



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

MARIA DE LOURDES DA CUNHA NETA

**UTILIZAÇÃO DE BAGAÇOS DE CAJU, COCO, SERIGUELA E MILHO NO
PROCESSO DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

MOSSORÓ

2023

MARIA DE LOURDES DA CUNHA NETA

**UTILIZAÇÃO DE BAGAÇOS DE CAJU, COCO, SERIGUELA E MILHO NO
PROCESSO DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

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 dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de pesquisa: Aplicações tecnológicas de materiais regionais.

Orientador(a): Profa. Dra. Andarair Gomes dos Santos.

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Klebson Gomes dos Santos.

MOSSORÓ

2023

© 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.

u Cunha Neta, Maria de Lourdes da.
 Utilização de bagaços de caju, coco, seriguela e
 milho no processo de adsorção do corante azul de
 metileno / Maria de Lourdes da Cunha Neta. -
 2023.
 82 f. : il.

 Orientadora: Andarair Gomes dos Santos.
 Coorientador: Francisco Klebson Gomes dos
 Santos.
 Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
 Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
 Ciência e Engenharia de Materiais, 2023.

 1. Bioadsorvente. 2. Indústria têxtil. 3.
 Resíduos agroindustriais. 4. Tratamento de
 efluentes. I. Santos, Andarair Gomes dos, orient.
 II. Santos, Francisco Klebson Gomes dos, 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.

MARIA DE LOURDES DA CUNHA NETA

**UTILIZAÇÃO DE BAGAÇOS DE CAJU, COCO, SERIGUELA E MILHO NO
PROCESSO DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

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 dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 30 / 05 / 2023.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Andarair Gomes dos Santos – UFERSA
Orientadora

Prof. Dr. Geovani Ferreira Barbosa – UFERSA
Membro Examinador Interno ao Programa

Profa. Dra. Kesia Kelly Vieira de Castro – UFERSA
Membro Examinador Externo ao Programa

Profa. Dra. Vivian Stumpf Madeira – UFPB
Membro Examinador Externo à Instituição

Não se pode criar experiência, é preciso passar por ela.

Albert Camus.

A minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre estar comigo, me dando força e coragem para seguir e alcançar todos os meus objetivos;

Agradeço aos meus pais, Edmar e Alcilene, meus maiores exemplos, em especial a minha mãe, pois sei que continua a me observar e iluminar o meu caminho onde quer que esteja;

As minhas irmãs Ruama, Queren, Ruth e Raquel, que me ajudaram nessa realização, permanecendo sempre ao meu lado;

Ao meu namorado, Jeckson, que sempre me incentivou nesta caminhada;

A minha orientadora Andarair Gomes dos Santos e ao meu coorientador, Francisco Klebson Gomes dos Santos, por estar presente sempre que precisei, contribuindo com o desenvolvimento desta pesquisa;

A Universidade Federal Rural do Semi-Árido e a todos os professores que compõem o corpo docente do curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de materiais do campus Central em Mossoró, por contribuírem grandemente com minha formação acadêmica;

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e a Fundação de Amparo e Promoção da Ciência, Tecnologia e Inovação do Rio Grande do Norte – FAPERN pela bolsa de estudo;

Aos laboratórios, Pós-colheita do Centro de Engenharia da UFERSA, onde quase toda a pesquisa foi desenvolvida, em especial, agradeço ao técnico Gustavo, por sempre me auxiliar quando precisei; aos laboratórios LASAP e LASAPSA da UFERSA, por disponibilizar a utilização de alguns equipamentos; e ao Centro de Desenvolvimento de Pesquisa do Semi-Árido da UFERSA, onde foram realizadas as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura pelo técnico, Bruno;

Aos meus amigos e colegas, em especial aos meus amigos Júnior e Aleff, no qual me ajudaram bastante no decorrer desta pesquisa;

Muito obrigada a todos.

RESUMO

O setor têxtil é um dos setores industriais que mais causa impactos ambientais, pois quase todas suas fases de produção geram resíduos, no qual poderá originar um impacto ambiental, sendo um deles a geração de efluentes contaminados por corantes. Atualmente existem diversas técnicas para serem utilizadas no tratamento de efluentes, e uma delas é a adsorção, onde o uso de materiais adsorventes produzidos a partir de resíduos agroindustriais vem ganhando destaque, pois além de ser uma alternativa de baixo custo, auxilia na redução do acúmulo de resíduos. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo a remoção do corante azul de metileno de solução aquosa utilizando os adsorventes provenientes de resíduos naturais como o bagaço do pseudofruto do caju (BC), o endocarpo da seriguela (ES), o mesocarpo do coco (MC) e o sabugo do milho (SM). Estes materiais foram obtidos no comércio local. Inicialmente, os materiais foram submetidos à lavagem, para remoção de impurezas, cortados, triturados e secos em estufa a 100 °C por 24 horas. Após a secagem, os materiais foram moídos em moinho de facas, classificado em peneiras e pesados. A granulometria escolhida foi a de diâmetro de partícula igual a 0.67 mm, que equivale à faixa granulométrica 20-32 Mesh. Os materiais adsorventes foram submetidos às técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXFR), Ponto de Carga Zero (PCZ); posteriormente foram realizados estudos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos, sendo aplicados modelos cinéticos e isotermas de adsorção. O estudo cinético de adsorção mostrou que o BC removeu 92% do corante em 40 minutos; o SM e MC removeram 92% e 83% em 80 minutos, respectivamente; e o ES removeu 43% do corante em 120 minutos. Os modelos de Avrami (BC), Elovich (ES), pseudo-segunda ordem (MC) e Avrami (SM) foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais. Em relação ao estudo de isotermas foi possível a verificação dos modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais conforme as temperaturas. Para o BC os modelos de Langmuir a 25 °C, Temkin a 35 °C e 45 °C e de Freundlich foram os modelos que apresentaram melhor correlação com os dados experimentais; já para o ES os que melhor se ajustaram a esse material foram Langmuir nas temperaturas de 25 e 35 °C, e Sips em 45 °C; quanto ao MC, todas as temperaturas se ajustaram ao modelo de Sips, e para o adsorvente SM os modelos que melhor se ajustaram foi Temkin em 25 °C, e Langmuir 35 e 45 °C. As capacidades máximas de adsorção obtidas foram de 97,5 mg/g, 18,8 mg/g, 85,6 mg/g, 45,9 mg/g para os respectivos materiais (BC, ES, MC e SM). Tendo em vista, os dados apresentados neste estudo, pode-se inferir que, os materiais adsorventes estudados mostram-se eficazes para remoção do corante azul de metileno de solução aquosa, e que dentre eles os mais satisfatórios na remoção do corante foram o BC e SM.

Palavras-Chave: Bioadsorvente; Indústria têxtil; Resíduos agroindustriais; Tratamento de efluentes.

ABSTRACT

The textile sector is one of the industrial sectors that causes the most environmental impacts, since almost all its production phases generate waste, in which it may cause an environmental impact, one of them being the generation of effluents contaminated by dyes. Currently there are several techniques to be used in the treatment of effluents, and one of them is adsorption, where the use of adsorbent materials produced from agro-industrial waste has been gaining prominence, because in addition to being a low-cost alternative, it helps in reducing the accumulation of waste. Thus, this work aims to remove the methylene blue dye from aqueous solution using adsorbents from natural residues such as cashew pseudofruit bagasse (BC), seriguela endocarp (ES), coconut mesocarp (MC) and corn cob (SM). These materials were obtained in local trade. Initially, the materials were washed to remove impurities, cut, crushed and dried in an oven at 100 °C for 24 hours. After drying, the materials were ground in a knife mill, classified into sieves and weighed. The particle size chosen was that of particle diameter equal to 0.67 mm, which is equivalent to the particle size range 20-32 Mesh. The adsorbent materials were submitted to the techniques of Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXFR), Zero Charge Point (PCZ); Subsequently, kinetic, isothermal and thermodynamic studies were performed, and kinetic models and adsorption isotherms were applied. The kinetic adsorption study showed that BC removed 92% of the dye in 40 minutes; MS and CM removed 92% and 83% in 80 minutes, respectively; and ES removed 43% of the dye in 120 minutes. The Avrami (BC), Elovich (ES), pseudo-second order (MC) and Avrami (SM) models were the ones that best fit the experimental data. Regarding the study of isotherms, it was possible to verify the models that best adjusted me to the experimental data according to the temperatures. For the BC, the Langmuir models at 25 °C, Temkin at 35 °C and 45 °C at Freundlich were the models that presented the best correlation with the experimental data; for the ES the ones that best fit this material were Langmuir at temperatures of 25 and 35 °C, and Sips at 45 °C; as for the CM, all temperatures fit the Sips model, and for the SM adsorbent the models that best fit were Temkin at 25 °C, and Langmuir at 35 and 45 °C. The maximum adsorption capacities obtained were 97.5 mg/g, 18.8 mg/g, 85.6 mg/g, 45.9 mg/g for the respective materials (BC, ES, MC and SM). In view of the data presented in this study, it can be inferred that the adsorbent materials studied are effective for removing the methylene blue dye from aqueous solution, and that among them the most satisfactory in the removal of the dye were BC and MS.

Keywords: Bioadsorbent; Textile industry; Agro-industrial waste; Effluent treatment.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIC	Critério de Informação de Akaike
AIC _c	Critério de Informação de Akaike Corrigido
BC	Bagaço do Caju
CPVSA	Centro de Pesquisa em Ciências Vegetais do Semi-Árido
ES	Endocarpo da Seriguela
FAO	Organização para Alimentação e Agricultura
FAPERN	Fundação de Amparo e Promoção da Ciência, Tecnologia e Inovação do Rio Grande do Norte
LASAP	Laboratório de Análise de Solo, Água e Planta
LASAPSA	Laboratório de Análise de Solo, Água e Plantas do Semi-Árido
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MC	Mesocarpo do Coco
PCZ	Ponto de Carga Zero
R _L	Fator de separação ou fator de equilíbrio
SM	Sabugo do Milho
UFERSA	Universidade Federal Rural do Semi-Árido
W _i	Peso de Akaike

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do Azul de Metileno.....	21
Figura 2: Tipos de isotermas.	29
Figura 3: Processo de produção do material BC.	40
Figura 4: Processo de produção do material ES.....	40
Figura 5: Processo de produção do material MC.	41
Figura 6: Processo de produção do material SM.....	41
Figura 7: Materiais adsorventes: (a) bagaço de caju, (b) endocarpo de seriguela, (c) mesocarpo de coco verde e (d) sabugo de milho verde.	46
Figura 8: Granulometria e porcentagem mássica para cada adsorvente.	48
Figura 9: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do adsorvente BC 30(a), 250(b), 500(c), 1000(d), 2.500(e) e 5.000(f) vezes.	49
Figura 10: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do adsorvente ES 30(a), 250(b), 500(c), 1000(d), 2.500(e) e 5.000(f) vezes.	50
Figura 11: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do adsorvente MC 30(a), 250(b), 500(c), 1000(d), 2.500(e) e 5.000(f) vezes.	51
Figura 12: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do adsorvente SM 30(a), 250(b), 500(c), 1000(d), 2.500(e) e 5.000(f) vezes.	52
Figura 13: Resultados do pHPCZ para (a) bagaço do caju, (b) endocarpo da seriguela, (c) mesocarpo do coco e (d) sabugo do milho.	53
Figura 14: Comparação entre as cinéticas de adsorção para o azul de metileno nos adsorventes BC, ES, MC e SM ($C_0 = 50$ mg/L, agitação = 200 rpm, pH = 7,0).....	58
Figura 15: Isotermas de adsorção para o azul de metileno utilizando o adsorvente BC e os ajustes dos modelos Langmuir, Temkin e Freundlich para as temperaturas 25, 35 e 45°C.	62
Figura 16: Isotermas de adsorção do azul de metileno utilizando o adsorvente ES, nas temperaturas 25, 35 e 45°C.	64
Figura 17: Isotermas de adsorção do corante azul de metileno utilizando o adsorvente MC, nas temperaturas 25, 35 e 45°C.	66
Figura 18: Isotermas de adsorção do corante azul de metileno para o adsorvente SM nas temperaturas 25, 35 e 45°C.	68
Figura 19: Curva Analítica do Azul de Metileno.....	82

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Adsorventes diversos para remoção de azul de metileno.	36
Quadro 2: Comparação do pH_{PCZ} de adsorventes <i>in natura</i>	55
Quadro 3: Comparação dos parâmetros dos modelos cinéticos aplicados na adsorção de azul de metileno utilizando os adsorventes BC, ES, MC e SM.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Modelos cinéticos utilizados.	44
Tabela 2: Modelos isotérmicos.....	45
Tabela 3: Rendimento de cada material para suas respectivas granulometrias.....	47
Tabela 4: Parâmetros isotérmicos obtidos da adsorção do azul de metileno no adsorvente BC nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.	61
Tabela 5: Parâmetros isotérmicos obtidos da adsorção do azul de metileno no adsorvente ES nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.	63
Tabela 6: Parâmetros isotérmicos obtidos da adsorção do azul de metileno no adsorvente MC nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.	65
Tabela 7: Parâmetros isotérmicos obtidos da adsorção do azul de metileno no adsorvente SM nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.	67
Tabela 8: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante azul de metileno nos adsorventes BC, ES, MC e SM.	69
Tabela 9: Quantidade de material retida nas peneiras analisadas.....	82

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. GERAL	17
2.2. ESPECÍFICOS.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS.....	18
3.2. INDÚSTRIA TÊXTIL	19
3.3. CORANTES TÊXTEIS	21
3.3.1. Classificação dos corantes	21
3.4. CORANTE AZUL DE METILENO.....	21
3.5. ADSORÇÃO	22
3.5.1. Adsorção física e química	23
3.6. ADSORVENTES	23
3.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	23
3.7.1. Análise Granulométrica	23
3.7.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	24
3.7.3. Ponto de Carga Zero	25
3.8. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	25
3.8.1. Modelos cinéticos	26
3.9. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	28
3.9.1. Modelo de Langmuir.....	29
3.9.2. Modelo de Freundlich	30
3.9.3. Modelo de Temkin	31
3.9.4. Modelo de Sips.....	31
3.10. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	32
3.11. CRITÉRIO DE INFORMAÇÕES DE AKAIKE (AIC)	33
4. ESTADO DA ARTE	35
5. METODOLOGIA.....	39
5.1. PRODUÇÃO DOS BIOADSORVENTES	39
5.1.1. Obtenção dos materiais	39
5.1.2. Preparação dos materiais.....	39
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	42

5.2.1. Granulometria	42
5.2.2. Ponto de Carga Zero (PCZ ou pHPCZ).	42
5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
5.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	43
5.3.1. Preparo da solução de azul de metileno	43
5.3.2. Estudo de adsorção.....	43
5.3.3. Estudo cinético	43
5.3.4. Estudo Isotérmico	44
5.3.5. Estudo Termodinâmico	45
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
6.1. OBTENÇÃO DOS MATERIAIS	46
6.2. GRANULOMETRIA	47
6.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARELURA.....	48
6.4. PONTO DE CARGA ZERO	52
6.5. ESTUDO DE ADSORÇÃO.....	55
6.6. ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO	56
6.7. ESTUDO ISOTÉRMICO DE ADSORÇÃO	60
6.8. ESTUDO TERMODINÂMICO DE ADSORÇÃO	68
7. CONCLUSÕES.....	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
APÊNDICES	82

1. INTRODUÇÃO

A poluição e a contaminação ambiental estão cada vez mais frequentes na sociedade, e por causa disto surge a necessidade de buscar maneiras para diminuir os transtornos causados ao meio ambiente, tais como, a contaminação da água por corantes, fármacos, metais dentre outros poluentes (TOMAZ *et al.*, 2022).

Devido a tais problemas, a disponibilidade de água em quantidade e qualidade necessária para atender as necessidades da humanidade, encontra-se ameaçada, tendo em vista que grande parte das atividades de uso e exploração da água gera um aumento no consumo, e assim, uma exploração exacerbada deste recurso, ocasionando na maioria das vezes acúmulo de efluentes (DEZOTTI, 2008).

No Brasil, o uso consuntivo setorial da água ocorre principalmente para irrigação 52%, abastecimento urbano 25%, indústria 9%, animal 8%, termelétrica 5%, mineração 2%, e abastecimento rural 2% (ANA, 2021). O setor que mais consome água é o agropecuário, mas o que gera mais efluentes líquidos é o setor industrial, e entre todas as indústrias, a têxtil é a que mais gera tais efluentes, isso se deve ao excesso de água utilizado no processo de produção e confecção dos tecidos (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013). No processo de produção, a água se mistura a vários contaminantes, sendo um deles os corantes utilizados no tingimento dos tecidos. Em relação ao resíduo líquido gerado, o seu descarte sem um devido tratamento, pode ocasionar danos irreparáveis à água, ao solo, e ao meio ambiente em geral.

Para solucionar estes problemas, vários métodos vêm sendo estudados ao longo do tempo, como, por exemplo, extração por solvente, eletrólise, tecnologia de membrana, troca iônica, adsorção dentre outros. (DALARI, 2022; NETO *et al.*, 2022.; ROCHA, 2021; PIN *et al.*, 2021; DAMASCENO *et al.*, 2022). Um dos processos de tratamento de efluentes que tem se mostrado eficiente na remoção desses poluentes é a adsorção. Este método consiste na retenção do contaminante na superfície do material utilizado, conhecido como adsorventes, que dependendo da sua fabricação/produção pode ter um custo alto ou baixo (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Com isso, adsorventes de baixo custo têm sido bastante estudados para remover poluentes da água, como caroço de semente de manga e jaca (GIRI *et al.*, 2021a), resíduos agroindustriais da produção de amido de inhame e banana (TEJADA-TOVAR *et al.*, 2021), casca de palmiste e casca de coco (LEE *et al.*, 2018) planta *Carpobrotus edulis* (DABAGH *et al.*, 2021), casca de romã impregnada com ferro (BELLAHSEN *et al.*, 2021), biomassa de sementes de ameixa Java e Amaltash (*Cassia fistula*) (GIRI *et al.*, 2021b), casca de banana, casca de laranja e folha de nim (THOMAS; SHILPA; ALEXANDER, 2021). Esses materiais

são conhecidos como bioadsorventes, pois são produzidos com materiais naturais como casca de frutas, legumes, algas dentre outros, sendo grande parte destes materiais produzidos utilizando resíduos agroindustriais.

De acordo com Adeniyi *et al.* (2019) estes resíduos são provenientes do cultivo, colheita, do seu processamento e consumo de produtos agroindustriais. A utilização de resíduos agroindustriais para a produção de adsorventes é uma maneira vantajosa, pois, além de auxiliar na minimização dos impactos ambientais ocasionados pelo descarte inadequado destes resíduos, pode-se evitar a geração do seu acúmulo em locais como, lixões.

Materiais adsorventes *in natura* são utilizados devido às suas diversas propriedades ecologicamente sustentáveis e suas várias vantagens, capacidade de remoção de poluentes, seu potencial para contribuir para soluções sustentáveis em diversas aplicações ambientais e industriais, e por possuir menos risco de toxicidade, pois não liberam substâncias tóxicas ou produtos químicos nocivos no meio ambiente, fazendo com que sua utilização seja uma escolha mais segura para os processos de adsorção, onde tudo que possa minimizar os riscos para o meio ambiente e para a saúde humana é importante destacar (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Dessa forma, a utilização de resíduos agroindustriais para remoção de poluentes oferece vantagens como baixo custo de materiais bioadsorventes, reciclagem de resíduos naturais e alternativos ao tratamento de águas contaminadas (MAIA; LEITE; SANTOS, 2020).

Por meio de um levantamento de dados realizados na literatura, os resíduos agroindustriais bagaço do caju, endocarpo da seriguela, mesocarpo do coco verde e sabugo do milho verde foram escolhidos para serem transformados em materiais adsorventes, e utilizados no processo de adsorção do corante azul de metileno de solução aquosa.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Desenvolver bioadsorventes utilizando o sabugo do milho, o bagaço do caju, o caroço da seriguela e o mesocarpo de coco verde para remover o corante azul de metileno de solução aquosa.

2.2. ESPECÍFICOS

- Produzir os bioadsorventes a partir do sabugo do milho, bagaço do caju, caroço da seriguela e mesocarpo de coco verde;
- Caracterizar os bioadsorventes por: Granulometria, Microscopia Eletrônica de Varredura, Ponto de Carga Zero (PCZ);
- Realizar estudo cinético, isotérmico e termodinâmico da remoção do corante azul de metileno de solução aquosa;
- Comparar o desempenho dos bioadsorventes produzidos na remoção do corante azul de metileno de solução aquosa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção é apresentada uma revisão da literatura sobre os assuntos referentes a esta pesquisa, como os resíduos agroindustriais, a indústria têxtil, a contaminação/poluição da água por corante, corantes têxteis e sua classificação, o processo de adsorção, adsorventes utilizados neste trabalho, as técnicas de caracterização utilizadas para descrever as características dos adsorventes, os modelos cinéticos e de isotermas de adsorção utilizados, e o critério adotado para a seleção dos melhores modelos.

3.1. RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

A agroindústria é o conjunto de atividades relacionadas à transformação de matérias-primas da agricultura, pecuária, aquicultura ou silvicultura (FAVRO; ALVES, 2020). Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Alimentos, a indústria brasileira de alimentos e bebidas é a maior do País, representando, 10,8% do PIB brasileiro, vindo a gerar 1,8 milhão de empregos formais e diretos, sendo ele o segundo maior exportador mundial de alimentos industrializados, exportando alimentos para 190 países (ABIA, 2022).

Porém, ao mesmo tempo em que nos traz tantos benefícios, também gera problemas, como o consumo desenfreado de água, e a geração de resíduos, tendo o Brasil ocasionado a produção de mais de 451 Mt (megatoneladas) de resíduos agroindustriais (VAZ JÚNIOR, 2020). Ao longo do tempo, a produção agrícola vem aumentando constantemente e com isso vem se descartando bastante material no meio ambiente, apesar de serem materiais biodegradáveis, estes materiais demoram algum tempo para se decompor.

De acordo com a Organização das Nações Unidas para a Fundação de Alimentação e a Agricultura (FAO, 2021), estima-se que anualmente, cerca de 14% dos alimentos se perdem entre a colheita e a venda, no caso de frutas e vegetais perde-se mais de 20% de toneladas de alimentos, e anualmente se desperdiçam 931 milhões de toneladas de alimentos no mundo, onde este desperdício não só causa grandes perdas que afetam a economia, mas a geração de graves impactos em relação aos recursos naturais dos quais dependemos para se alimentar.

