R. **Obtenção de carvão ativado a partir do resíduo de casca do Eucalipto Branco**. Trabalho de conclusão de curso, 71p. Universidade do Vale do Taquari – UNIVALE. Lajeado - RS, 2021.

FERREIRA, Lucélio Mendes. **Caracterização do bioadsorvente produzido a partir da torta de mamona (*Ricinus communis* L.)**. 2019. 77f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Escola Agrícola de Jundiá, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2019.

GAN, W. et al. Preparation of thiol-functionalized magnetic sawdust composites as an adsorbent to remove heavy metal ions. **RSC Advances**, vol. 6, Pág.: 37600–37609, 2016.

GOMES, L. M. F. **Obtenção e caracterização de bioadsorventes a partir de algas marinhas para remoção de cromo hexavalente em solução aquosa**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais – PPGCEM, Universidade Federal do Semiárido-UFERSA. Mossoró-RN, 133p. 2019.

GUEDES, A. F., TAVARES, L. N., MARQUES, M. N. D. N., MOURA, S. P., & SOUSA, M. N. A. D. Tratamento da água na prevenção de doenças de veiculação hídrica. **Journal of medicine and Helth Promotion**, v. 2, n. 1, p. 452-461, 2017.

GUIMARÃES, P.P.; BOTREL, R.T.; NOGUEIRA, N.W.; CASTRO, V.G.; AGUIAR, G.P.; CARMO, F.C.A. Produtos florestais não madeireiros do nordeste Brasileiro: Carnaúba. **NATIVA**. Vol. 6, nº2, pág.: 213-218. Sinop-MT, 2018.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, vol. 24, nº. 4, Pág.: 1–39, 1898.

LERMEN, A.M.; FRONZA, C.S.; DIEL, J.C.; SCHEIN, D.; CLERICI, N.J.; GUIMARÃES, R.E.; BOLIGON, S.D.; SCHER, A.C. A utilização de resíduos agroindustriais para adsorção do corante azul de metileno: Uma breve Revisão. **Brazillian Applied Science Review**. Vol. 5, nº.1, Pág.: 273-288. 2021.

LIEW, R. K., AZWAR, E., YEK, P. N. Y., LIM, X. Y., CHENG, C. K., NG, J. H., ... & LAM, S. S. Microwave pyrolysis with KOH/NaOH mixture activation: a new approach to produce micro-mesoporous activated carbon for textile dye adsorption. **Bioresource technology**, nº266, Pág.:1-10, 2018.

LIMA, D. R. **Adsorção do corante verde de malaquita utilizando palha de milho modificada por ultrassom**. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC. Santa Maria - RS, 121p. 2017.

LIMA, R.N.; PAIXÃO, R.L.; MARQUES, R.B.; MALVEIRA, J.Q.; FURTINI, J.A.O.; RIOS, M.A.S. Investigation of the potential of the carnauba stalk and of the carnauba's straw to use as biofuel. **Revista Matéria**. Vol.24, nº.2, 2019.

LIMA, F. S. **Avaliação da remoção de fármacos por processos adsortivos: estudos isotérmico, cinético e termodinâmico**. 2023. 128f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2023.

MAI, J.; LEI, Y.; KHAN, M. A.; WANG, F.; LEI, Y. C.,W.; XIA, M.; ZHU, S. Adsorption properties, kinetics & thermodynamics of tetracycline on carboxymethyl-chitosan 124 reformed montmorillonite. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol.124, pág.:557-567, 2019.

MOREIRA, P.I. Entre extrativismo e ciência: A história da exploração da cera de Carnaúba no Nordeste do Brasil na primeira metade do século XX. **Historia Ambiental – HALAC**. Latinoamericana y Caribeña. Vol.12, nº2, Pág.: 107-139. 2022.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. Adsorção: Aspectos e aplicações Ambientais. **Editora Imprensa Universitária**. Fortaleza –CE. 256f. 2014.

NEMCHI, F.; BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N.; BELHAKEM, M.; DUCLAUX, L. Enhancement of Ni²⁺ removal capacity of activated carbons obtained from Mediterranean *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algal species, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 2337-2345, 2017.

