



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

JOALIS BARBALHO DE SOUZA

EMPREGO DE BIOADSORVENTE VEGETAL NA REMOÇÃO DE CORANTES

MOSSORÓ/RN

2024

JOALIS BARBALHO DE SOUZA

EMPREGO DE BIOADSORVENTE VEGETAL NA REMOÇÃO DE CORANTES

Dissertação apresentada ao Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Materiais e processos para sustentabilidade do semiárido.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Rodolfo de Melo.

Co-orientador: Prof. Dr. Sabir Khan.

MOSSORÓ/RN

2024

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

S729e Souza, Joalis Barbalho de.
Emprego de bioadsorvente vegetal na remoção de corantes / Joalis Barbalho de Souza. - 2024.
120 f. : il.

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

1. Efluentes têxtil. 2. Azul de metileno. 3. Bioadsorvente. 4. Tratamentos de efluentes. 5. Madeira. I. Melo, Rafael Rodolfo de , orient. II. Khan, Sabir, 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.

JOALIS BARBALHO DE SOUZA

EMPREGO DE BIOADSORVENTE VEGETAL NA REMOÇÃO DE CORANTES

Dissertação apresentada ao Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Materiais e processos para sustentabilidade do semiárido.

Defendida em: 29/02/2024.

BANCA EXAMINADORA

Rafael Rodolfo de Melo, Prof. Dr. (UFERSA)
Presidente

Sabir Khan, Prof. Dr. (UESC)
Membro Examinador

Diogo Pereira Bezerra, Prof. Dr. (IFRN)
Membro Examinador

Lidiane Martins Moura Ferreira, Dr. (UFERSA)
Membro Examinador

Sajjad Hussain, Prof. Dr. (GIKI)
Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado forças para permitir continuar toda essa trajetória acadêmica, mesmo nos momentos que achei que não seria capaz de conseguir enfrentar os desafios, o Senhor me mostrou que era possível.

Aos meus pais, Maria Aparecida (mãe) e Aluisio Barbalho (pai) que nunca mediram esforços para me apoiar e ajudar em tudo que foi necessário, sendo os meus maiores motivadores para que eu conseguisse chegar até onde estou. Eu sou eternamente grato por tudo isso.

Aos meus irmãos Carlos Benicio, Patrício Benicio e para minha irmã Patricia Souza por terem dado apoio, assistência e motivação durante minhas atividades acadêmicas e na minha vida pessoal.

Aos meus sobrinhos Dallisson Diego, Pedro Guilherme, Enzo Gabriel e minha sobrinha Maria Joaquina por sempre me alegrar todos os dias.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rafael Rodolfo de Melo pela amizade, orientação, paciência, disponibilidade e compreensão. Sua contribuição foi essencial para o desenvolvimento desta pesquisa e serei sempre grato por isso.

Ao meu coorientador Sabir Khan pelas contribuições, suporte e ensinamentos durante a realização desta pesquisa.

Aos meus colegas de pós-graduação: Tereza Noemia, Alrivan Júnior, Ricardo Alan, Ingrid Pamilly e Moizes Xavier.

Aos meus amigos: Ronison Nunes, Wilian Mateus, Kívia Karine, Rayane Silva, Diego Higino e Mikaeli Rafaela pelo apoio e amizade.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela concessão da bolsa de pesquisa.

À Lidiane Martins Moura Ferreira pelo suporte durante o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Programa de Pós-graduação de Ciência e Engenharia de Materiais – PpgCEM e a Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA.

Aos professores do PpgCEM por todo o ensinamento durante os dois anos do mestrado.

Aos membros colaboradores da banca pela disponibilidade de tempo e contribuições para a pesquisa.

“E apesar de tudo, o Senhor estava sempre ao meu lado, segurando bem firme a minha mão”
(Salmos 73:23-24)

RESUMO

Os corantes são insumos químicos de relevância econômica e indispensáveis para o setor industrial já que conferem cor para diversas classes de materiais. Essas substâncias utilizadas na indústria têxtil na etapa de tingimento de fios e fibras. No entanto, quando essas substâncias são descartadas diretamente nos recursos hídricos, formam efluentes coloridos. Dos impactos ambientais provocados pelos corantes nos recursos hídricos, destacam-se os efeitos nocivos aos ecossistemas aquáticos e problemas de saúde pública. Diversos métodos aplicados para o tratamento das águas residuais desse processo, entretanto, a adsorção se destaca por ter alta eficiência e baixo custo. Dos adsorventes utilizados, os materiais lignocelulósicos apresentam resultados promissores na adsorção de corantes. Diante disso, a pesquisa propôs a utilização de três bioadsorventes oriundos da espécie *Mimosa Caesalpiniaefolia* para adsorção do corante azul de metileno (AM). A espécie do sabiá foi adquirida na Fazenda Ipê, no município de Governador Dix-Sept Rosado/RN e posteriormente a madeira e as cascas foram trituradas, maceradas e peneiradas. Em seguida, passaram pela extração a quente e a frio para a remoção dos extrativos. As cascas do sabiá também passaram pela modificação básica com NaOH. Com isso, obteve 3 bioadsorventes: o pó da madeira (BM), o pó da casca (BC) e a casca com tratamento básico (BCTB). Os bioadsorventes foram submetidos a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Potencial de Carga Zero (PCZ). Posteriormente foram realizados os estudos de degradação do corante, efeito do pH, cinética e isotermas de adsorção. Os ensaios de pH determinaram que a maior quantidade adsorvida do corante AM foi em meios alcalinos para os 3 bioadsorventes. O estudo cinético determinou o tempo de equilíbrio em 30 min, 60 min e 120 min para BCTB, BC e BM, respectivamente. Dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais, o Pseudo-2ª ordem teve o melhor ajuste para todos os bioadsorventes. Dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich para descrever os dados experimentais no processo de adsorção, o melhor ajuste ocorreu para o modelo de Langmuir com capacidade máxima de adsorção de 148,213 mg·g⁻¹ (38°C) para o BCTB, seguido do BC com 99,080 mg·g⁻¹ (28°C) e 43,783 mg·g⁻¹ (48°C) para o BM. Diante disso, os bioadsorventes oriundos da madeira do sabiá apresentaram resultados promissores para a adsorção do corante AM em solução aquosa, sobretudo por serem facilmente encontrados como resíduos.

Palavras-chaves: Efluente têxtil; Azul de metileno; Bioadsorvente; Tratamentos de efluentes; Madeira; Sabiá.

USE OF VEGETABLE BIOADSORBENT IN DYE REMOVAL

ABSTRACT

Dyes are chemical inputs of economic relevance and indispensable for the industrial sector as they provide color to different classes of materials. These substances are used in the textile industry in the yarn and fiber dyeing stage. However, when these substances are discarded directly into water resources, they form colored effluents. Of the environmental impacts caused by dyes on water resources, the harmful effects on aquatic ecosystems and public health problems stand out. Several methods are applied to treat wastewater from this process. However, adsorption stands out for having high efficiency and low cost. Of the adsorbents used, lignocellulosic materials show promising results in the adsorption of dyes. Given this, the research proposed using three bio-adsorbents from the species *Mimosa Caesalpiniaefolia* to adsorb the dye methylene blue (AM). The thrush species was acquired at Fazenda Ipê, in Governador Dix-Sept Rosado/RN, and the wood and bark were subsequently crushed, macerated, and sieved. They then underwent hot and cold extraction to remove the extractives. The thrush barks also underwent essential modification with NaOH. With this, he obtained three bio-adsorbents: wood powder (BM), bark powder (BC), and bare-treated bark (BCTB). The bio-adsorbents were subjected to Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR), and Zero Charge Potential (PCZ) techniques. Subsequently, studies on dye degradation carried out the effect of pH, kinetics, and adsorption isotherms. The pH tests determined that the highest amount of AM dye adsorbed was in alkaline media for the three bio-adsorbents. The kinetic study determined the equilibrium time as 30 min, 60 min, and 120 min for BCTB, BC, and BM, respectively. Of the kinetic models fitted to experimental data, the Pseudo-2nd order best fits all bio-adsorbents. Of the Langmuir and Freundlich mathematical models to describe the experimental data in the adsorption process, the best fit occurred for the Langmuir model with a maximum adsorption capacity of 148.213 mg·g⁻¹ (38°C) for BCTB, followed by BC with 99.080 mg·g⁻¹ (28°C) and 43.783 mg·g⁻¹ (48°C) for BM. Given this, bio-adsorbents from thrush wood showed promising results for the adsorption of AM dye in an aqueous solution, mainly because they are easily found as waste.

Keywords: Textile effluents; Methylene blue; Bio-adsorbent; Effluent treatments; Wood; Sabiá.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	–	Fórmula estrutural do AM desenhada no software MolView	24
Figura 2	–	A) Delimitação do bioma da Caatinga e B) Delimitação do semiárido brasileiro.....	25
Figura 3	–	<i>Mimosa Caesalpiniaefolia</i> na UFERSA/Mossoró	27

CAPÍTULO 1:

Figura 1	–	A) Maceração, B) peneiração e C) resultado da madeira do Sabiá.....	37
Figura 2	–	Extração a quente: A) pesagem, B) homogeneização e C) banho maria da espécie do sabiá.....	38
Figura 3	–	Extração a frio: Recipiente após A) 1 dia e B) após 10 dias de agitação.....	39
Figura 4	–	Micrografias obtidas no MEV do bioadsorvente oriundo do sabiá com ampliações de 500 e 1500 vezes, respectivamente.....	46
Figura 5	–	Imagens obtidas no MEV do bioadsorvente após o processo de adsorção do corante AM com ampliações de 500 e 1500 vezes, respectivamente.....	47
Figura 6	–	Espectro de infravermelho do bioadsorvente oriundo da espécie do sabiá com comprimento de onda entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1}	48
Figura 7	–	Curva para a determinação do Potencial de Carga Zero do adsorvente oriundo da madeira do sabiá com faixa de pH entre 0 e 12.....	49
Figura 8	–	Curva analítica do corante AM obtida pela análise no espectrofotômetro UV-Vis nas concentrações entre 2 e 12 mg/L	51
Figura 9	–	Curva de degradação do corante AM em diferentes valores de pH.....	52
Figura 10	–	a) Solução de AM 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ com o pó da madeira do sabiá com pH entre 0 e 12 após 24h de agitação e b) Solução de AM de pH 0 e 12 com bioadsorvente após 24h de agitação.....	53
Figura 11	–	Quantidade adsorvida do corante AM pela ação do bioadsorvente em função de diferentes faixas de pH ($\text{Co} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e agitação de 180 rpm).....	54
Figura 12	–	A) Quantidade adsorvida do corante AM e B) percentual de remoção em relação ao tempo de contato ($\text{Co} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, agitação 180 rpm e $\text{pH} = 7$).....	54

Figura 13	– Ajuste do modelo do pseudo-2ª para a adsorção do corante AM com o sabiá ($C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, agitação 180 rpm e pH = 7).....	56
Figura 14	– Comparação entre os dados experimentais e isoterma de Langmuir na temperatura 28°C com as concentrações de 25 a $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (tempo de equilíbrio em 120 min, agitação em 180 rpm e pH 7).....	58
Figura 15	– Comparação entre os dados experimentais e a isoterma de Langmuir na temperatura 38°C com as concentrações de 25 a $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (tempo de equilíbrio em 120 min, agitação em 180 rpm e pH 7).....	61
Figura 16	– Comparação entre os dados experimentais e a isoterma de Langmuir na temperatura 48°C com as concentrações de 25 a $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (tempo de equilíbrio em 120 min, agitação em 180 rpm e pH 7).....	62

CAPÍTULO 2

Figura 1	– Suporte das amostras para a análise de microscopia eletrônica de varredura.....	74
Figura 2	– Solução de NaCl $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nos tubos falcon em diferentes faixas de pH (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) após a finalização do tempo de agitação.....	75
Figura 3	– Micrografias do bioadsorvente a) e b) após o processo de adsorção do corante AM com ampliações de 500 e 200 vezes, respectivamente.....	80
Figura 4	– Espectro de infravermelho do bioadsorvente com comprimento de onda entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1}	81
Figura 5	– Curva para a determinação do Potencial de Carga Zero do adsorvente oriundo da casca do sabiá com faixa de pH entre 0 e 12.....	83
Figura 6	– Remoção do corante AM em solução aquosa com faixa de pH entre 0 e 12 pela ação do bioadsorvente ($C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$ e agitação em 10 rpm).....	84
Figura 7	– Efeito do pH do bioadsorvente com tratamento básico na adsorção do corante azul de metileno com faixa de pH entre 0 e 12.....	85
Figura 8	– A solução do AM após o processo de adsorção pela ação do bioadsorvente em diferentes tempos de agitação ($C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$ e agitação em 180 rpm).....	86

Figura 9	–	Comparação do ajuste do modelo cinético de pseudo-2ª ordem com os dados experimentais na adsorção do corante azul de metileno pelo bioadsorvente em relação ao tempo ($C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, agitação em 180 rpm e pH = 7).....	88
Figura 10	–	Comparação entre os dados experimentais e isoterma de Langmuir na temperatura 28°C com as concentrações de 25 a $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (tempo de equilíbrio em 60 min, agitação em 180 rpm e pH 7).....	90

CAPÍTULO 3

Figura 1	–	Representação gráfica do percentual de massa da casca do sabiá retido em cada Tyler/Mesh.....	105
Figura 2	–	Curva para a determinação do Potencial de Carga Zero do adsorvente oriundo da casca do sabiá com tratamento de NaOH com faixa de pH entre 0 e 12.....	106
Figura 3	–	Micrografias obtidas no MEV do adsorvente oriundo da casca do sabiá com tratamento de NaOH com ampliações de 500 e 1500 vezes, respectivamente.....	108
Figura 4	–	Micrografias obtidas no MEV do adsorvente com tratamento de NaOH após o processo de adsorção do corante azul de metileno, com ampliações de 500 e 1500 vezes, respectivamente.....	109
Figura 5	–	Efeito do pH do bioadsorvente com tratamento básico na adsorção do corante azul de metileno com faixa de pH entre 0 e 12.....	110
Figura 6	–	Comparação do ajuste do modelo cinético de pseudo-2ª ordem com os dados experimentais na adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente tratado com NaOH em relação ao tempo ($C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, agitação 180 rpm e pH = 7).....	112
Figura 7	–	Comparação entre os dados experimentais e isoterma de Langmuir na temperatura 38°C com as concentrações de 25 a $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (tempo de equilíbrio em 30 min, agitação em 180 rpm e pH 7).....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Métodos aplicados para a remoção de corantes	21
----------	---	--	----

CAPÍTULO 1

Tabela 1	–	pH _{PCZ} de materiais lignocelulósicos para a remoção de corantes pela técnica de adsorção	50
Tabela 2	–	pH ideal de soluções de corantes catiônicos pela ação de bioadsorventes lignocelulósicos.....	55
Tabela 3	–	Comparação dos modelos cinéticos para a remoção do azul de metileno pela ação do pó da madeira do sabiá pelo critério de akaike.....	57
Tabela 4	–	Bioadsorventes lignocelulósicos para a remoção de corantes ajustados ao modelo de pseudo-2ª ordem.....	59
Tabela 5	–	Comparação dos modelos matemáticos isotérmicos na adsorção no equilíbrio do corante AM pelo bioadsorvente oriundo do pó da madeira do sabiá pelo critério de akaike (Tempo de equilíbrio = 120 min, agitação em 180 rpm, T = 28, 38 e 48°C).....	60

CAPÍTULO 2

Tabela 1	–	Diferentes modelos cinéticos de adsorção e suas respectivas equações.....	77
Tabela 2	–	Comparação dos modelos cinéticos na adsorção do corante azul de metileno pela ação da casca do sabiá pelo critério de akaike.....	87
Tabela 3	–	Comparação dos modelos isotérmicos para a remoção do azul de metileno pela ação do adsorvente oriundo do sabiá pelo critério de akaike, nas temperaturas 28, 38 e 48°C.....	89

CAPÍTULO 3

Tabela 1	–	Comparação dos modelos cinéticos para a remoção do azul de metileno pela ação do pó da madeira do sabiá pelo critério de akaike.....	111
----------	---	--	-----

Tabela 2	–	Comparação dos modelos isotérmicos para a remoção do azul de metileno pela ação do adsorvente oriundo do sabiá pelo critério de akaike, nas temperaturas 28, 38 e 48°C.....	113
----------	---	---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIC	Critério de Akaike
AICc	Critério de Akaike Corrigido
AM	Azul de metileno
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CE	Ceará
CITED	Centro de Inovação Tecnológica do Semi-Árido
CPVSA	Centro de Pesquisa em Ciências Vegetais do Semiárido
Dr	Doutor
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FTIR	Espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCZ	Potencial de Carga Zero
PpgCEM	Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
PI	Piauí
RN	Rio Grande do Norte
UFERSA	Universidade Federal Rural do Semi-Árido
wi	Peso de akaike

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	16
2. OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. HIPÓTESE	19
4. REVISÃO DA LITERATURA	20
4.1. EFLUENTES TÊXTEIS	20
4.2. ADSORÇÃO	22
4.3. AZUL DE METILENO	24
4.4. CAATINGA	25
4.5. <i>Mimosa caesalpiniiifolia</i>	27
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29
INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Território. Rio de Janeiro: IBGE, 2023. Disponível em: < https://brasilemsintese.ibge.gov.br/territorio.html > Acesso em: 10 set. 2023.	31
1. INTRODUÇÃO	36
2. MATERIAL E MÉTODOS	38
2.1. OBTENÇÃO E PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA ADSORVENTE	38
2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV	40
2.3. ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	40
2.4. POTENCIAL DE CARGA ZERO – PCZ	41
2.5. PREPARO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE AZUL DE METILENO E OBTENÇÃO DA CURVA ANALÍTICA	41
2.6. CURVA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE	41
2.7. EFEITO DO pH NO PROCESSO DE ADSORÇÃO	42
2.8. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	42
2.9. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	44
2.10. ANÁLISE ESTATÍSTICA	45
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
3.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV	47
3.2. ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	48
3.3. POTENCIAL DE CARGA ZERO – PCZ	50

3.4. PREPARO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE AZUL DE METILENO E OBTENÇÃO DA CURVA ANALÍTICA	52
3.5. CURVA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE	53
3.6. EFEITO DO pH	54
3.7. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	57
3.8. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	60
4. CONCLUSÃO	65
5. REFERÊNCIAS	66
1. INTRODUÇÃO	72
2.1. OBTENÇÃO E PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA ADSORVENTE	74
2.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE	74
2.3. PREPARO DA SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO.....	76
2.4. EFEITO DO pH NO PROCESSO DE ADSORÇÃO	76
2.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	77
2.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	78
2.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA	79
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
3.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	81
3.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	82
3.2. POTENCIAL DE CARGA ZERO – PCZ.....	83
3.3. EFEITO DO pH	84
3.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	86
3.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	89
4. CONCLUSÃO	92
5. REFERÊNCIAS	92
1. INTRODUÇÃO	97
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	99
2.1. OBTENÇÃO E PREPARO DO BIOADSORVENTE	99
2.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE	99
2.3. PREPARO DA SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO	100
2.4. EFEITO DO PH NO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	100
2.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	100
2.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	102
2.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA	103
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	105

3.1.	OBTENÇÃO E PREPARO DO BIOADSORVENTE	105
3.2.	POTENCIAL DE CARGA ZERO – PCZ	106
3.3.	ANÁLISE MORFOLÓGICA	107
3.4.	EFEITO DO PH.....	108
3.5.	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	109
3.6.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	111
4.	CONCLUSÕES	114
5.	REFERÊNCIAS	116
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	120

1. INTRODUÇÃO GERAL

Dos milhares de corantes que estão disponíveis comercialmente (Rosu *et al.*, 2021), o corante Azul de Metileno (AM) é um pó sólido e altamente solúvel em água (Khan *et al.*, 2022). Khan *et al.* (2022) também afirma que apesar de ser amplamente utilizado em diversos setores da indústria, esse corante pode causar efeitos adversos quando descartado inadequadamente nos recursos hídricos. Dessa forma, devido à presença desse corante em efluentes e ao seu potencial de risco para a saúde humana, fauna e flora, é importante buscar alternativas que atenuem ou eliminem os prejuízos à biodiversidade.