Os resíduos, ao serem descartados, são poluidores em potencial e sua disposição inadequada pode causar a poluição de solos e de corpos hídricos através da lixiviação de compostos o que poderá acarretar problemas de saúde pública (NASCIMENTO FILHO; FRANCO, 2015).

Muitos destes materiais são resíduos agroindustriais que são provenientes do processamento de alimentos como frutas e legumes, couro, fibras, madeira, dentre outros. A

utilização de resíduos agroindustriais renováveis e que são ambientalmente sustentáveis como matéria-prima para a produção de produtos ecológicos vem sendo bastante pesquisada no meio científico, sendo os seus usos bastante diversificados. Existem vários alimentos que quando processados geram bastante resíduos, e muitos desses resíduos são de frutas e legumes. Alimentos como a seriguela, o milho, o caju e o coco geram bastante resíduos.

A seriguela, após a retirada da polpa, gera um resíduo que é descartado pela indústria, ou utilizado para a plantação, que é o caroço, tendo ele aspecto rígido e bastante fibroso. O milho também pode ser caracterizado como um gerador de resíduo. Quando o legume é retirado da espiga, o resíduo gerado é o sabugo e sua palha, sendo esses descartados em grande quantidade. O sabugo é a parte central da espiga, no qual os grãos estão presos, sendo ele o resíduo gerado após o milho ser debulhado. O sabugo é formado por quatro partes distintas: palha fina, palha grossa, anel lenhoso e medula, sendo ele o resíduo do milho mais preocupante, pois é pouco reutilizado, sendo assim, gera um grande impacto quando descartado.

Outra fruta que gera vários resíduos é o caju, o qual é composto pela castanha (a amêndoa) e o pseudofruto. Nas indústrias, a parte do caju que é mais comercializada é a castanha, o pseudofruto muitas das vezes é descartado, por se tratar de um alimento de pouco lucro comercial e de fácil apodrecimento. Mas, o mesmo pode ser comercializado em sua forma natural ou processada (polpa).

Em se tratando do coco, o seu cultivo constitui uma das atividades agrícolas de grande importância econômica, pois com ele podem ser produzidos vários produtos, por isso, é considerado uma planta de múltiplas funcionalidades, podendo-se aproveitar quase tudo, porém, a geração de resíduos é muito grande para esse alimento, e o descarte é enorme pelas empresas que utilizam deste alimento, pois a casca é descartada, mas segundo a EMBRAPA (2019), este resíduo pode ser reutilizado na produção de adubo, em artesanatos dentre outros.

Esses resíduos podem ser transformados em biomateriais como compósitos (WEARN; MONTAGNA; PASSADOR, 2020) e adsorventes (FERREIRA *et al.*, 2015) que fornecem vários benefícios, além de diminuir o acúmulo de resíduos.

3.2. INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil é um dos mais tradicionais e complexos setores industriais do mundo, tendo uma cadeia de produção longa que vai desde a produção de fibras e filamentos até a confecção dos tecidos. Este setor é de grande importância para a economia, pois fornece emprego e renda para a população, mas, também pode gerar danos, principalmente ao meio ambiente, pois durante o processo de produção de tecidos, são gerados vários tipos de materiais

que podem prejudicar o meio ambiente como efluentes, gases de efeito estufa, resíduos sólidos, dentre outros, sem mencionar o consumo exacerbado de água e o consumo de energia (CNI, 2017).

Dentre os processos de produção do setor têxtil, os que mais causam impactos ambientais, visto que gera bastante efluente, são os processos de tingimento e lavagem, pois junto à água são liberados vários corantes que são prejudiciais ao meio ambiente, e devido sua própria natureza, os corantes são altamente notados, sendo visualizados em alguns casos mesmo em pequenas concentrações, como 1 ppm. Esse comportamento apresentado pelos corantes possui vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode provocar uma mudança significativa da coloração dos rios, mas também pode ser facilmente visualizada pela comunidade e autoridades que controlam os assuntos ambientais (GUARATINI; ZANONI, 2000). Para que essas águas sejam reutilizadas precisa-se realizar a sua descontaminação, e para isso, elas são passadas por vários procedimentos (FAGGIO *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2022; VO; VO, 2022; MUNTEAN *et al.*, 2022). As empresas têxteis de acordo com a CNI (2017) devem estar atentas ao gerenciamento do descarte e ao monitoramento dos efluentes gerados, visando sempre a redução e a possibilidades de reuso dos efluentes internamente.

E para prevenir danos ambientais, as empresas estão sujeitas a algumas leis e resoluções nacionais como a Política Nacional do Meio Ambiente (Lei nº 6.938/1981) que tem por objetivo a preservação, melhoria e recuperação da qualidade ambiental propícia à vida, visando assegurar, no país, condições ao desenvolvimento socioeconômico, aos interesses da segurança nacional e à proteção da dignidade da vida humana (BRASIL, 1981). Esta lei caracteriza a categoria Indústria Têxtil, de Vestuário, Calçados e Artefatos de Tecidos por realizarem atividades potencialmente poluidoras de grau médio como: beneficiamento de fibras têxteis, vegetais, de origem animal e sintéticos; fabricação e acabamento de fios e tecidos; tingimento, estamparia e outros acabamentos em peças do vestuário e artigos diversos de tecidos; fabricação de calçados e componentes para calçados (BRASIL, 1981), onde cada processo citado pode gerar danos ao meio ambiente.

Sendo assim, as empresas têxteis devem ter como prioridade atender à legislação e definir metas para o monitoramento e minimização dos impactos ambientais causados por suas atividades, para que possam controlar os impactos por ela gerados (CNI, 2017).

3.3. CORANTES TÊXTEIS

Os corantes são substâncias químicas que podem ser obtidas de fontes naturais ou de maneira sintética, podendo ser de origem orgânica ou inorgânica, e empregadas com o propósito de colorir substratos diversos (SHORE, 2002; ZANONI; YAMANAKA, 2016) com os quais deve possuir afinidades. No decorrer de sua aplicação no substrato, o corante ou se dissolve ou tem sua estrutura cristalina destruída e é mantido no substrato por meio de adsorção, solvatação, ligação iônica ou covalente (SHORE, 2002; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

3.3.1. Classificação dos corantes

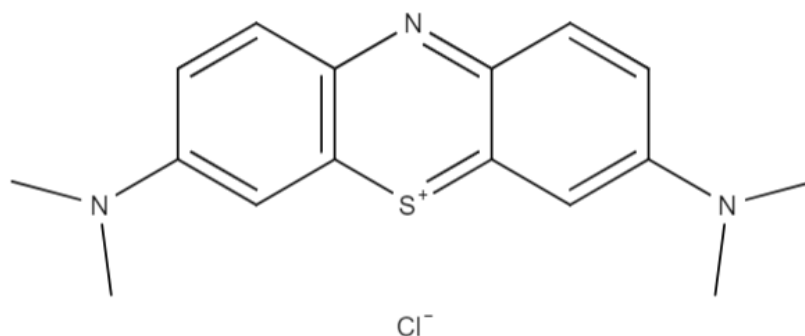
Os corantes podem ser classificados por meio de sua estrutura química, sendo a classificação mais utilizada por causa dos corantes estarem agrupados em categorias que possuem características semelhantes, por isso de fácil identificação, ou pelo uso ou método de aplicação, sendo este diretamente relacionado ao tipo de fibra que será empregada (HUNGER, 2003; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

3.4. CORANTE AZUL DE METILENO

Descoberto em 1876 por Heinrich Caro, o Azul de Metileno (AM) ou cloreto de tetrametilitionina é um corante do tipo catiônico pertencente a classe das fenotiazinas, caracterizado como um corante orgânico, aromático, heterocíclico e solúvel em água ou álcool (REDMOND; GAMLIN, 1999), muito utilizado na indústria têxtil e na medicina.

O azul de metileno possui fórmula química anidra $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e massa molecular de 319,85 g/mol, como pode ser visto na Figura 1, quando hidratado sua fórmula química é $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ de massa molecular 373,9 g/mol.

Figura 1: Estrutura molecular do Azul de Metileno.



Fonte: Autoria própria.

Desde a sua descoberta o AM obteve bastante prestígio como corante citológico, e tem sido extensivamente usado para corar células, em diagnósticos de uma variedade de doenças e como marcador de tumor em cirurgias, na análise de níveis de íons sulfetos em amostras aquáticas (ALMEIDA NETO, 2019).

O AM possui uma variedade de aplicações, como por exemplo, tingimento de algodão, lã, papel, tinturas para cabelos dentre vários outros, sendo muito utilizado em segmentos industriais (SCOTTI *et al.*, 2006).

Por ser bastante utilizado pela indústria têxtil, o azul de metileno, os efluentes são modificados, sendo assim, necessário a realização de um tratamento adequado destes efluentes, e com isso evitar a contaminação do meio ambiente, pois os despejos gerados são tóxicos à biota aquática, e isso acarreta a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido e modifica as propriedades e características dos cursos de água (OLIVEIRA, 2006). Uma resolução importante que trata sobre o descarte de efluentes líquidos em corpos hídricos é a Resolução do CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluente. No artigo 3º da Resolução CONAMA nº 430 diz que “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis”.

Devido a isso, vários processos de descontaminação estão sendo pesquisados, dentre eles estão a adsorção, eletroquímica, precipitação, filtração etc. (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2006; OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013).

3.5. ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de interação que ocorre entre moléculas ou íons de uma determinada substância denominado de adsorbato, com uma superfície sólida chamada de adsorvente, ou seja, a adsorção é a ligação de moléculas (ou íons) a uma superfície sólida, e o processo inverso da adsorção é a dessorção, onde ocorrer a liberação do adsorbato da superfície do adsorvente (KAUSAR *et al.*, 2018; ATKINS; PAULA, 2011; RUTHVEN, 1984). As moléculas (ou íons) podem se ligar de duas formas a uma superfície, podendo ser de maneira química ou física.

3.5.1. Adsorção física e química

Adsorção física, também chamada de fisissorção, a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente ocorre por meio de forças de Van der Waals, onde as partículas se encontram ligadas fracamente à superfície (ATKINS; PAULA, 2011; RUTHVEN, 1984). Na fisissorção a substância adsorvida mantém-se inteiramente sobre superfície do sólido, mas se o sólido possuir alta porosidade, contendo bastantes capilares finos, a substância adsorvida adentrará nesses interstícios (FONSECA, 2011).

Adsorção química, também conhecida como quimissorção, as moléculas se adsorvem à superfície por ligações químicas, que usualmente são ligações covalentes, e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato (ATKINS; PAULA, 2011; RUTHVEN, 1984), sendo elas mais fortes do que as interações ocorridas na adsorção física. Segundo Atkins e Paula (2011), uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta em virtude da demanda das valências não preenchidas dos átomos da superfície, ou seja, neste processo podem ocorrer alterações moleculares nas substâncias envolvidas no processo.

3.6. ADSORVENTES

Adsorventes possuem uma superfície sólida e insolúvel, frequentemente porosa e com alta área superficial, capaz de aderir moléculas (DO, 1998).

O sucesso ou fracasso de um adsorvente no processo irá depender de como o sólido se comporta tanto no equilíbrio quanto na cinética. Um sólido que possui boa capacidade para adsorver, mas uma cinética lenta, não será uma boa escolha, pois levará bastante tempo para as moléculas de adsorbato atingirem o interior da partícula, obtendo assim, um baixo rendimento do adsorvente (DO, 1998; LARGITTE; PASQUIER, 2016; ROSALES *et al.*, 2016).

3.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

3.7.1. Análise Granulométrica

A análise granulométrica é um método utilizado para caracterizar o tamanho das partículas e determinar a porcentagem em massa que cada faixa especificada de tamanho do material representa da massa total utilizada (MERZOUKI *et al.*, 2021). O tamanho da partícula é muito importante para o processo de adsorção, pois, caso a amostra contenha diferentes granulometrias, isto pode influenciar nos estudos de adsorção, e erros podem ser apresentados,

sendo está análise essencial para entender como as características físicas do adsorvente, por exemplo, o tamanho das partículas podem afetar seu desempenho em termos de capacidade de adsorção, ou seja, esta análise é relevante para o processo de adsorção (JUNIOR *et al.*, 2009).

Um processo utilizado para essa análise é o peneiramento, que consiste na classificação e separação de materiais de acordo com o tamanho da partícula retida na malha da peneira. Em se tratando de peneiramento é importante mencionar a série das peneiras utilizadas e o diâmetro da abertura que ela possui. Existem vários tipos de séries de peneiras, que possuem critérios parecidos, e sua padronização foi um avanço significativo para o processo de peneiramento. Na série de peneiras Tyler ficou estabelecido que a razão entre as aberturas de duas peneiras sucessivas deve ser constante e igual a $\sqrt{2}$, enquanto a razão entre as áreas é igual a 2 (KELLY; SPOTTISWOD, 1982; SAMPAIO; FRANÇA; BRAGA, 2007).

3.7.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece imagens referentes à morfologia do material. Estas imagens são formadas por meio da interação de feixes de elétrons com a superfície do material, sob condições de vácuo, que promove a emissão de uma série de radiações tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, fótons, dentre vários outros (MALISKA, 2004; DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

No microscópio eletrônico de varredura seu princípio é baseado no uso de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro que são defletidos por um sistema de bobinas, guiando o feixe de modo a varrer a superfície da amostra, explorando a amostra ponto a ponto, por meio de linhas sucessivas e transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

De acordo com Maliska (2004), nesta técnica os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Conforme o feixe de elétrons primários varre a amostra, estes sinais sofrem modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagens da topografia de superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagens características da variação de composição (MALISKA, 2004).

Esta análise pode oferecer informações como a composição, topografia e textura características da superfície de uma amostra sólida, formando uma imagem tridimensional (MALISKA, 2004). Estas imagens podem ser ampliadas de até 300.000 vezes ou mais, para a maior parte dos materiais sólidos (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Para o processo de adsorção,

a técnica de microscopia eletrônica de varredura trata-se de uma ferramenta muito importante para investigar detalhes morfológicos e estruturais de materiais adsorventes, o que pode levar a uma melhor compreensão dos mecanismos de adsorção e à otimização dos processos de adsorção em diversas aplicações, como por exemplo, no tratamento de efluentes (MARTINS et al., 2015).

3.7.3. Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero (PCZ ou pH_{PCZ}) é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga elétrica nula (MIMURA *et al.*, 2010), ou seja, a quantidade de cargas negativas e cargas positivas serão iguais. Esta análise é muito importante quando se pretende investigar o desempenho de um determinado material sólido como adsorvente de íons (cátions ou ânions) (PERILLI *et al.*, 2014).

O conhecimento sobre esta análise nos permite prever a carga na superfície do material em função do pH, pois, caso o pH for menor que o PCZ, os sítios superficiais estão protonados e a carga será positiva, mas, se o pH for maior que o PCZ, os grupos ionizáveis perdem seus prótons e a carga será negativa (PERILLI *et al.*, 2014), sendo este ponto determinado quando a faixa na qual o pH final permanece constante. Se tratando de materiais adsorventes, a determinação do ponto de carga zero é um método significativo, pois, com esta técnica consegue-se entender suas propriedades de superfície, o comportamento do adsorvente, e suas interações com espécies na solução (FAGNANI et al., 2017; TEODORO; PARABOCZ; ROCHA, 2020).

3.8. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção é um recurso bastante importante, pois, por intermédio dele é possível determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade com que as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente, também é possível de se obter a lei de velocidade da reação, para aplicá-la no projeto do reator. (SILVA, 2012).

Esta velocidade depende muito das características físico-químicas dos componentes que atuam no processo de adsorção, como por exemplo, do adsorbato (sua natureza, peso molecular, solubilidade, dentre outros), do adsorvente (natureza do adsorvente, estrutura dos poros, diâmetro de partícula, área superficial), e da solução (pH, temperatura e concentração). Além disso, os ensaios cinéticos são normalmente, realizados mantendo-se os valores de massa, agitação e temperatura constantes, variando apenas o tempo de adsorção. E para descrever

satisfatoriamente a cinética de adsorção, modelos cinéticos foram criados (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

3.8.1. Modelos cinéticos

Modelos cinéticos são representados por equações matemáticas que são utilizados com o intuito de descrever o perfil de adsorção de um adsorbato por um adsorvente, o que permite conhecer mais sobre o processo de adsorção (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011; QIU *et al.*, 2009). Vários modelos cinéticos foram propostos para descrever melhor os processos que ocorrem na adsorção, tais como os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, difusão intrapartícula e Avrami.

3.8.1.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem, também conhecido como equação de Lagergren, foi desenvolvido em 1898, sendo ele o primeiro modelo desenvolvido com o intuito de descrever a cinética de adsorção em sistema líquido/sólido e está baseada na capacidade de adsorção do sólido, ou seja, do soluto de soluções líquidas (LAGERGREN, 1898). Este modelo é representado pela Equação 1:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

em que, k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg. g^{-1}). Após a integração da Equação 1 e aplicando-se condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_e$, $t = t$, obtém-se a Equação 2, onde o valor de k_1 pode ser determinado pelo gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ *versus* t .

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

3.8.1.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem também está fundamentado na capacidade de adsorção de um soluto por um adsorvente, bem como descreve o comportamento do processo de toda a faixa de tempo de contato (HO; MCKAY, 1999). Este modelo é representado pela Equação 3:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

em que k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). Quando se integra a Equação 3 e se aplica as condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_t$, $t = t$ obtém-se a Equação 4:

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

3.8.1.3. Modelo de Elovich

O modelo de Elovich foi desenvolvido para descrever a adsorção química de gases em sólidos, sendo ele um dos modelos mais úteis para descrever a quimissorção (LIU; LIU, 2008). Este modelo é representado pela Equação 5:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (5)$$

Onde α é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), β é a constante de dessorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_t é a quantidade de adsorbato adsorvido, por massa de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) utilizada no tempo t e t é o tempo (min).

Integrando a Equação 5 e aplicando as condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_t$, $t = t$, obtém-se a Equação 6:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (6)$$

3.8.1.4. Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula é também conhecido como modelo Weber e Morris. Este modelo diz que a difusão intrapartícula é um fator determinante da velocidade, onde a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo (WEBER; MORRIS, 1963). Sendo assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (K_d), pode ser determinado utilizando a Equação 7:

$$q_t = K_{id} \cdot t^{0,5} + C \quad (7)$$

Onde q_t é a quantidade de adsorbato adsorvido na fase sólida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) em um tempo, t é o tempo (min), K_{id} é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$) e C é a constante relacionada com a resistência à difusão ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

3.8.1.5. Modelo de Avrami

O modelo cinético de Avrami descreve reações de ordens fracionárias, sugerindo que os processos de interação sofrem mudanças no mecanismo e na velocidade de reação durante o tempo analisado (CESTARI *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2009). Este modelo é representado pela Equação 8, sendo ela uma adaptação da função exponencial de Avrami, no qual é utilizada para estudar a cinética da decomposição térmica (WANG *et al.*, 2009).

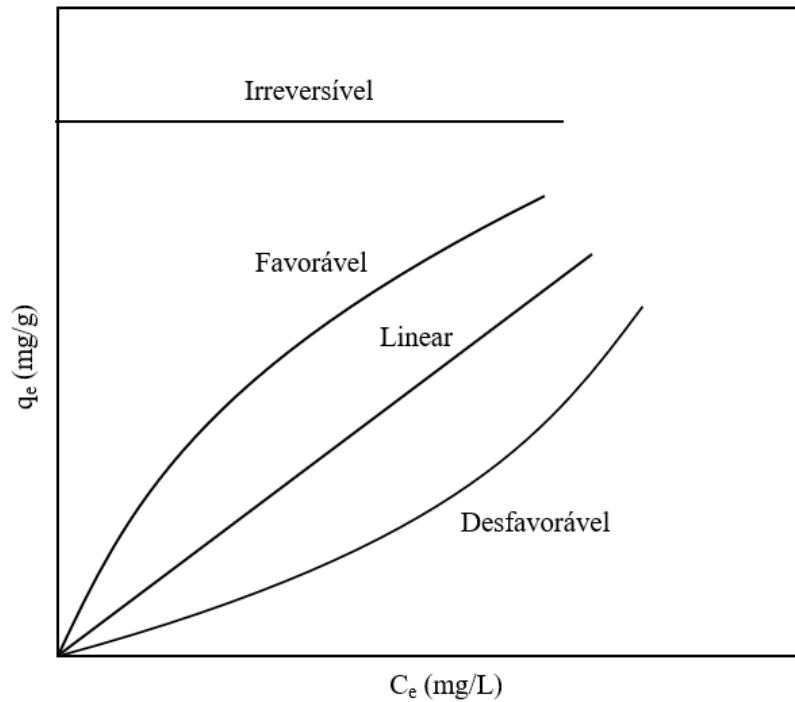
$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \exp(-k_{AV} \cdot t)^n \quad (8)$$

em que q_t/q_e é a fração de adsorção no tempo t em minutos, t é o tempo (min), K_{AV} é a constante cinética de Avrami (min^{-1}), e n é a ordem fracionária do processo.

3.9. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

No estudo de adsorção, o conceito de isoterma é muito importante, pois, ele apresenta a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração na fase líquida ou gasosa, para adsorção de um líquido A em um sólido adsorvente. A representação gráfica da isoterma facilita a determinação do mecanismo de adsorção, e pode sugerir o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o adsorbato (HONORATO *et al.*, 2015).

As isotermas de adsorção, de acordo com sua curva apresentada, podem ser divididas em 4 tipos (Figura 2), a do tipo linear acontece quando a quantidade adsorvida é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida; em relação à isoterma do tipo favorável, ela irá informar que a quantidade adsorvida é alta para uma baixa concentração do adsorbato na fase líquida; já as isotermas irreversíveis preveem que a quantidade adsorvida não depende das concentrações de equilíbrio na fase fluida; e a isoterma desfavorável indica que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida (ALVES, 2007; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Figura 2: Tipos de isotermas.

Fonte: Adaptado de Alves (2008).

Além das curvas apresentadas, existem diversos modelos de isotermas que são utilizados para descrever o comportamento do material, dentre eles estão as isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, nos quais serão apresentados a seguir.