NERIS, J. B. F.; LUZARDO, H. M.; da SILVA E. G. P.; VELASCO, F. G. Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, vol. 357, Pág.: 404-420, 2019.

OJEDIRAN, J. O., DADA, A. O., ANIYI, S. O., DAVID, R. O., ADEWUMI, A. D. Mechanism and isotherm modeling of effective adsorption of malachite green as endocrine disruptive dye using Acid Functionalized Maize Cob (AFMC). **Scientific reports**, n. 11, v. 1, p. 21498, 2021.

OLIVEIRA, K. F. S. **Bioadsorvente derivado do carvão da casca da castanha de caju para remoção de contaminantes em água produzida**. 2021. 128f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2021.

PATIAS, S.; SÁVIO, J.; COSTELLI, M.; DA SILVA, A. CANCELIER, A.. LOPES, T. Obtenção de carvão adsorvente oriunda da casca de pequi (*Caryocar brasiliense*) e sua aplicação no tratamento de efluentes da indústria têxtil através do processo de adsorção. **Rev Eletrônica em Gestão, Educ. e Tecnol. Ambient.** Vol.19, Pág.: 1482-1492. 2015.

PEREIRA, J.E.S. **Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) e da Carnaúba (*Copernícia prunifera*)**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN. 89p. 2017.

PEREIRA, J. E. S. **Valorização de resíduos lignocelulósicos como bioadsorventes de íons cobre e desenvolvimento de sensor colorimétrico a base de levulinato de sódio para sua detecção**. 2023. 150f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2023.

PERONDI, D.; DANIELLE, R.; CHRISTIAN, M.; JUNGES, J.; MARCELO, G.; VILELA, A.C.F. Degradação térmica dos principais constituintes de um triturador RTS Brasileiro. **57º Congresso Brasileiro de Química**. Gramado-RS. 2017. ISBN: 978-85-85905-21-7.

PIQUET, A.B.M.; MARTELLI, M.C. Bioadsorventes produzidos a partir de resíduos orgânicos para remoção de corantes: Um revisão. **Research Society ant Development**. Vol. 11, nº 3, 22p. 2022.

PIMENTEL, R.G.; REZENDE, N.; BENATTI, C.T.; LAUTENSCHLAGER, S.R.; BERGAMASCO, R. Utilização de adsorventes para remoção de compostos farmacêuticos no tratamento de água: Uma revisão. **Gestão e Sustentabilidade ambiental**. Vol. 11, Pág.: 292-305. 2022.

PRESSI, L. **Análise do potencial uso de resíduos agroindustriais como adsorventes alternativos para metais no Rio Grande do Sul.** Dissertação de Mestrado, 83p. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS, PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA. Porto Alegre – RS, 2021.

QI, W.; ZHAO, Y.; ZHENG, X.; JI, M.; ZHANG, Z. Adsorption behavior and mechanism of Cr(VI) using Sakura wastefrom aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 360, p. 470 - 476, 2016.

RANGABHASHIYAM, S.L.; BALASUBRAMANIAN, P.S. Biosorption characteristics of methylene blue and malachite green from simulated wastewater onto Carica papaya wood biosorbent. **Surfaces and Interfaces**, nº10, Pág.: 197-215, 2018.

REGTI, A.; LAAMARI, M.R.; STIRIBA, S.E.; EL HADDAD, M. Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from Persea species. **Microchem J**, Vol.130, Pág.:129-36, 2017.

ROSSI, E.; MELO, A.R. **Serragem de Eucalipto e bagaço de cana: Adsorventes naturais para remoção de corantes residuais das indústrias têxtis.** Trabalho de conclusão de curso. Centro Universitário – UNISATC. Programa de Pós-graduação em Química. 25p. 2020.

RUSSO, V.; TESSER, R.; TRIFUOGGI, M.; GIUGNI, M.; DI SERIO, M.A.. Dynamic intraparticle model for fluid-solid adsorption kinetics. **Computers e Chemical Engineering**, Vol. 74, Pág.: 66-74, 2015.

SALAZAR-RABAGO, J. J. et al. Biosorption mechanism of methylene blue from aqueous solution onto White Pine (*Pinus durangensis*) sawdust: Effect of operating conditions. **Sustainable Environment Research**, vol. 27, nº. 1, Pág.: 32–40, 2017.