Muitos métodos são aplicados com finalidade de atenuar os efeitos nocivos desses compostos em efluentes. Dentre eles, destacam-se: coagulação-floculação (Chenna *et al.*, 2022; Ihaddaden *et al.*, 2022), fotocatalise (Subekti; Helmiyati, 2020), oxidação por ozônio (Quaff; Venkatesh; Venkatesh, 2020; Sharma; Chopra, 2022), eletro-oxidação (Er; Gazigil; Yonar, 2023; Suman *et al.*, 2023), oxidação por peróxido de hidrogênio (Zawadzki; Deska, 2021), biorremediação (López-Miranda *et al.*, 2020; Prabhakar; Gupta; Kaushik, 2022) e adsorção (Mirhosseini; Shamspur; Mostafavi, 2022; Sawalha *et al.*, 2022).

Dos métodos citados, a adsorção vem atraindo atenção especial dos pesquisadores para tecnologias voltadas ao meio ambiente (Solovyeva *et al.*, 2021), sobretudo pela alta eficiência e baixo custo (Al-Zahrani *et al.*, 2023). Esse método pode ser definido pela adesão de moléculas de um gás ou líquido em uma superfície sólida (Callister Jr, 2021). O material sólido usado para agregar substâncias no estado líquido ou gasoso em sua superfície é, geralmente, chamado de adsorvente e a substância que se concentra na superfície sólida é denominada adsorvato.

Essa técnica é empregada na remoção de corantes em efluentes (Haque *et al.*, 2020; Mosoarca *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2022). Dos materiais adsorventes utilizados, o carvão ativado é comumente aplicado, pois apresenta elevada área superficial (Bhattacharya, 2023). Todavia, o alto custo financeiro associado a esse adsorvente pode inviabilizar o seu uso (Mbarki *et al.*, 2022). Assim, a busca por materiais de baixo custo e com alta capacidade de adsorção tornou-se uma tarefa desafiadora para os pesquisadores. Há estudos que relatam que os materiais lignocelulósicos apresentam potencial promissor quando aplicados como bioadsorventes para a remoção de corantes em efluentes (Alhashem *et al.*, 2023; Ma *et al.*, 2022).

A aplicação de materiais lignocelulósicos para a descontaminação de efluentes têxteis são consequências das interações do corante com os grupos funcionais (-OH e -COOH)

presentes na composição do adsorvente, que são: celulose, lignina e hemicelulose (Kezerle *et al.*, 2018). No entanto, é necessário o desenvolvimento de mais pesquisas sobre esse tipo de interação para a remoção de corantes, pois cada adsorvente-adsorvato tem a sua particularidade e não é possível generalizar os resultados de outros estudos para todos os tipos de corantes e materiais lignocelulósicos (Hamdi; Boumehdi; Salem, 2023).

As espécies florestais apresentam lignina e celulose na composição, sendo que as árvores nativas da Caatinga, bioma exclusivamente brasileiro, tornaram-se objetos de estudos (Abreu *et al.*, 2023; Carvalho *et al.*, 2020). Dentre a diversidade de espécies, a *Mimosa caesalpiniiifolia*, conhecida popularmente pelo nome Sabiá, é encontrada naturalmente nos estados em que o bioma da Caatinga é característico (Gonçalves; Lelis; Abreu, 2010), podendo assim ser utilizada em diversas aplicações devido à grande versatilidade da madeira.

A literatura relata o emprego da *Mimosa caesalpiniiifolia* para a produção de lenha, carvão e estaca (Mendes *et al.*, 2013). Contudo, o emprego das espécies florestais gera resíduos sólidos, ocasionando o descarte inadequado nos espaços urbanos, tornando um problema ambiental (Farias, 2021). Assim, torna-se necessário a buscar por alternativas ecologicamente sustentáveis para seu aproveitamento. No Brasil, conforme a Empresa de Pesquisa Energética (EPE) (2023), os resíduos da madeira são comumente utilizados como biomassa para a geração de energia renovável. Apesar de estudos já utilizarem materiais lignocelulósicos para descontaminação de corantes (Akköz; Coskun, 2023; Sukmana *et al.*, 2023; Tejada-Tovar *et al.*, 2023), poucos exploram o processamento da espécie Sabiá em dimensões menores como material adsorvente. Com isso, a presente pesquisa propôs o uso de resíduos da madeira e da casca (com e sem tratamento) da espécie *Mimosa caesalpiniiifolia* para remoção do corante azul de metileno em solução aquosa pelo método de adsorção.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter, preparar, caracterizar e aplicar bioadsorventes oriundos de resíduos da espécie Sabiá para a remoção do corante Azul de Metileno em solução aquosa pelo método de adsorção.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Remover os extrativos da composição química da madeira e da casca do sabiá (*Mimosa caesalpiniiifolia*) pelo método de extração a quente e a frio.

Submeter a casca da espécie do sabiá à modificação química utilizando a substância básica NaOH.

Caracterizar o bioadsorventes produzidos a partir da madeira e da casca de sabiá.

Obter as capacidades máximas de adsorção dos bioadsorventes em relação ao corante azul de metileno.

3. HIPÓTESE

Matéria-prima oriunda da espécie *Mimosa caesalpiniiifolia* pode ser aplicada como bioadsorvente na remoção do corante azul de metileno em solução aquosa.

4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1. EFLUENTES TÊXTEIS

A indústria têxtil, uma das mais antigas do mundo com mais de 4.000 anos de história, é responsável pela produção de fibras, fios e tecidos (Benkhaya; Rabet; Harfi, 2020). O tingimento é uma técnica que desempenha um papel crucial nesse processo, pois utiliza corantes para colorir os materiais, o que torna os produtos mais atrativos para os consumidores (Azanaw *et al.*, 2022). No entanto, essa etapa gera grandes quantidades de águas residuais contendo corantes (Ihsanullah *et al.*, 2020). Ao descartar os resíduos têxteis inadequadamente nos recursos hídricos, a indústria têxtil é responsável por um dos maiores problemas ambientais do planeta (Yaseen; Scholz, 2019).

Os efluentes têxteis tornaram-se uma preocupação urgente em todo mundo, pois possibilita a alteração nas propriedades físico-químicas de um corpo de água (Abdel-Hady *et al.*, 2023). Dos impactos ambientais provocados pela toxicidade dessa classe de poluentes, destacam-se os efeitos nocivos aos ecossistemas aquáticos, inviabiliza o processo de fotossíntese pelo bloqueio da radiação eletromagnética na superfície da água, poluição estética e problemas de saúde pública (Ardila-Leal *et al.*, 2021; Fobiri, 2022; Lellis *et al.*, 2019; Moorthy *et al.*, 2021; Vasconcelos *et al.*, 2022).

Os efluentes de corantes prejudicam a penetração da radiação eletromagnética no ambiente aquático, inibindo assim o processo de fotossíntese. Isso resulta na redução do crescimento das algas, que desempenham um papel crucial na produção de oxigênio e no equilíbrio da cadeia alimentar (Berradi *et al.*, 2019; Rápó; Tonk, 2021). Além disso, discute-se os problemas associados à poluição visual decorrente da coloração dos recursos hídricos, tornando o ambiente esteticamente desagradável (Al-Tohamy *et al.* 2022; Rápó; Tonk, 2021). O contato direto com as substâncias presentes nos efluentes pode acarretar sérias consequências para a saúde, incluindo o potencial cancerígeno, genotóxico e a capacidade de desencadear diversas reações alérgicas (Azanaw *et al.*, 2022).

Em sua pesquisa, Uddin (2021) destaca os perigos ambientais relacionados à contaminação de águas provocada pela indústria têxtil. O autor ressalta os diversos efeitos negativos que o processo de tingimento têxtil pode ter no meio ambiente e para a saúde humana, enfatizando a toxicidade e resistência à biodegradação das substâncias que são descartadas durante essa etapa de produção. Também analisa os produtos químicos tóxicos e poluentes,

sobretudo de corantes, liberados durante o processo de tingimento têxtil e discute as consequências para a qualidade da água e dos ecossistemas aquáticos.

Al-Tohamy *et al.* (2022) também ressaltam os riscos para o meio ambiente e aos seres vivos da descarga contínua dos efluentes têxtil não tratados pela indústria têxtil, destacando a recalcitrância, toxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade. Além disso, os autores também enfatizam a necessidade de um tratamento eficaz dos efluentes antes do descarte e a busca por métodos inovadores e sustentáveis de tratamento de águas residuais.

Diante disso, devido à diversidade de substâncias presentes nos efluentes têxteis e aos riscos que representam para os ecossistemas aquáticos e a saúde humana, torna-se fundamental a implementação de um tratamento eficaz, como destacado por Benkhaya, Rabet e Harfi (2020). Para a descontaminação desse tipo de efluente, os cientistas empregam diversas tecnologias que englobam métodos químicos (Ali *et al.*, 2023; Arslan *et al.*, 2022; Bousalah *et al.*, 2020), físico-químicos (Er; Gazigil; Yonar, 2023; Ihaddaden *et al.*, 2022; Mirhosseini; Shamspur; Mostafavi, 2022; Nguyen *et al.*, 2022; Saygılı; Saygılı, 2022; Shao *et al.*, 2021; Suman *et al.*, 2023) e biológicos (Prabhakar; Gupta; Kaushik, 2022). Além disso, existe a integração de duas ou mais tecnologias a fim de aprimorar a eficiência do processo de remoção (Nguyen; Juang, 2019). Na Tabela 1 apresenta os principais métodos utilizados na literatura para a remoção de corantes.

Tabela 1: Métodos aplicados para a remoção de corantes.

Método	Corante	Natureza	Referência
Ozonização	Amarelo disperso 42	Químico	Ali <i>et al.</i> , 2023.
Oxidação pelo reativo de Fenton	Vermelho reativo 180.	Químico	Arslan <i>et al.</i> , 2022.
Oxidação pelo reativo de Fenton	Índigo Carmin	Químico	Bousalah <i>et al.</i> , 2020.
Biorremediação	Azo	Biológico	Prabhakar, Gupta e Kaushik, 2022.
Eletro-oxidação	Amarelo ácido 110	Físico-Químico	Suman <i>et al.</i> , 2023.
Eletro-oxidação	Índigo	Físico-Químico	Er, Gazigil e Yonar, 2023.
Adsorção	Vermelho congo	Físico-químico	Nguyen <i>et al.</i> , 2022.
Adsorção	Violeta cristal	Físico-químico	Mirhosseini, Shamspur e Mostafavi, 2022.
Adsorção	Azul de metileno	Físico-químico	Shao <i>et al.</i> , 2021.
Adsorção	Rodamina B	Físico-químico	Saygılı e Saygılı, 2022.
Fotocatálise	Azul de metileno	Físico-químico	Subekti e Helmiyati, 2020.
Coagulação-floculação	Azul de metileno	Físico-químico	Ihaddaden <i>et al.</i> , 2022.
Fotocatálise-Adsorção	Azul de metileno	Físico-químico	Nguyen; Juang, 2019.

4.2. ADSORÇÃO

Dos métodos destacados na seção anterior, a adsorção se sobressai quando comparado com outras tecnologias, pois é econômico, de fácil manuseio e pode ser produzido em larga escala. O método de adsorção pode ser classificado em dois principais mecanismos: fisissorção e quimissorção (Wang *et al.*, 2020). A fisissorção ou adsorção física envolve forças relativamente fracas, pois a interação da molécula do adsorvato com a superfície envolve forças de Van der Waals. A quimissorção ou adsorção química é caracterizada pela troca ou compartilhamento de elétrons entre moléculas do adsorvato com a superfície do material

adsorvente, o que resulta em uma ligação química e consequentemente com uma interação mais forte quando comparado com a fisissorção (Ma *et al.*, 2019).

Nessa técnica, o carvão ativado comercial é amplamente utilizado como adsorvente devido a sua elevada área superficial, possibilitando uma maior distribuição de moléculas do adsorvato em sua superfície sólida e consequentemente maior capacidade de adsorção. Entretanto, o custo de obtenção desse tipo de material pode impossibilitar sua aplicação em processos de adsorção (Bhattacharya, 2023; Mbarki *et al.*, 2022).

Diante disso, pesquisadores exploram materiais adsorventes de baixo custo e que apresentam eficiência para remoção de poluentes (Li *et al.*, 2018). Assim, os adsorventes, oriundos da matéria prima da biomassa, tornaram-se uma opção viável para atender os critérios destacados anteriormente (Shao *et al.*, 2021). Hamad e Idrus (2022) também afirmaram que os resíduos agrícolas, de origem animal ou de madeira apresentaram potenciais para serem aplicados como bioadsorventes, apresentando alta eficiência. Também são fontes renováveis e quando comparado com o carvão ativado e outros adsorventes, sendo mais econômicos financeiramente.

Na literatura, os bioadsorventes são amplamente aplicados para a remoção de corantes em solução aquosa. Srinivasan e Viraraghavan (2010) realizaram uma revisão da literatura sobre bioadsorventes utilizados para a descontaminação de efluentes coloridos oriundos da indústria têxtil, ressaltando o uso promissor de materiais de origem biológica. Na pesquisa também foi abordada as etapas de preparação do bioadsorvente que pode melhorar a eficiência em sua aplicação.

Devido a relevância e a busca por novos bioadsorventes, Haque *et al.*, (2020) desenvolveram um compósito formado por bagaço de cana de açúcar e o sal carbonato de cálcio para ser empregado no tratamento de águas residuais contendo o corante cristal violeta. O bagaço da cana é um material renovável e de baixo custo, em que na sua composição contém celulose, lignina e hemicelulose. Desse modo, os pesquisadores agregaram valor ao material que possivelmente seria descartado, sendo utilizado para descontaminação de águas.

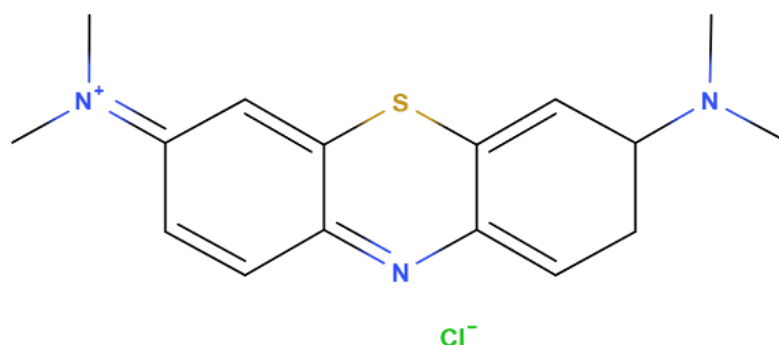
Yang *et al.*, (2022) também abordaram o desenvolvimento de novos bioadsorventes obtidos a partir da madeira de nogueira para remoção do corante violeta cristal e vermelho congo em solução aquosa. Os dois bioadsorventes foram sintetizados pela modificação com ácido e base, respectivamente, e suas capacidades de adsorção foram com o bioadsorvente sem modificação. Os resultados demonstraram que os bioadsorventes modificados tiveram um aumento na capacidade de adsorção quando comparado com o bioadsorvente da biomassa da madeira nogueira sem nenhum tipo de tratamento.

4.3. AZUL DE METILENO

Os corantes são insumos químicos de relevância econômica e indispensáveis para o setor industrial já que conferem cor para diversas classes de materiais. Essas substâncias são amplamente utilizadas na indústria têxtil para o tingimento de roupas e calçados, o que propicia que cada indivíduo possa expressar sua personalidade e estilo na sociedade tornando-os significativamente aplicados em diversos nichos industriais. No entanto, quando essas substâncias são descartadas diretamente nos recursos hídricos, formam efluentes coloridos (Benkhaya; Rabet; Harfi, 2020; Berradi *et al.*, 2019; Manshoven *et al.*, 2019).

O azul de metileno é um dos corante catiônicos mais populares (Oladoye *et al.*, 2022), possui fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3ClS$, massa molecular $319.851 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e comprimento de onda 665 nm (Sahu *et al.*, 2020). A estrutura molecular do corante está destacada a seguir (Figura 1):

Figura 1: Fórmula estrutural do AM desenhada no *software* MolView.



Esse corante é empregado na indústria têxtil durante o processo de tingimento. Também se destacam aplicações nas indústrias farmacêutica (Hamad; Idrus, 2022) e medicina (Ghodke *et al.*, 2022). Porém, quando liberado nos efluentes, pode gerar sérios impactos ambientais e representar riscos à saúde devido à sua natureza tóxica (Khan *et al.*, 2022). Na literatura, as pesquisas têm dado ênfase aos riscos associados aos efluentes têxteis que contêm o corante AM. Um estudo conduzido por Moorthy *et al.* (2020) investigou os impactos do contato de microalgas com o corante AM. Os resultados revelaram que o corante inibiu o crescimento das algas, reduziu o pigmento e comprometeu significativamente o processo de fotossíntese.

Devido aos riscos associados aos efluentes contendo o corante AM, cientistas têm conduzido pesquisas voltadas para a remoção desse tipo de substância de águas residuais. O método de adsorção é amplamente adotado para esse fim, com milhares de estudos publicados. Cusioli *et al.* (2019) discutem o uso de cascas de soja como um bioadsorvente de baixo custo para a remoção do corante AM em solução aquosa. Os resultados destacaram que as cascas de soja podem ser uma alternativa eficaz e de baixo custo para a remoção deste contaminante. Ademais, os autores também evidenciaram a relevância da busca de bioadsorventes para o tratamento de águas contaminadas.

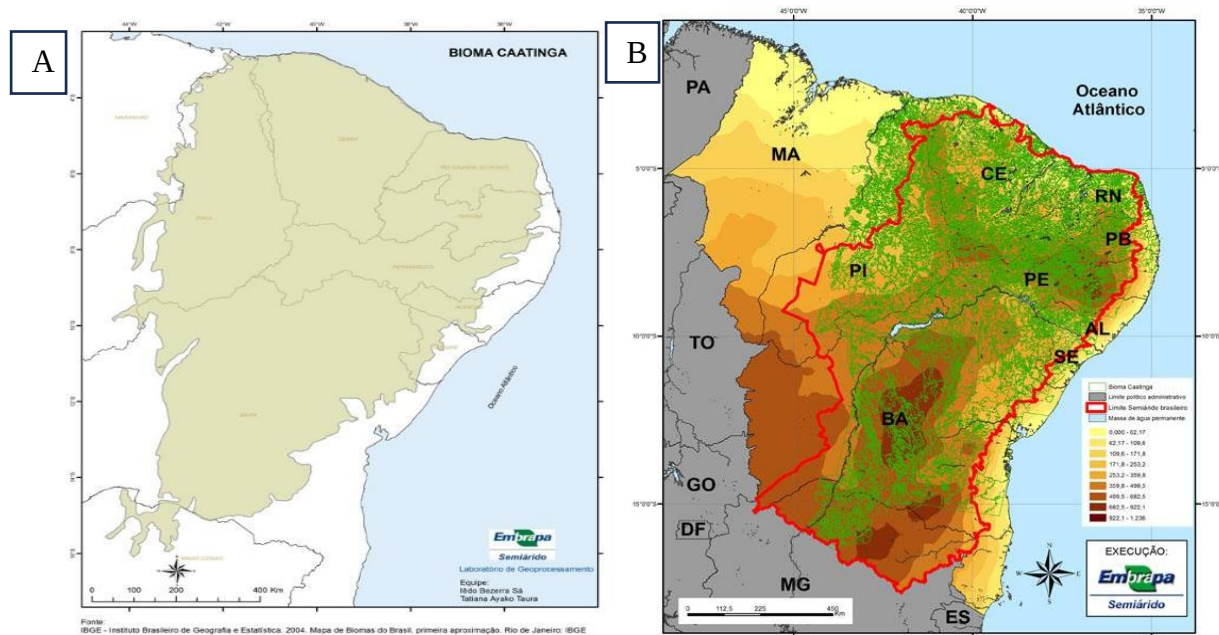
Mosoarca *et al.*, (2022) exploraram a aplicação do pó das folhas de framboesa como bioadsorvente para a remoção do corante AM em solução aquosa. Os pesquisadores realizaram análises de cinética e equilíbrio de adsorção para avaliar a capacidade de descontaminação do bioadsorvente. Os resultados demonstraram que as folhas de framboesa em pó têm uma capacidade de adsorção do corante de $244,6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, sendo superior a todos os bioadsorvente a base de folhas consultadas pelos autores na literatura. Assim, esse bioadsorvente é promissor para a remoção desse corante de águas contaminadas.

Yhon *et al.* (2023) investigaram a utilização das cascas de banana para a remoção do corante AM em solução aquosa. Os resultados evidenciaram que os resíduos das cascas de banana podem ser aplicados como bioadsorvente para a descontaminação dessa substância, tendo como capacidade máxima de adsorção de $25,40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Assim, o bioadsorvente produzido torna-se uma alternativa promissora e econômica para o tratamento de águas residuais contaminadas pelo AM, sobretudo por se tratar de resíduos que possivelmente seriam descartados.