3.9.1. Modelo de Langmuir

Um dos modelos mais utilizados para representar processos de adsorção é o de Langmuir. Este modelo segue os pressupostos de que existe um número definido de sítios e que eles possuem energia equivalente, e cada sítio comporta apenas uma molécula adsorvida, as moléculas que são adsorvidas não interagem entre si, e a adsorção ocorre em uma monocamada (LANGMUIR, 1916; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A isoterma de Langmuir é representada pela seguinte Equação 9:

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (9)$$

em que, q_e é a quantidade de adsorbato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹), $q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹), K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L. mg⁻¹), e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L⁻¹). Os

parâmetros K_L e $q_{\max}$ podem ser facilmente encontrados utilizando a equação 10, ou na sua forma linearizada, no qual é representada na Equação 10:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e \quad (10)$$

A representação gráfica desta Equação tem-se que, a inclinação da reta corresponde a $1/q_{\max}$, e seu intercepto a $1/q_{\max} \cdot K_L$.

Uma característica importante que é possível obter do modelo de isoterma de Langmuir é o fator de equilíbrio, também conhecido como fator de separação (R_L). Este fator fornece uma informação importante sobre a adsorção ser favorável ou não, sendo representado pela Equação 11:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (11)$$

em que K_L (L/ mg) refere-se à constante de Langmuir e C_0 é indicado para a concentração inicial de adsorbato (mg/L). Para valores menor que 1 e maior que 0 ($0 < R_L < 1$) a adsorção é mais favorável, para valores de R_L maior que 1 ($R_L > 1$), indica que a natureza da adsorção é desfavorável, para valores igual a 1 ($R_L = 1$) é linear, e valores igual a 0 ($R_L = 0$) é irreversível (ERDOGAN *et al.*, 2005).

3.9.2. Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é um modelo empírico, e possui a finalidade de relacionar a quantidade de material adsorvido e a sua concentração do material na solução. Este modelo pode ser aplicado em sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996; NASCIMENTO *et al.*, 2020). Este modelo de isoterma é representado pela Equação 12:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (12)$$

em que, q_e é a quantidade de adsorbato adsorvido (mg/g); C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg/L); $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg/ g)(L/ mg)^{1/n}. A Equação 12 pode ser expressa na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado, como representado na Equação 13.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (13)$$

O gráfico de $\log q_e$ em função de $\log C_e$ é uma reta com interseção igual a $\log K_F$ e inclinação igual a $1/n$.

3.9.3. Modelo de Temkin

O modelo de isoterma de Temkin assume que a adsorção de todas as moléculas diminui linearmente com o aumento da cobertura da superfície adsorvente, e que a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação, até uma energia de ligação máxima (PICCIN; DOTTO; PINTO, 2011). O modelo é representado pela Equação 14:

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln A_T C_e) \quad (14)$$

A forma linear da equação 14 é expressa pela Equação 15, a qual possibilita o cálculo da constante B_T (Equação 16).

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (15)$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (16)$$

Sendo: q_e a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g); R a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K); T a temperatura absoluta (K); B_T a constante de Temkin em relação ao calor de adsorção (dm³/g); A_T é a constante da isoterma de Temkin; C_e a concentração do adsorvato em solução no equilíbrio (mg/L).

3.9.4. Modelo de Sips

O modelo isotérmico de Sips é descrito como uma junção dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich (Equação 17). Para baixas concentrações de adsorbato, este modelo se reduz eficazmente ao modelo de Freundlich e para altas concentrações de adsorvato prevê uma capacidade de adsorção em monocamada, sendo esta característica do modelo isotérmico de Langmuir (HO; PORTER; MCKAY, 2002).

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_S \cdot C_e^{1/n_s}}{1 + K_S \cdot C_e^{1/n_s}} \quad (17)$$

no qual, K_s é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips relacionada com a constante de afinidade $(\text{mg/L})^{1/n_s}$; q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg/g) ; n_s é o expoente de Sips (adimensional); q_e é a quantidade do soluto adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio (mg/g) .

Outra forma para representar a equação do modelo de Sips é utilizando a Equação 18:

$$q_e = q_{\text{max}} \frac{(bC_e)^{1/n}}{1 + (bC_e)^{1/n}} \quad (18)$$

em que, b (L/mg) é constante da isoterma de Sips e n é o expoente do modelo de Sips.

3.10. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

O estudo termodinâmico é muito importante para o processo de adsorção, pois seus parâmetros fornecem conhecimentos para melhor compreendê-lo. Os principais parâmetros são as variações da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) , entalpia padrão (ΔH°) , entropia padrão (ΔS°) , e a constante de equilíbrio de adsorção (K_d) . Esses parâmetros indicarão se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico (PICCIN; DOTTO; PINTO, 2011).

Segundo Atkins, Paula e Friedman (2009), a energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) está relacionada à espontaneidade do processo, e são considerados espontâneos em uma reação se houver a liberação de energia para a formação de produtos, ou seja, o resultado é negativo $(\Delta G^\circ < 0)$. Quando o ΔG° for maior do que 0 $(\Delta G^\circ > 0)$, ou seja, resultado for positivo, significa que houve absorção de energia para a formação de produtos, logo, a reação não foi espontânea, e quando $\Delta G^\circ = 0$ o sistema atingiu o equilíbrio e a quantidade de energia dos produtos formada é igual à dos reagentes.

A variação de entalpia (ΔH°) indica se o processo de adsorção é endotérmico, caso o $\Delta H^\circ > 0$, ou exotérmico, se o $\Delta H^\circ < 0$. A variação da entropia está relacionada à desordem do sistema após o processo de adsorção, em que, se $\Delta S^\circ < 0$ significa dizer que o processo tende a desordem.

A expressão termodinâmica para ΔG° é expressa pela Equação 19:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (19)$$

em que, R é a constante universal dos gases $(8,314 \text{ J/mol.K})$, T é a temperatura (K) utilizada no experimento, e K é constante de equilíbrio de adsorção (L/g) , no qual está representada na Equação 20:

$$K = \frac{q}{C} \quad (20)$$

onde, q é a capacidade adsorptiva (mg/g), C é a concentração do adsorbato (mg/L).

Em um experimento cada temperatura em que é realizado o processo de adsorção, haverá uma constante de equilíbrio, e consequentemente, um valor de ΔG° . Os valores da constante de equilíbrio para cada temperatura são dispostos em um gráfico de $\ln K$ versus $1/T$, e, desta forma, pode-se determinar os valores de ΔH° e ΔS° , pela inclinação e interseção da reta com o eixo das ordenadas conforme a Equação de Van't Hoff (21):

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (21)$$

3.11. CRITÉRIO DE INFORMAÇÕES DE AKAIKE (AIC)

Escolher um modelo é muito importante, pois serve para tornar a realidade inteligível, sendo assim, é necessário fazer uma seleção do modelo que melhor se ajuste aos dados experimentais obtidos, para isso, são utilizados vários critérios. Um critério de informação que tem sido bastante utilizado para selecionar modelos é o critério de Akaike (AIC).

O Critério de Informação de Akaike (AIC) foi desenvolvido por Hirotugu Akaike, em 1971. Este método relaciona a distância de Kulback e Leibler com a Máxima Verossimilhança. O menor valor de AIC representa maior aproximação do real. É um método utilizado para validação que possibilita a seleção do “melhor” modelo dentre aqueles que foram ajustados, para explicar o fenômeno em estudo, através da comparação dos valores de AIC (BURNHAM; ANDERSON, 2004).

De forma geral, o critério de informação de Akaike é representado pela Equação 22:

$$AIC = 2k - 2\ln(L) \quad (22)$$

onde k é o número de parâmetros no modelo e L é o valor máximo da função de verossimilhança para o modelo.

Quando o número de observações (n) é pequeno, Burnham e Anderson (2004) definiram um ajuste de polarização ou correção para a AIC como sendo dado pela Equação 23:

$$AIC_c = AIC + [(2k(k+1))/(n-k-1)] \quad (23)$$

em que “ k ” e “ n ” são o número de parâmetros do modelo e o número de observações, respectivamente.

O critério de Akaike corrigido (AICc) possui uma melhor sensibilidade em detectar o melhor modelo para amostras pequenas ($n < 40$). O modelo com o menor valor para AICc é o modelo que apresenta a menor quantidade de informação perdida, será o modelo que melhor se adequa aos dados experimentais em comparação com os outros modelos (BURNHAM; ANDERSON, 2004; BONATE, 2011).

Outro modo para selecionar o modelo de melhor ajuste dos dados, é o $AICw_i$ que é o peso de Akaike. O peso de Akaike estima a probabilidade de cada modelo ser selecionado, sendo calculado para cada um dos modelos utilizando a Equação 24.

$$W_i = \frac{e^{(-\frac{1}{2}(AIC_i - AIC_{\min}))}}{\sum_{i=1}^R e^{(-\frac{1}{2}(AIC_i - AIC_{\min}))}} \quad (24)$$

A soma dos pesos de Akaike equivale a 1, sendo que o valor que mais se aproximar de 1 representa o melhor modelo de ajuste (BURNHAM; ANDERSON, 2004).

4. ESTADO DA ARTE

Ao longo dos anos, vários materiais foram desenvolvidos com o intuito de minimizar os danos causados ao meio ambiente pela indústria têxtil, dentre eles estão os materiais adsorventes. Estes materiais podem ser caracterizados como de fácil produção e baixo custo, mas dependendo da sua composição pode se ter um custo mais elevado, onde pode-se citar o carvão ativado.

Um dos corantes mais estudados para serem removidos por materiais adsorventes é o azul de metileno, sendo ele um corante catiônico muito empregado na indústria têxtil no tingimento de tecidos de algodões e lãs. Este corante quando não tratado adequadamente, e lançado em corpos hídricos irá afetar não só a transparência das águas, como também provocará alterações na biota aquática, originando toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas por causa da limitação da passagem de radiação solar diminuindo a atividade fotossintética natural (KUNZ *et al.*, 2002).

Na literatura vários trabalhos são desenvolvidos todos os anos, onde se percebe a preocupação com o meio ambiente e com os danos que estes contaminantes podem causar. Muitos adsorventes conseguem remover bastante a coloração da água. Calciolari *et al.* (2022), utilizando a casca de café prata (*coffee silverskin*), para remover azul de metileno de efluentes, conseguiram obter uma capacidade máxima de adsorção de 313,69 mg/g, com as condições de pH igual a 6,35 em tempo de 24h.

Honorato *et al.* (2015) investigaram a remoção de corante azul de metileno utilizando a palha de milho e bainha do palmito pupunha, utilizando um pH 7, atingiram a capacidade de adsorção máxima de 102,8 e 50,9 (mg/g) para os respectivos materiais, em um tempo de 240 min. O modelo cinético que mais de enquadrrou foi o de pseudo-segunda ordem e as isotermas de adsorção obtidas foram mais bem ajustadas por Langmuir e Freundlich.

Lima *et al.* (2020) estudaram a utilização de hidrocarvões de resíduos têxteis na adsorção do azul de metileno, com os estudos realizados, eles conseguiram uma capacidade máxima de adsorção de 141,78 (mg/g) em 7 min, utilizando um pH 10, tendo como modelo cinético mais bem ajustado aos dados experimentais o de pseudo-segunda ordem.

No Quadro 1 é possível verificar estudos de diversos bioadsorventes na remoção do corante azul de metileno de efluentes, e seus dados obtidos como pH, q_{Max} (mg/g), modelo cinético, modelo isotérmico e o tempo em que o equilíbrio foi estabelecido.

Quadro 1: Adsorventes diversos para remoção de azul de metileno.

Adsorventes	pH	q _{Max} (mg/g)	Modelo cinético	Modelo de isoterma	Tempo de equilíbrio (min)	Referência
Serragem de <i>Pinus elliottii</i> (pinus) e <i>Drepanostachyum falcatum</i> (bambu)	6,5	47 e 38	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	20 e 90	MÜLLER <i>et al.</i> , 2019.
Palha de milho e bainha do palmito pupunha	7	102,8 e 50,9	Pseudo-segunda ordem	Langmuir e Freundlich	240	HONORATO <i>et al.</i> , 2015.
Casca do Tamarindo	7	----	Pseudo-primeira ordem	----	120	GONSALVES <i>et al.</i> , 2014.
Caulinita natural e intercalada com acetato de potássio	9 e 7	72,14 e 79,34	Avrami	Sips	90 e 120	OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013.
Pele prata de café (coffee silverskin)	6,35	313,69	Elovich	Langmuir	1.440	CALCIOLARI ET AL 2022.
Carvão ativado a partir de <i>Eucalyptus dunnii</i>	----	293,30	-----	Langmuir	1.440	MORAIS <i>et al.</i> , 2019
Cascas do fruto de <i>Magonia pubescens</i> A. St. Hil. Sapindaceae (170 e 180 °C)	5,3	139,38 e 202,40	----	Langmuir	1.440	ANTERO <i>et al.</i> , 2019.
Hidrocarbões de resíduos têxteis	10	141,78	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	7	LIMA <i>et al.</i> , 2020.
Resíduos de macadâmia (<i>in natura</i> e modificada)	7	117 e 184	Pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula	Freundlich	240	HONORATO <i>et al.</i> , 2017.
Carvão ativado de bambu (<i>banbusa vulgaris</i>)	----	298,82	----	Langmuir	1.440	SANTANA <i>et al.</i> , 2019.
Caulinita rosa	7	1,2	----	Langmuir	15	LEAL; ANJOS; MAGRIOTIS, 2011.
Fibras do limão taiti (lavada e modificada com NaOH)	7	42, 187 e 49,691	----	Freundlich	1.440	COSTA; MELO, 2018.

Bagaço de cana (natural e modificado)	8 e 10	31,791 e 38,227	----	Sips e Temkin	1.440	SILVA; OLIVEIRA 2012.
Cascas da semente de Moringa oleífera	9	122,7	Pseudo-segunda ordem	Freundlich	240	LOPES; ROLEDO; REIS, 2022.
Carbono magnético derivado de resíduos de alcatrão de madeira	----	528	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	120	JIA <i>et al.</i> , 2022.
Casca de Citrus limetta	7	74.66	Pseudo-segunda ordem	Freundlich	120	RANI; CHAUDHARY, 2022.
Carvão ativado mesoporoso de cascas de mangostão (<i>Garcinia mangostana</i>) por micro-ondas assistida por H ₃ PO ₄	6	163,6	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	20	JAWAD <i>et al.</i> , 2022.
Nanopartículas de prata sintetizadas a partir do extrato da folha de <i>Urena lobata</i>	----	218,95	Pseudo-primeira ordem	Langmuir	240	GOWDA; GOVEAS; DAKSHAYINI, 2022.
Argila natural	11	456,62	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	25	LOUTFI <i>et al.</i> , 2023.
Carvão ativado à base de caroços de jujuba (<i>Ziziphus lotus L</i>)	7	387,606	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	540	BOUCHELKIA <i>et al.</i> , 2023.
Bagaço do caju	9	94,04	-----	Langmuir	60	LIMA, 2018.
Carvão ativado do caroço da seriguela (ativação com NaOH)	----	-----	-----	Freundlich	1.440	ALVES; PEREIRA; VELOSO, 2011.
Mesocarpo do coco (<i>in natura</i> e modificado com HCl, NaOH e hexano)	8	Modificada com HCl 166.67	Pseudo-segunda ordem	Freundlich	<i>in natura</i> , NaOH, HCl = 60. Hexano= 40.	OLIVEIRA; COELHO; MELO, 2018.
Sabugo de milho <i>in natura</i> e em forma de carvão ativado (modificado com cloreto de zinco (ZnCl ₂))	----	Modificado 124	----	Sips	----	SALES <i>et al.</i> , 2015.

Fonte: Autoria própria.

No Quadro 1, percebe-se que os pHs utilizados é o pH natural da solução, ou seja, entre 5 e 6, e pHs acima desses valores, mas o pH mais utilizado foi o pH 7 (neutro), sendo este pH caracterizado por meio dos estudos como um pH bom para a remoção do azul de metileno.

Em relação ao tempo de equilíbrio entre os materiais vistos na literatura, verifica-se que estes adsorventes ficaram entre 7 e 1.440 min, ou seja, para um estudo de adsorção, quanto menor o tempo de equilíbrio de adsorção, mas vantajoso a utilização do material estudado, sendo assim, nota-se que os tempos de acordo com a quantidade removida portou-se proveitoso a utilização destes materiais para remoção do corante azul de metileno. Dentre os modelos cinéticos, o que mais se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem, por seguinte o de pseudo-primeira ordem, e os isotérmicos o de Langmuir, e em segundo o de Freundlich.

Materiais utilizados em processo de adsorção, após a saturação, podem ser reutilizados, um maneira de se reaproveita-los é incinerando-o, ou seja, produzir uma cinza e utilizá-los na produção de concreto como propôs Cordeiro, Toledo Filho e Fairbairn (2021) utilizando a cinza de casca de arroz, mas *in natura*, ou seja, não estava saturada.

5. METODOLOGIA

Nesta sessão estão descritos os procedimentos utilizados para a preparação dos materiais, sua caracterização e aplicação, assim como as equações para a escolha do melhor modelo, para avaliar os estudos cinético e isotérmico.

5.1. PRODUÇÃO DOS BIOADSORVENTES

5.1.1. Obtenção dos materiais

Os materiais foram obtidos e coletados nas Regiões do Vale do Assú e do Seridó no Estado do Rio Grande do Norte, especificamente nas cidades do Assú, Alto do Rodrigues e Jucurutu, em comércio local. Os materiais utilizados nesta pesquisa foram o bagaço do caju (BC), o endocarpo da seriguela (ES), o mesocarpo do coco verde (MC) e sabugo do milho verde (SM), estes materiais foram escolhidos através de um levantamento de dados realizado na literatura, e pelo fato da Região Nordeste do Brasil possuir uma boa produção e consumo dos alimentos, caju, seriguela, coco verde e milho verde.

5.1.2. Preparação dos materiais

Os materiais foram preparados seguindo os procedimentos descritos a seguir.

5.1.2.1. Adsorvente: bagaço do caju

Foram utilizados 45 caju, totalizando um peso de 3,270 kg. Os caju foram cortados e triturados utilizando um liquidificador. Posteriormente, utilizou-se o método de prensagem manual utilizando um tecido fino. Feito isso, o bagaço foi lavado com água corrente e água destilada, prensado novamente, e seco a 100 °C em estufa TECNAL (TE-394/2) com circulação e renovação de ar durante 24 h. Após isso, foi triturado utilizando um almofariz e um pistilo para a diminuição de sua granulometria, e moinho de facas modelo SL-31 da marca SOLAB (Figura 3). Por seguinte, submetido a um processo de separação granulométrica, utilizando um agitador eletromagnético de peneiras da marca LUCADEMA e peneiras com a classificação 9, 14, 20, 32, 48, 60, 100 e 200 Mesh, para a obtenção de diferentes frações do resíduo.

Figura 3: Processo de produção do material BC.



Fonte: Autoria própria.

5.1.2.2. Adsorvente: endocarpo da seriguela

O endocarpo da seriguela foi obtido a partir de 200 frutas pesando 2,75 kg. Os caroços foram separados da polpa com o auxílio de uma escova de aço (ATLAS) e uma escova de madeira com cerdas de Nylon (CONDOR). Em seguida, foram lavados em água corrente, quebrados, com um martelo, e triturado utilizando um processador. Por seguinte o material obtido foi lavado com água corrente, e por último com água destilada para retirada das impurezas, e seco em estufa TECNAL (TE-394/2) com circulação e renovação de ar a 100 °C, durante 24 h. O material foi novamente triturado com um moinho de facas, em seguida foi submetido à técnica de peneiramento (Figura 4).

Figura 4: Processo de produção do material ES.



Fonte: Autoria própria.

5.1.2.3. Adsorvente: mesocarpo do coco verde

Utilizou-se 3 cocos médios, com peso de 4,5 kg; em seguida foram retirados os epicarpas, ou seja, as cascas, e lavados; e em seguida, foram retirados os mesocarpos, e cortados em fatias finas, e posteriormente, cortados em pequenos pedaços, e lavado novamente com água corrente e com água destilada para retiradas de impurezas, depois foram secos em uma estufa TECNAL (TE-394/2) com circulação e renovação, a 100 °C por 24 h. Este material foi moído em um moinho de facas, e submetido à técnica de peneiramento (Figura 5).

Figura 5: Processo de produção do material MC.



Fonte: Autoria própria.

5.1.2.4. Adsorvente: Sabugo do milho verde

Para esse material foram utilizadas 18 espigas de milho de tamanho médio, que pesavam 3,95 kg. Após a remoção do legume, ou seja, do milho, o sabugo foi pesado. Posteriormente, este material foi lavado com água corrente, cortado em pedaços pequenos, e em seguida triturado utilizando um processador. Por seguinte, foi lavado com água corrente em abundância até que a água ficasse límpida; por final com água destilada, onde após cada lavagem o material foi prensando manualmente utilizando um tecido tipo tela bem fino. Depois de realizado todo esse procedimento, o material foi pesado e seco a 100 °C em estufa com circulação e renovação de ar da marca TECNAL (TE-394/2) por 24 h. Em seguida, o material foi moído utilizando um moinho de facas (Figura 6). Por último, foi submetido a um processo de separação granulométrica para a obtenção de diferentes frações do resíduo.

Figura 6: Processo de produção do material SM.



Fonte: Autoria própria.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Os materiais adsorventes obtidos foram caracterizados utilizando as técnicas a seguir.

5.2.1. Granulometria

Esta análise foi realizada com a finalidade de fracionar a matéria-prima em diferentes tamanhos de partícula, e com isso determinar o diâmetro médio das partículas a serem utilizadas. Nesta análise, as amostras foram submetidas a um peneiramento, utilizando um agitador de peneiras da marca LUCADEMA, em uma série de peneiras com aberturas nas faixas granulométricas de 2,00; 1,18; 0,84; 0,50; 0,300; 0,250; 0,150; 0,074 mm (9, 14, 20, 32, 48, 60, 100 e 200 Mesh/Tyler), com tempo de agitação de 15 min para cada material.