SANTOS, L.K. **Estudo do processo de adsorção para remoção de cafeína utilizando a argila bentonita.** Trabalho de conclusão de curso, Universidade Tecnológica do Paraná. Engenharia Química. Ponta Grossa-PR. 43 Pág. 2017.

SANTOS, V. H. **Resíduos agroindustriais como precursores para preparação de materiais adsorventes visando a remoção de íons Cd^{+2} e Pb^{+2} em sistema de mistura binária.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ. Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. Recife-PE, 96f. 2021.

SOARES, M. V. M. **Utilização de adsorvente particulado da casca do fruto da timbaúva para tratamento de efluente têxtil.** 2023. 46f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Têxtil) - Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2023.

SOUSA, A.A.O.; OLIVEIRA, T.S.; LUIZ, E.C.A.; NOBRE, J.R.C.; STEFANELLI, W.F.R.; COSTA, T.A.P.S.; SILVA, J.P.S.; BARRAL, A.V.S. Adsorção do corante básico Verde Malaquita

via carvão ativado a partir do caroço de açaí. **Research, Society and Development**. Vol. 10, nº 2. 2021.

SOUZA, J. B. **Emprego de bioadsorvente vegetal na remoção de corantes**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM. Universidade Federal do Semiárido – UFERSA. Mossoró - RN, 122f. 2024.

SOUZA, E.C.; DAS CHAGAS, K.P.T.; LOURENÇO, Y.B.C.; PIMENTA, A.S.; CARNAVAL, T.K.B.A. Carnaúba e seus produtos não madeireiros. **II Congresso Internacional das Ciências Agrárias: COINTER – PDVAgro**. Natal-RN, 2017.

SHINDHAL, T., RAKHOLIYA, P., VARJANI, S., PANDEY, A., NGO, H. H., GUO, W., NG, H. Y., TAHERZADEH, M. J. A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. **Bioengineered**, n. 12, v. 1, p. 70–87, 2021.

SINGH, Y.D., MAHANTA, P., BORA, U. “Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production”, **Renewable Energy**, Vol.. 103, nº. Supplement C, Pág.: 490–500, 2017.

TAN, K.L.; HAMEED, B.H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.74, Pág.: 25-48, 2017.

TEIXEIRA, G.F.; FERRARI, J.G.; RUY,L.M.; TRINDADE, R.S.; CARMELLO, V.O.; DANTAS, S.C. Adsorção do corante verde de malaquita utilizando casca de banana e sabugo de milho. **Revista Brasileira de Ciencia, Tecnologia e Inovação – RBCTI**. UBERABA-MG. V. 5, n. 2; Pág.: 124-139. 2020. DOI: <https://doi.org/10.18554/rbcti.v5i2.3839>.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, vol. 87, nº. 9–10, Pág.: 1051–1069, 2015. Disponível em: < <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>>.

TOPRAK, T.; ANIS, P. Textile industry’s environmental effects and approaching cleaner production and sustainability, an overview. **Journal of Textile Engineering & Fashion Technology**, vol. 2, nº. 4, Pág.: 429–442, 2017.

VÁSQUEZ, L.E.J.; RÍOS, S.M.; SEGURA, E.M. Malachite green dye behaviors in the presence of biosorbents from maize (*Zea mays L.*), their Fe-Cu nanoparticles composites and Fe-Cu nanoparticles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.4, n.2, p.1594-1603, 2016.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbono from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**. vol. 89, nº. 2, Pág.: 31-60, 1963.

YACOU, C.; ALTENOR, S.; CARENE, B.; GASPARD, S. Chemical structure investigation of tropical *Turbinaria turbinata* seaweeds and its derived carbon sorbents applied for the removal of hexavalente chromium in water, **Algal Research**, Vol.34, Pág.: 25-36, 2018.

ZAZYCKI, M.A. Adsorção de metais (Au, Cu, Ni) presentes em lixiviados de contactores de telefones celulares. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Centro de Tecnologia, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos. 157p, 2016.

ZHOU, Y. *et al.* Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. **Environmental Pollution**, vol. 252, Pág.: 352–365, 2019.