4.4. CAATINGA

A Caatinga é uma floresta seca com escassez de água e poucas precipitações durante todo ano (Silva *et al.*, 2020). O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2023) aponta que a caatinga é o quarto maior bioma em extensão no Brasil e abrange os estados do Rio Grande do Norte, Maranhão, Paraíba, Ceará, Pernambuco, Sergipe, Alagoas, Bahia, Piauí e uma parte do Mato Grosso (Figura 2.A).

Figura 2: A) Delimitação do bioma da Caatinga e B) Delimitação do semiárido brasileiro



Fonte: Embrapa, 2021.

É um bioma exclusivamente brasileiro (Embrapa, 2021) com área de 826.411 km², o que corresponde a 11% do território brasileiro e 70% da região nordeste. O limite territorial desse bioma é quase equivalente aos limites do clima semiárido (Figura 2.B).

A predominância da vegetação da Caatinga é de matas de espinheiro xerófilo com camada herbácea sazonal (Castanho *et al.* 2020), possuem copas descontínuas, as árvores mais altas desse bioma podem atingir entre 3 e 9 metros de altura e suas folhagens são perdidas durante os períodos de secas (Barbosa *et al.* 2019). Essa vegetação tem diversas aplicabilidades, destacando o uso para fins medicinais e geração de energia.

Diversas publicações científicas mostram o uso de plantas da caatinga como fonte energética, principalmente para queima de lenha e obtenção da biomassa. Carvalho *et al.* (2019) desenvolveu uma pesquisa que aborda o uso de madeiras de espécies do bioma da caatinga para a geração de energia, destacando a importância de práticas de manejo florestal que preservem a biodiversidade e os ecossistemas locais. Tamburini *et al.* (2020) desenvolveram uma pesquisa com finalidade de avaliar a formação de carvão ativado pela técnica de pirolise em 4 espécies nativas do bioma da caatinga. Eles utilizaram a microscopia eletrônica de varredura para investigar o comportamento térmico da morfologia das espécie *Mimosa tenuiflora*, *M. ophthalmocentra*, *Croton sonderianus* e *Cenostigma pyramidale* após a carbonização em 400 °C e 600 °C por duas 2h. Além disso, destacam que as espécies são comumente empregadas para a geração de energia.

4.5. *Mimosa caesalpiniiifolia*

A *Mimosa caesalpiniiifolia*, conhecida pelo nome popular de sabiá devido à semelhança da cor da casca com a plumagem do pássaro sabiá (Pareyn; Araújo; Drummond, 2018), é uma espécie de árvore encontrada naturalmente no bioma da caatinga, principalmente nos estados nordestinos do RN, PI e CE. O sabiá apresenta um pequeno porte, não alcança grandes diâmetros (Gonçalves; Lelis; Abreu, 2010), tem crescimento cespitoso, rápido e pode alcançar 8 metros de altura na fase adulta (Pareyn; Araújo; Drummond, 2018).

A árvore da espécie do sabiá tem capacidade de adaptação a diferentes condições climáticas, suporta temperaturas entre 25°C até 30°C e vegeta em abundância. O corte da madeira da *Mimosa caesalpiniiifolia* pode ser feito dos 5 aos 6 anos de idade, o que pode produzir até 4 mil estacas e serem utilizadas para construção de cercas. Além disso, a lenha é comumente empregada como fonte energética para produção de combustível e carvão. Também há relatos do uso dessa espécie para fins medicinais (Pareyn; Araújo; Drummond, 2018).

Na literatura, encontra-se pesquisas que utilizam o sabiá para aplicações diversas. Silva *et al.* (2021) realizaram uma pesquisa que visou a caracterização química dos extratos presentes nas cascas das espécies de *Mimosa caesalpiniiifolia*, *Anacardium occidentale* L. e *Ziziphus joazeiro* Mart. Os resultados da pesquisa proporcionam uma melhor aplicação das cascas na produção de materiais, pois a variação dessa propriedade pode interferir na sua qualidade ou melhorar seu desempenho. Assim, quando temos conhecimentos das propriedades da madeira, pode-se produzir objetos mais adequados conforme sua utilidade. Entretanto, pesquisas com finalidade de utilizar a madeira da espécie do Sabiá para o uso tecnológico ainda são escassas. A Figura 3 evidencia a espécie sabiá na UFERSA/Mossoró.

Figura 3: *Mimosa caesalpiniiifolia* na UFERSA/Mossoró.



Fonte: O autor, 2023.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-HADY, E. E. et al. Textural properties and adsorption behavior of Zn–Mg–Al layered double hydroxide upon crystal violet dye removal as a low cost, effective, and recyclable adsorbent. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, 2023.
- ABREU, J. C. et al. MIXED MODELS FOR NUTRIENTS PREDICTION IN SPECIES OF THE BRAZILIAN CAATINGA BIOME. **Revista Arvore**, v. 47, 2023.
- AKKAYA SAYĞILI, G.; SAYĞILI, H. Hydrothermal conversion of lignocellulosic waste to value-added biomaterial for high-performance contaminant removal: Focusing on synthesis route and uptake mechanism. **Materials Chemistry and Physics**, v. 286, 2022.
- AKKÖZ, Y.; COŞKUN, R. Cellulose-supported bioadsorbent from natural hemp fiber for removal of anionic dyes from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 252, 2023.
- ALENE, A. N.; ABATE, G. Y.; HABTE, A. T. Bioadsorption of Basic Blue Dye from Aqueous Solution onto Raw and Modified Waste Ash as Economical Alternative Bioadsorbent. **Journal of Chemistry**, v. 2020, 2020.
- ALHASHEM, Z. et al. Extractability of Rice Husk Waste Using Green Gamma Radiation for Dye Elimination in Laboratory-Scale Sorption System: Equilibrium Isotherm and Kinetic Analysis. **Materials**, v. 16, n. 9, 2023.
- ALI, Z. et al. Removal of Disperse Yellow-42 Dye by Catalytic Ozonation Using Iron and Manganese-Loaded Zeolites. **Water (Switzerland)**, v. 15, n. 17, 2023.
- AL-TOHAMY, R. et al. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 231, 2022.
- AL-ZAHRANI, F. A. M.; AL-SHEHRI, B. M.; EL-SHISHTAWY, R. M. Removal of Dye from Aqueous Solution Using Ectodermis of Prickly Pear Fruits-Based Bioadsorbent. **Sustainability (Switzerland)**, v. 15, n. 6, 2023.
- ARDILA-LEAL, L. D. et al. A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases. **Molecules**, v. 26, n. 13, 2021.
- ARSLAN, H. et al. Iron-loaded leonardite powder for Fenton oxidation of Reactive Red 180 dye removal. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 51, p. 77071–77080, 2022.
- AZANAW, A. et al. Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 6, 2022.
- BARBOSA, H. A. et al. Assessment of Caatinga response to drought using Meteosat-SEVIRI Normalized Difference Vegetation Index (2008–2016). **ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing**, v. 148, p. 235–252, 2019.

BENKHAYA, S.; M' RABET, S.; EL HARFI, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, 2020.

BERRADI, M. et al. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, v. 5, n. 11, 2019.

BHATTACHARYA, R. A review on production and application of activated carbon from discarded plastics in the context of 'waste treats waste'. **Journal of Environmental Management**, v. 325, 2023.

BOUSALAH, D. et al. Degradation of Indigotine food dye by Fenton and photo-Fenton processes. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 102, n. 16, p. 1–14, 2020.

CALLISTER-JR., William D C. Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução. Rio de Janeiro: **Grupo GEN**, 2020. E-book. ISBN 9788521637325. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521637325/>. Acesso em: 02 set. 2023.

CARVALHO, A. C. et al. Caatinga wood energy production coupled with sustainable forest management. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, v. 48, n. 126, 2020.

CARVALHO, J. N. et al. NATIVE CAATINGA SPECIES FOR THE RECOVERY OF DEGRADED AREAS IN THE BRAZILIAN SEMIARID REGION. **Revista Arvore**, v. 46, 2022.

CASTANHO, A. D. A. et al. A close look at above ground biomass of a large and heterogeneous seasonally dry tropical forest-caatinga in north east of Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 92, n. 1, 2020.

CHENNA, M. et al. Modeling and Optimization by RSM for the Removal of the Dye "Palanil blue R" by Coagulation-Flocculation Process. **International Journal of Environmental Research**, v. 16, n. 3, 2022.

CUSIOLI, L. F. et al. Soybean hulls as a low-cost biosorbent for removal of methylene blue contaminant. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 39, n. 2, 2020.

Empresa de Pesquisa Energética (Brasil). Balanço Energético Nacional 2023: Ano base 2022 / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: **EPE**, 2023.

ER, E.; GAZIGIL, L.; YONAR, T. Electro-oxidation of Indigo Blue Aqueous Solution for COD and Color Removal: RSM Optimization and Pilot-Scale Study. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 49, p. 415-428, 2023.

EMPRAPA. Bioma Caatinga. **Embrapa Semiárido**, 2021. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/bioma-caatinga/introducao>> Acesso em: 12 fev. 2023.

FARIA, L. N. REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE MADEIRA NA PRODUÇÃO DE PAINÉIS APLICADOS NA CONSTRUÇÃO CIVIL. In: TULLIO, F. B. M.

FORÇA, CRESCIMENTO E QUALIDADE DA ENGENHARIA CIVIL NO BRASIL. Ponta Grossa – PR: **Atena**, 2021, p. 102-111.

FOBIRI, G. K. Synthetic Dye Application in Textiles: A Review on the Efficacies and Toxicities Involved. **Textile & Leather Review**, v. 5, p. 180–198, 2022.

GHODKE, B. et al. Methylene blue treatment for moderate-to-severe cases of acute respiratory syndrome due to COVID-19 infection: clinical outcomes—a prospective study. **MGM Journal of Medical Sciences**, v. 9, n. 1, 2022.

GONÇALVES, C. A. et al. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MADEIRA DE SABIÁ (*Mimosa caesal-piniaefolia* Benth.). **Revista Caatinga**, v. 23, n. 1, 2009.

HAMAD, H. N.; IDRUS, S. Recent Developments in the Application of Bio-Waste-Derived Adsorbents for the Removal of Methylene Blue from Wastewater: A Review. **Polymers**, v. 14, n. 4, 2022.

HAMDI, L.; BOUMEHDI, L.; SALEM, Z. Basic blue 41 dye removal from aqueous solution using lignocellulosic material: kinetics, equilibrium and statistical design optimization. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 20, n. 3, p. 3275–3294, 2023.

HAQUE, A. N. M. A. et al. Kinetics and equilibrium adsorption of methylene blue onto cotton gin trash bioadsorbents. **Cellulose**, v. 27, n. 11, p. 6485–6504, 2020.

IHADDADEN, S. et al. Removal of methylene blue (basic dye) by coagulation-flocculation with biomaterials (bentonite and *Opuntia ficus indica*). **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, 2022.

IHSANULLAH, I. et al. Bioremediation of dyes: Current status and prospects. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Território. Rio de Janeiro: IBGE, 2023. Disponível em: < <https://brasilemsintese.ibge.gov.br/territorio.html>> Acesso em: 10 set. 2023.

KEZERLE, A. et al. Lignocellulosic materials as dye adsorbents: Adsorption of methylene blue and congo red on brewers' spent grain. **Croatica Chemica Acta**, v. 91, n. 1, p. 53–64, 2018.

KHAN, I. et al. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water (Switzerland)**, v.14, n. 2, 2022.

LELLIS, B. et al. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation**, v. 3, n. 2, p. 275–290, 2019.

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

LÓPEZ-MIRANDA, J. L. et al. Evaluation of a dynamic bioremediation system for the removal of metal ions and toxic dyes using *Sargassum* spp. **Journal of Marine Science and Engineering**, v. 8, n. 11, p. 1–22, 2020.

MA, L. J. et al. Adsorption of multiple H₂ molecules on the complex TiC₆H₆: An unusual combination of chemisorption and physisorption. **Energy**, v. 171, p. 315–325, 2019.

MA, X. et al. A novel natural lignocellulosic biosorbent of sunflower stem-pith for textile cationic dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 331, 2022.

MAGALHÃES, K. DO N. et al. Medicinal plants of the Caatinga, northeastern Brazil: Ethnopharmacopeia (1980–1990) of the late professor Francisco José de Abreu Matos. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 237, p. 314–353, 2019.

MANSHOVEN, S. et al. Textiles and the environment in a circular economy. **Eionet Report - ETC/WMGE**, 2019. Disponível em: <<http://europa.eu>>.

MBARKI, F. et al. Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H₃PO₄, ZnCl₂ and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. **Industrial Crops and Products**, v. 178, 2022.

MENDES, M. M. C. et al. CRESCIMENTO E SOBREVIVÊNCIA DE MUDAS DE SABIÁ (*Mimosa caesalpiniaefolia* Benth.) INOCULADAS COM MICRO-ORGANISMOS SIMBIOTES EM CONDIÇÕES DE CAMPO SEEDLINGS GROWTH AND SURVIVAL OF SABIÁ (*Mimosa caesalpiniaefolia* Benth.) INOCULATED WITH SYMBIOTIC MICROORGANISMS IN FIELD CONDITIONS. **Ciência Florestal**, n. 2, p. 309–320, 2013.

MOORTHY, A. K. et al. Acute toxicity of textile dye Methylene blue on growth and metabolism of selected freshwater microalgae. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 82, 2021.

MIRHOSSEINI, H.; SHAMSPUR, T.; MOSTAFAVI, A. Novel adsorbent g-C₃N₄/ZnV₂O₄ for efficient removal of crystal violet dye: Removal process optimization, adsorption isotherms, and kinetic modeling. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 36, n. 12, 2022.

MOSOARCA, G. et al. Crystal Violet Adsorption on Eco-Friendly Lignocellulosic Material Obtained from Motherwort (*Leonurus cardiaca* L.) Biomass. **Polymers**, v. 14, n. 18, 2022.

NGUYEN, L. M. et al. Facile synthesis of CoFe₂O₄@MIL-53(Al) nanocomposite for fast dye removal: Adsorption models, optimization and recyclability. **Environmental Research**, v. 215, 2022.

OLADOYE, P. O. et al. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. **Results in Engineering**, v. 16, 2022.

PAREYN, F. G. C.; ARAUJO, E. L.; DRUMOND, M. A. *Mimosa Caesalpinifolia*: Sabiá. **EMBRAPA semiárido**, 2018. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1103458/mimosa-caesalpinifolia-sabia> Acesso em: 16 jan. 2023.

PRABHAKAR, Y.; GUPTA, A.; KAUSHIK, A. Using indigenous bacterial isolate *Nesterenkonia lacusekhoensis* for removal of azo dyes: A low-cost ecofriendly approach for bioremediation of textile wastewaters. **Environment, Development and Sustainability**, v. 24, n. 4, p. 5344–5367, 2022.

QUAFF, A. R.; VENKATESH, S.; VENKATESH, K. Degradation of Azo Dye by Ozone Oxidation: Cost Analysis and Buffering Effects on Dye Decomposition. **National Academy Science Letters**, v. 44, n. 4, p. 339–341, 2021.

RÁPÓ, E.; TONK, S. Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: A review of results from the last five years (2017–2021). **Molecules**, v. 26, n. 17, 2021.

ROSU, L. et al. Photochemical stability of a cotton fabric surface dyed with a reactive triphenodioxazine dye. **Polymers**, v. 13, n. 22, 2021.

SAHU, S. et al. Kendu (*Diospyros melanoxylon* Roxb) fruit peel activated carbon—an efficient bioadsorbent for methylene blue dye: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 18, p. 22579–22592, 2020.

SAWALHA, H. et al. Removal of Dye (Methylene Blue) from Wastewater Using Bio-Char Derived from Agricultural Residues in Palestine: Performance and Isotherm Analysis. **Processes**, v. 10, n. 10, 2022.

SHAO, X. et al. Cellulose based cation-exchange fiber as filtration material for the rapid removal of methylene blue from wastewater. **Cellulose**, v. 28, n. 14, p. 9355–9367, 2021.

SHARMA, C.; CHOPRA, L. Degrading azo dye by wet air oxidation: Application of response surface methodology. **Materials Today: Proceedings**, v. 52, p. 345–350, 2022.

SILVA, S. F. M. et al. Seasonal evaluation of spermatogenesis of the hematophagous bat *Desmodus rotundus* in the Caatinga biome. **PLoS ONE**, v. 15, n. 12, 2020.

SOLOVYEVA, M. V. et al. Water Vapor Adsorption on CAU-10- X: Effect of Functional Groups on Adsorption Equilibrium and Mechanisms. **Langmuir**, v. 37, n. 2, p. 693–702, 2021.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 10, 2010.

SUBEKTI, R.; HELMIYATI, H. Sodium alginate-TiO₂-bentonite nanocomposite synthesis for photocatalysis of methylene blue dye removal. **Materials Science and Engineering**, v. 763, n. 1, 2020.

SUKMANA, H. et al. Hungarian and Indonesian rice husk as bioadsorbents for binary biosorption of cationic dyes from aqueous solutions: A factorial design analysis. **Heliyon**, v. 9, n. 6, 2023.

SUMAN, H. et al. Parametric study for the treatment of tannery dye wastewater by electro-oxidation. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 100, n. 4, 2023.

TAMBURINI, D. et al. Using analytical pyrolysis and scanning electron microscopy to evaluate charcoal formation of four wood taxa from the caatinga of north-east Brazil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 151, 2020.

TEJADA-TOVAR, C. et al. Evaluation of Adsorbent Biomaterials Based on Coconut Mesocarp for Treatment of Wastewater Contaminated with Tartrazine Dye. **Processes**, v. 11, n. 11, p. 3115, 2023.

TRAN, H. N. et al. Removal of various contaminants from water by renewable lignocellulose-derived biosorbents: a comprehensive and critical review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 23, p. 2155–2219, 2019.

UDDIN, F. Environmental hazard in textile dyeing wastewater from local textile industry. **Cellulose**, v. 28, n. 17, 2021.

VASCONCELOS, M. W. et al. Textile effluent toxicity trend: A scientometric review. **Journal of Cleaner Production**, v. 366, 2022.

WANG, R. F. et al. Fabrication and characterization of sugarcane bagasse–calcium carbonate composite for the efficient removal of crystal violet dye from wastewater. **Ceramics International**, v. 46, n. 17, p. 27484–27492, 2020.

YANG, X. et al. Characteristics and aqueous dye removal ability of novel biosorbents derived from acidic and alkaline one-step ball milling of hickory wood. **Chemosphere**, v. 309, 2022.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 2, 2019.

YHON, J. et al. Continuous Removal of Dyes from Wastewater Using Banana-Peel Bioadsorbent: A Low-Cost Alternative for Wastewater Treatment. **Sustainability (Switzerland)**, v. 15, n. 13, 2023.

ZAWADZKI, P.; DESKA, M. Degradation efficiency and kinetics analysis of an advanced oxidation process utilizing ozone, hydrogen peroxide and persulfate to degrade the dye rhodamine b. **Catalysts**, v. 11, n. 8, 2021.

ZHANG, J. et al. 3D Porous Structure-Inspired Lignocellulosic Biosorbent of Medulla tetrapanacis for Efficient Adsorption of Cationic Dyes. **Molecules**, v. 27, n. 19, 2022.

CAPÍTULO 1

REMOÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO UTILIZANDO A MADEIRA DA

Mimosa caesalpiniiifolia

RESUMO

Os corantes são compostos utilizados desde a antiguidade e são empregados para o tingimento de roupas, calçados, toalhas e tapetes. Destaca-se, portanto, a importância dos corantes para o dia a dia. Todavia, cerca de 5% a 15% dessas substâncias são descartados diretamente na água durante a etapa de produção. Se as águas remanescentes desse processo forem descartadas sem tratamento adequado, isso pode causar danos ambientais e problemas de saúde pública. Dos métodos aplicados para a descontaminação de efluentes têxtil, a adsorção se destaca quando comparados com outras técnicas. Assim, a presente pesquisa propôs o uso do pó da madeira do Sabiá, para ser empregada como bioadsorvente na remoção do corante Azul de metileno (AM). A madeira do sabiá foi adquirida na Fazenda Ipê, no município de Governador Dix-Sept Rosado/RN e posteriormente triturada, macerada e peneirada para a padronização das partículas. O pó da madeira passou pela extração a quente e a frio para a remoção dos extrativos. O bioadsorvente foi submetido a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Potencial de Carga Zero (PCZ). Posteriormente foram realizados os estudos do efeito do pH, cinética e isothermas de adsorção. Os ensaios de pH determinaram que a maior quantidade adsorvida do corante AM foi em meios alcalinos quando comparados com pH ácidos. O estudo cinético determinou o tempo de equilíbrio em 120 min e remoção de $96,98\% \pm 0,052\%$ do corante. Dos modelos cinéticos ajustados para descrever os dados experimentais, o Pseudo-2ª ordem teve o melhor ajuste com capacidade máxima de adsorção de $12,140 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Dos modelos matemáticos das isothermas de Langmuir e Freundlich, o melhor ajuste ocorreu para o modelo de Langmuir com capacidade máxima de adsorção de 39,623, 42,189 e $43,783 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ nas temperaturas de 28, 38 e 48°C , respectivamente. Diante disso, o bioadsorvente oriundo da madeira do sabiá apresentou resultados promissores para a adsorção do corante AM em solução aquosa.