5.2.2. Ponto de Carga Zero (PCZ ou pHPCZ).

O pHPCZ (ponto de carga zero) é o pH em que a carga na superfície dos materiais adsorventes é nula. O método de análise para determinar o ponto de carga zero consiste na adição de um material adsorvente a uma solução salina com faixas de pHs pré-definidas, quando a solução salina de cloreto de potássio ou de cloreto de sódio (KCl ou NaCl) e o material adsorvente entrarem em equilíbrio, a média da variação dos pHs apresentados indicará a carga do material, ou seja, o pHPCZ.

O procedimento para determinação do pHPCZ pode ser descrito da seguinte forma: Uma solução de NaCl 0,01 mol/L foi preparada e 50mL foram adicionados a uma série de Béqueres. Em seguida, seus valores de pH foram ajustados na faixa de 1 a 12, utilizando soluções de HCl e NaOH 1 mol/L. O pH das soluções iniciais foi medido com aparelho de TECNOPON, modelo Mpa-210, e então anotado como pH inicial. Após atingir o valor constante de pH inicial, 0,15 g de amostra do material foi adicionado a cada Erlenmeyer e então agitado por 24 h a 200 rpm em SHAKER da marca SOLAB, modelo SL – 222 à temperatura 25 °C. Após 24 h, o pH da solução foi medido novamente e anotado como pH final; este procedimento foi repetido para todos os adsorventes, sendo realizado em triplicata. Por último, plotou-se um gráfico do pH final em função do pH inicial.

5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Os quatro adsorventes (bagaço do caju, endocarpo da seriguela, mesocarpo do coco e sabugo do milho) foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura, da marca TESCAN modelo VEGA3 LM.

As amostras foram colocadas em porta amostras utilizando uma fita de carbono dupla face; em seguida as amostras foram levadas para a fase de cobertura com metal (ouro); esta fase tem o intuito de tornar a superfície do material mais condutiva, sendo assim, foi aplicado uma fina camada do metal ouro. As análises foram realizadas utilizando uma aceleração de tensão de 30 kV e ampliações de 30, 250, 500, 1.000, 2.500 e 5.000 vezes.

5.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.3.1. Preparo da solução de azul de metileno

Foi preparada uma solução padrão de azul de metileno, com concentração de 50 mg/L. Nesta solução realizou-se uma varredura na região do visível para obter o comprimento de onda de máxima adsorção do corante. Com isso, se chegou-se a um comprimento de onda de 599 nm, sendo este utilizado para realização da curva analítica.

A partir da solução de azul de metileno foram preparadas soluções para o estabelecimento da curva analítica. Uma série de 10 padrões de azul de metileno foi preparada nas concentrações de 5,0 mg/L; 10,0 mg/L; 15,0 mg/L; 20,0 mg/L; 25,0 mg/L; 30,0 mg/L; 35,0 mg/L; 40,0 mg/L; 45,0 mg/L e 50,0 mg/L, onde utilizou-se um Espectrofotômetro UV-Visível modelo UV-340G – GEHAKA, com o comprimento de onda de 599 nm, detectando a absorbância de cada solução, e assim, obteve-se os dados necessários para a construção da curva analítica das soluções de azul de metileno (Apêndice A).

5.3.2. Estudo de adsorção

Uma solução de 50 mg/L do corante azul de metileno foi preparada para testar a capacidade de adsorção dos materiais produzidos. Utilizou-se 0,2 g para os quatros materiais (o sabugo de milho, o mesocarpo do coco verde, o endocarpo da seriguela e o bagaço do caju), sendo o ensaio realizado em triplicata. As massas desses adsorventes foram colocadas em contato com 50 mL da solução de corante, em diferentes erlenmeyers de 250 mL. Em seguida, os erlenmeyers foram levados a uma incubadora SHAKER SL 222 a 25 °C e rotação de 200 rpm por 2 horas. Ao final retirou-se alíquotas das soluções, que foram colocadas em cubetas, e analisadas no espectrofotômetro utilizando o comprimento de onda de 599 nm.

5.3.3. Estudo cinético

Para a realização do estudo cinético, utilizou-se 0,2 g de cada adsorvente, que foram adicionados à 50 mL de solução de corante azul de metileno com concentração inicial de 50

mg/L em erlenmeyers de 250 mL. O pH destas amostras foram ajustados com HCl e NaOH a 1,0 mol/L, sendo ajustados de acordo com o ponto de carga zero obtido para cada adsorvente, e colocadas para agitar a 200 rpm em SHAKER. Em intervalos de tempo, em minutos (10 a 1.440 min), retiraram-se alíquotas para serem analisadas por espectrofotometria no UV-Vis, no comprimento de onda estabelecido (599 nm), até o estabelecimento do equilíbrio.

Os intervalos de tempo foram 10, 20, 40, 60, 120, 180, 240, 480, 1.440 minutos. A partir dos valores obtidos para a concentração no equilíbrio, calculou-se a quantidade de corante adsorvido através da Equação 25:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (25)$$

no qual, q_t é a quantidade de adsorbato presente na fase sólida (ou adsorvido) no tempo t (mg/g); C_0 (mg/L) é a concentração inicial do corante, C_t (mg/L) é a concentração do corante na fase líquida no tempo t , e V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa de adsorvente.

Posteriormente, os valores foram ajustados utilizando os modelos apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Modelos cinéticos utilizados.	
Modelos	Equações de Modelos
Pseudo-primeira ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$
Pseudo-segunda ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$
Difusão intrapartícula	$q_t = K_d \cdot t^{\frac{1}{2}} + C$
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$
Avrami	$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \exp(-K_{AV} \cdot t)^n$

Fonte: Autoria própria.

5.3.4. Estudo Isotérmico

Objetivando avaliar a eficiência do adsorvente, as isotermas de adsorção foram determinadas. Com o tempo de equilíbrio definido no estudo cinético, foram construídas isotermas de adsorção, que consistem em ensaios que correlacionam a quantidade máxima de adsorbato adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio (q_e) e a concentração do adsorbato no equilíbrio (C_e) com em diferentes condições operacionais.

As isotermas foram determinadas pesando 0,2 g do adsorvente em erlenmeyers de 250 mL e adicionando a eles 50 mL da solução de corante azul de metileno nas concentrações de 50, 100, 150, 200, 250 e 500 mg/L. O pH das soluções foram ajustados com solução de HCl e NaOH a 1,0 mol/L. Após todo o preparo, estes erlenmeyers foram mantidos sob agitação constante de 200 rpm em SHAKER (Modelo SL 222, marca SOLAB).

Atingido o equilíbrio, alíquotas de cada frasco foram retiradas e quantificadas mediante a leitura da absorbância em espectrofotômetro UV-VIS (marca GEHAKA, modelo UV-340G). Os dados experimentais da variação de q_e (mg/g) em função de C_e (mg/L) foram ajustados para os modelos aqui estudados (Tabela 2).

Tabela 2: Modelos isotérmicos	
Modelos	Equações dos modelos
Langmuir	$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$
Sips	$q_e = q_{\max} \frac{(bC_e)^{1/n}}{1 + (bC_e)^{1/n}}$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} (\ln A_T C_e)$

Fonte: Autoria própria.

5.3.5. Estudo Termodinâmico

Para a realização do estudo termodinâmico, utilizou-se 0,2 g de cada adsorvente, que foram adicionados à 50 mL de solução de corante azul de metileno nas concentrações de 50, 100, 150, 200, 250 e 500 mg/L, sendo o pH das amostras ajustados com soluções de HCl e NaOH a 1,0 mol/L. Os ensaios foram realizados em triplicatas, em temperaturas controlas, nas quais as temperaturas utilizadas foram, 25, 35 e 45 °C (298,15, 308,15 e 318,15 K). Estas amostras foram postas sob agitação de 200 rpm, em SHAKER da marca SOLAB, modelo SL-222. As amostras foram analisadas utilizando um espectrofotômetro UV-Visível (marca GEHAKA, modelo UV-340G), em comprimento de onda de 599 nm.

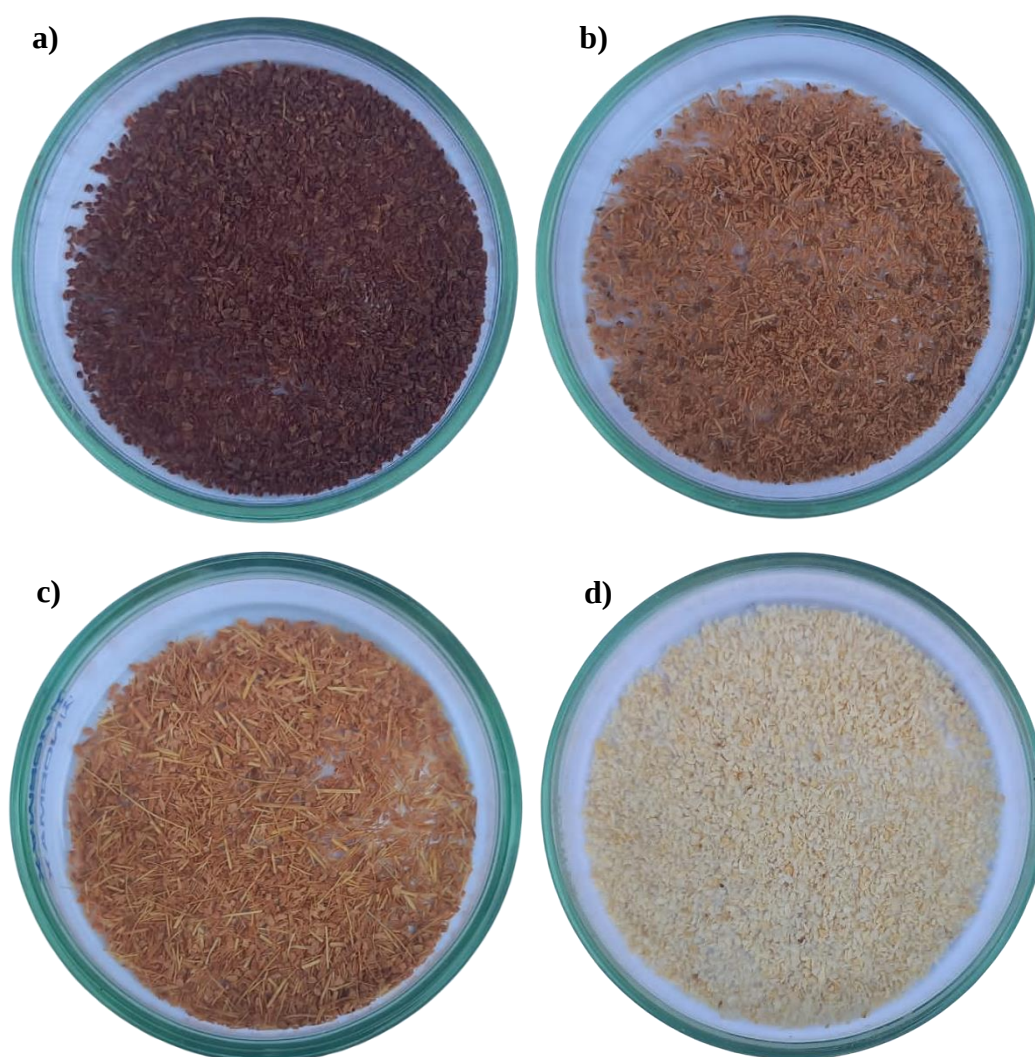
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados referentes à obtenção e caracterização dos adsorventes preparados a partir do bagaço do caju (pseudofruto), do endocarpo da seriguela, do mesocarpo do coco verde e do sabugo do milho verde, assim como os resultados dos estudos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos, obtidos nos ensaios de adsorção.

6.1. OBTENÇÃO DOS MATERIAIS

A Figura 7 apresenta os materiais adsorventes obtidos.

Figura 7: Materiais adsorventes: (a) bagaço de caju, (b) endocarpo de seriguela, (c) mesocarpo de coco verde e (d) sabugo de milho verde.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 7(a) é referente ao material obtido do bagaço do caju (BC), que apresentou-se com uma coloração marrom-avermelhada, bordas irregulares e duro. Na Figura 7(b) o material apresentado é o endocarpo da seriguela (ES), ele exibe coloração amarronzada, e aspecto rígido, pois se trata de um caroço, apresenta-se bordas irregulares. A Figura 7(c) trata-se do mesocarpo do coco verde, este material possui a cor marrom após ser seco, um pouco flexível e bastante leve. Para o material obtido do sabugo do milho verde, a cor observada é de um bege bem claro, este material também é bem leve, e sua formação é regular em relação aos outros materiais [Figura 7(d)].

6.2. GRANULOMETRIA

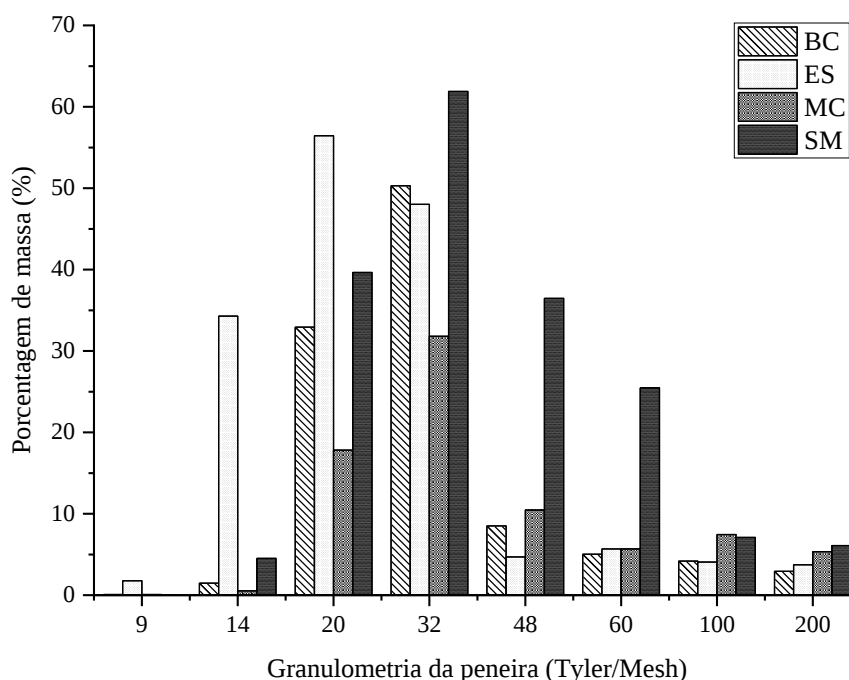
A Tabela 3 apresenta os rendimentos dos quatros adsorventes obtidos após serem secos e moídos em moinho de facas para cada granulometria.

Tabela 3: Rendimento de cada material para suas respectivas granulometrias.

Granulometria (Mesh/Tyler)	Bagaço do Caju	Endocarpo da Seriguela	Mesocarpo do Coco	Sabugo do Milho
9	0,08	1,11	0,09	0,00
14	1,40	21,56	0,68	2,49
20	31,09	35,50	22,43	21,83
32	47,47	30,20	40,05	34,07
48	8,04	2,95	13,17	20,07
60	4,75	3,57	7,15	14,02
100	3,95	2,56	9,37	3,90
200	2,76	2,34	6,73	3,36

Fonte: Autoria própria.

Os materiais selecionados foram pesados (Apêndice B) e condicionados em sacos plásticos com fecho hermético *zip lock*. Com a massa de cada granulometria obtida, foi possível calcular a porcentagem de massa para cada material, que pode ser visualizado na Figura 8.

Figura 8: Granulometria e porcentagem mássica para cada adsorvente.

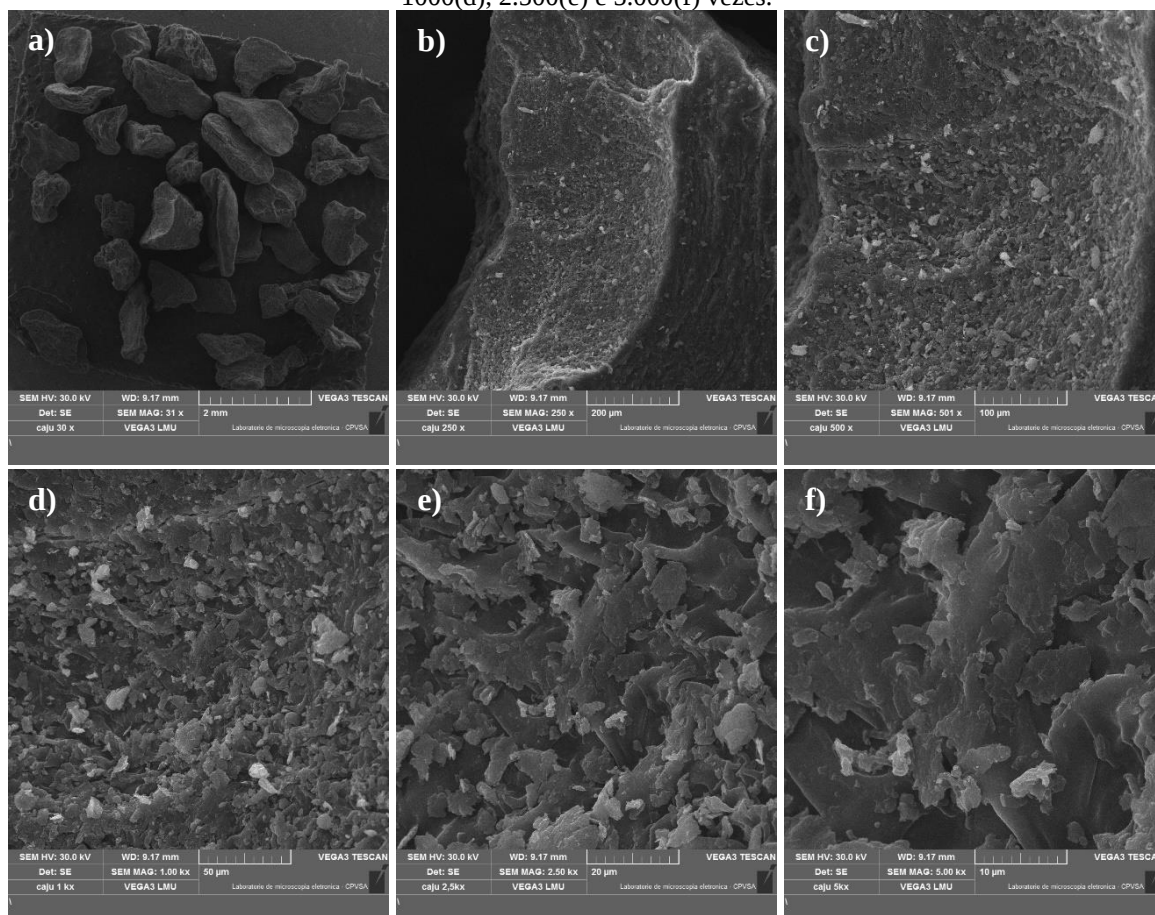
Fonte: Autoria própria.

A granulometria do material varia de acordo com a abertura da peneira, variando desde o mais grosseiro de 9 Mesh para um bem fino de 200 Mesh. Como o diâmetro de partículas tem grande importância no processo de adsorção, o material escolhido foi o que ficou retido na peneira de 32 Mesh/Tyler (Figura 8), passante da peneira 20 mesh (0.84 mm) e retido na peneira 32 mesh (0.50 mm), resultando em um diâmetro médio de partícula de 0.67 mm, está granulometria foi escolhida, pois obteve maior rendimento em relação a três dos quatro materiais aqui estudados, e sabe-se que, o processo de adsorção depende do tamanho da partícula adsorvente, pois, a cinética de adsorção pode ser influenciada pelo tamanho de partícula, por isso, a escolha de apenas um diâmetro médio de partícula para todos os materiais.

6.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VAREDA

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para investigar a morfologia das superfícies dos materiais BC, ES, MC e SM, *in natura*, no qual utilizou-se a faixa granulométrica de 20-32 Mesh (diâmetro médio de partícula de 0.67 mm), e as ampliações de 30, 250, 500, 1.000, 2.500 e 5.000 vezes. As micrografias em diferentes ampliações são apresentadas nas Figura 9 – 12.

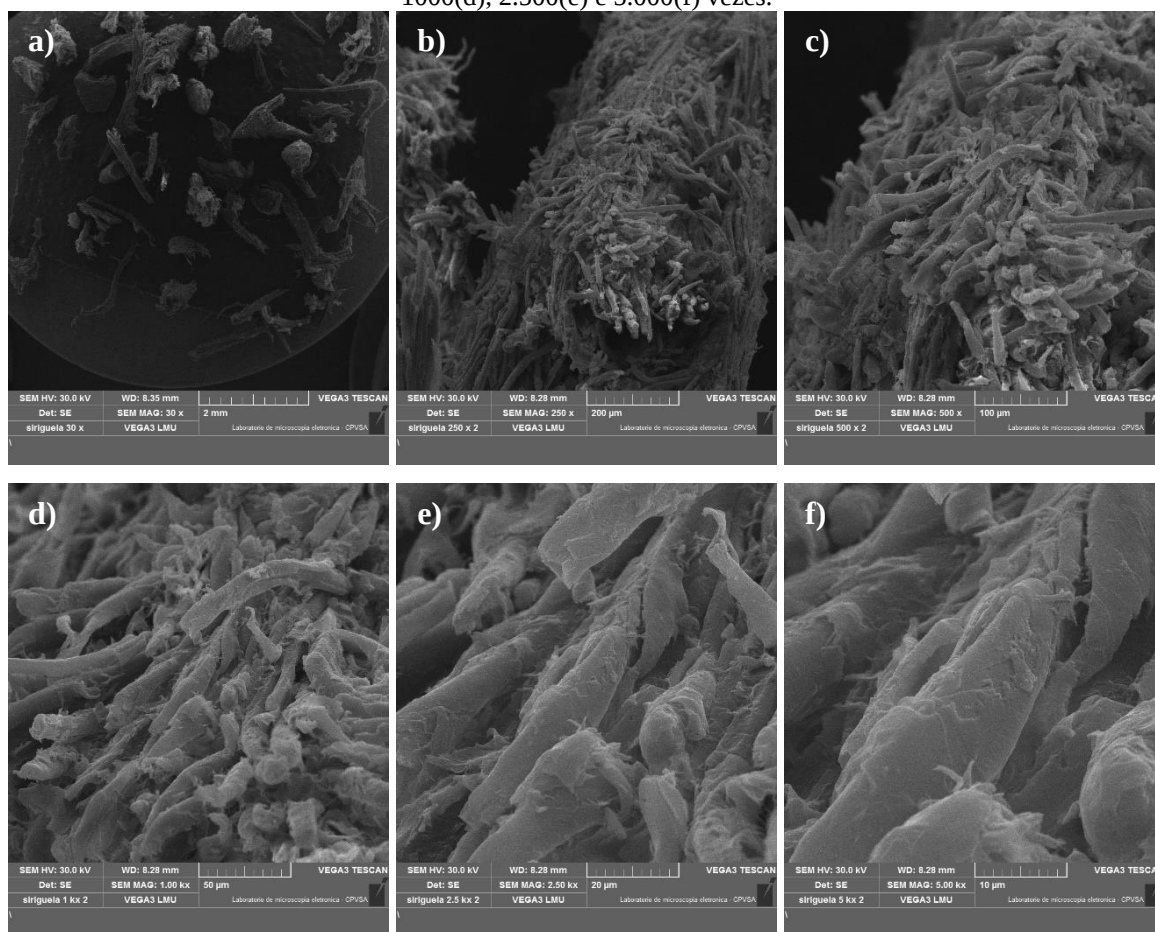
Figura 9: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do adsorvente BC 30(a), 250(b), 500(c), 1000(d), 2.500(e) e 5.000(f) vezes.