Palavras-chave: Materiais lignocelulósicos; Bioadsorventes; Corantes; Tratamento de efluentes.

1. INTRODUÇÃO

Os corantes são compostos utilizados desde a antiguidade (Mosoarca *et al.*, 2022), possibilitando colorir substâncias que são produzidas em diferentes setores industriais. São utilizados para o tingimento de roupas, calçados, toalhas e tapetes e são aplicados no setor de transportes para a produção de materiais essenciais em automóveis. Destaca-se, portanto, a importância dos corantes para o dia a dia, o que acarreta a produção em alta escala dessas substâncias e propicia a geração de milhões de empregos em todo mundo (Manshoven *et al.*, 2019). Anualmente, aproximadamente 100 mil diferentes corantes são sintetizados em escala industrial e cerca de 5% a 15% dessas substâncias são descartados diretamente na água durante o processo de produção (Li *et al.*, 2017).

Se as águas remanescentes desse processo forem descartadas sem tratamento adequado, isso pode causar danos ambientais e problemas de saúde pública para os seres vivos. Dos impactos provocados por esses compostos, podem incluir a inibição do processo de fotossíntese nos ecossistemas aquáticos, além de ser cancerígeno, genotóxico e provocar alergias (Azanaw *et al.*, 2022). Além disso, também se destacam a mutagenicidade, a bioacumulação de compostos aromáticos, turbidez e odor na água e poluição visual ocasionada pela coloração dos recursos hídricos (Berradi *et al.*, 2019).

Dentre os corantes que apresentam toxicidade para o meio ambiente e os seres vivos, o azul de metileno se destaca, sobretudo pelas diversas aplicações desse composto, que vão além da etapa de tingimento da indústria têxtil (Shelke *et al.*, 2022). Esse corante é catiônico, possui fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3ClS$ e peso molecular $319,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. É aplicado na medicina para o tratamento de diversas doenças e estudos recentes indicam a eficácia no combate à COVID-19 (Ghodke *et al.*, 2022; Seitzkazin; Yang e Kim, 2022). Também é aplicado na indústria papelreira, alimentícia, plástica e cosmética (Mosoarca *et al.*, 2022). Apesar da relevância econômica, quando descartado nos recursos hídricos, provoca impactos ambientais e ocasiona doenças para os seres vivos (Khan *et al.*, 2022). Diante disso, busca-se métodos capazes de atenuar seus efeitos nocivos.

Dos métodos aplicados para a descontaminação de efluentes têxtil, a adsorção se destaca quando comparados com outras técnicas, principalmente por ter alta eficiência, fácil manuseio, design simples e baixo custo (Ahmadian; Derakhshankhah; Jaymand, 2023; Razzak *et al.*, 2023). Além disso, os cientistas buscam desenvolver materiais adsorventes de baixo custo com finalidade de tornar o método mais econômico. Estudos recentes abordam materiais lignocelulósicos como bioadsorventes, apresentando resultados promissores em suas aplicações

na descontaminação de águas residuais coloridas (López-Ahumada *et al.*, 2022; Msaadi *et al.*, 2022; Razzak *et al.*, 2023).

Badran, Youssef e El-Defrawy (2021) destacam o uso de resíduos agroindústrias à base de lignina e celulose na remoção do corante. O bioadsorvente foi preparado utilizando bagaço de azeitona para a adsorção do vermelho congo em solução aquosa. Os resultados demonstraram um potencial promissor desse resíduo na remoção do corante, possuindo capacidade máxima de adsorção de $90,58 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Os autores enfatizaram abordagens ecologicamente sustentáveis na busca por materiais adsorventes, destacando o baixo custo e eficácia no processo de tratamento de efluentes têxtil.

Outros estudos também abordam a utilização de espécies florestais como bioadsorventes na remoção de corantes (Mosoarca *et al.*, 2023; Müller *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2022). Entretanto, poucos aplicam espécies nativas do bioma da caatinga em dimensões menores para essa finalidade. A espécie *Mimosa caesalpiniiifolia*, conhecida popularmente como sabiá, é encontrada em abundância no bioma da caatinga, sendo comumente utilizada na construção civil e na geração de energia (Carvalho, 2007). Todavia, na literatura, não há estudos sobre a madeira dessa espécie como bioadsorvente. Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver e aplicar um bioadsorvente oriundo da madeira da espécie sabiá como bioadsorvente na adsorção do corante azul de metileno.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. OBTENÇÃO E PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA ADSORVENTE

A espécie *Mimosa caesalpiniiifolia*, popularmente conhecida como sabiá, foi adquirida na Fazenda Ipê, no município de Governador Dix-Sept Rosado, no estado do Rio Grande do Norte, Brasil (latitude 5°30'02"S e longitude 37°25'34"W). Em seguida, a madeira foi seccionadas em finas aparas, que foram processadas no moinho de facas do tipo Willey, para obtenção de partículas em forma de pó. Posteriormente, no laboratório de tecnologia da madeira na UFERSA/Mossoró/RN, utilizou-se o almofariz e o pistilo para macerar o pó da madeira. Para uma melhor homogeneização, manuseou-se uma peneira com granulometria de 425 µm para padronização do tamanho das partículas do pó da casca da madeira, conforme destacado na metodologia de Yhon *et al.* (2023). Algumas das etapas de preparação estão destacadas na Figura 1.

Figura 1 – A) Maceração, B) peneiração e C) resultado da madeira do Sabiá.



Fonte: O autor, 2024.

Para a remoção dos extrativos da madeira, o material adsorvente foi submetido à extração a quente. Nesse procedimento, conforme a metodologia destacada por Lehr, Miltner e Friedl (2021) com modificações, adicionou-se aproximadamente 10 g do pó da madeira em um béquer de 250 mL contendo 100 mL de água destilada e posteriormente utilizou-se o agitador vortex para homogeneização do material adsorvente com a água. Em seguida, colocou-se o béquer em banho maria por 3h, em temperatura de 95-100 °C. Após a finalizado do tempo, foi retirado e a solução a peneira para separar a fase sólida da líquida. Tran *et al.* (2019) ressalta a

relevância desse tipo de procedimento no processo de adsorção em materiais lignocelulósicos, pois esses compostos orgânicos são solúveis em água e podem migrar para a solução, modificando a coloração para marrom ou amarelo e interferir na concentração final da solução.

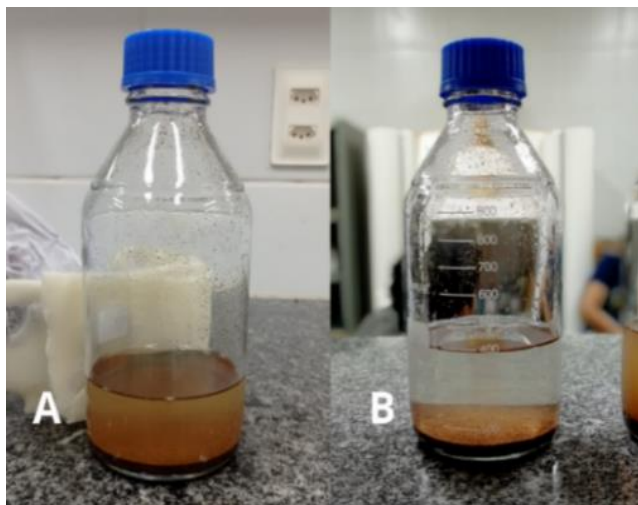
Figura 2 – Extração a quente da espécie sabiá: A) pesagem, B) homogeneização e C) processo de banho maria da espécie do sabiá.



Fonte: O autor, 2024.

Após a realização da remoção dos extrativos através do método à quente, conforme a metodologia de Lin *et al.* (2021) modificada, realizou-se o processo de eliminação de extrativos pelo método a frio onde o material vegetal juntamente com 300 mL de água destilada foram inseridos em recipiente fechado e submetidos à agitação em um agitador do tipo Wagner por 24h em temperatura ambiente. Após esse período, retirou-se o recipiente de agitação, filtrou-se o pó da madeira do sabiá da água e repetiu o procedimento anterior colocando o recipiente por mais 24h de agitação. Esse procedimento foi repetido durante 10 dias. Por fim, separou-se o material adsorvente da água e colocou-se na estufa por 4h em 100 °C para secar. A Figura 3 destaca o antes e depois da extração a frio.

Figura 3 – Extração a frio: Recipiente após A) 1 dia e B) após 10 dias de agitação.



Fonte: O autor, 2023.

2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

A análise morfológica da superfície da madeira do sabiá foi realizada no laboratório de microscopia eletrônica no CPVSA da UFERSA/Mossoró em um microscópio eletrônico de varredura, modelo VEJA 3 TESCAN. O pó da madeira foi colocado no suporte de amostras e pulverizado com uma camada de ouro de 9 nm de espessura com finalidade de melhorar a condutividade do material. As imagens foram obtidas em ampliações de 500 e 1500 vezes com feixe de elétrons de 10 kV.

Com as imagens do MEV com ampliação de 1500 vezes, foi possível determinar o diâmetro aproximado dos poros com o auxílio do *software* ImageJ.

2.3. ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

O bioadsorvente foi analisado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com faixa de 4000 a 500 cm^{-1} . A análise aconteceu na National University of Engineering, situada no Peru.

2.4. POTENCIAL DE CARGA ZERO – PCZ

Para a determinação do PCZ, conforme descrito na metodologia de Alene, Abate e Habte (2020) com modificação, utilizou-se 0,150 g do pó da madeira do sabiá e adicionou-se em um tubo falcon de 50 mL contendo 50 mL da solução de NaCl 0,01 mol/L em diferentes pH iniciais (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). Assim, com o auxílio do medidor de pH modelo 5000 e agitador magnético com aquecimento SL - 95, os ajustes dos pH determinados no estudo foram feitos adicionando HCl 1,0 mol·L⁻¹ e NaOH 1,0 mol·L⁻¹ na solução de NaCl 0,01 mol·L⁻¹. As soluções permaneceram em agitação constante em um agitador tipo Wagner à temperatura ambiente por 24h. Após esse tempo, os tubos falcon foram tirados de agitação e os pH finais das soluções medidos com o auxílio do pHmetro. Os ensaios foram feitos em triplicatas. Por último, com os dados obtidos, foi possível criar um gráfico com o pH final versus pH inicial.

2.5. PREPARO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE AZUL DE METILENO E OBTENÇÃO DA CURVA ANALÍTICA

A solução aquosa foi preparada dissolvendo 0,01 g do AM em um balão volumétrico de 100 mL com água destilada para preparar uma solução estoque do corante com concentração de 100 mg·L⁻¹. Em seguida, foram feitas diluições de 2 mg·L⁻¹, 4 mg·L⁻¹, 6 mg·L⁻¹, 8 mg·L⁻¹, 10 mg·L⁻¹ e 12 mg·L⁻¹. As absorvâncias das soluções foram medidas em cada concentração determinada em espectrofotômetro UV-Vis modelo Agilent Cary 60 para a construção da curva analítica, o que correlaciona concentração e absorvância.

2.6. CURVA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE

Para essa análise, preparou-se uma solução do corante AM 10 mg·L⁻¹ nas seguintes faixas de pH: 3, 5, 7, 9 e 11. Com o auxílio do pHmetro modelo PH-5000 e agitador magnético com agitação constante, os ajustes das soluções nos pH definidos foram feitos com HCl 1,0 mol·L⁻¹ e NaOH 1,0 mol·L⁻¹ conforme Nayak e Pal (2021). Posteriormente, as absorvância de cada solução em diferentes pH foram medidas em cada 30 min no espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 663 nm para investigar a degradação do corante. Por último, com os dados obtidos, foi possível criar um gráfico com o percentual de degradação do corante AM versus tempo.

2.7. EFEITO DO pH NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Nesse estudo, preparou-se soluções do corante azul de metileno de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ correspondente aos pH 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Os ajustes das soluções nos pH definidos foram feitos com HCl $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e NaOH $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ conforme Nayak e Pal (2021). As medições dos pH das soluções foram feitas com o pHmetro modelo PH-5000 em agitação constante com o agitador magnético. Em seguida, adicionou-se 0,1 g do pó da madeira do sabiá em contato com 25 mL da solução do AM em tubos falcon de 50 mL nas diferentes faixas de pH em triplicata. As soluções permaneceram em agitação constante e temperatura ambiente por 24h em um agitador tipo Wagner. Após esse tempo, os tubos falcon foram tirados de agitação e 4 mL de cada solução em diferentes faixas de pH foram retirados e suas absorbâncias foram medidas no espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 663 nm.

2.8. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para o estudo cinético, adicionou-se 50 mL da solução de AM $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, com pH aproximadamente em 7, em um erlenmeyer de 125 mL. Em seguida, adicionou-se 0,2 g do pó da madeira do sabiá em contato com a solução. Em diferentes intervalos de tempo (15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 1440 min), as soluções permaneceram em agitação constante em 180 rpm e temperatura constante em 30°C controlada com o auxílio de uma incubadora SHAKER. Após a finalização de cada tempo, os erlenmeyer foram retirados de agitação e retirou-se 4 mL de cada solução e suas absorbâncias foram medidas no espectrofotômetro UV-Vis. Os experimentos foram realizados em triplicatas para cada intervalo de tempo.

A quantidade adsorvida do corante AM em diferentes intervalos de tempos e o percentual de remoção foram calculados pelas Equações 1 e 2. (Nayak; Pal, 2021; Wang *et al.*, 2020) e 2 (Jeddou *et al.*, 2021; Sharma; Tiwari; Singh, 2020).

$$qt = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (1)$$

Onde qt é quantidade adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) do bioadsorvente em função do tempo; C_i é a concentração inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) da solução do corante e C_t concentração final ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) após o

tempo de agitação; m é massa (g) do bioadsorvente; V é o volume (L) da solução do azul de metileno.

$$R\% = \left(\frac{C_i - C_t}{C_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde $R\%$ é o percentual de remoção do corante; C_i é a concentração inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e C_t é a concentração final da solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em função do tempo (Jeddou *et al.*, 2021; Sharma; Tiwari; Singh, 2020).

Os modelos cinéticos de Pseudo-1ª ordem, Pseudo-2ª ordem, Difusão intrapartícula, Elovich e Avrami foram aplicados para descrever os dados experimentais da cinética de adsorção do corante AM pelos bioadsorventes. As Equações 3 e 7 estão, respectivamente, destacadas a seguir:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

Onde K_1 é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo1ª ordem (min^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) no equilíbrio e q_t , no tempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) (Teshager; Habtu; Mequanint, 2022).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Onde K_2 é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo2ª ordem ($\text{g}\cdot\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$), q_e é a quantidade adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) no equilíbrio e q_t , no tempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) (Teshager; Habtu; Mequanint, 2022).

$$qt = R_{id}\sqrt{t} \quad (5)$$

Onde R_{id} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}^{-1/2}$) e t é o tempo de contato (min) (Webber; Morris, 1963).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (6)$$

Onde α é a taxa de adsorção inicial, expresso em $\text{mg} \cdot \text{g} \cdot \text{min}^{-1}$, β é a constante de dessorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e q_t é a quantidade do adsorvato removida em unidade de massa do adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) (Aksakal; Uçun, 2010).

$$\frac{dq}{dt} = 1 - \exp(-K_{AV}t)^n \quad (7)$$

Onde K_{AV} é a constante cinética do modelo (min), n é a ordem fracionária do processo e t , o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato expressa em min (Aslan; Aslan; İlhan, 2023).

2.9. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para esse estudo, adicionou-se 0,1 g do pó da madeira do sabiá em contato com 25 mL da solução do corante AM em diferentes concentrações iniciais: 25, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Os ensaios aconteceram nas seguintes condições: temperatura constante, agitação em 180 rpm, pH 7, tempo de equilíbrio de 2h. Após a finalização do tempo de agitação, as alíquotas foram retiradas de cada solução e a concentração final para cada concentração foi determinada pela absorbância medida pela leitura do espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda 663 nm. Com o auxílio da incubadora SHAKER modelo 222 SOLAB, os testes aconteceram nas temperaturas de 28, 38 e 48 °C em triplicata para cada concentração inicial. A quantidade adsorvida no equilíbrio foi determinada na Equação 8.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (8)$$

Onde q_e é quantidade adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) por unidade de massa do bioadsorvente no equilíbrio; C_i é a concentração inicial ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) da solução do corante e C_e concentração final ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) no equilíbrio; m é massa (g) do bioadsorvente; V é o volume (L) da solução do azul de metileno (Ma *et al.*, 2022; Oliveira *et al.*, 2019).

Os modelos matemáticos das isotermas de Langmuir, Freundlich foram aplicados para descrever os dados experimentais da adsorção do corante AM em relação ao bioadsorvente. As Equações 9 e 10 correspondem aos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente, conforme Thongprasong e Thananant (2022).

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

Onde q é a quantidade adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_{max} é a capacidade máxima de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e é a concentração residual no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e K_L é a constante de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$).

$$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

Onde q é a quantidade adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, C_e é a concentração residual no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e $\frac{1}{n}$ é a constante de heterogeneidade da superfície ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) (Thongprasong; Thananant, 2022).

2.10. ANÁLISE ESTATÍSTICA

O critério de Akaike ou *Akaike information Criterion* (AIC) foi desenvolvido pelo estatístico japonês Hirotugu Akaike em 1974 e tem como finalidade avaliar um grupo de modelos matemáticos. Essa análise estatística possibilita determinar, entre os modelos selecionados, qual tem maior probabilidade de descrever os dados obtidos experimentalmente dos fenômenos estudados, considerando a máxima verossimilhança dos parâmetros. O modelo mais adequado será aquele com o menor AIC (Akaike, 1974). Além disso, esse mesmo autor também propôs o critério de Akaike Corrigido (AICc) em 1978, uma versão modificada do AIC, e discutiu sua aplicação. Esse critério é utilizado quando o n é menor em relação k (Akaike, 1978). O AIC e AICc podem ser determinados pela Equação 9 e 10, respectivamente.

$$\text{AIC} = 2k - 2\ln(L) \quad (11)$$

$$AIC_c = \left[\frac{2K(K+1)}{n-k-1} \right] \quad (12)$$

Onde, k é a quantidade de parâmetros do modelo matemático, L é o valor máximo da função de verossimilhança e n , o número de observações.

Além disso do critério de Akaike corrigido, também foi utilizado o coeficiente de correlação (R^2) do ajuste de cada modelo aos dados experimentais, levando em consideração o maior valor desse parâmetro.

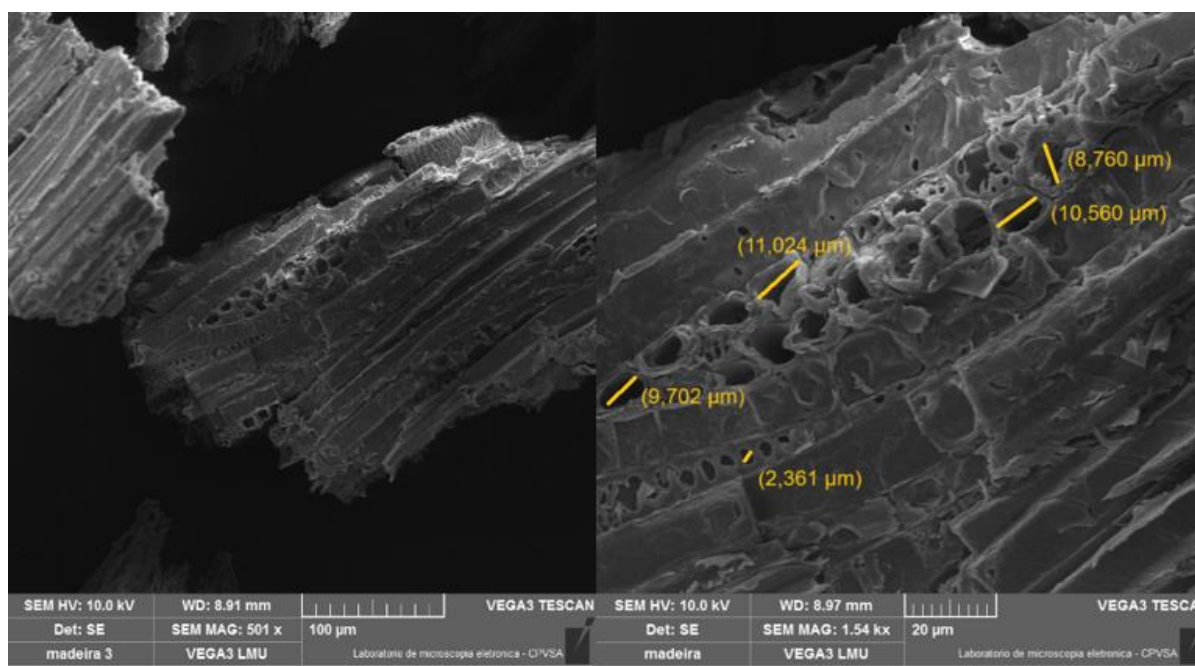
O *software* Microsoft Excel 365 e OriginPro Graphing & Analysis foram utilizados para análise dos dados experimentais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

A MEV é uma técnica importante nos estudos de adsorção para analisar a morfologia do material adsorvente a partir das imagens de alta resolução obtidas em diversas ampliações. Com essa ferramenta, pode-se investigar a área superficial de substâncias orgânicas e inorgânicas, obtendo informações relevantes sobre a quantidade, tamanhos e homogeneidade dos poros (Davies *et al.*, 2021). Jeddou *et al.*, (2021) destaca que o MEV tem sido o principal equipamento utilizado em adsorvente para a caracterização morfológica da superfície. A Figura 4 mostra as micrografias da área superficial do pó da madeira do sabiá.

Figura 4: Micrografias obtidas no MEV do bioadsorvente oriundo do sabiá com ampliações de 500 e 1500 vezes, respectivamente.



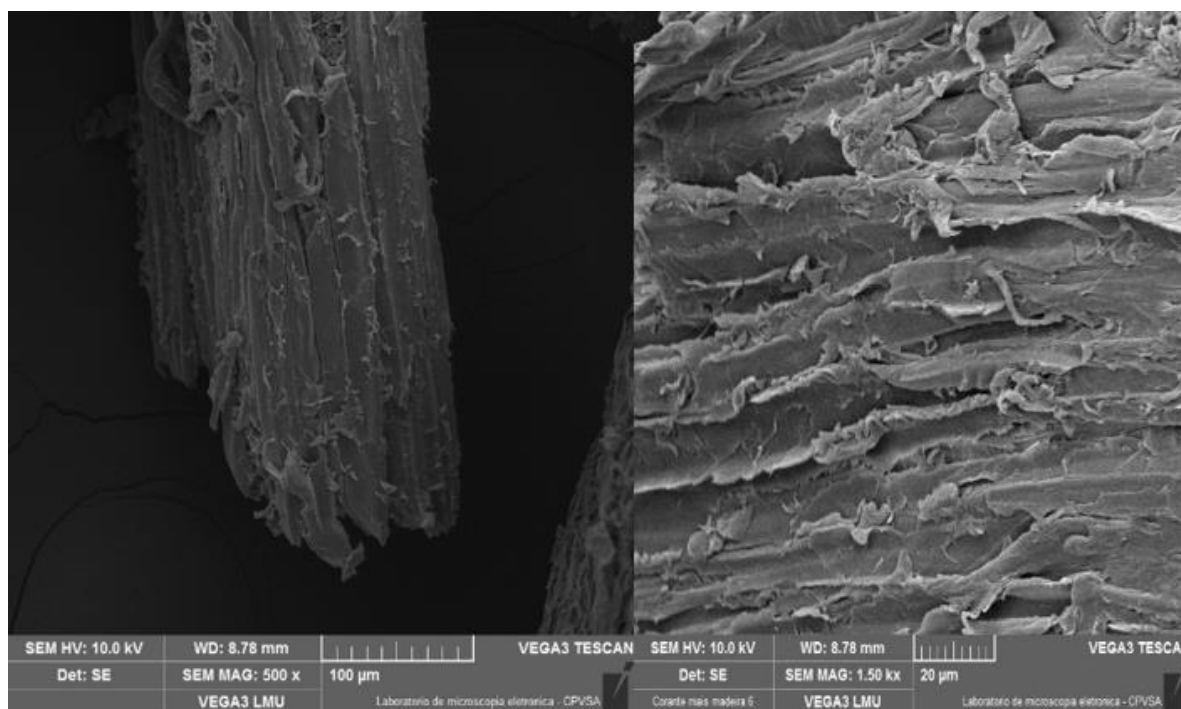
Fonte: O autor, 2024.

Como evidenciado na Figura 4, pode-se identificar os poros na superfície bioadsorvente, bem como o tamanho e localização. Com o auxílio do *software* ImageJ, na micrografia com ampliação de 1500 vezes, existem poros com diâmetro entre aproximadamente 2 µm e 11 µm, o que caracteriza a heterogeneidade dos poros. Esse padrão de comportamento foi observado por Yang *et al.*, (2022) ao utilizarem partículas da madeira da espécie *Juglans regia* (nogueira) para a remoção do corante violeta cristal e vermelho congo. Os autores

investigaram a morfologia superficial do bioadsorvente e observaram, por meio das imagens do MEV, a heterogeneidade nos tamanhos dos poros. Mosoarca *et al.* (2022) também observaram a heterogeneidade na superfície do bioadsorvente lignocelulósicos oriundo da biomassa da *Leonurus cardíaca* pelas imagens do MEV.

Conforme a Figura 5, também foi realizada a MEV após o processo de adsorção com finalidade de investigar o comportamento da superfície do bioadsorvente. Com as imagens, é possível observar que houve a suavização dos poros do pó da madeira do sabiá. Isso acontece devido às moléculas do corante estarem situadas nos sítios ativos após a adsorção. Yadav, Thakore e Jadeja (2022) também utilizaram a MEV para comparar a morfologia de um bioadsorvente lignocelulósicos à base de *fucus vesiculosus* antes e após o processo de adsorção dos corantes AM e rodamina B. Os autores evidenciaram que aconteceu uma suavização da superfície, devido os poros terem sido cobertos pelas moléculas dos corantes.

Figura 5: Imagens obtidas no MEV do bioadsorvente após o processo de adsorção do corante AM com ampliações de 500 e 1500 vezes, respectivamente.



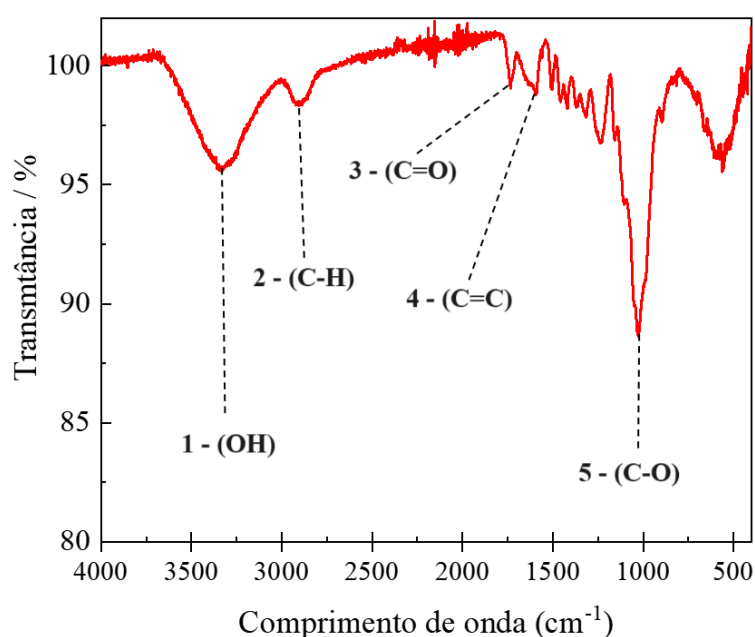
Fonte: O autor, 2024.

3.2. ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A técnica FTIR permite determinar os grupos funcionais presentes na superfície de um material. Isso acontece porque cada molécula tem uma absorção seletiva de radiação

infravermelha, sendo possível sua identificação. Essa técnica é aplicada em estudos de adsorção para determinar quais os grupos funcionais da superfície do adsorvente irão interagir com o adsorvato (Guerrero-Pérez; Patience, 2020). A Figura 6 mostra o espectro de infravermelho do pó do sabiá.

Figura 6: Espectro de infravermelho do bioadsorvente oriundo da espécie do sabiá com comprimento de onda entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} .



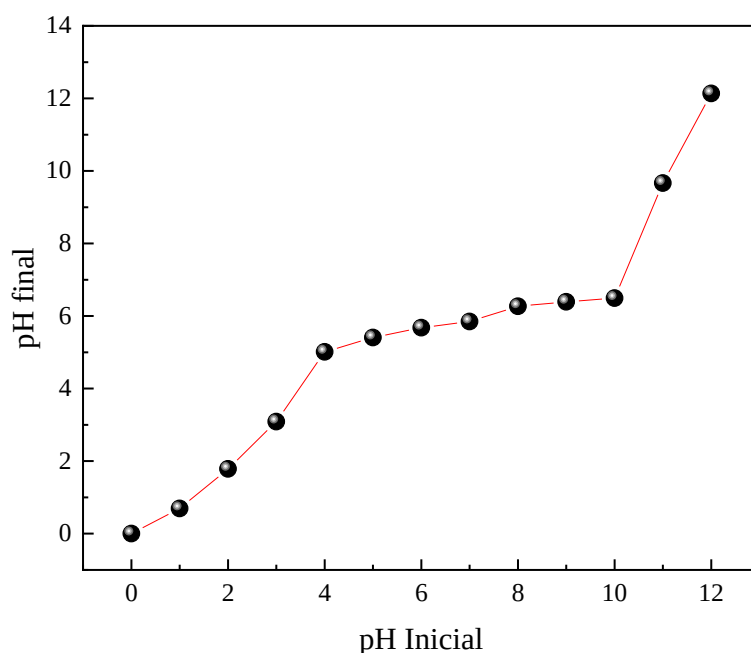
Fonte: O autor, 2023.

A Figura 6 apresenta o espectro de infravermelho do bioadsorvente e a primeira banda de absorção está situada entre 3500 e 3250 cm^{-1} , característico do grupo funcional hidroxila (-OH). Em sequência, o segundo está entre 3000 e 2700 cm^{-1} , referente ao grupo alcanos (C-H) com estiramentos. O terceiro pico no comprimento de onda entre 1750 e 1500 cm^{-1} pertence ao grupo dos ácidos carboxílicos (C=O). O quarto pico com comprimento de onda entre 1600 e 1475 cm^{-1} referente aos anéis aromáticos (C=C). O pico de absorção mais intenso do espectro está associado ao grupo funcional carbonila (C=O). Os grupos funcionais determinados na FTIR são característicos da celulose, hemicelulose e lignina pertencentes a composição química da madeira (Jais *et al.*, 2021).

3.3. POTENCIAL DE CARGA ZERO – PCZ

O potencial de carga zero é utilizado para determinar o valor do pH que a carga superficial do material adsorvente é nula. Assim, a adsorção de substâncias catiônicas ou aniônicas é influenciada pelo pH_{PCZ} , o que torna o método importante para o entendimento das interações eletrostáticas entre adsorvente-adsorvato e consequentemente se os mecanismos de adsorção serão favoráveis (Khadir *et al.*, 2021; Rossmeisl, 2023). Nessa análise, quando pH da solução é maior que o pH_{PCZ} determinado, a carga superficial do adsorvente será negativa. Todavia, quando pH da solução é menor que o pH_{PCZ} , a carga do adsorvente será positiva (Mbarki *et al.*, 2022). Neste estudo, o pH_{PCZ} da madeira do sabiá foi determinado a partir da média dos valores de pH finais que permaneceram constantes à medida que o pH inicial da solução de NaCl aumenta (Figura 7).

Figura 7: Curva para a determinação do Potencial de Carga Zero do adsorvente oriundo da madeira do sabiá com faixa de pH entre 0 e 12.



Fonte: O autor, 2024.

Conforme a figura 7, o pH_{PCZ} da madeira do sabiá é igual a $5,87 \pm 0,55$. Diante disso, se o pH da solução for maior que o pH_{PCZ} determinado, significa que a carga da superfície do pó da madeira do sabiá é negativa, o que favorece a adsorção de substâncias catiônicas. Por outro lado, se o pH da solução for inferior ao pH_{PCZ} , significa que a carga da superfície do pó

da madeira do sabiá é positiva, o que favorece a adsorção de substâncias aniônicas. Na literatura, pesquisadores utilizam o método de caracterização do pH_{PCZ} em materiais lignocelulósicos para avaliar a eficiência na remoção de corantes (Abd-Elhamid e Nayl, 2023; Franco *et al.*, 2020; Giraldo *et al.*, 2022; Jeddou *et al.*, 2021; Mosoarca *et al.*, 2022; Mosoarca *et al.*, 2023; Müller *et al.*, 2019; Phawachalotorn; Suwanpayak, 2020; Teshager; Habtu; Mequanint, 2022; Venceslau *et al.*, 2021), conforme destacado na Tabela 1.

Tabela 1: pH_{PCZ} de materiais lignocelulósicos para a remoção de corantes pela técnica de adsorção.

Bioadsorvente	Corante	pH_{PCZ}	Referência
Compósito dos resíduos de cana-de-açúcar com óxido de grafeno.	Azul de metileno	2,0	Abd-Elhamid e Nayl, 2023.
Pó dos resíduos de casca de laranja.	Azul de metileno	3,5	Giraldo <i>et al.</i> , 2022.
Pó da madeira de Pinus	Azul de metileno	4,9	Müller <i>et al.</i> , 2019.
Pó da casca do mangostão	Azul de metileno	4,9	Phawachalotorn e Suwanpayak, 2020.
Pó da casca da atemóia	Azul de metileno	5,2	Venceslau <i>et al.</i> , 2021.
Pó das folhas de Prunus cerasus L.	Azul de metileno	5,5	Mosoarca <i>et al.</i> , 2023.
Pó da madeira de bambu	Azul de metileno	5,9	Müller <i>et al.</i> , 2019.
Casca de batata	Azul de metileno	6,0	Jeddou <i>et al.</i> , 2021.
Pó da raiz do aguapé	Azul reativo	6,2	Teshager, Habtu e Mequanint, 2022.
Pó da biomassa da Leonurus cardíaca.	Violeta cristal	6,7	Mosoarca <i>et al.</i> , 2022.
Pó de semente de araticum.	Violeta cristal	7,2	Franco <i>et al.</i> , 2020.

Fonte: O autor, 2024.

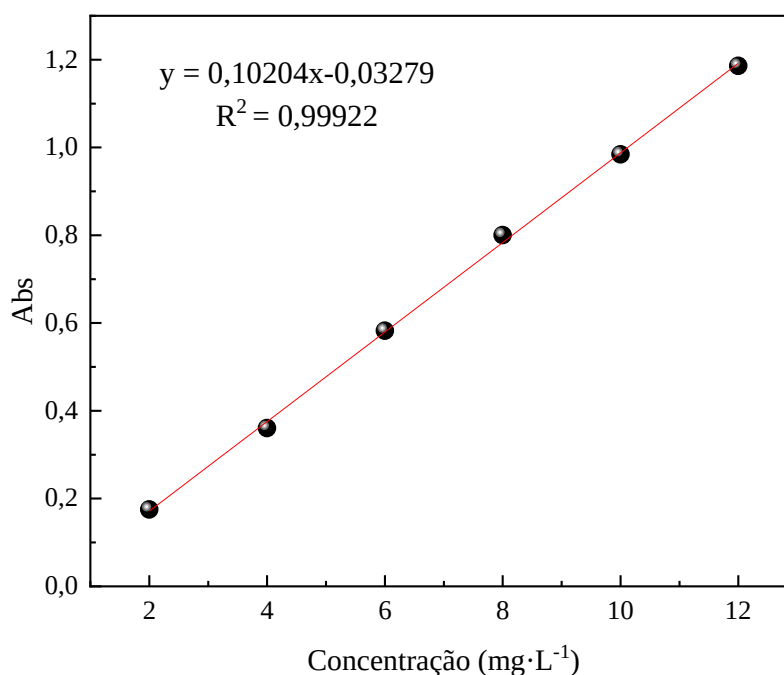
É possível observar que os valores de pH_{PCZ} da maioria dos bioadsorventes analisados na Tabela 1 são inferiores a 7, o que sugere uma predominância de grupos funcionais ácidos na superfície dos materiais lignocelulósicos (Tran *et al.*, 2019). Além disso, o pó da madeira do

bambu apresentou o valor de pH_{PCZ} igual a 5,9 para a remoção do corante azul de metileno, o mesmo valor obtido nesta pesquisa para o pó da madeira do sabiá.

3.4. PREPARO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE AZUL DE METILENO E OBTENÇÃO DA CURVA ANALÍTICA

A curva de analítica foi obtida a partir da correlação das concentrações conhecidas das soluções do corante AM com as absorbâncias dada pela leitura no espectrofotômetro UV-Vis. Com essa análise, foi possível determinar o λ máximo de 663 nm para o corante AM, em que todas as leituras seguintes foram feitas nesse comprimento de onda específico. A equação da reta foi utilizada para calcular a concentração remanescente das soluções após os diferentes testes de adsorção. Conforme a lei de Lambert-Beer, quanto maior for o número de moléculas capazes de absorver luz em um comprimento de onda específico, maior será a extensão dessa absorção (Pavia *et al.*, 2016). Desse modo, a absorbância aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração para o corante AM (Figura 8).

Figura 8: Curva analítica do corante AM obtida pela análise no espectrofotômetro UV-Vis nas concentrações entre 2 e 12 mg/L.

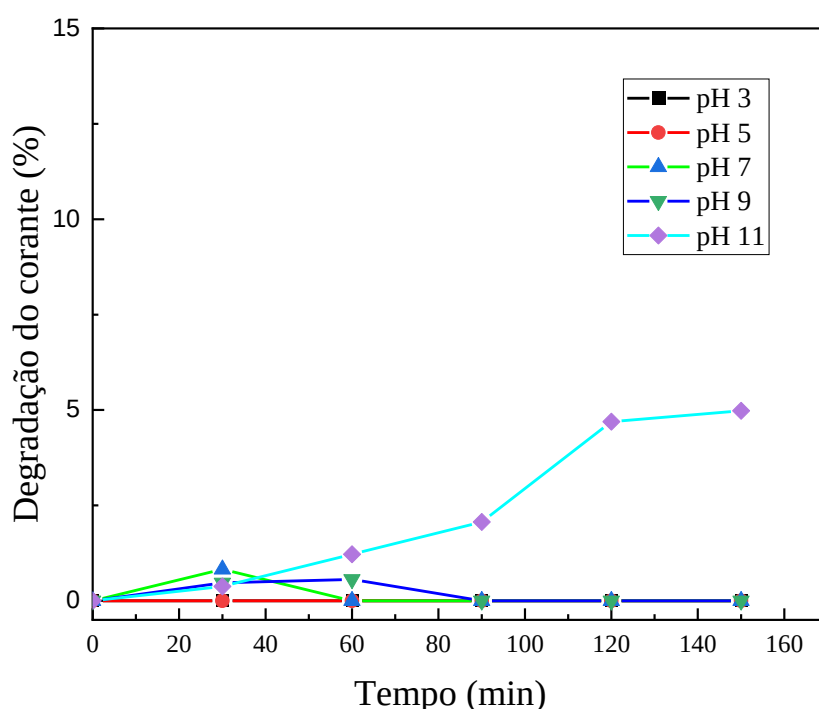


Fonte: O autor, 2024.

3.5. CURVA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE

A degradação do corante é um fator crucial no processo de adsorção, demandando uma compreensão aprofundada dos fatores que podem ocasionar esse comportamento. Conforme destacado por Rauf e Ashraf (2009), a incidência de radiação eletromagnética e variações nas faixas de pH são parâmetros que devem ser investigados, podendo propiciar na degradação do corante. A Figura 9 mostra a curva de degradação do corante AM em solução aquosa em meios ácidos, neutro e básicos.

Figura 9: Curva de degradação do corante AM em diferentes valores de pH.



Fonte: O autor, 2024.