Fonte: Autoria própria.

Analisando a Figura 9(a) pode-se perceber uma superfície lisa, com bordas irregulares; ao ser ampliada [Figuras 9 (b-f)] percebe-se o aparecimento de vários poros, em diferentes tamanhos, caracterizando uma superfície heterogênea. Costa, Furmanski e Domingui, (2015) diz que os sólidos porosos são os materiais com maior eficiência no processo de adsorção, pois a porosidade facilita a acessibilidade aos sítios ativos do material adsorvente.

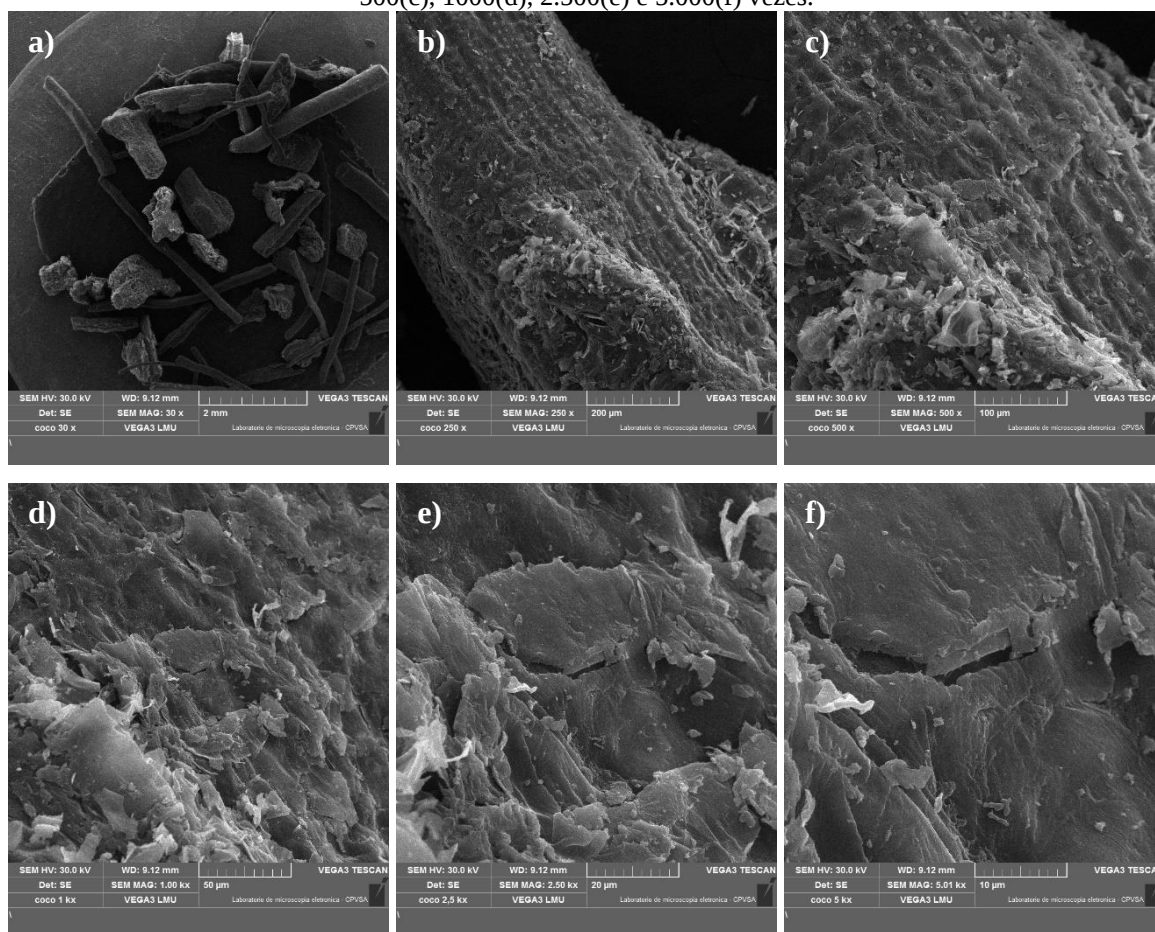
Figura 10: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do adsorvente ES 30(a), 250(b), 500(c), 1000(d), 2.500(e) e 5.000(f) vezes.



Fonte: Autoria própria.

Para o material produzido a partir do endocarpo da seriguela (Figura 10), as micrografias apresentam uma matriz heterogênea, com superfície irregular e filamentar. Lima *et al.* (2020), utilizando hidrocarvões de resíduos têxteis para remoção de corantes, observaram que o resíduo têxtil apresentou fibras entrelaçadas, como também foi visto neste material.

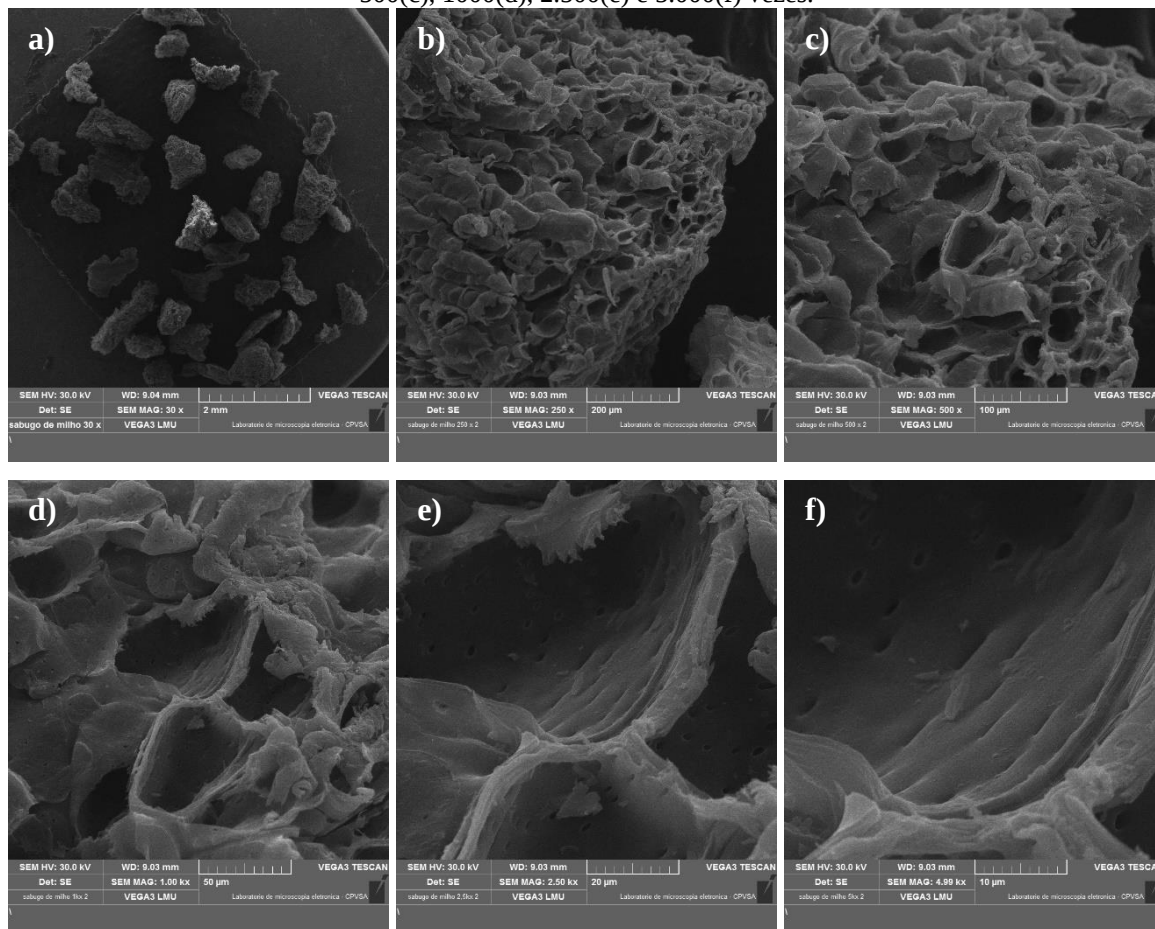
Figura 11: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do adsorvente MC 30(a), 250(b), 500(c), 1000(d), 2.500(e) e 5.000(f) vezes.



Fonte: Autoria própria.

Na micrografia apresentada na Figura 11, mesocarpo do coco, pode ser observado uma superfície irregular, pouco porosa, com várias fissuras em sua superfície, as quais podem servir para reter o corante em sua superfície.

Figura 12: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do adsorvente SM 30(a), 250(b), 500(c), 1000(d), 2.500(e) e 5.000(f) vezes.



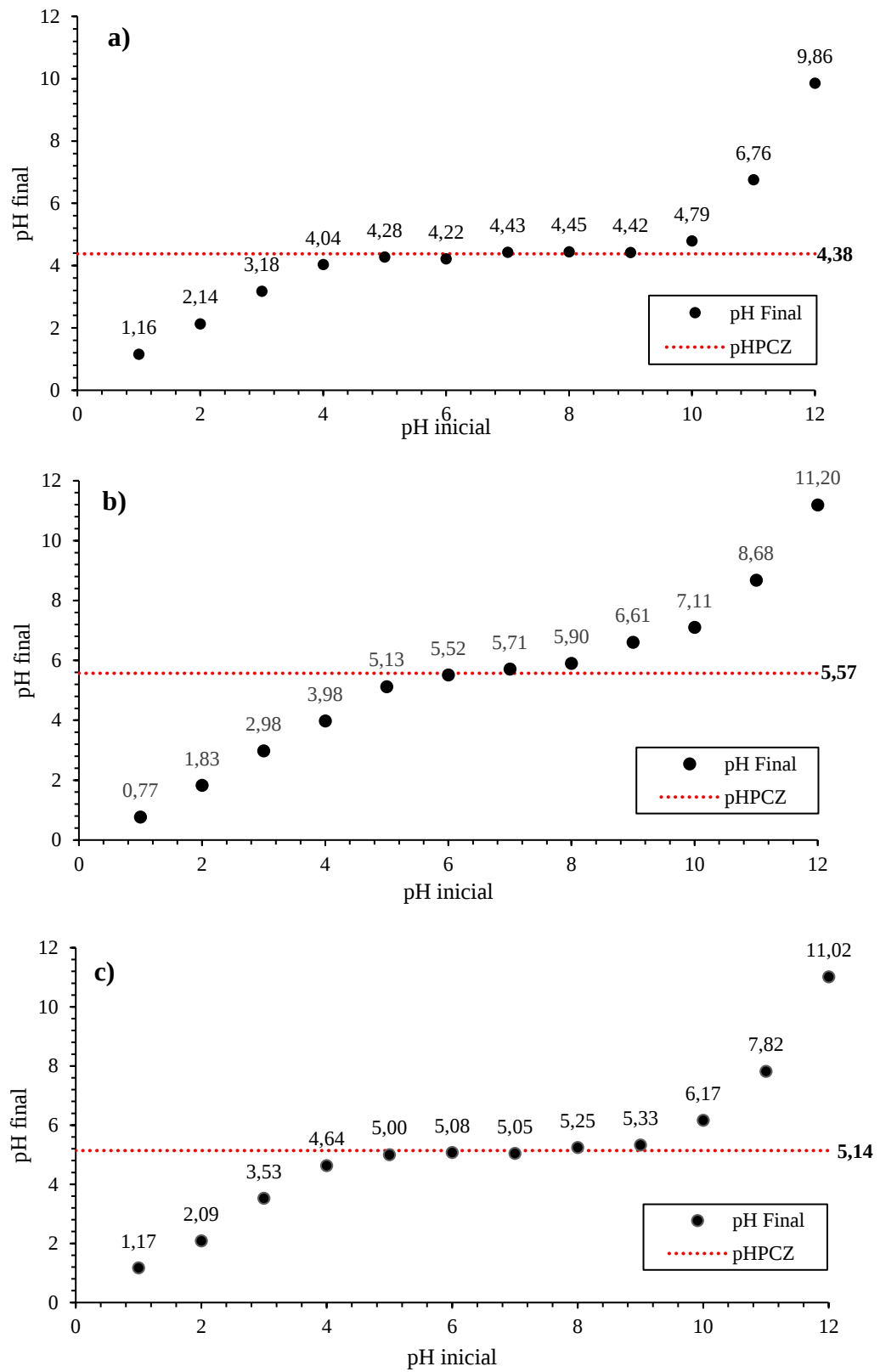
Fonte: Autoria própria.

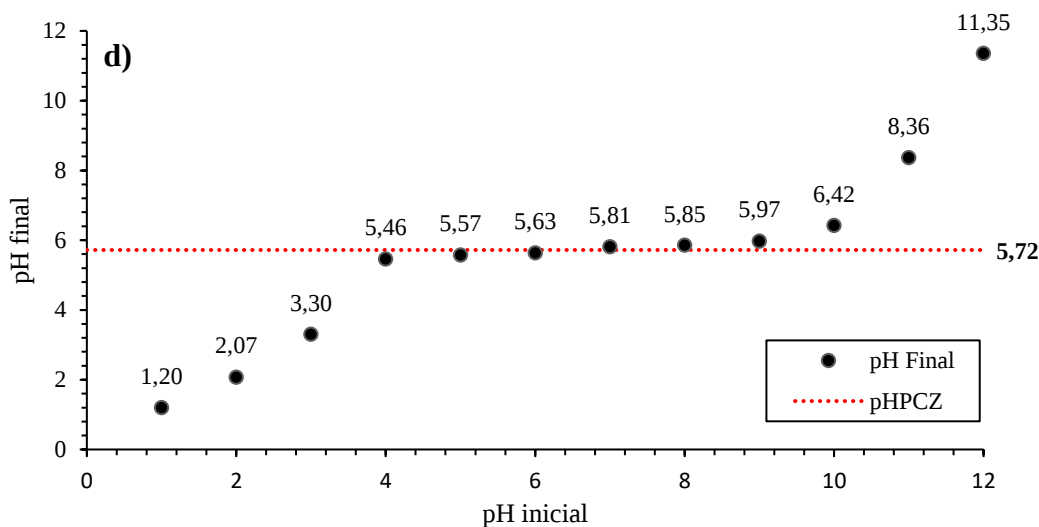
Para o adsorvente obtido do sabugo do milho, Figura 12, verifica-se que o mesmo apresenta grande superfície de contato podendo favorecer a adsorção do corante presente em solução, também apresenta característica esponjosa, tendo vários poros de diferentes tamanhos, onde é possível verificar a presença de vários microporos, em ampliação maiores [Figuras (e) e (f)].

6.4. PONTO DE CARGA ZERO

Os processos de adsorção são fortemente dependentes do pH do meio, afetando a carga superficial do adsorvente, além do grau de ionização e as espécies do adsorbato (ELLIOTT; HUANG, 1981). A Figura 13 (a, b, c d) apresenta os pHs iniciais e o finais das soluções após 24 horas de agitação em 200 rpm. A partir disto, foi possível se calcular o ponto de carga zero fazendo-se uma média aritmética dos pontos que o pH final se mantêm constante, ou seja, os pHs se apresentam no equilíbrio.

Figura 13: Resultados do pHPCZ para (a) bagaço do caju, (b) endocarpo da seriguela, (c) mesocarpo do coco e (d) sabugo do milho.





Para o bagaço do caju, verificou-se uma estabilização do pH entre, os pHs 4 e 5, com este equilíbrio calculou-se a média destes pontos, e com isso, pode-se verificar o pH onde a carga se anulava. O pH_{PCZ} para o bagaço do caju foi de $4,38 \pm 0,235$ [Figura 13(a)]. Já para os materiais obtidos do endocarpo da seriguela, do mesocarpo do coco e do sabugo do milho sua estabilização está entre os pHs 5 e 6, tendo como valores de PCZ de $5,57 \pm 0,332$ para o endocarpo da seriguela [Figura 13(b)], $5,14 \pm 0,14$ para o mesocarpo do coco [Figura 13(c)] e $5,72 \pm 0,194$ para o sabugo do milho [Figura 13(d)].

Quando um determinado material sólido está em contato com uma solução aquosa com pH inferior ao pH_{PCZ} , a superfície é carregada positivamente e muitos íons negativos (ânions) são adsorvidos para que seja realizado o balanceamento das cargas positivas. Nesta situação, os adsorventes possuem uma maior eficácia na remoção, como por exemplo, de corantes aniônicos.

Já para soluções aquosas que possui um pH mais alto do que o pH_{PCZ} , a superfície é carregada negativamente e, adsorve mais cátions. Portanto, o adsorvente é indicado para a remoção de corantes catiônicos. Sendo assim, todos os materiais utilizados nesta pesquisa apresentaram um pH_{PCZ} que está de acordo com os valores encontrados na literatura para adsorção do corante azul de metileno, sendo este um corante catiônico.

No Quadro 2 são apresentados um comparativo do pH_{PCZ} de materiais adsorventes *in natura* estudados.

Quadro 2: Comparação do pH_{PCZ} de adsorventes *in natura*.

Adsorventes <i>in natura</i>	pH _{PCZ}	Referência
Casca de banana	7,21	FREITAS; CÂMARA; FREIRE, 2015
Casca de mamão	5,36	FREITAS; CÂMARA; FREIRE, 2015
Casca de maracujá	4,94	FREITAS; CÂMARA; FREIRE, 2015
Casca raízes de mandioca (Manihot esculenta Crantz)	6,00	SCHWANTES <i>et al.</i> , 2015
Bagaço de cana-de-açúcar	4,04	SILVA; OLIVEIRA, 2012.
Bagaço do caju	4,38	AUTORIA
Endocarpo da seriguela	5,57	AUTORIA
Mesocarpo do coco	5,14	AUTORIA
Pele prata de café (coffee silverskin)	6,49	CALCIOLARI <i>et al.</i> , 2022
Sabugo do milho	5,72	AUTORIA
Semente de <i>Mangifera indica L</i>	4,60	MARQUES, 2019

Fonte: Autoria própria.

Ao comparar os dados de pH_{PCZ} do Quadro 2, percebe-se que os pontos de carga zero de materiais adsorventes *in natura* possui uma variação, tendo uma faixa de pHs entre 4,38 e 7,21, isto mostra que, os pH_{PCZ} estudados neste trabalho estão na faixa de pH_{PCZ} apresentados na literatura em estudos de adsorção do corante azul de metileno.

Sendo assim, o pH escolhido para a realização dos estudos cinéticos e isotérmicos, foi o pH 7, pois estudos de remoção do corante azul de metileno mostraram ser este valor satisfatório (BOUCHELKIA *et al.* 2023; HONORATO *et al.*, 2017).

6.5. ESTUDO DE ADSORÇÃO

Este estudo foi realizado com intuito de testar os materiais e verificar a quantidade de adsorbato que eles conseguiriam adsorver em sua superfície. O teste foi realizado em 2 horas, em temperatura ambiente, tendo como pH da solução 7, faixa granulométrica 20-32 mesh (diâmetro médio de partícula de 0.67 mm) e concentração de 50 mg/L. A quantidade de adsorbato adsorvido em função do tempo foram calculadas, onde os resultados obtidos para os

materiais foram 11,969 (mg/g) para o adsorvente BC; 5,354 (mg/g) para o adsorvente ES; 10,632 (mg/g) para o adsorvente MC 11,513 (mg/g) para o adsorvente SM; De acordo com os dados apresentados, o material que obteve melhor desempenho na adsorção de corante foi o BC, em seguida o SM, MC e ES.

6.6. ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

O estudo cinético da adsorção do azul de metileno foi realizado para os adsorventes BC, ES, MC e SM, em pH igual a 7,0, faixa granulométrica 20-32 mesh (diâmetro médio de partícula de 0,67 mm) e concentração de 50 mg/L. Para este estudo testou-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula, Elovich e Avrami. O critério de seleção de modelos adotado foi o peso de Akaike (w_i). Os resultados estão apresentados no Quadro 3.

Quadro 3: Comparação dos parâmetros dos modelos cinéticos aplicados na adsorção de azul de metileno utilizando os adsorventes BC, ES, MC e SM.