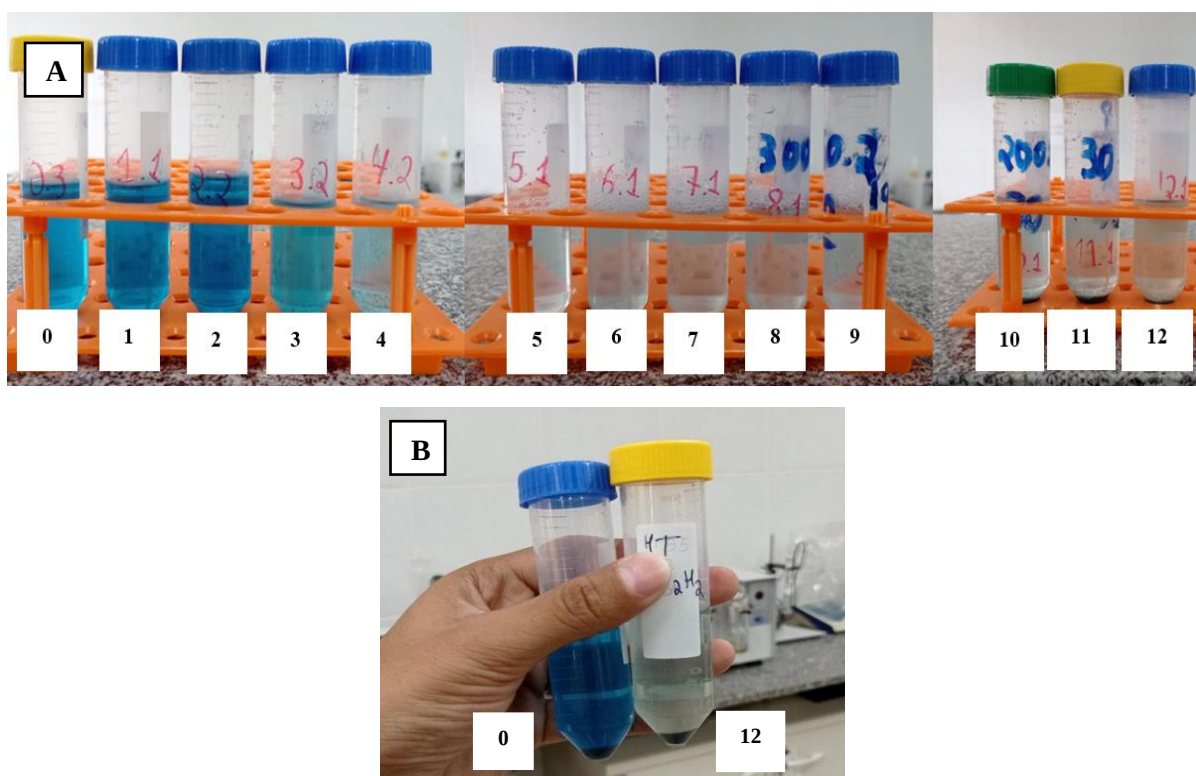
A Figura 9 evidencia que a degradação do corante AM é influenciada pelo pH, em que o percentual de degradação do pH 11 aumentou progressivamente com o decorrer do tempo, atingindo 4,977% após 150 min. Por outro lado, as soluções do AM nos pH 3, 5, 7 e 9 não tiveram percentual de degradação após os 150 min de medições das absorbâncias no espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 663 nm.

3.6. EFEITO DO pH

O teste do efeito do pH tem a finalidade de determinar o pH ideal da solução do corante AM para os processos de adsorção com o uso do pó da madeira do sabiá. Esse estudo foi realizado com faixa de pH entre 0 e 12 e após as 24h em agitação com velocidade e temperatura constante, a capacidade de adsorção do bioadsorvente para a remoção do corante foi determinada. É importante ressaltar que os mecanismos de adsorção são afetados pelo pH da solução e, com isso, a superfície dos materiais lignocelulósicos podem apresentar cargas positivas, negativas ou neutras (Halysh *et al.*, 2020).

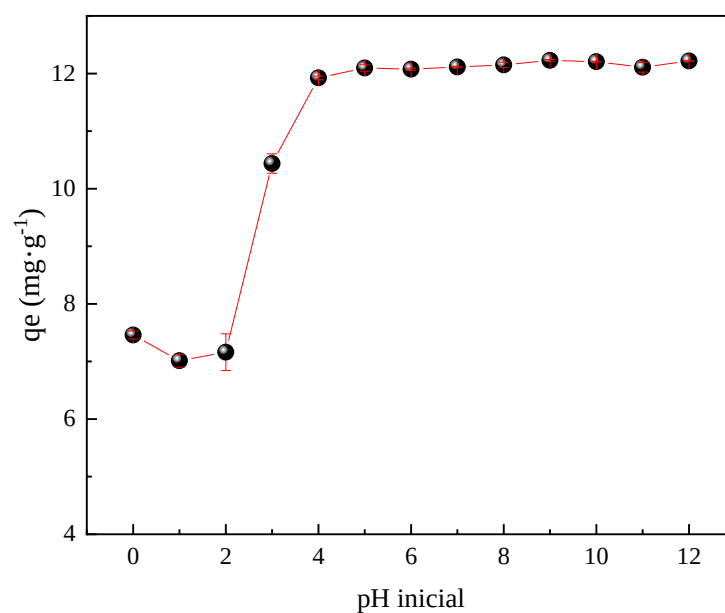
Na Figura 10, é possível observar macroscopicamente a intensidade da coloração do corante AM nos pH 0, 1, 2 e 3 após os ensaios, o que ressalta que a remoção do corante AM não foi eficiente nos menores pH quando comparado com os pH mais alcalinos. Na Figura 11 e 12 estão destacados os gráficos do efeito do pH, em que evidencia a quantidade adsorvida do corante e percentual de remoção AM para cada pH, respectivamente.

Figura 10 – A) Solução de AM 50 mg·L⁻¹ com o pó da madeira do sabiá com pH entre 0 e 12 após 24h de agitação e B) Solução de AM de pH 0 e 12 com o bioadsorvente após 24h de agitação.



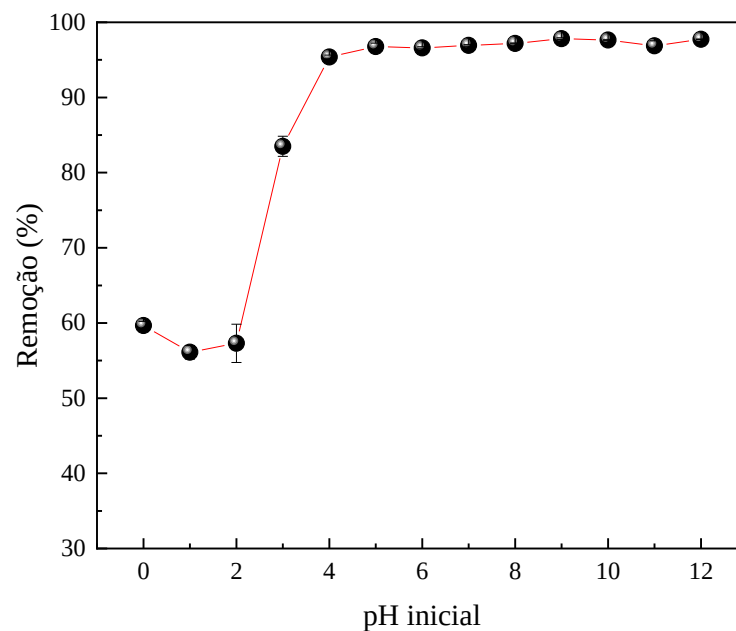
Fonte: O autor, 2024.

Figura 11: Quantidade adsorvida do corante AM pela ação do bioadsorvente em função de diferentes faixas de pH ($C_o = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e agitação de 180 rpm).



Fonte: O autor, 2024.

Figura 12: Percentual de remoção do corante AM pela ação do bioadsorvente em função de diferentes faixas de pH ($C_o = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e agitação de 180 rpm).



Fonte: O autor, 2024.

Como mostra a figura 11 e 12, os menores valores de quantidades adsorvidas e percentual de remoção do AM ocorreram nos pH 0, 1 e 2 e pode-se notar um aumento na remoção do corante a partir dos pH 3 e 4. Também é possível observar que as maiores quantidades adsorvidas do corante AM aconteceram a partir do pH 5, que permanece com a remoção constante até o pH 12. Diante disso, é de conhecimento que o corante AM é catiônico (Khan *et al.*, 2022) e a sua remoção pela ação do pó da madeira do sabiá será mais eficiente em pH superiores ao valor determinado do pH_{PCZ} , 5,87, pois, nessa faixa de pH, a superfície do bioadsorvente estará carregada negativamente, o que possibilita uma maior atração eletrostática entre o material adsorvente e adsorvato (Zaidi; Lim; Usman, 2018).

Na literatura, várias pesquisas realizaram o teste do efeito do pH para a remoção de corantes catiônicos (Franco *et al.*, 2020; Giraldo *et al.*, 2022; Müller *et al.*, 2019; Venceslau *et al.*, 2021; Yhon *et al.*, 2023). Os resultados dos ótimos pH determinados nos ensaios, assim como a comparação com o valor obtido do PCZ estão destacados na Tabela 2.

Tabela 2: pH ideal de soluções de corantes catiônicos pela ação de bioadsorventes lignocelulósicos.

Bioadsorvente	Corante	pH_{PCZ}	pH	Referência
Pó da madeira do sabiá	Azul de metileno	5,9	7	Neste estudo.
Pó dos resíduos de casca de laranja.	Azul de metileno	3,5	7	Giraldo <i>et al.</i> , 2022.
Pó da madeira de Pinus	Azul de metileno	4,9	6,5	Müller <i>et al.</i> , 2019.
Pó da casca da atemóia	Azul de metileno	5,2	7	Venceslau <i>et al.</i> , 2021.
Pó de cascas de banana.	Azul de metileno	5,3	6,0	Yhon <i>et al.</i> , 2023.
Pó da madeira de bambu	Azul de metileno	5,9	6,5	Müller <i>et al.</i> , 2019.
Pó de semente de araticum.	Violeta cristal	7,2	7,5	Franco <i>et al.</i> , 2020.

Fonte: O autor, 2024.

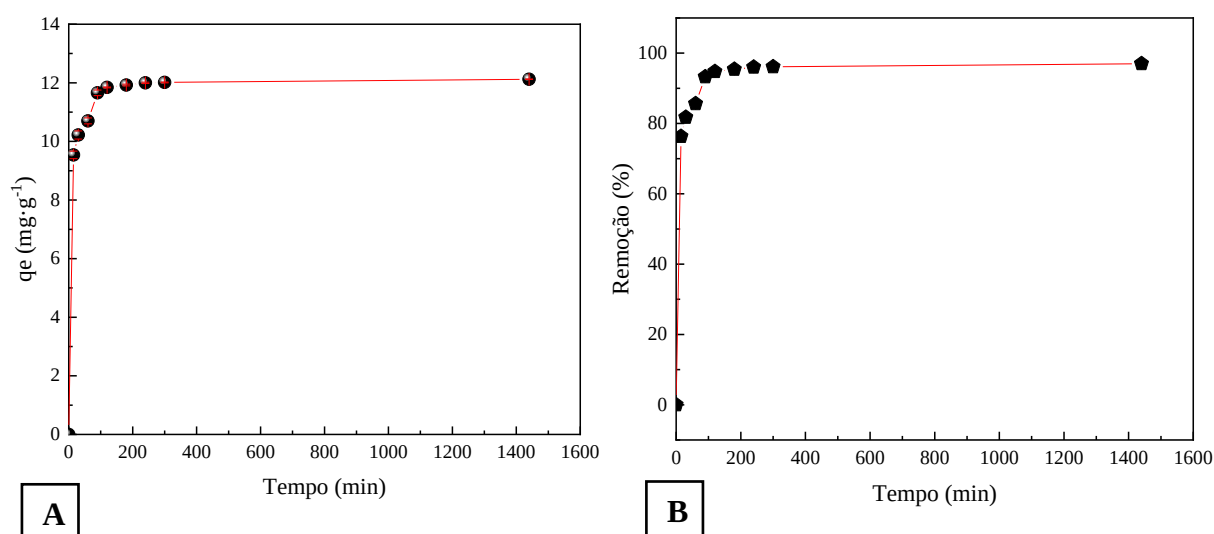
Conforme os estudos destacados na Tabela 2, pode-se notar que os autores utilizaram valores de pH da solução entre 6,5 e 7,5, sendo todos superiores ao pH_{PCZ} para os materiais lignocelulósicos. Assim, a adsorção será mais favorável em pH em que a carga superficial do bioadsorvente estará carregada negativamente por se tratar de um corante catiônico. A remoção

do corante AM pelo pó da madeira do sabiá, evidenciada nesta pesquisa, seguiu o mesmo comportamento, em que os pH alcalinos possibilitaram um maior percentual de remoção do corante AM quando comparado com os pH mais ácidos. Para os próximos ensaios, haja em vista que a adsorção do AM pela ação do pó da madeira será favorecida em pH da solução superior ao pH_{PCZ} de 5,87, os pH foram ajustados para aproximadamente pH 7.

3.7. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção é definida como a taxa de remoção do contaminante em relação ao tempo (Worch, 2012). Esse estudo é importante para determinar o tempo necessário para que o sistema entre em equilíbrio. Se o tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato for reduzido e a remoção do poluente for eficiente, isso pode gerar um aumento na escala industrial do processo, propiciar a implantação de equipamentos menores e, consequentemente, uma redução nos custos financeiros nos processos (Hubbe; Azizian; Douven, 2019). Conforme a Figura 13.A, pode-se observar que, nos primeiros 15 min de contato, a quantidade adsorvida do corante AM foi de $9,540 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \pm 0,127$, saltando para $11,844 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \pm 0,014$ quando atingiu o equilíbrio em 120 min de contato. Também é possível observar que as quantidades adsorvidas nos tempos seguintes permaneceram constantes. O percentual máximo de remoção foi de $96,98\% \pm 0,052\%$ em 1440 minutos de contato.

Figura 13: A) Quantidade adsorvida do corante AM e **B)** percentual de remoção em relação ao tempo de contato ($C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, agitação 180 rpm e pH = 7).



Fonte: O autor, 2024.

Tabela 3: Comparação dos modelos cinéticos para a remoção do azul de metileno pela ação do pó da madeira do sabiá pelo critério de akaike.

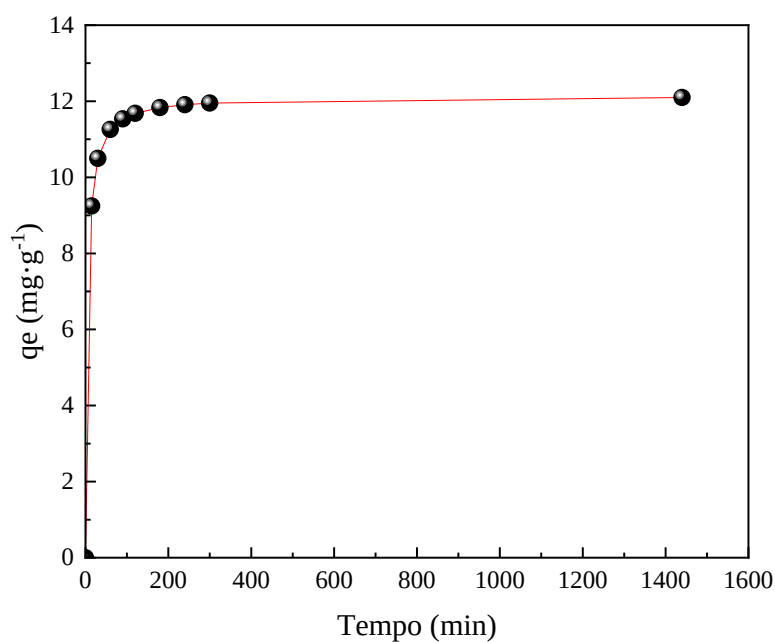
Modelo Cinético	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção				
		R^2	R^2_{aj}	AIC	AIC _c	wi
Pseudo-1ª ordem	$q_1 = 11,683$ $K_1 = 0,101$	0,664	0,552	-7,937	-5,937	0,001
Pseudo-2ª ordem	$q_2 = 12,140$ $K_2 = 0,018$	0,924	0,899	-21,375	-19,375	0,992*
Difusão intrapartícula	$K_{id} = 0,061$ $C = 10,513$	0,432	0,242	-3,218	-1,218	0,000
Elovich	$a = 507670,560$ $b = 1,625$ $q_e = 11,628$	0,772	0,696	-11,427	-9,427	0,007
Avrami	$K_{AV} = 0,453$ $n = 0,453$	0,661	0,457	-5,857	-1,057	0,000

Fonte: O autor, 2024.

O peso de akaike (wi) é utilizado para determinar, entre os modelos, qual possui mais probabilidade de descrever adequadamente os fenômenos de adsorção. Dentre os modelos cinéticos comparados na Tabela 3, o pseudo-2ª ordem possui maior wi, equivalente a 0,992, assim esse modelo tem maior probabilidade de descrever os dados experimentais. Além disso, a capacidade de adsorção do modelo cinético foi de 12,140 mg·g⁻¹, o que está de acordo com os valores experimentais. Hubbe, Azizian e Douven (2019) realizaram uma revisão da literatura, em que abordaram pesquisas sobre a adsorção de corantes com bioadsorvente a base de lignina e celulose. Nessa pesquisa, os autores concluíram que o modelo cinético de pseudo-2ª ordem é o mais utilizado para descrever a taxa de remoção dos trabalhos consultados. Esse modelo assume que o processo é controlado pela reação da interface líquido-sólido do adsorvente (Simonin, 2016). Assim, a capacidade de adsorção será diretamente proporcional à quantidade de sítios ativos do material adsorvente por se tratar de um processo de quimissorção.

A Figura 14 mostra o gráfico de tempo versus quantidade adsorvida de pseudo-2ª ordem que possui maior probabilidade de descrever o processo de adsorção do corante AM com bioadsorvente oriundo da madeira de sabiá.

Figura 14: Ajuste do modelo do pseudo-2ª para a adsorção do corante AM com o sabiá ($C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, agitação 180 rpm e $\text{pH} = 7$).



Fonte: O autor, 2024.

Na literatura, estudos utilizaram materiais lignocelulósicos como bioadsorventes para a remoção de corantes e o modelo matemático de pseudo-2ª ordem foi determinado como o mais adequado para descrever os dados experimentais dos processos de adsorção (Kezerle *et al.*, 2018; Ma *et al.*, 2022; Sahu *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2022). Na Tabela 4 estão destacados os bioadsorventes e os corantes utilizados nas pesquisas que tiveram o pseudo-2ª ordem como melhor ajuste.

Tabela 4: Bioadsorventes lignocelulósicos para a remoção de corantes ajustados ao modelo de pseudo-2ª ordem.

Bioadsorvente	Corantes	Meio	pH	Referência
Madeira do sabiá	Azul de metileno	Aquoso	7,0	Neste estudo
Resíduos de cervejaria.	Azul de metileno	Aquoso	7,0	Kezerle <i>et al.</i> , 2018.
Resíduos de cervejaria.	Vermelho do congo	Aquoso	7,0	Kezerle <i>et al.</i> , 2018.
Compósito dos resíduos de cana-de-açúcar.	Violeta cristal	Aquoso	9,0	Wang <i>et al.</i> , 2020.
Medula do caule de girassol.	Verde de malaquita	Aquoso	x	Ma <i>et al.</i> , 2022.
Fruta kendu (<i>Diospyros melanoxylon</i> Roxb)	Azul de metileno	Aquoso.	6,0	Sahu <i>et al.</i> , 2020.
Biomassa da madeira da espécie <i>Juglans regia</i> (nogueira).	Violeta cristal	Aquoso.	x	Yang <i>et al.</i> , 2022.
Biomassa da madeira da espécie <i>Juglans regia</i> (nogueira).	Vermelho congo	Aquoso.	x	Yang <i>et al.</i> , 2022.

Fonte: O autor, 2024.

3.8. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção revelam informações relevantes sobre os mecanismos de adsorção e as interações que acontecem entre adsorvente e adsorvato (Kalam *et al.*, 2021). Amrutha *et al.*, (2023) destaca que com o ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais, é possível determinar a capacidade máxima de adsorção, área superficial e tamanho dos poros. Além disso, os autores também ressaltam que o ajuste aos modelos pode ser utilizado para identificar as condições ideais para o processo de adsorção, como temperatura e concentração inicial do adsorvato, o que favorece o aumento da eficiência do processo. Os modelos de Langmuir e Freundlich são comumente utilizados para o ajuste dos dados no

processo de adsorção. Na Tabela 5, pode-se observar os ajustes desses modelos na adsorção do AM pelo bioadsorvente oriundo da espécie do Sabiá.