BC						
Modelo cinético	Parâmetros do modelo	Critério de seleção				
		R^2	R^2_{aj}	AIC	AIC _C	w_i
Pseudo-1ª ordem	$q_e = 11,955 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $k_1 = 0,099 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,993	0,991	-34,606	-32,606	0,050
Pseudo-2ª ordem	$q_e = 12,397 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $k_2 = 0,016 \text{ 2 (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	0,951	0,935	-36,998	-34,998	0,167
Difusão intrapartícula	$K_d = 0,072 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1/2}\text{)}$ $C = 10,277 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	0,281	0,042	6,923	8,923	0,000
Elovich	$\alpha = 3,278 \times 10^4 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $\beta = 1,369 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	0,599	0,465	1,683	3,683	0,000
Avrami	$q_e = 11,955 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $k_{AV} = 0,446 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ $n = 0,223$	0,993	0,993	-38,160	-38,090	0,783
ES						
Modelo cinético	Parâmetros do modelo	Critério de seleção				
		R^2	R^2_{aj}	AIC	AIC _C	w_i
Pseudo-1ª ordem	$q_e = 8,802 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $k_1 = 0,010 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,583	0,445	10,643	12,643	0,001
Pseudo-2ª ordem	$q_e = 9,293 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $k_2 = 0,002 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	0,755	0,673	13,444	15,444	0,000
Difusão intrapartícula	$k_d = 0,207 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1/2}\text{)}$ $C = 3,100 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	0,888	0,850	-1,147	0,853	0,364
Elovich	$\alpha = 0,787 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $\beta = 0,691 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	0,900	0,867	-2,200	-0,200	0,616
Avrami	$q_e = 8,802 \text{ (mg/g)}$ $k_{AV} = 0,140 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ $n = 0,070$	0,583	0,580	6,783	6,802	0,019

MC						
Modelo cinético	Parâmetros do modelo	Critério de seleção				
		R ²	R ² _{aj}	AIC	AIC _C	w _i
Pseudo-1ª ordem	q _e = 10,859 (mg.g ⁻¹) k ₁ = 0,111 (min ⁻¹)	0,746	0,662	-5,263	-3,263	0,000
Pseudo-2ª ordem	q _e = 11,335 (mg.g ⁻¹) k ₂ = 0,018 (g.mg.min ⁻¹)	0,948	0,931	-29,257	-27,257	0,998
Difusão intrapartícula	k _d = 0,093 (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}) C = 9,060 (mg.g ⁻¹)	0,641	0,521	-2,135	-0,135	0,000
Elovich	α = 4,204 x 10 ³ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹) β = 1,287 (mg.g ⁻¹)	0,924	0,899	-16,162	-14,162	0,001
Avrami	q _e = 10,859 (mg.g ⁻¹) k _{AV} = 0,236 (min ⁻¹) n = 0,471	0,746	0,731	-8,321	-8,136	0,000
SM						
Modelo cinético	Parâmetros do modelo	Critério de seleção				
		R ²	R ² _{aj}	AIC	AIC _C	w _i
Pseudo-1ª ordem	q _e = 11,574 (mg.g ⁻¹) K ₁ = 0,177 (min ⁻¹)	0,896	0,861	-24,739	-22,739	0,066
Pseudo-2ª ordem	q _e = 11,784 (mg.g ⁻¹) k ₂ = 0,043 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,975	0,966	-12,400	-10,400	0,000
Difusão intrapartícula	k _d = 0,041 (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}) C = 10,763 (mg.g ⁻¹)	0,437	0,250	-9,535	-7,535	0,000
Elovich	α = 8,187x10 ¹⁰ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹) β = 2,724 (mg.g ⁻¹)	0,736	0,648	-16,340	-14,340	0,001
Avrami	q _e = 11,574 (mg.g ⁻¹) k _{AV} = 0,595 (min ⁻¹) n = 0,298	0,896	0,892	-28,144	-28,043	0,933

Fonte: Autoria própria.

O peso de evidência ou peso de Akaike (w_i) é uma das alternativas para selecionar o modelo mais adequado; esse critério é calculado utilizando os valores do AIC_C, onde a soma dos pesos equivale a 1, e o valor que mais se aproximar de 1 representa o melhor modelo de ajuste. Este critério estima a probabilidade de cada modelo ser selecionado (ANDERSON; BURNHAM; WHITE, 1998).

Com base nos dados obtidos na cinética de adsorção do azul de metileno pode ser visto no Quadro 3 os modelos que melhor se ajustaram para os materiais aqui estudados. Para o adsorvente BC (bagaço do caju), o modelo que apresentou maior probabilidade para descrever os dados experimentais, utilizando o critério de peso de Akaike, foi o modelo de Avrami, no qual este modelo relaciona a fração de adsorção conforme o tempo em que o adsorvente esteve em contato com o adsorvato, estando ele associado à mudança de ordens de adsorção (LOPES *et al.*, 2003). Já para o adsorvente obtido do endocarpo da seriguela (ES), o modelo que melhor

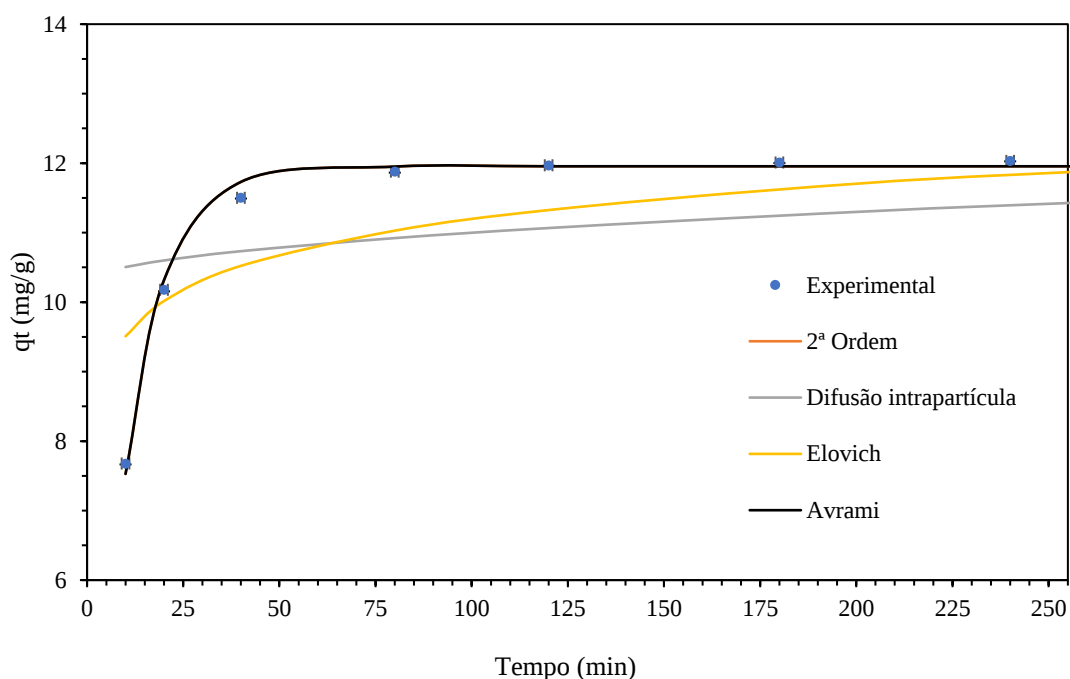
se ajustou foi o de Elovich, ou seja, para esse material ocorreu uma quimissorção, onde as moléculas do adsorbato estão se unindo a superfície deste adsorvente por intermédio de ligações químicas.

Para o adsorvente produzido do mesocarpo do coco verde, o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem, isso quer dizer, que a velocidade da reação está dependendo da quantidade do adsorbato adsorvido na superfície do adsorvente e também da quantidade adsorvida no equilíbrio (OLIVEIRA *et al.*, 2017). Em relação ao adsorvente SM (sabugo do milho), o modelo que teve uma melhor adequação foi o de Avrami.

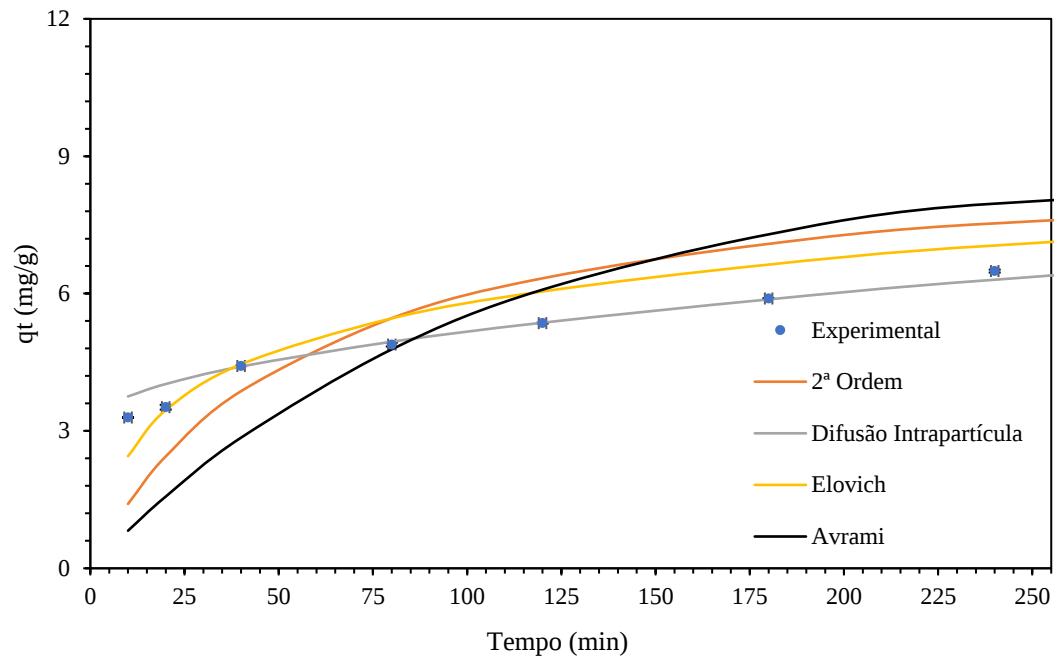
A Figura 14 (a, b, c e d) apresenta os dados obtidos experimentalmente e os valores ajustados pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula, Elovich e Avrami, para adsorção de azul de metileno pelos adsorventes estudados.

Figura 14: Comparação entre as cinéticas de adsorção para o azul de metileno nos adsorventes BC, ES, MC e SM ($C_0 = 50$ mg/L, agitação = 200 rpm, pH = 7,0).

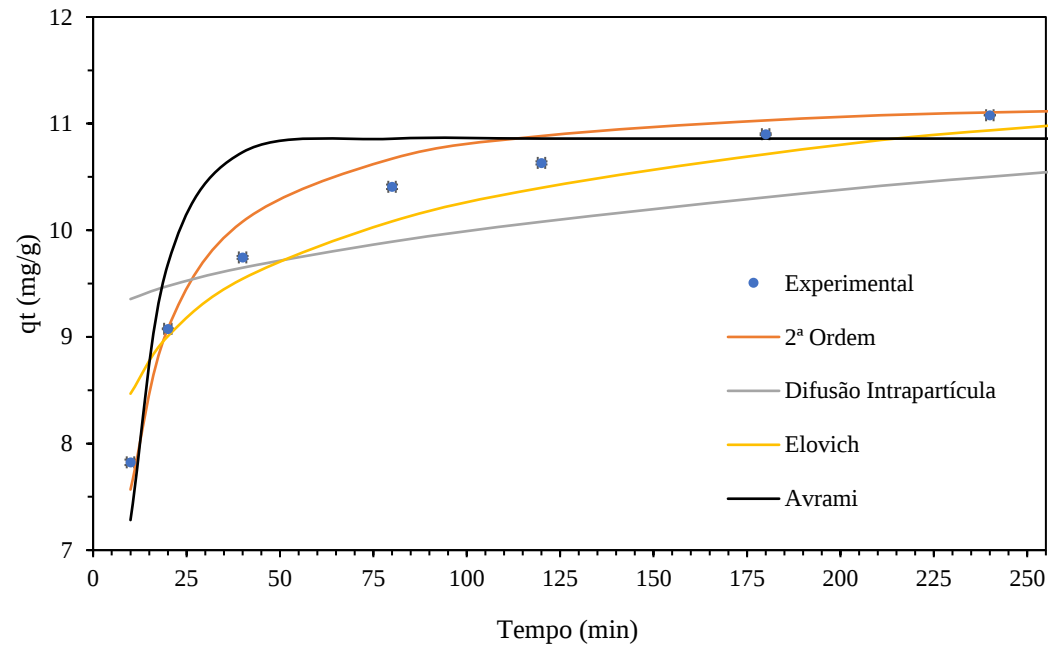
a)



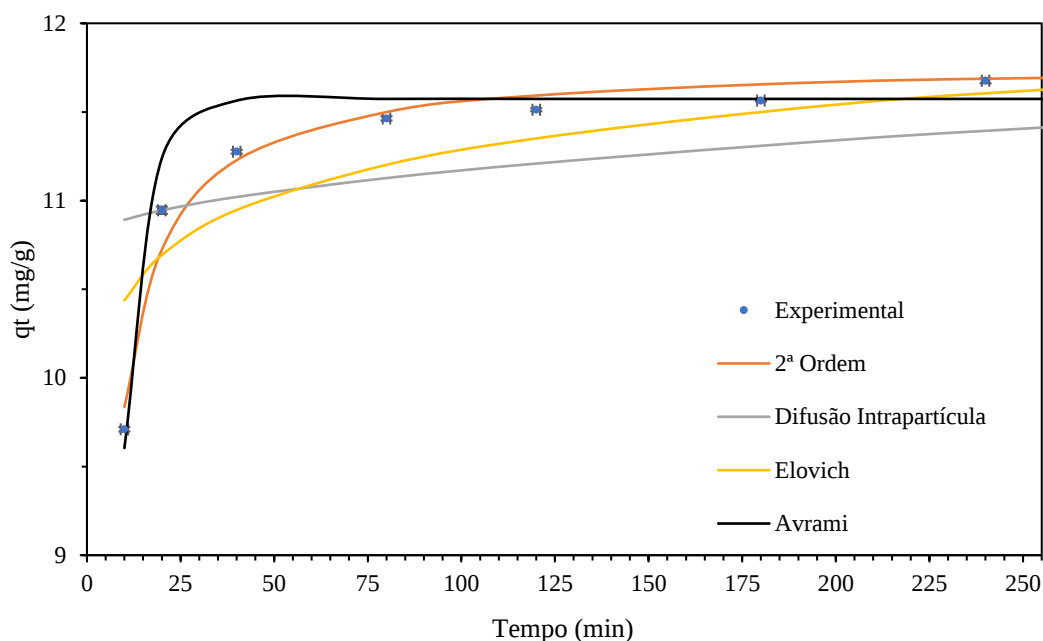
b)



c)



d)



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 14 pode-se constatar os ajustes dos modelos aos dados experimentais. Com a determinação do tempo de equilíbrio é possível verificar o desempenho do adsorvente estudado. O tempo de equilíbrio foi atingido para o material BC em 40 min, sendo este o material que apresentou a cinética mais rápida, isso se deve a quantidade de poros presente nele, em relação aos materiais MC e SM o tempo de equilíbrio de adsorção foi em 80 min, o que indica uma boa afinidade dos materiais adsorventes pelo corante azul de metileno. Esse comportamento se deve ao fato de se ter uma grande quantidade de sítios vazios nestes materiais (CAI *et al.*, 2016), e por fim, para o ES o tempo de equilíbrio foi em 120 min.

6.7. ESTUDO ISOTÉRMICO DE ADSORÇÃO

Uma Isoterma de adsorção pode ser descrita como uma relação entre a quantidade de adsorbato adsorvido pelo adsorvente e a concentração do adsorbato que ficou presente na solução, sendo obtida a uma temperatura constante.

As isotermas de adsorção do corante azul de metileno pelos adsorventes BC, ES, MC e SB foram realizadas no tempo de equilíbrio de 3 horas para uma melhor comparação entre os adsorventes, utilizando as temperaturas 25, 35 e 45 °C. Além disso, elas foram descritas por diferentes modelos, onde seus parâmetros foram estimados por regressão não linear, cuja utilização objetivou a minimização de erros advindos da linearização dos dados. As Tabelas 4, 5, 6 e 7 mostram os parâmetros obtidos por meio do ajuste dos dados experimentais aos modelos

teóricos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips, para adsorção do azul de metileno, onde o critério utilizado para a seleção de modelos foi o critério do peso de Akaike (w_i).

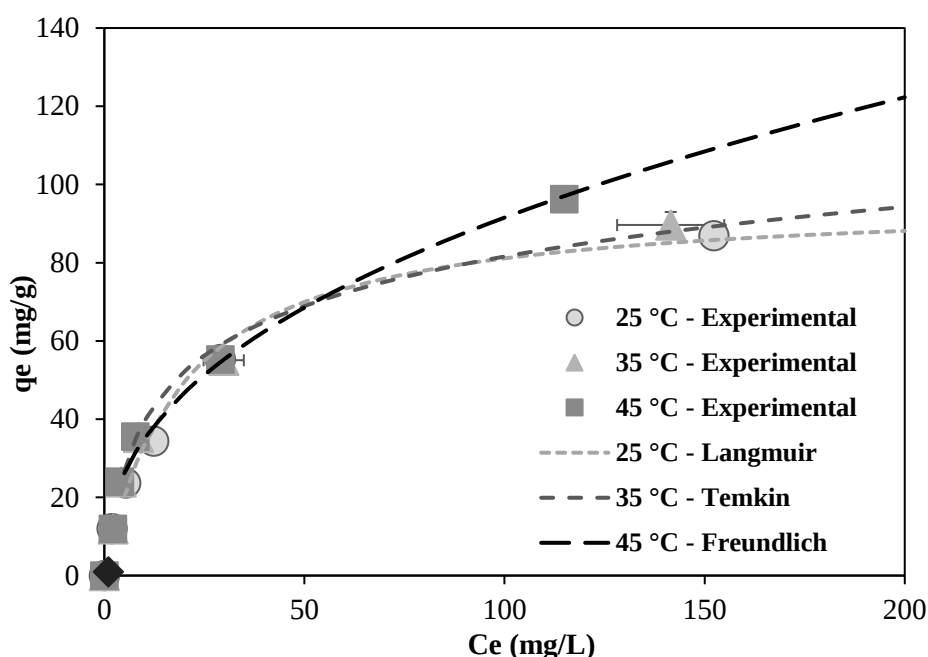
Tabela 4: Parâmetros isotérmicos obtidos da adsorção do azul de metileno no adsorvente BC nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

BC - 25 °C				
Modelos	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção		
		AIC	AIC _C	w _i
Langmuir	q _{max} (mg/g) = 97,502	16,967	20,967	0,610
	K _L (L/mg) = 0,049			
	R _L = 0,283			
Freundlich	n = 2,668	22,784	26,784	0,033
	K _F (mg/L) = 13,559			
Temkin	B = 140,880	20,328	24,328	0,114
	K _T (L/g) = 0,790			
Sips	q _{max} (mg/g) = 114,831	10,810	22,810	0,243
	K _S (mg/L) = 0,030			
	n _s = 0,760			
BC - 35 °C				
Modelos	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção		
		AIC	AIC _C	w _i
Langmuir	q _{max} (mg/g) = 96,686	22,454	26,454	0,015
	K _L (L/mg) = 0,060			
	R _L = 0,264			
Freundlich	n = 2,671	22,323	26,323	0,016
	K _F (mg/L) = 14,313			
Temkin	B = 139,995	14,123	18,123	0,967
	K _T (L/g) = 0,833			
Sips	q _{max} (mg/g) = 128,263	18,901	30,901	0,002
	K _S (mg/L) = 0,024			
	n _s = 0,677			
BC - 45 °C				
Modelos	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção		
		AIC	AIC _C	w _i
Langmuir	q _{max} (mg/g) = 107,2	26,40	30,40	0,035
	K _L (L/mg) = 0,0532			
	R _L = 0,275			
Freundlich	n = 2,4	20,23	24,23	0,772
	K _F (mg/L) 13,3543			
Temkin	B = 130,5	23,06	27,06	0,188
	K _T (L/g) = 0,7796			
Sips	q _{max} (mg/g) = 221,3	22,24	34,24	0,005
	K _S (mg/L) = 5,398E-03			
	n _s = 0,564			

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros encontrados referente ao bagaço do caju (BC). De acordo com o valor encontrado para o peso de Akaike (w_i), observa-se que para a temperatura de 25°C o modelo de Langmuir teve um melhor ajuste, já para a temperatura de 35°C a de Temkin se ajustou melhor, e na temperatura de 45°C o melhor modelo foi o de Freundlich (Figura 15).

Figura 15: Isotermas de adsorção para o azul de metileno utilizando o adsorvente BC e os ajustes dos modelos Langmuir, Temkin e Freundlich para as temperaturas 25, 35 e 45°C.



Fonte: Autoria própria.

Analisando a Figura 15, percebe-se que quando a temperatura é aumentada, a quantidade de adsorbato removido também aumenta, onde a quantidade máxima de remoção foi verificada na temperatura 45°C, tendo este material capacidade máxima de remoção de 107,2 mg/g do corante, segundo o parâmetro $q_{\max}$ (mg/g) de Langmuir. Com os dados da constante de Langmuir pode-se obter o fator de equilíbrio (R_L), para na adsorção do corante pelo bagaço do caju, se portou favorável, pois o R_L é menor que 1.

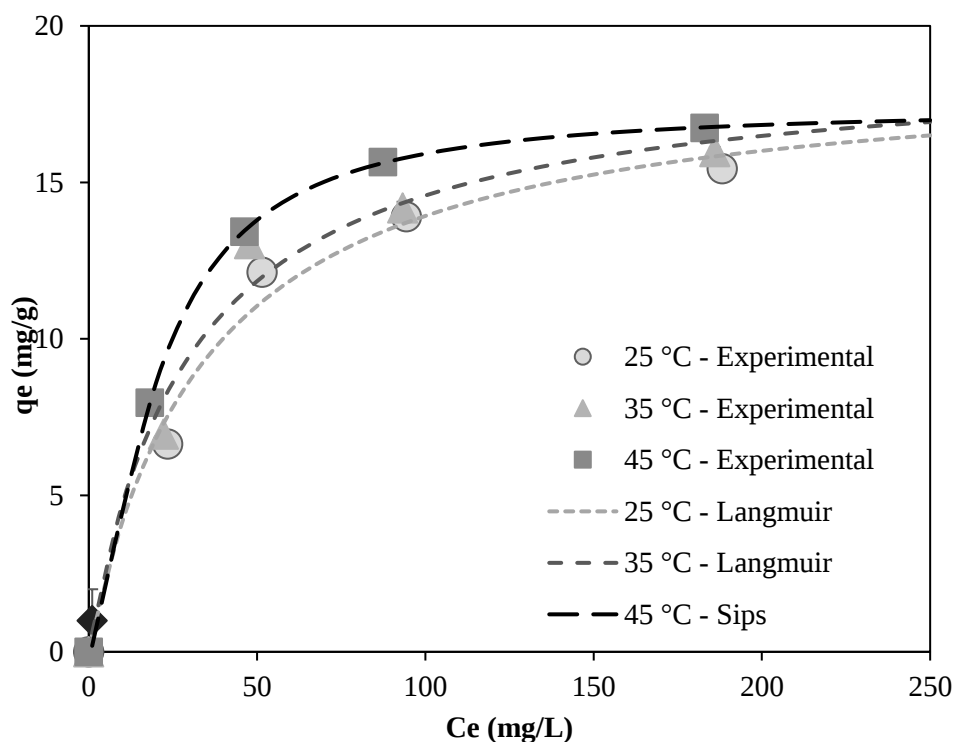
Para o adsorvente produzido a partir no endocarpo da seriguela, os dados obtidos pelo estudo isotérmico deste material pode ser vistos na Tabela 5. Observando o peso de Akaike (w_i), percebe-se que nas temperaturas 25 e 35°C há um melhor ajuste para o modelo de Langmuir, esse modelo assume que a adsorção ocorre em superfícies homogêneas com um número fixo de sítios de adsorção idênticos e em monocamadas. Na temperatura de 45°C o modelo foi o de Sips. Na Figura 16, os dados podem ser melhor observados.