Tabela 5: Comparação dos modelos matemáticos isotérmicos na adsorção no equilíbrio do corante AM pelo bioadsorvente oriundo do pó da madeira do sabiá pelo critério de akaike (Tempo de equilíbrio = 120 min, agitação em 180 rpm, T = 28, 38 e 48°C).

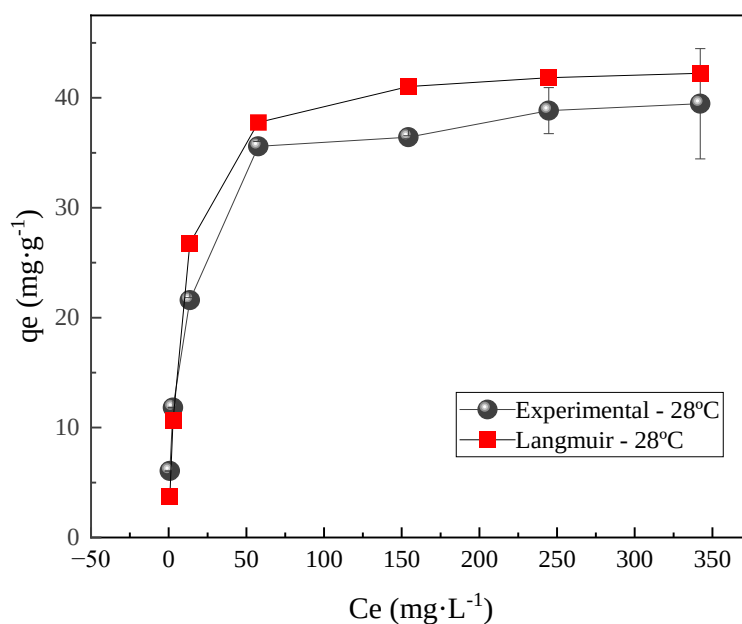
Modelo isotérmico	Parâmetros do modelo	Temperatura (°C)		
		28	38	48
Langmuir	$q_{\max}$ (mg/g)	39,623	42,189	43,783
	K_L (L/mg)	0,119	0,141	0,114
	DPR	4,660	4,618	7,370
	R^2	0,980	0,983	0,975
	R^2_{aj}	0,976	0,980	0,970
	X^2	2,987	1,321	1,679
	AIC	14,773	14,709	17,982
	AIC_C	17,773	17,709	20,982
	wi	0,991*	0,999*	0,997*
Freundlich	K_F	11,212	12,766	12,326
	n	4,356	4,588	4,354
	DPR	18,166	37,453	40,863
	R^2	0,921	0,863	0,862
	R^2_{aj}	0,906	0,835	0,835
	X^2	4,486	7,895	8,046
	AIC	24,297	29,362	29,972
	AIC_C	27,297	32,362	32,972
	wi	0,008	0,000	0,002

Fonte: O autor, 2024.

Assim como no estudo cinético, o wi será o critério utilizado para determinar qual modelo tem maior probabilidade de descrever os fenômenos de adsorção no equilíbrio para o corante AM e o sabiá. Para as temperaturas de 28°C, 38°C e 48°C, o modelo matemático de Langmuir apresentou maiores valores de wi (0,991, 0,999 e 0,997, respectivamente) quando comparados com os valores obtidos no modelo de Freundlich (0,008, 0,000 e 0,002,

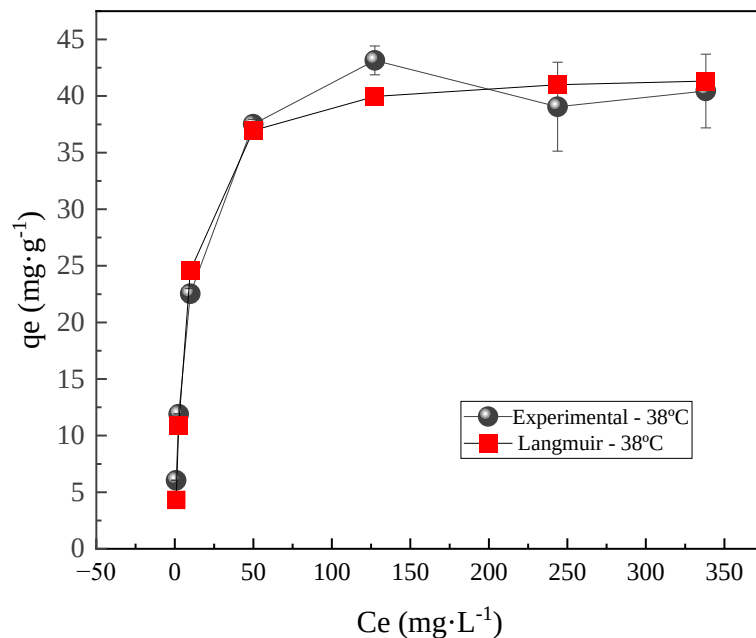
respectivamente), como mostrado na Tabela 5. Desse modo, o modelo de Langmuir teve melhor ajuste aos dados experimentais nesse estudo. A isoterma de Langmuir supõe que o processo de adsorção acontece em monocamada com sítios ativos com formatos homogêneos (Chang; Tun; Chen, 2020). Na literatura, pesquisas que utilizaram espécies de madeira como bioadsorvente também tiveram o melhor ajuste no modelo de Langmuir. Yang *et al.* (2022) utilizaram a biomassa da madeira da espécie *Juglans regia*, conhecida por nojeira, para a remoção dos corantes Vermelho congô e violeta cristal em solução aquosa. Os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich foram aplicados para descrever os valores experimentais no processo de adsorção, sendo o modelo de Langmuir o melhor ajuste para os dois corantes.

Figura 15: Comparação entre os dados experimentais e isoterma de Langmuir na temperatura 28°C com as concentrações de 25 a 500 mg·L⁻¹ (tempo de equilíbrio em 120 min, agitação em 180 rpm e pH 7).



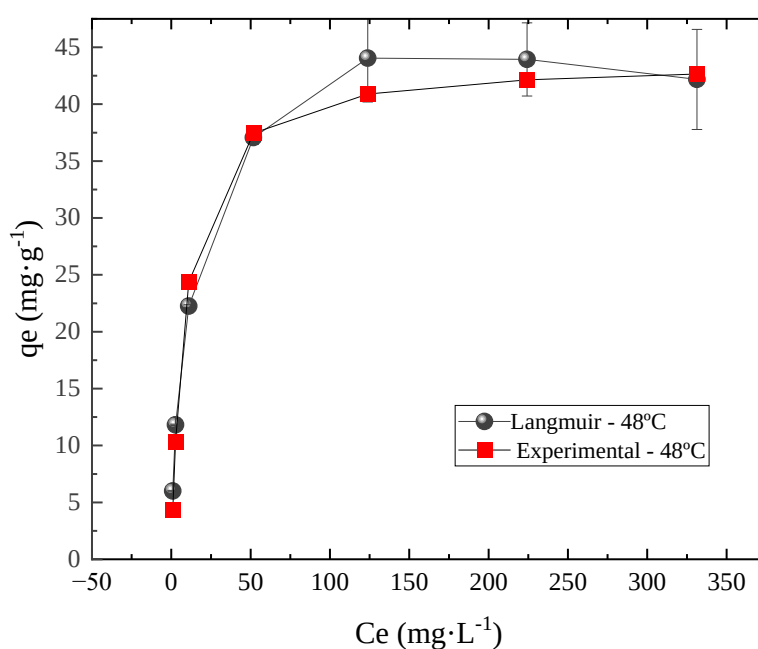
Fonte: O autor, 2024.

Figura 16: Comparação entre os dados experimentais e a isoterma de Langmuir na temperatura 38°C com as concentrações de 25 a 500 mg·L⁻¹ (tempo de equilíbrio em 120 min, agitação em 180 rpm e pH 7).



Fonte: O autor, 2024.

Figura 17: Comparação entre os dados experimentais e a isoterma de Langmuir na temperatura 48°C com as concentrações de 25 a 500 mg·L⁻¹ (tempo de equilíbrio em 120 min, agitação em 180 rpm e pH 7).



Fonte: O autor, 2024.

A capacidade máxima de adsorção foi 39,623, 42,189 e 43,783 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para as temperaturas 28°C, 38°C e 48°C, respectivamente. Com isso, é possível observar que houve um aumento na capacidade de adsorção com aumento da temperatura, o mesmo comportamento foi relatado na pesquisa de Jabri *et al.*, (2023), que utilizaram um bioadsorvente lignocelulósicos para a remoção do corante AM. Na literatura, outros estudos utilizaram o pó da madeira de outras espécies como bioadsorventes para a remoção de corantes.

Müller *et al.* (2019) utilizaram o pó da madeira da espécie *Pinus Elliot* e *Drepanostachyum falcatum*, conhecida popularmente como pinus e bambu, respectivamente, como bioadsorventes para a remoção do corante azul de metileno. Os pesquisadores ajustaram os modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais, sendo o primeiro modelo citado o melhor ajuste para os dois bioadsorventes nas temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C. A capacidade máxima de adsorção para o pinus foi de 37, 39 e 47 mg/g nas temperaturas 15°C, 25°C e 35°C, respectivamente. Já o bambu obteve a capacidade máxima de adsorção de 26, 22 e 38 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ nas mesmas temperaturas, respectivamente.

4. CONCLUSÃO

O bioadsorvente oriundo da madeira da espécie *Mimosa caesalpiniaefolia* Benth para adsorção do corante Azul de metileno foram avaliados neste estudo. O critério para a determinação do material vegetal como adsorvente foi baseada na sua disponibilidade nos estados do nordeste, por ser economicamente viável e ser encontrada como resíduo sólido em serrarias e indústrias madeireiras. As análises de caracterização do bioadsorvente e os testes de adsorção propiciaram um melhor entendimento dos mecanismos desse método na utilização do bioadsorvente, favorecendo a determinação das condições mais adequadas no processo de remoção do corante Azul de Metileno.

O estudo cinético determinou o tempo de equilíbrio em 120 min, sendo o modelo cinético de pseudo-2ª ordem o melhor aos dados experimentais conforme a seleção do modelo pelo critério de akaike. O modelo de isotérmico de Langmuir teve melhor ajuste para as temperatura de 28, 38 e 48°C com capacidade máxima de adsorção de 39,623, 42,189 e 43,783 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,

5. REFERÊNCIAS

- ABD-ELHAMID, A. I.; ALI, H. H.; NAYL, A. A. Modification of sugarcane bagasse as a novel lignocellulosic biomass adsorbent nanocomposite to improve adsorption of methylene blue. **Cellulose**, v. 30, n. 8, p. 5239–5258, 1 maio 2023.
- AHMADIAN, M.; DERAKHSHANKHAH, H.; JAYMAND, M. Biosorptive removal of organic dyes using natural gums-based materials: A comprehensive review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, , 25 ago. 2023.
- AKAIKE, H. A Bayesian Extension of the Minimum AIC Procedure of Autoregressive Model Fitting. **Biometrika**. **Oxford University Press on behalf of Biometrika Trust**, v. 66, n. 2, p. 237-242, 1979.
- AKAIKE, H. A New Look at the Statistical Model Identification. **Automatic Control**, v. 19, p. 716-723, 1974.
- AKSAKAL, O.; UCUN, H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 666–672, set. 2010.
- ALENE, A. N.; ABATE, G. Y.; HABTE, A. T. Bioadsorption of Basic Blue Dye from Aqueous Solution onto Raw and Modified Waste Ash as Economical Alternative Bioadsorbent. **Journal of Chemistry**, v. 2020.
- AMRUTHA et al. Multi-component Adsorption Isotherms: Review and Modeling Studies. **Environmental Processes**, v. 10, n. 2, 1 jun. 2023.
- ASLAN, B. G.; ASLAN, C.; ILHAN, S. Hydrometallurgical Recovery of Valuable Metals from Hazardous Petrochemical Industry Waste and Kinetic Investigation. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 9, n. 4, p. 1535–1549, 1 dez. 2023.
- AZANAW, A. et al. Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 6, 1 dez. 2022.
- BADRAN, E. A.; YOUSSEF, H. M.; EL-DEFRAWY, M. M. Exploitation of an agro-industrial waste in eco-friendly clean-up: adsorptive removal of Congo red dye from aqueous media using chemically treated olive pomace. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 103, n. 16, p. 4621–4640, 2023.
- BERRADI, M. et al. **Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs**. **Heliyon** Elsevier Ltd, , 1 nov. 2019.
- DARDOURI, S.; SGHAIER, J. Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution using different agricultural wastes as adsorbents. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 4, p. 1037–1043, 1 abr. 2017.

CARVALHO, P. E. R. Taxonomia e Nomenclatura. **EMBRAPA**, 2007. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPQ-2009-09/42348/1/Circular135.pdf>> Acesso em: 10 jan, 2024.

CHANG, C. K.; TUN, H.; CHEN, C. C. An activity-based formulation for Langmuir adsorption isotherm. **Adsorption**, v. 26, n. 3, p. 375–386, 1 abr. 2020.

DAVIES, T. E. et al. Experimental methods in chemical engineering: Scanning electron microscopy and X-ray ultra-microscopy—SEM and XuM. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 100, n. 1, 2022.

FRANCO, D. S. P. et al. Araticum (*Annona crassiflora*) seed powder (ASP) for the treatment of colored effluents by biosorption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 10, p. 11184–11194, 1 abr. 2020.

GUERRERO-PÉREZ, M. O.; PATIENCE, G. S. Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 1, 2020.

GHODKE, B. et al. Methylene blue treatment for moderate-to-severe cases of acute respiratory syndrome due to COVID-19 infection: clinical outcomes—a prospective study. **MGM Journal of Medical Sciences**, v. 9, n. 1, p. 25, 2022.

GIRALDO, S. et al. Application of Orange Peel Waste as Adsorbent for Methylene Blue and Cd²⁺ Simultaneous Remediation. **Molecules**, v. 27, n. 16, 1 ago. 2022.

HALYSH, V. et al. Sugarcane bagasse and straw as low-cost lignocellulosic sorbents for the removal of dyes and metal ions from water. **Cellulose**, v. 27, n. 14, p. 8181–8197, 1 set. 2020.

HUBBE, M. A.; AZIZIAN, S.; DOUVEN, S. Implications of Apparent Pseudo-Second-Order Adsorption Kinetics onto Cellulosic Materials: A Review. **Bioresources**, v. 14, n. 1, 2019.

JAIS, F. M. et al. High removal of crystal violet dye and tetracycline by hydrochloric acid assisted hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse prepared at high yield. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 24, 2021.

JEDDOU, K. BEN et al. Adsorptive removal of direct red 80 and methylene blue from aqueous solution by potato peels: A comparison of anionic and cationic dyes. **Water Science and Technology**, v. 83, n. 6, p. 1384–1398, 15 mar. 2021.

KALAM, S. et al. **Surfactant Adsorption Isotherms: A Review**. **ACS Omega**American Chemical Society, , 7 dez. 2021.

KEZERLE, A. et al. Lignocellulosic materials as dye adsorbents: Adsorption of methylene blue and congo red on brewers' spent grain. **Croatia Chemica Acta**, v. 91, n. 1, p. 53–64, 2018.

KHADIR, A. et al. The prospective utilization of Luffa fibres as a lignocellulosic bio-material for environmental remediation of aqueous media: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**Elsevier Ltd, 1 fev. 2021.

KHAN, I. et al. **Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. Water (Switzerland)**MDPI, , 1 jan. 2022.

LEHR, M.; MILTNER, M.; FRIEDL, A. **Removal of wood extractives as pulp (pre-)treatment: a technological review. SN Applied Sciences**Springer Nature, , 1 dez. 2021.

LÓPEZ-AHUMADA, E. et al. Removal of Anionic and Cationic Dyes Present in Solution Using Biomass of *Eichhornia crassipes* as Bioadsorbent. **Molecules**, v. 27, n. 19, 1 out. 2022.

LI, Z. et al. Adsorption of methylene blue on natural cotton based flexible carbon fiber aerogels activated by novel air-limited carbonization method. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 747–756, 2017.

LIN, F. et al. Inner defects elimination and significant reinforcement of rice straw/high-density polyethylene composites by extractives removal process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 14, 10 abr. 2021.

MA, X. et al. A novel natural lignocellulosic biosorbent of sunflower stem-pith for textile cationic dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 331, 10 jan. 2022.

MANSHOVEN, S. et al. Textiles and the environment in a circular economy. Eionet Report - ETC/WMGE, 2019. Disponível em: Acesso em: 26 out. 2023.

MBARKI, F. et al. Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H₃PO₄, ZnCl₂ and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. **Industrial Crops and Products**, v. 178, 1 abr. 2022.

MOSOARCA, G. et al. Crystal Violet Adsorption on Eco-Friendly Lignocellulosic Material Obtained from Motherwort (*Leonurus cardiaca* L.) Biomass. **Polymers**, v. 14, n. 18, 2022.

MOSOARCA, G. et al. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions Using a New Natural Lignocellulosic Adsorbent—Raspberry (*Rubus idaeus*) Leaves Powder. **Polymers**, v. 14, n. 10, 2022.

MSAADI, R. et al. Valorization of pomegranate peel balls as bioadsorbents of methylene blue in aqueous media. **Emergent Materials**, v. 5, n. 2, p. 381-390, 2022.

MÜLLER, L. C. et al. Methylene blue adsorption in *Pinus Elliottii* (Pine) and *drepanostachyum falcatum* (bamboo) sawdust. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 4, p. 687–695, 1 jul. 2019.

NAYAK, A. K.; PAL, A. Enhanced adsorption of gentian violet dye from water using lignocellulosic agricultural waste modified with di- And tri-carboxylic acids: Artificial intelligence modeling, practical comprehension, mechanistic and regeneration analyses. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, 1 ago. 2021.

OLIVEIRA, A. V. B. et al. Physicochemical modifications of sugarcane and cassava agro-industrial wastes for applications as biosorbents. **Bioresource Technology Reports**, v. 7, 1 set. 2019.

PAVIA, D. L. et al. Introdução à espectroscopia. São Paulo - SP: **Cengage Learning Brasil**, 2016. E-book. ISBN 9788522123391. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788522123391/>. Acesso em: 01 jun. 2023.

PHAWACHALOTORN, C.; SUWANPAYAK, N. **The efficiency of mangosteen peel for dye removal**. Journal of Physics: Conference Series. **Anais...IOP Publishing Ltd**, 28 jan. 2021.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Radiation induced degradation of dyes-An overview. **Journal of Hazardous Materials**, 15 jul. 2009.

RAZZAK, A. et al. Bioadsorbent Derived from Schinus molle for Effective Retention of Aqueous Methylene Blue. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 31, n. 5, p. 1787–1799, 1 maio 2023.

ROSSMEISL, J. Measuring the potential of zero charge. **Nature Materials**, v. 22, p. 419-420, 2023.

SAHU, S. et al. Kendu (*Diospyros melanoxylon* Roxb) fruit peel activated carbon—an efficient bioadsorbent for methylene blue dye: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 18, p. 22579–22592, 1 jun. 2020.
SEITKAZINA, A.; YANG, J.-K.; KIM, S. Clinical effectiveness and prospects of methylene blue: A systematic review. **Precision and Future Medicine**, v. 6, n. 4, p. 193–208. 2022.

SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254–263, 15 set. 2016.

SHARMA, N.; TIWARI, D. P.; SINGH, S. K. Sorption potential of treated plant residues viz. Potato peel and neem bark for removal of synthetic dyes from aqueous solution. **Rasayan Journal of Chemistry**, v. 13, n. 2, p. 1063–1073, 2020.

SHELKE, B. N.; JOPALE, M. K.; KATEGAONKAR, A. H. **Exploration of biomass waste as low cost adsorbents for removal of methylene blue dye: A review**. **Journal of the Indian Chemical Society** Elsevier B.V., 1 jul. 2022.

TESHAGER, F. M.; HABTU, N. G.; MEQUANINT, K. A systematic study of cellulose-reactive anionic dye removal using a sustainable bioadsorbent. **Chemosphere**, v. 303, 1 set. 2022.

THONGPRASONG, O.; THANANANT, H. Adsorption of iodine and reactive dye molecules from water using chemically modified and unmodified lignocellulosic powders (*Ficus Lyrata* seeds). **Research on Chemical Intermediates**, v. 48, n. 11, p. 4837–4856, 1 nov. 2022.