Tabela 5: Parâmetros isotérmicos obtidos da adsorção do azul de metileno no adsorvente ES nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

ES - 25 °C				
Modelos	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção		
		AIC	AIC _C	w _i
Langmuir	q _{max} (mg/g) = 18,8	1,68	7,68	0,782
	K _L (L/mg) = 0,0285			
	R _L = 0,342			
Freundlich	n = 3,1	7,67	13,67	0,039
	K _F (mg/L) 2,9724			
Temkin	B = 596,4	4,68	10,68	0,174
	K _T (L/g) = 0,2658			
Sips	q _{max} (mg/g) = 15,7	-6,12	17,88	0,005
	K _S (mg/L) = 3,631E-02			
	n _s = 1,833			
ES - 35 °C				
Modelos	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção		
		AIC	AIC _C	w _i
Langmuir	q _{max} (mg/g) = 19,0	4,47	10,47	0,705
	K _L (L/mg) = 0,0333			
	R _L = 0,323			
Freundlich	n = 3,3	8,96	14,96	0,074
	K _F (mg/L) 3,4475			
Temkin	B = 632,8	6,80	12,80	0,220
	K _T (L/g) = 0,3387			
Sips	q _{max} (mg/g) = 15,8	1,52	25,52	0,000
	K _S (mg/L) = 4,087E-02			
	n _s = 2,137			
ES - 45 °C				
Modelos	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção		
		AIC	AIC _C	w _i
Langmuir	q _{max} (mg/g)= 19,4	-2,12	3,88	0,021
	K _L (L/mg) = 0,0432			
	R _L = 0,295			
Freundlich	n = 3,7	7,50	13,50	0,000
	K _F (mg/L) 4,3187			
Temkin	B = 689,7	4,48	10,48	0,001
	K _T (L/g) = 0,5511			
Sips	q _{max} (mg/g) = 17,4	-27,80	-3,80	0,978
	K _S (mg/L) = 4,928E-02			
	n _s = 1,491			

Fonte: Autoria própria.

Figura 16: Isotermas de adsorção do azul de metileno utilizando o adsorvente ES, nas temperaturas 25, 35 e 45°C.



Fonte: Autoria própria.

Ao observar a Figura 16, percebe-se que ocorreu o ajuste dos modelos de Langmuir nas temperaturas 25 e 35°C e Sips em 45°C aos dados experimentais, e a capacidade máxima de adsorção deste material foi de 18,8; 19,0 e 17,9 para as temperaturas (25, 35 e 45°C) de acordo com os modelos de melhor ajuste. Em relação à adsorção para o endocarpo de seriguela, esta ocorreu de forma favorável para as três temperaturas de acordo com o parâmetro R_L .

Os parâmetros encontrados para o material mesocarpo do coco utilizando os modelos isotérmicos aqui estudados estão apresentados na Tabela 6. Verifica-se que para todas as temperaturas (25, 35 e 45 °C), o modelo que melhor se ajustou foi o de Sips, modelo esse que foi elaborado a partir da junção dos modelos de Langmuir e Freundlich.

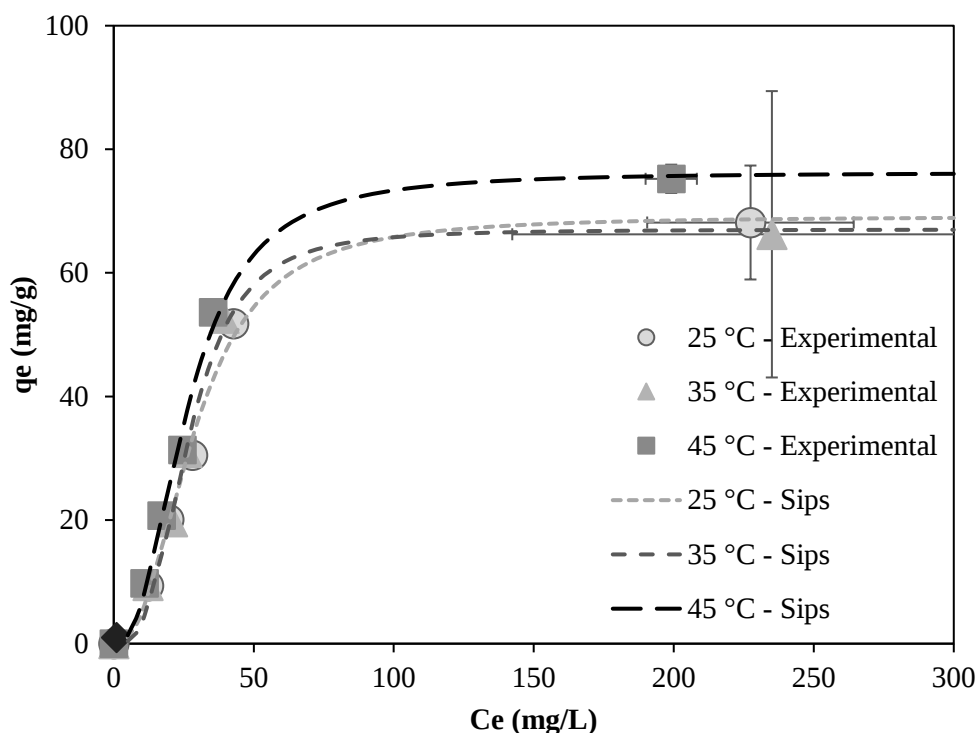
Tabela 6: Parâmetros isotérmicos obtidos da adsorção do azul de metileno no adsorvente MC nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

MC - 25 °C				
Modelos	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção		
		AIC	AIC _C	w _i
Langmuir	q _{max} (mg/g) 85,605			
	K _L (L/mg) = 0,021	28,250	32,250	0,083
	R _L = 0,385			
Freundlich	n = 2,368	32,263	36,263	0,011
	K _F (mg/L) 7,223			
Temkin	B = 122,042	27,911	31,911	0,099
	K _T (L/g) = 0,160			
Sips	q _{max} (mg/g) = 69,141			
	K _S (mg/L) = 0,034	15,709	27,709	0,807
	n _s = 2,406			
MC - 35 °C				
Modelos	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção		
		AIC	AIC _C	w _i
Langmuir	q _{max} (mg/g) 81,519			
	K _L (L/mg) = 0,023	30,267	34,267	0,087
	R _L = 0,368			
Freundlich	n = 2,534	33,530	37,530	0,017
	K _F (mg/L) 8,059			
Temkin	B = 133,921	30,424	34,424	0,080
	K _T (L/g) = 0,180			
Sips	q _{max} (mg/g) = 67,024			
	K _S (mg/L) = 0,037	17,792	29,792	0,815
	n _s = 3,012			
MC - 45 °C				
Modelos	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção		
		AIC	AIC _C	w _i
Langmuir	q _{max} (mg/g) 95,392			
	K _L (L/mg) = 0,022	28,949	32,949	0,131
	R _L = 0,379			
Freundlich	n = 2,257	32,717	36,717	0,020
	K _F (mg/L) 7,494			
Temkin	B = 116,718	28,059	32,059	0,204
	K _T (L/g) = 0,169			
Sips	q _{max} (mg/g) = 76,240			
	K _S (mg/L) = 0,038	17,761	29,761	0,645
	n _s = 2,424			

Fonte: Autoria própria.

A Figura 17 mostra as isotermas de adsorção do corante azul de metileno para o adsorvente MC. Pode ser visto que, a melhor remoção foi na temperatura de 45°C, onde se obteve uma capacidade máxima de remoção de 76,240 (mg/g) segundo o modelo de Sips. Para o material MC, o parâmetro R_L indicou que a natureza da adsorção é favorável, ou seja, R_L é menor que 1.

Figura 17: Isotermas de adsorção do corante azul de metileno utilizando o adsorvente MC, nas temperaturas 25, 35 e 45°C.



Fonte: Autoria própria.

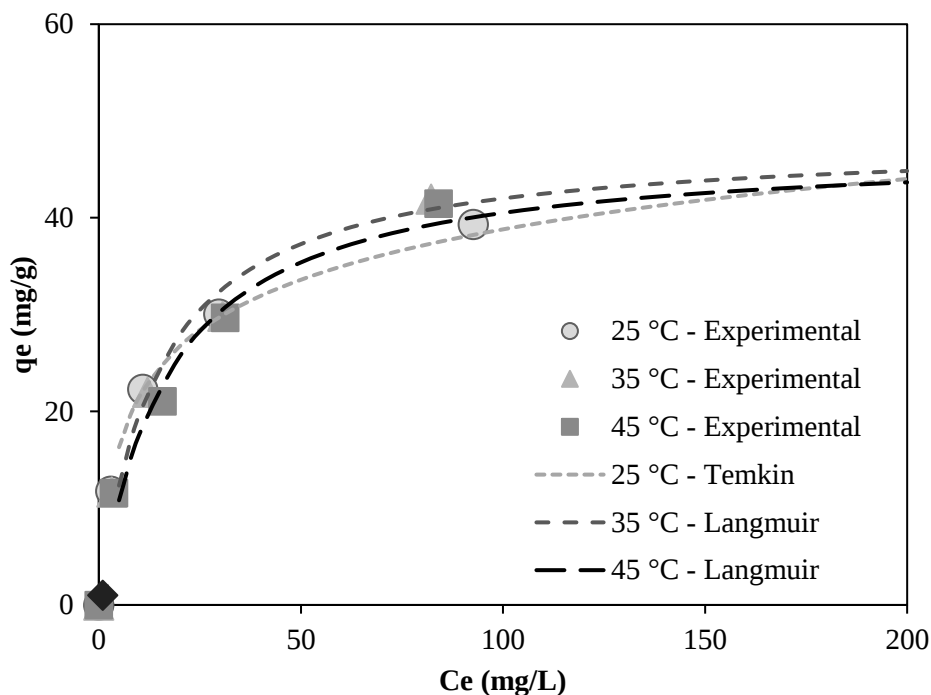
Utilizando os modelos isotérmicos, foi possível determinar os parâmetros isotérmicos da adsorção de azul de metileno utilizando o adsorvente produzido a partir do sabugo do milho (SM). Por meio do critério de seleção w_i (peso de Akaike) é possível verificar o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais para cada temperatura (Tabela 7), e uma melhor visualização dos ajustes pode ser vista na Figura 18.

Tabela 7: Parâmetros isotérmicos obtidos da adsorção do azul de metileno no adsorvente SM nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

SM - 25 °C				
Modelos	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção		
		AIC	AIC _C	w _i
Langmuir	q _{max} (mg/g) = 45,878	13,875	17,875	0,002
	K _L (L/mg) = 0,083			
	R _L = 0,241			
Freundlich	n = 4,192	17,442	21,442	0,000
	K _F (mg/L) 12,352			
Temkin	B = 329,977	1,819	5,819	0,750
	K _T (L/g) = 1,751			
Sips	q _{max} (mg/g) = 54,163	-3,967	8,033	0,248
	K _S (mg/L) = 0,049			
	n _s = 0,647			
SM - 35 °C				
Modelos	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção		
		AIC	AIC _C	w _i
Langmuir	q _{max} (mg/g) 48,082	12,945	16,945	0,624
	K _L (L/mg) = 0,069			
	R _L = 0,254			
Freundlich	n = 4,108	21,354	25,354	0,009
	K _F (mg/L) 12,291			
Temkin	B = 319,875	14,131	18,131	0,345
	K _T (L/g) = 1,408			
Sips	q _{max} (mg/g) = 52,608	11,625	23,625	0,022
	K _S (mg/L) = 0,054			
	n _s = 0,763			
SM - 45 °C				
Modelos	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção		
		AIC	AIC _C	w _i
Langmuir	q _{max} (mg/g) = 47,350	12,815	16,815	0,910
	K _L (L/mg) = 0,059			
	R _L = 0,266			
Freundlich	n = 4,103	22,920	26,920	0,006
	K _F (mg/L) 11,756			
Temkin	B = 332,421	17,674	21,674	0,080
	K _T (L/g) = 1,189			
Sips	q _{max} (mg/g) = 49,278	15,564	27,564	0,004
	K _S (mg/L) = 0,054			
	n _s = 0,869			

Fonte: Autoria própria.

Figura 18: Isotermas de adsorção do corante azul de metileno para o adsorvente SM nas temperaturas 25, 35 e 45°C.



Fonte: Autoria própria.

Analisando a Tabela 7, percebe-se que para a temperatura de 25°C o modelo que melhor se ajustou foi o modelo de Temkin; já para as temperaturas de 35 e 45°C o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou, ou seja, superfície é energeticamente homogênea para essas duas temperaturas, ocorrendo a formação de uma monocamada de espécies adsorvidas no adsorvente (LEANDRO-SILVA *et al.*, 2020). Também foi possível verificar que a adsorção ocorreu de forma favorável utilizando o dado do parâmetro de evolução de equilíbrio R_L de Langmuir com valor entre 0 e 1 representou uma excelente afinidade do adsorbato pela fase sólida à fase líquida.

6.8. ESTUDO TERMODINÂMICO DE ADSORÇÃO

A Tabela 8 apresenta os parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante azul de metileno pelos adsorventes BC, ES, MC e SM nas temperaturas 298,15, 308,15 e 318,15 K (25, 35 e 45°).

Estes parâmetros são ΔG° (kJ/mol), ΔH° (kJ/mol), ΔS° (kJ/mol.K) e a constante k (constante de equilíbrio). Os dados da variação de entalpia, ΔH° (kJ/mol), e a variação da entropia, ΔS° (kJ/mol.K), foram calculados pela interceptação e inclinação da reta de ΔG° versus a temperatura (T). Para obtenção dos parâmetros, utilizou-se os valores experimentais

da constante k obtidos através dos dados das isotermas de adsorção de Langmuir nas temperaturas de 298,15, 308,15 e 318,15 K.

Tabela 8: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante azul de metileno nos adsorventes BC, ES, MC e SM.

Adsorventes	T (K)	k (constante)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
BC	298,15	195,233	-11,737	3,272	0,055
	308,15	241,435	-12,529		
	318,15	212,897	-13,627		
ES	298,15	113,837	-11,737	16,500	0,095
	308,15	133,009	-12,529		
	318,15	172,763	-13,627		
MC	298,15	82,920	-10,951	1,547	0,042
	308,15	93,460	-11,625		
	318,15	86,422	-11,795		
SM	298,15	330,738	-14,380	-13,201	0,004
	308,15	276,108	-14,400		
	318,15	236,601	-14,459		

Fonte: Autoria própria.

A determinação dos parâmetros termodinâmicos em processos adsorptivos está relacionada diretamente à constante termodinâmica de equilíbrio. Essa constante pode ser determinada por meio das constantes de isotermas de adsorção, tais como Langmuir, Freundlich, Sips dentre outros (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016), onde k deve ser adimensional.

Os valores de ΔG° negativos encontrados, indicam que o processo é espontâneo, ou seja, apresenta uma adsorção favorável, isso pode ser observado para todas as temperaturas estudadas. Resultado parecido obteve Bonetto (2016) trabalhando na mesma faixa de temperatura (278, 288, 298, 308), com solução pH 10, na adsorção de azul de metileno pelo bagaço extraído do suco de maçã, tendo todos os valores de ΔG° negativos, ou seja, se comportou de maneira espontânea, porém seus valores aumentaram com o aumento da temperatura, indicando uma redução da espontaneidade do processo nessas condições, e em comparação com o presente estudo, o ΔG° apresentado para os materiais BC, ES, MC e SM está diminuindo com o aumento da temperatura, ou seja, não ocorre redução da espontaneidade.

Em relação ao parâmetro de variação de entalpia ΔH° , quando se obtém um valor negativo para a entalpia indicará que, ocorreu uma liberação de calor no processo, caracterizando uma adsorção exotérmica, caso o valor seja positivo indicará uma absorção de calor e o processo se caracteriza por uma adsorção endotérmica. Observando os dados da Tabela 8, percebe-se que os adsorventes BC, ES e MC mostraram-se que, o processo ocorreu de forma

endotérmica, ou seja, está absorvendo calor, diferente do adsorvente SM, que apresentou um processo exotérmico, liberando calor.

A magnitude dos valores de ΔH° e ΔG° fornece importantes informações sobre o mecanismo de adsorção envolvido na remoção do corante azul de metileno. Normalmente, o calor envolvido em processos de fisissorção é inferior a 20 kJ/mol, enquanto, nos processos de quimissorção situa-se em um intervalo de 80 a 200 kJ/mol (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016). Com os dados apresentados na Tabela 8, percebe-se que está ocorrendo um processo de adsorção física para todos os adsorventes, pois todos os valores de ΔH° são menores que 20 kJ/mol.

Em relação ao ΔS° , o parâmetro de entropia, este é comumente associado à ordem-desordem ou aleatoriedade de um sistema de adsorção (ATKINS; JONES, 2012), quando apresenta um resultado maior do que zero, o mesmo representa um aumento na aleatoriedade do sistema durante o processo de adsorção. Para valores negativos de ΔS° , sugerem uma redução da aleatoriedade na interface sólido/solução, devido às interações existentes entre adsorvente e adsorbato (FUJIWARA *et al.*, 2007). Os dados obtidos neste estudo, os valores de entropia de todos os materiais obtiveram valores positivos, indicando assim, que ocorreu um aumento da aleatoriedade durante o processo de adsorção, e dentre eles, o que possui mais ordem é o SM, por seguinte o MC, BC e ES.

7. CONCLUSÕES

Neste estudo, o melhor adsorvente, conforme os dados da cinética de adsorção, foi o do bagaço de caju, conseguindo um equilíbrio de adsorção aos 40 minutos e uma quantidade máxima de adsorção de 11,501 mg/g nas condições estudadas. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais relativos ao BC foi o modelo de Avrami.

Os adsorventes sabugo do milho e mesocarpo de coco apresentaram tempo de equilíbrio de 80 minutos, e quantidade máxima de adsorção de 10,632 mg/g para o MC e SM de 11,464 mg/g, e os modelos que melhor se adequaram a estes materiais foram o de Avrami e pseudo-segunda ordem, respectivamente. O tempo de equilíbrio do endocarpo de seriguela foi de 120 minutos e a quantidade adsorvida foi de 5,354 mg/g, e o modelo que melhor se ajustou foi o de Elovich.

Os resultados do estudo das isotermas de adsorção do azul de metileno para os materiais estudados, mostraram que os modelos de Langmuir a 25°C, Temkin a 35°C e 45°C e de Freundlich foram os modelos que apresentaram melhor correlação com os dados experimentais para o BC; já os modelos de isotermas de adsorção do AM para o ES que melhor se ajustaram a esse material foram Langmuir nas temperaturas de 25 e 35°C, e Sips em 45°C. Em relação ao material MC, todas as temperaturas se ajustaram ao modelo de Sips, e para o adsorvente SM os modelos que melhor se ajustaram foi Temkin em 25°C, e Langmuir 35 e 45°C. Com os dados obtidos do fator de equilíbrio (R_L), indicaram uma adsorção favorável para todos os adsorventes.

No estudo termodinâmico dos materiais, foi possível obter todos os parâmetros, tendo ΔG° negativos para todos os materiais, apresentando uma adsorção favorável para todas as temperaturas (298,15, 308,15 e 318,15 K), dentre os valores de ΔH° , apenas o SM se portou de maneira exotérmica. Em relação aos dados obtidos de ΔS° todos obtiveram valores positivos, ou seja, a aleatoriedade do sistema aumentou.

Portanto, os resultados mostraram que os adsorventes estudados neste trabalho foram eficazes para remoção do corante azul de metileno de solução aquosa, e que dentre eles os que tiveram melhor desempenho na remoção do corante azul de metileno foram o BC e SM, pois de acordo com os dados de microscopia eletrônica de varredura, estes adsorventes apresentaram características relevantes para serem bons adsorventes, e com os dados apresentados nos estudos realizados pode-se comprovar que os mesmos se portaram desta maneira.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIA – Associação de Brasileira da Indústria de Alimentos. **Números do setor**, 2022. Disponível em: <https://www.abia.org.br/numeros-setor>. Acessado em: 14 de jun. 2023.
- ADENIYI, A. G.; OTOIKHIAN, K. S.; IGHALO, J. O.; MOHAMMED, I. A. (2019). Pyrolysis of different fruit peel waste via a thermodynamic model. **ABUAD J Eng Res Dev**, v. 2, n. 2, p. 16-24, 2019.
- ALEXANDRE T. L.; BUENO, M. I. M. S. Classification of some species, genera and families of plants by x-ray spectrometry. **X-Ray Spectrometry: An International Journal**, v. 35, n. 4, p. 257-260, 2006.
- ALVES, L. F.; PEREIRA, R. G.; VELOSO, C. M. **Utilização de caroço de siriguela como bioadsorvente na remoção do corante azul de metileno**, 2011.
- ANA – Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: usos da água**, 2021. Disponível em: <https://relatorio-conjuntura-ana-2021.webflow.io/capitulos/usos-da-agua>. Acessado em: 15 de jun. 2023.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 174–185, 2016.
- ANDERSON, D. R.; BURNHAM, K. P.; WHITE, G. C. Comparison of Akaike information criterion and consistent Akaike information criterion for model selection and statistical inference from capture-recapture studies. **Journal of Applied Statistics**, v. 25, n. 2, p. 263-282, 1998.
- ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. Dissertação (mestrado em Engenharia: Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2007.
- ALMEIDA NETO, J. A. **Síntese de espumas de poliestireno sulfonadas suportando nanopartículas de ouro para descoloração do azul de metileno e redução do P-nitrofenol**. Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
- ANTERO, R. V. P.; DOMINGOS, M. E. G. R.; SUZUKI, L. L.; OLIVEIRA, S. B. D., OJALA, S. A., MENDONÇA, A. R. V.; BRUM, S. S. Obtenção de hydrochar a partir de carbonização hidrotérmica de cascas do fruto de *Magonia pubescens* A. St. Hil. Sapindaceae: Caracterização e avaliação em processo de adsorção. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, 2019.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J.; FRIEDMAN, R. **Quanta, matter, and change: a molecular approach to physical chemistry**. Oxford University Press, USA, 2009.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Fundamentos: físico-química**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

BELLAHSEN, N.; KAKUK, B.; BESZÉDES, S.; BAGI, Z.; HALYAG, N.; GYULAVÁRI, T.; KERTÉSZ, S.; AMARTI, A. E.; TOMBÁ CZ, E.; HODÚR, C. Iron-loaded pomegranate peel as a bio-adsorbent for phosphate removal. **Water**, v. 13, n. 19, p. 2709, 2021.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: influence of acid activation of the clays. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 277, n. 1-3, p. 191-200, 2006.

BONATE, P. L. Covariate Distribution Models in Simulation. **Clinical Trial Simulations: Applications and Trends**, p. 501-522, 2011.

BONETTO, L. R. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

BOUCHELKIA, N.; TAHRAOUI, H.; AMRANE, A.; BELKACEMI, H.; BOLLINGER, J. C.; BOUZAZA, A.; ZOUKEL, A.; ZHANG, J.; MOUNI, L. Jujube stones based highly efficient activated carbon for methylene blue adsorption: Kinetics and isotherms modeling, thermodynamics and mechanism study, optimization via response surface methodology and machine learning approaches. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 170, p. 513-535, 2023.

BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R. Multimodel inference: understanding AIC and BIC in model selection. **Sociological methods & research**, v. 33, n. 2, p. 261-304, 2004.

BRASIL. **LEI nº 6.938, de 31 de agosto de 1981**.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente e Mudanças do Clima. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**.

CAI, J.; LI, B.; CHEN, C.; WANG, J.; ZHAO, M.; ZHANG, K. “Bioresource Technology Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application”. **Bioresource Technology**, v. 220, pp. 305-311, 2016.

CALCIOLARI, A. R.; PIRES, N. J.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JUNIOR, M. Remoção do corante azul de metileno de solução aquosa usando biomassa de pele prata de café (coffee silverskin) como bioadsorvente de baixo custo. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, 2022.

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F.; DOS SANTOS, A. G.; MOTA, J. A.; DE ALMEIDA, V. P. Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 2, p. 380-386, 2004.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

CNI - CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **O setor têxtil e de confecção e os desafios da sustentabilidade**. Brasília: Confederação Nacional da Indústria, Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, 2017.

CORDEIRO, G.C.; TOLEDO FILHO, D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Influência da substituição parcial de cimento por cinza ultrafina da casca de arroz com elevado teor de carbono nas propriedades do concreto. **Ambiente construído**, v. 9, p. 99-107, 2021.

COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. **Revista virtual de química**, v. 7, n. 4, p. 1272-1285, 2015.

DABAGH, A.; BAGUI, A.; ABALI, M. H.; AZIAM, R.; CHIBAN, M.; SINAN, F.; ZERBET, M. Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto eco-friendly native *Carpobrotus edulis* plant. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 3980-3986, 2021.

DA COSTA, D. M. A.; DE MELO, J. J. S. Estudo da capacidade de remoção de azul de metileno pela biomassa da casca do limão taiti (*Citrus Latifolia*). **Holos Environment**, v. 18, n. 2, p. 271-282, 2018.

DALARI, B. L. S. K. **Aplicação de líquido iônico à base de fosfônio para remoção de corantes reativos**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2022.

DAMASCENO, O. I. C.; REIS, C.; REIS, E. L.; MATIAS, A. A. Remoção de corantes de solução aquosa e de efluentes de indústrias têxteis por meio de adsorção em cabelo humano. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 8, n. 3, p. 14341-01e, 2022.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdUPUCRS, 2007.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**: Volume 5 da Série Escola Piloto de Engenharia Química. Editora E-papers, 2008.

DO, D. D. **Adsorption analysis**: Equilibria and kinetics (with cd containing computer MATLAB programs). World Scientific, 1998.

ELLIOTT, H. A.; HUANG, C. P. Adsorption characteristics of some Cu (II) complexes on aluminosilicates. **Water research**, v. 15, n. 7, p. 849-855, 1981.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Pesquisadora mostra oportunidades na reutilização da casca de coco**, 2019. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/48242623/pesquisadora-mostra-oportunidades-na-reutilizacao-da-casca-de-coco#:~:text=Maria%20Urbana%20salienta%20que%2C%20na,%2C%20palmilhas%2C%20vasos%20e%20artesanatos>. Acessado em: 10 de junho de 2023.

ERDOĞAN, S.; ÖNAL, Y.; AKMIL-BAŞAR, C.; BILMEZ-ERDEMOĞLU, S.; SARICI-ÖZDEMİR, Ç.; KÖSEOĞLU, E.; ICDUYGU, G. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied surface science**, v. 252, n. 5, p. 1324-1331, 2005.

FAGGIO, N.; ZUPPARDI, F.; STAIANO, C.; DAL POGGETTO, G.; D'AYALA, G. G.; CERRUTI, P. Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution using thermo-and pH-responsive amphiphilic copolymers. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, p. 103107, 2022.

FAGNANI, H. M. C.; DEOLIN, M. E.; BARROS, M. A. S. D. D.; ARROYO, P. A. Identificação dos mecanismos de sorção em zeólita NaY e sílica gel. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, p. e11861, 2017.

FAO – ORGANIZAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO E A AGRICULTURA. **FAO e PNUMA convocam movimento no Brasil para reduzir perdas e desperdícios de alimentos: novo estudo da FAO**. 2021. Disponível em: <https://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/pt/c/1442163/>. Acesso em: 23 nov. 2022.

FAVRO, J; ALVES, A. F. Agroindústria: delimitação conceitual para a economia brasileira. **Revista de Política Agrícola**, v. 29, n. 3, p. 19, 2020.

FERREIRA, P. P. L.; BRAGA, R. M.; TEODORO, N. M. A.; MELO, V. R. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. Adsorção de Cu²⁺ e Cr³⁺ em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar. **Cerâmica**, v. 61, n. 360, p. 435-441, 2015.

FONSECA, N. A. A. **Simulação do processo de adsorção psa para separação da mistura etanol-água**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2011.

FREITAS, F. B. A.; CÂMARA, M. Y. F.; FREIRE, M. D. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, n. 1, p. 610-618, 2015.

FUJIWARA, K.; RAMESH, A.; MAKI, T.; HASEGAWA, H.; UEDA, K. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 39-50, 2007.

GIRI, D. D.; JHA, J. M.; SRIVASTAVA, N.; PAL, D. B. Cadmium Removal from Synthetic Wastewater using Seed Biomass Biosorbent: A Bench-top Reactor Investigation. 2021a.

GIRI, D. D.; JHA, J. M.; TIWARI, A. K.; SRIVASTAVA, N.; HASHEM, A.; ALQARAWI, A. A.; ABD-ALLAH, E.F. PAL, D. B. Java plum and amaltash seed biomass based bio-adsorbents for synthetic wastewater treatment. **Environmental Pollution**, v. 280, p. 116890, 2021b.

GONSALVES, A. D. A.; LEITE FILHO, C. A.; MEDEIROS, F. S. D.; ARAÚJO, C. R. M. Casca do tamarindo: caracterização e estudos de adsorção de azul de metileno e cromo (VI) usando a técnica de banho finito de líquido. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1466-1482, 2014.

GOWDA, S. A. M.; GOVEAS, L. C.; DAKSHAYINI, K. Adsorption of methylene blue by silver nanoparticles synthesized from Urena lobata leaf extract: Kinetics and equilibrium analysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 288, p. 126431, 2022.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 162, n. 1-2, p. 39-58, 2011.

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

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, air, and soil pollution**, v. 141, p. 1-33, 2002.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, p. 705-710, 2015.

HONORATO, A. C.; PARDINHO, R. B.; DRAGUNSKI, D. C.; JUNIOR, A. C. G.; CAETANO, J. < b> Biosorbent of macadamia residue for cationic dye adsorption in aqueous solution. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 39, n. 1, p. 97-102, 2017.

HUNGER, K. **Industrial dyes: chemistry, properties, applications**. Weinheim: Wiley-VCH Publishers, 2003.

JAWAD, A. H.; SABER, S. E. M.; ABDULHAMEED, A. S.; REGHIOUA, A.; ALOTHMAN, Z. A.; WILSON, L. D. Mesoporous activated carbon from mangosteen (*Garcinia mangostana*) peels by H₃PO₄ assisted microwave: Optimization, characterization, and adsorption mechanism for methylene blue dye removal. **Diamond and Related Materials**, v. 129, p. 109389, 2022.

JIA, Z.; WU, L.; ZHANG, D.; HAN, C.; LI, M.; WEI, R. Adsorption behaviors of magnetic carbon derived from wood tar waste for removal of methylene blue dye. **Diamond and Related Materials**, v. 130, p. 109408, 2022.

JUNIOR, E. B.; MATSUO, M. S.; WALZ, M.; SILVA, A. F.; SILVA, C. F. Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante remazol amarelo ouro RNL em carvão ativado. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 31, n. 2, p. 185-193, 2009.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395-407, 2018.

KELLY, E. G.; SPOTTISWOOD, D. J. Introduction to mineral processing. Nova York: **John Wiley Sons**, p.169-197, 1982.

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

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. iii. the mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, 1916.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical engineering research and design**, v. 109, p. 495-504, 2016.

LEANDRO-SILVA, E.; PIPI, A. R. F.; MAGDALENA, A. G.; PIACENTI-SILVA, M. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, p. e-12656, 2020.

LEAL, P. V. B.; DOS ANJOS, J. P.; MAGRIOTIS, Z. M. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 2, n. 3, p. 38-42, 2011.

LEE, C. L.; H'NG, P. S.; PARIDAH, M. T.; CHIN, K. L.; RASHID, U.; MAMINSKI, M.; GO, W. Z.; NAZRIN, R. A. R.; ROSLI, S. N. A.; KHOO, P. S. Production of bioadsorbent from phosphoric acid pretreated palm kernel shell and coconut shell by two-stage continuous physical activation via N₂ and air. **Royal Society open science**, v. 5, n. 12, p. 180775, 2018.

LIMA, M.T. A. **Biossorção do azul de metileno pelo bagaço de caju**. Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, curso de Engenharia Química, 2018.

LIU, Y.; YANG, A. A.; ZHANG, X. S.; SUN, Z. B.; LI, W. Z.; WANG, Y.; LUAN, J.; LIU, H. C. Synthesis of metal–organic coordination polymers and their derived nanostructures for organic dye removal and analyte detection. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 4, p. 108215, 2022.

LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and purification technology**, v. 61, n. 3, p. 229-242, 2008.

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

LOPES, C. A.; ROLEDO, C.; REIS, A. G. Moringa oleifera seed husks for methylene blue dye adsorption: kinetic, equilibrium, and thermodynamic analyses. **Revista Ambiente & Água**, v. 17, 2022.

LOPES, E. C.; DOS ANJOS, F. S.; VIEIRA, E. F.; CESTARI, A. R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg (II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and interface Science**, v. 263, n. 2, p. 542-547, 2003.

LOUTFI, M.; MARIOUCH, R.; MARIOUCH, I.; BELFAQUIR, M.; ELYOUBI, M. S. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto natural clay: Equilibrium and kinetic studies. **Materials Today: Proceedings**, v. 72, p. 3638-3643, 2023.

MAIA, A. L. O.; LEITE, R. H. L.; SANTOS, F. K. G. Resíduo agrícola de bagaço de caju como adsorvente na remoção de tolueno da mistura óleo e água. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 15, n. 2, p. 178-182, 2020.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. UFSC, Santa Catarina, 2004.

MARQUES, A. P. O. **Adsorção de corante reativo vermelho BF-4B em efluentes aquosos utilizando semente de manga (*Mangifera Indica L.*) como bioadsorvente**. Monografia (Graduação) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Curso de Ciência e Tecnologia, 2019.

MARTINS, W. A.; OLIVEIRA, A. M. B. M.; MORAIS, C. E. P.; COELHO, L. F.O.; MEDEIROS, J. F. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 1, p. 15, 2015.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MERZOUKI, M.; KACHKOUL, R.; BELHASSAN, H.; MIYAH, Y.; AMAKDOUF, H.; ELMOUNTASSIR, R.; LAHRICHI, A. Fixed-bed adsorption of tannery wastewater pollutants using bottom ash: An optimized process. **Surfaces and Interfaces**, v. 22, p. 100868, 2021.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. D. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. D. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, v. 33, p. 1279-1284, 2010.

MORAIS, R. M.; SANTANA, G. M.; LELIS, R. C. C.; SCHUELER, M. V. E.; MORBECK, F. L.; PAES, J. B. Produção de carvão ativado a partir de *Eucalyptus dunnii* para adsorção de corante azul de metileno. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 10, n. 1, 2019.

MÜLLER, L. C.; ALVES, A. A. D. A.; MONDARDO, R. I.; SENS, M. L. Methylene blue adsorption in *Pinus elliottii* (Pine) and *Drepanostachyum falcatum* (bamboo) sawdust. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, p. 687-695, 2019.

MUNTEAN, S. G.; HALIP, L.; NISTOR, M. A.; PACURARIU, C. Efficient separation and removal of dyes from single and multiple systems by magnetic/silver/carbon nanocomposite: Mechanism and mathematical modeling. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 29, p. 100802, 2022.

NASCIMENTO FILHO, W. B.; FRANCO, C. R. Avaliação do potencial dos resíduos produzidos através do processamento agroindustrial no Brasil. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1968-1987, 2015.

NASCIMENTO, R. F. D.; LIMA, A. C. A. D.; VIDAL, C. B.; MELO, D. D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

NETO, E. L. P.; FERNANDES, A. C.; SILVÉRIO, J. C.; DA SILVA, J. W. Tratamento de efluente têxtil sintético por Eletrocoagulação utilizando eletrodos de Alumínio e Ferro. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 16, p. e05111638384-e05111638384, 2022.

OLIVEIRA, F. D.; MELO, E. D.; SOUSA, P. A. R.; COELHO, L. M. Avaliação do processo adsorativo utilizando bagaço de cana-de açúcar como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno. **Tecnologias em pesquisa: Ciências exatas e biológicas**, v. 1, 2017.

OLIVEIRA, F. M.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. Avaliação de processo adsorativo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, 2018.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, p. 338-344, 2013.

PERILLI, T. A. G.; SICUPIRA, D. C.; MANSUR, M. B.; LADEIRA, A. C. Q. Avaliação da capacidade adsorativa de carvão ativado para a remoção de manganês. **Holos**, v. 3, p. 264-271, 2014.

PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, v. 5, p. 98-106, 2013.

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red n 40 binding by chitosan. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 295-304, 2011.

PIN, C. F.; DE CARVALHO PRESTES, E. B.; MESQUITA, V. R.; LIMA, D. R.; MORAIS, M. M.; DE ALMEIDA, A. R. F.; ROSSETO, V.; RODRIGUES, L. M. Uso do Bagaço de Butiá no Tratamento de Efluentes para a Remoção de Corante. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 4, n. 1, p. 798-812, 2021.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B. C.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W. M.; ZHANG, Q. X. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-Science A**, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009.

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

REDMOND, R. W.; GAMLIN, J. N. A compilation of singlet oxygen yields from biologically relevant molecules. **Photochemistry and photobiology**, v. 70, n. 4, p. 391-475, 1999.

ROCHA, H. D. D. **Membranas poliméricas para remediação ambiental: ação bactericida e remoção de corantes orgânicos e metais pesados**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2021.

ROSALES, E.; MEIJIDE, J.; TAVARES, T.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Grapefruit peelings as a promising biosorbent for the removal of leather dyes and hexavalent chromium. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 101, p. 61-71, 2016.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, p. 432, 1984.

SALES, P F.; BERTOLI, A. C.; PINTO, F. M.; MAGRIOTIS, Z. M. Produção, caracterização e aplicação do carvão ativado obtido a partir do sabugo de milho: a busca pelo reaproveitamento de um resíduo agroindustrial. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1174-1188, 2015.

SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. **Tratamento de minérios: práticas laboratoriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 570, 2007.

SANTANA, G. M.; TRUGILHO, P. F.; BORGES, W. M. D. S.; BIANCHI, M. L.; PAES, J. B.; NOBRE, J. R. C.; MORAIS, R. D. M. Activated carbon from bamboo (*Bambusa vulgaris*) waste using CO₂ as activating agent for adsorption of methylene blue and phenol. **Ciência Florestal**, v. 29, p. 769-778, 2019.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES JR, A. C.; MIOLA, A. J.; COELHO, G. F.; SANTOS, M. G.; LEISMANN, E. A. V. < b> Removal of Cu (II) and Zn (II) from water with natural adsorbents from cassava agroindustry residues. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 37, n. 3, p. 409-417, 2015.

SCOTTI, R.; LIMA, E. C.; BENVENUTTI, E. V.; PIATNICKI, C.; DIAS, S. L.; GUSHIKEM, Y.; KUBOTA, L. T. Methylene blue immobilized in cellulose/TiO₂ and SiO₂/TiO₂: electrochemical properties and factorial design. **Química nova**, v. 29, p. 208-212, 2006.

SHORE, J. **Colorants and auxiliaries: organic chemistry and application properties**. V.1. 2.ed. Bradford: Society of Dyers and Colorists, 2002.

SILVA, N. C. **Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química de Materiais, 2012.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia plena**, v. 8, n. 9, 2012.

TEJADA-TOVAR, C.; VILLABONA-ORTÍZ, A.; ORTEGA-TORO, R.; LÓPEZ-GÉNES, J.; NEGRETE-PALACIO, A. Elimination of Cadmium (II) in aqueous solution using corn cob (*Zea mays*) in batch system: adsorption kinetics and equilibrium. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, v. 20, n. 2, p. 1059-1077, 2021.

TEODORO, L.; PARABOCZ, C. R. B.; ROCHA, R. D. C. Caracterização da argila vermiculita expandida: avaliação dos padrões físico-químicos e mineralógicos para aplicação como adsorvente. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, p. e-12851, 2020.

TOMAZ, Alveriana Tagarro *et al.* Decontamination of Wastewater Containing Organic Pollutants: a review. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 15, n. 1, p. 183-199, 2022.

THOMAS, B.; SHILPA, E. P.; ALEXANDER, L. K. Role of functional groups and morphology on the pH-dependent adsorption of a cationic dye using banana peel, orange peel, and neem leaf bio-adsorbents. **Emergent Materials**, v. 4, n. 5, p. 1479-1487, 2021.

WANG, J.; KOU, H. C.; GU, X. F.; LI, J. S.; XING, L. Q.; HU, R.; ZHOU, L. On discussion of the applicability of local Avrami exponent: Errors and solutions. **Materials Letters**, v. 63, n. 13-14, p. 1153-1155, 2009.

WASTOWSKI, A. D.; ROSA, G. M. D.; CHERUBIN, M. R.; RIGON, J. P. G. Caracterização dos níveis de elementos químicos em solo, submetido a diferentes sistemas de uso e manejo, utilizando espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDXRF). **Química Nova**, v. 33, p. 1449-1452, 2010.

WEARN, Y. N.; MONTAGNA, L. S.; PASSADOR, F. R. Compósitos de fibra de coco/LDPE: efeito do tratamento superficial das fibras de coco em compósitos verdes. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, 2020.

WEBER JR, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the sanitary engineering division**, v. 89, n. 2, p. 31-59, 1963.

VAZ JUNIOR, S. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais: uma abordagem sustentável** / Silvio Vaz Junior – Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2020.

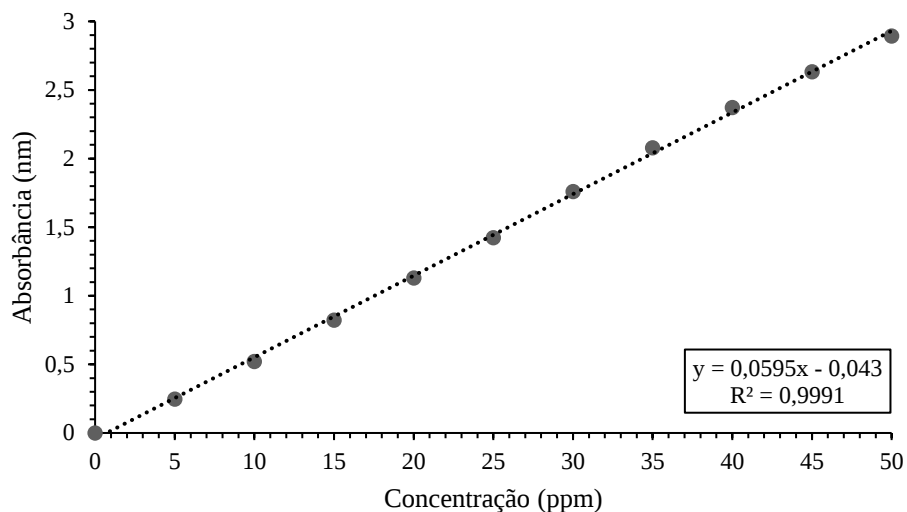
VO, T. S.; VO, T. T. B. C. Organic dye removal and recycling performances of graphene oxide-coated biopolymer sponge. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 32, n. 5, p. 634-642, 2022.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. São Paulo: **Cultura Acadêmica**, p. 347, 2016.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Figura 19: Curva Analítica do Azul de Metileno.



Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE B

Tabela 9: Quantidade de material retida nas peneiras analisadas.

Granulometria (Mesh/Tyler)	Bagaço do caju	Caroço da seriguela	Mesocarpo do coco	Sabugo do milho
9	0,084	1,76	0,075	0,006
14	1,479	34,282	0,537	4,518
20	32,929	56,448	17,814	39,654
32	50,288	48,014	31,806	61,89
48	8,514	4,69	10,458	36,456
60	5,037	5,682	5,679	25,467
100	4,185	4,07	7,44	7,092
200	2,919	3,728	5,343	6,099

Fonte: Autoria própria.