TRAN, H. N. *et al.* Removal of various contaminants from water by renewable lignocellulose-derived biosorbents: a comprehensive and critical review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 23, 2019.

VENCESLAU, A. DE F. A. et al. Removal of Methylene Blue from an Aqueous Medium Using Atemoya Peel as a Low-cost Adsorbent. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, n. 11, 1 nov. 2021.

WANG, R. F. et al. Fabrication and characterization of sugarcane bagasse–calcium carbonate composite for the efficient removal of crystal violet dye from wastewater. **Ceramics International**, v. 46, n. 17, p. 27484–27492, 1 dez. 2020.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**. v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WORCH; ECKHARD. Eckhard Worch Adsorption Technology in Water Treatment. Berlin, **De gruyter**, 2012.

YADAV, S. et al. Pennisetum glaucum lignocellulosic adsorbent modified with CNT for the removal of cationic dyes from individual and multi-component systems. **Cellulose**, v. 29, n. 14, p. 7803–7821, 1 set. 2022.

YANG, X. et al. Characteristics and aqueous dye removal ability of novel biosorbents derived from acidic and alkaline one-step ball milling of hickory wood. **Chemosphere**, v. 309, 1 dez. 2022.

YHON, J. et al. Continuous Removal of Dyes from Wastewater Using Banana-Peel Bioadsorbent: A Low-Cost Alternative for Wastewater Treatment. **Sustainability (Switzerland)**, v. 15, n. 13, 1 jul. 2023.

ZAIDI, N. A. H. M.; LIM, L. B. L.; USMAN, A. Artocarpus odoratissimus leaf-based cellulose as adsorbent for removal of methyl violet and crystal violet dyes from aqueous solution. **Cellulose**, v. 25, n. 5, p. 3037–3049, 1 maio 2018.

CAPÍTULO 2

REMOÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO UTILIZANDO A CASCA DA *Mimosa caesalpiniiifolia*

RESUMO:

A indústria têxtil é responsável por fomentar a economia e empregar milhões de pessoas em todo o mundo. Apesar disso, esse setor gera uma grande quantidade de águas residuais coloridas durante essa etapa de produção e, quando descartadas sem o tratamento adequado, pode provocar diversos impactos ambientais e problemas à saúde de seres vivos. Para amenizar esse impacto ambiental, busca-se métodos capazes descontaminar os efluentes têxtil e que seja eficiente e baixo custo. Diante disso, a pesquisa tem o objetivo de aplicar as cascas do sabiá como bioadsorvente na remoção do corante azul de metileno em solução aquosa. A casca do sabiá foi adquirida na Fazenda Ipê, no município de Governador Dix-Sept Rosado/RN. Foram trituradas, maceradas e peneiras para a padronização da granulometria. O pó da casca passou pela remoção dos extrativos à quente e frio. O bioadsorvente foi caracterizado pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier e Potencial de Carga Zero. Os ensaios de adsorção de efeito pH, estudo cinético e isotérmicos foram realizados. Os resultados evidenciaram maior eficiência em meio alcalino. O tempo de equilíbrio foi alcançado em 60 min e o modelo cinético de Pseudo-2ª ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais. Dos modelos isotérmicos, a isoterma de Langmuir teve o melhor ajuste nas 3 temperaturas investigadas, sendo a temperatura de 28°C o melhor ajuste com capacidade máxima de adsorção de 99,080 mg·g⁻¹. Diante disso, o bioadsorvente proveniente da casca do sabiá demonstrou resultados promissores na remoção do corante azul de metileno.

Palavras-chave: Indústria têxtil; Reutilização de resíduos não madeireiros; Espécie da caatinga; Azul de metileno; Tratamento de efluentes.

1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é responsável por fomentar a economia e empregar milhões de pessoas em todo o mundo, permitindo a aplicação de corantes no tingimento de fios, fibras e tecidos (Manshoven *et al.*, 2019). Apesar disso, esse setor gera uma grande quantidade de águas residuais coloridas com substância tóxicas durante essa etapa de produção (Vasconcelos *et al.*, 2022) e, quando descartadas sem o tratamento adequado, pode provocar diversos impactos ambientais e problemas à saúde dos seres vivos (Behera *et al.*, 2021). Diante disso, o contato com efluentes têxtil pode afetar ecossistemas aquáticos, inviabilizando a penetração de radiação eletromagnética na água no processo de fotossíntese e provocar efeitos nocivos às espécies em seu habitat natural (Fobiri, 2022; Moorthy *et al.*, 2021). Também pode provocar câncer, alergias e ser mutagênico (Mashkoo; Nasar, 2020).

Dos corantes catiônicos aplicados na indústria têxtil, o azul de metileno é mais utilizado. Quando as águas residuais contendo esse composto são descartadas nos recursos hídricos, pode afetar significativamente os ecossistemas aquáticos e provocar doenças para os seres vivos (Khan *et al.*, 2022). Diante disso, para amenizar os impactos ocasionados por esse despejo, buscam-se métodos eficazes na descontaminação de efluentes coloridos. Em vista disso, entre as técnicas aplicadas para essa finalidade, a adsorção se sobressai quando comparados com outras, sobretudo por ser de baixo custo e ter eficiência na remoção de contaminantes (Al-Zahrani *et al.*, 2023).

Com intuito de otimizar mais ainda os custos desse método, os cientistas investigam a viabilidade da utilização de materiais alternativos e com baixo custo para a substituição dos adsorventes comumente utilizados. Nesse contexto, diversas pesquisas enfatizam a eficiência do uso de materiais lignocelulósicos como bioadsorventes para a remoção de corantes (Ponce *et al.*, 2021; Rigueto *et al.*, 2021; Zavala-Flores *et al.*, 2024). Dentre os materiais a base de lignina e celulose, os resíduos das espécies florestais também estão sendo empregadas para essa finalidade (Yang *et al.*, 2022).

As espécies nativas do bioma da caatinga vêm ganhando foco em pesquisas, sobretudo pela grande versatilidade em suas aplicações. Souza *et al.* (2018) destacam a utilização de árvores nativas da Caatinga em diversos setores, ressaltando sua aplicação na fabricação de móveis e na construção civil. As cascas, cavacos e serragem são subprodutos desses tipos de indústrias (Top; Adanur; Oz, 2018). Consequentemente, a geração de resíduos de madeira proveniente dessas atividades é inevitável. Farias (2021) menciona que a casca corresponde a 10% dos resíduos sólidos do processamento da madeira. Uma questão relevante é que a casca

não possui aplicações quando comparada com a madeira, sendo comumente descartada. Por isso, busca-se por alternativas sustentáveis para o reaproveitamento desse subproduto.

Entre as alternativas ambientalmente corretas para o reaproveitamento dos resíduos sólidos, pode-se aplicar os subprodutos madeireiros e não madeireiros para o tratamento das águas residuais oriundos das etapas de tingimento. Na literatura, não há estudos que utilize as cascas da espécie da *Mimosa caesalpiniiifolia* para esse fim. Diante disso, a pesquisa tem o objetivo de aplicar as cascas da *Mimosa caesalpiniiifolia* como bioadsorvente na remoção do corante azul de metileno em solução aquosa, enfatizando a relevância em agregar valor às cascas dessa espécie, além de amenizar outro problema ambiental ocasionado pelo descarte inadequado do corante azul de metileno nos recursos hídricos.

2. METODOLOGIA

2.1. OBTENÇÃO E PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA ADSORVENTE

As cascas da espécie *Mimosa caesalpiniiifolia* foram gentilmente fornecidas pela fazenda Ipê, localizada no município de Governador Dix-Sept Rosado, no estado do Rio Grande do Norte (latitude 5°30'02"S e longitude 37°25'34"W). Posteriormente as cascas foram processadas no moinho de facas do tipo Willey para obtenção do aspecto de pó. Também foram maceradas e peneiradas na granulometria de 420 µm para a padronização do pó.

Em seguida, as cascas do sabiá foram submetidas para a remoção dos extrativos a quente, conforme a metodologia empregada por Lehr, Miltner e Friedl (2021) modificada. Essa etapa consistiu em adicionar 10g de bioadsorvente a um erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de água destilada. Após a homogeneização, o erlenmeyer foi colocado em um banho maria com temperatura entre 90 e 100°C por um período de 3h. Ao término desse intervalo, retirou-se a vidraria do banho maria e a casca foi separada da água por meio da filtração.

Posteriormente, a casca foi submetida ao processo de eliminação dos extrativos pelo método a frio, seguindo a metodologia descrita por Lin *et al.* (2021) com modificações. Neste procedimento, o material foi adicionado a um recipiente fechado contendo 300 mL de água destilada e colocado sob agitação constante em um agitador do tipo Wagner por 24h. Após o fim desse período, a água foi substituída e o matéria vegetal foi colocado para agitação por mais 24h. Esse procedimento foi repetido por mais 9 dias.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com finalidade de analisar a morfologia do bioadsorvente antes e após o processo de adsorção. Essa análise ocorreu em um microscópio eletrônico de varredura, modelo VEJA 3 TESCAN. As amostras foram colocadas no suporte, conforme destacado na Figura 1, e pulverizadas com uma camada de ouro. As imagens foram obtidas em ampliações de 500 e 1500 vezes com feixe de elétrons de 10 kV.

Figura 1: Suporte das amostras para a análise de microscopia eletrônica de varredura



Fonte: O autor, 2024.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi realizado para determinar os grupos funcionais presentes na superfície do bioadsorvente. Essa análise foi feita com faixa entre 4000 e 500 cm^{-1} . A análise aconteceu na National University of Engineering, situada no Peru.

O Potencial de Carga Zero (PCZ) da casca do sabiá foi determinado, conforme a metodologia descrita por Alene *et al.* (2020) e Nindjio *et al.* (2022). Nessa análise, $0,150\text{ g}$ do bioadsorvente foi adicionado em contato com 50 mL da solução de $\text{NaCl } 0,01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em diferentes pH iniciais (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) em tubos falcon de 50 mL . Os pH foram ajustados com adição da solução de $\text{HCl } 1,0\text{ mol/L}$ e $\text{NaOH } 1,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ na solução de $\text{NaCl } 0,01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e medidos com o auxílio de pHmetro modelo 5000, e termoagitador, SL - 95. As soluções, em diferentes faixas de pH, foram colocadas sob agitação constante em um agitador tipo Wagner à temperatura ambiente por 24h. Após o fim desse período, as soluções foram retiradas de agitação (Figura 2) e os pH finais foram medidos com o auxílio do pHmetro. Com os dados obtidos, foi plotado um gráfico com pH final versus pH inicial e o PCZ foi determinado pela média dos pontos que permaneceram constantes.

Figura 2: Solução de NaCl $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ nos tubos falcon em diferentes faixas de pH (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) após a finalização do tempo de agitação.



Fonte: O autor, 2024.

2.3. PREPARO DA SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO

O corante utilizado na pesquisa foi o azul de metileno, obtido na Dinâmica Química Contemporânea LTDA e com as seguintes especificações: fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, peso molecular de $373,90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e pureza analítica de 97%.

A solução estoque do corante foi preparada dissolvendo $0,0100 \text{ g}$ de azul de metileno em um balão volumétrico de 100 mL contendo 100 mL de água destilada. Posteriormente, foram feitas diluições nas concentrações de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Em seguida, foram feitas as leituras das absorvância de cada solução no espectrofotômetro UV-Vis, modelo Agilent Cary 60 para obtenção da curva analítica, correlacionando concentração e absorvância.

2.4. EFEITO DO pH NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Para essa análise, foi preparado soluções de azul de metileno de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em diferentes faixas de pH (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). Com o auxílio do pHmetro modelo 5000 e sob agitação constante com o termoagitador SL - 95, os ajustes dos pH aconteceram adicionando soluções de $\text{HCl } 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ nas soluções do corante, conforme a metodologia descrita por Nayak e Pal (2021). Posteriormente, $0,100 \text{ g}$ do bioadsorvente foi adicionado em contato com 25 mL da solução de AM no pH definido em um

tubo falcon de 50 mL, permanecendo sob agitação constante em 10 rpm em um agitador tipo Wagner por 24h. Após o fim desse período, os tubos falcon foram tiradas de agitação, alíquotas de 4 mL retiradas de cada solução e centrifugadas por 5 min e suas absorbâncias foram medidas no espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 663 nm.

2.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para investigar a cinética de adsorção na remoção do AM em solução aquosa, adicionou-se 50 mL da solução do corante com concentração de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ em um erlenmeyer de 125 mL. O pH da solução foi previamente ajustado conforme os parâmetros determinados no estudo do efeito do pH. Posteriormente, acrescentou-se 0,2 g do bioadsorvente em contato com a solução do AM. Com diferentes intervalos de tempo (0, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300), as solução permaneceram sob agitação constante de 180 rpm e temperatura constante de 30°C , controlada com o auxílio de uma incubadora SHAKER. Ao final de cada tempo determinado, os erlenmeyer foram retirados de agitação, centrifugados por 5 min e alíquotas de 4 mL foram retirados para análise no espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 663 nm.

A quantidade adsorvida do corante AM em diferentes intervalos de tempo foi determinada conforme a Equação 1.

$$qt = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (1)$$

Onde, qt é a quantidade adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_i é a concentração inicial do corante ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_t é a concentração remanescente do corantes após a finalização de cada intervalo de tempo ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V é a massa do bioadsorvente (g) e V , o volume (L) (Ma *et al.*, 2022).

Os modelos cinéticos de Pseudo-1ª ordem, Pseudo-2ª ordem, Difusão intrapartícula, Elovich e Avrami foram ajustados ao dados experimentais com finalidade de descrever os mecanismos de adsorção conforme destacados na Tabela 1 nas Equações 2, 3, 4, 5 e 6, respectivamente.

Tabela 1: Diferentes modelos cinéticos de adsorção e suas respectivas equações.

Modelo cinético	Equação	Observações	Referência
Pseudo-1ª ordem	$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$	K_1 = constante da taxa de adsorção (min) q_e = quantidade adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) q_t = quantidade adsorvida no tempo ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Teshager, Habtu e Mequanint, 2022.
Pseudo-2ª ordem	$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$	K_2 = constante da taxa de adsorção (min) q_e = quantidade adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) q_t = quantidade adsorvida no tempo ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Teshager, Habtu e Mequanint, 2022.
Difusão intrapartícula	$qt = R_{id}\sqrt{t}$	R_{id} = constante do modelo ($\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}^{-1/2}$) t = tempo de contato (min) α = taxa de adsorção inicial $\text{mg}\cdot\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$	Webber e Morris, 1963.
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$	β = constante de dessorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) q_t = quantidade do adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Aksakal e Uzun, 2010.
Avrami	$\frac{dq}{dt} = 1 - \exp(-K_{AV}t)^n$	K_{AV} = constante cinética do modelo (min) n = ordem fracionária do processo t = tempo de contato (min)	Aslan, Aslan e Ilhan, 2023.

Fonte: O autor, 2024.

2.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para o estudo isotérmico, colocou-se 0,1 g do bioadsorvente em contato com 25 mL da solução AM em diferentes concentrações (25, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em erlenmeyer de 125 mL. Posteriormente, as soluções foram colocadas sob agitação constante em 180 rpm por 60 min na incubadora SHAKER. Após a finalização do tempo, os erlenmeyer foram retirados da incubadora, as soluções foram centrifugadas por 5 min e alíquotas de 4 mL foram tiradas para a leituras das absorbâncias no espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda em 663 nm. As condições dessa análise como o tempo de equilíbrio e pH foram predeterminadas nos estudos anteriores.

A quantidade adsorvida do corante AM em diferentes concentrações foi calculada de acordo com as Equação 8.

$$qt = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (8)$$

Onde qt é quantidade adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) do bioadsorvente em função do tempo; C_i é a concentração inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) da solução do corante e C_t concentração final ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) após o tempo de agitação; m é massa (g) do bioadsorvente; V é o volume (L) da solução do azul de metileno (Nayak; Pal, 2021).

As isotermas de Langmuir e Freundlich foram os modelos matemáticos isotérmicos ajustados aos dados experimentais para descrever os mecanismos de adsorção neste estudo. Os ajustes são feitos a partir das Equações 9 e 10, respectivamente.

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

Onde q é a quantidade adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), $q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e é a concentração residual no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e K_L é a constante de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) (Thongprasong; Thananant, 2022).

$$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

Onde q é a quantidade adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, C_e é a concentração residual no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e $\frac{1}{n}$ é a constante de heterogeneidade da superfície ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) (Thongprasong; Thananant, 2022).

2.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA

O critério de Akaike corrigido (AICc) foi desenvolvido pelo estatístico japonês Hirotugu Akaike em 1978, sendo utilizado como análise estatística para determinar qual modelo matemático tem maior probabilidade de descrever os dados obtidos experimentalmente, considerando a máxima verossimilhança dos parâmetros (Akaike, 1978). Desse modo, o modelo mais adequado será aquele com menor valor de AICc. O AICc é determinado pela Equação 11.

$$AIC_c = \left[\frac{2K(K+1)}{n-k-1} \right] \quad (11)$$

Onde, k é a quantidade de parâmetros do modelo matemático e n , o número de observações.

Também foi utilizado o coeficiente de correlação (R^2) no ajuste dos modelos matemáticos cinéticos e isotérmicos aos dados experimentais, em que foi determinado o modelo com maior valor desse parâmetro.

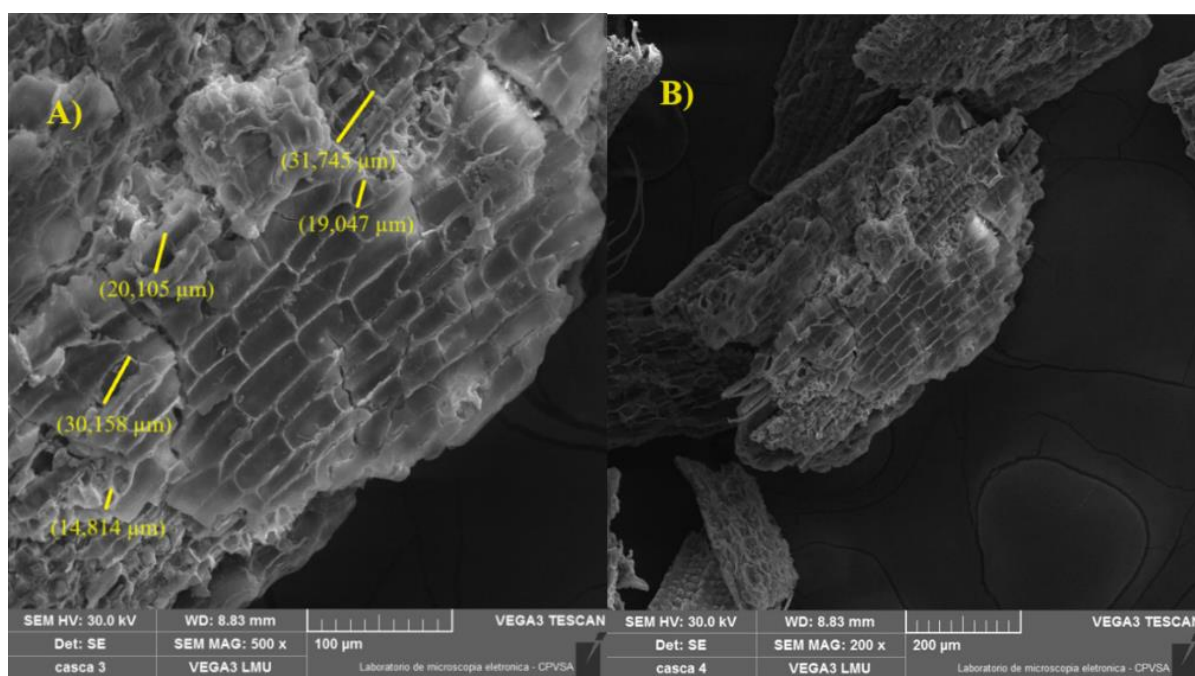
O *software* Microsoft Excel 365, Origin Pro Graphing & Analysis e *software* ImageJ foram utilizados para análise dos dados experimentais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 3 destaca as micrografias do bioadsorvente proveniente das cascas da espécie do sabiá antes e após os processos de adsorção do corante AM. Com isso, é possível observar a porosidade da superfície do bioadsorvente, sendo essencial para investigação da capacidade de adsorção do material.

Figura 3: Micrografias do bioadsorvente a) antes e b) após o processo de adsorção do corante AM com ampliações de 500 e 200 vezes, respectivamente.



Fonte: O autor, 2024.

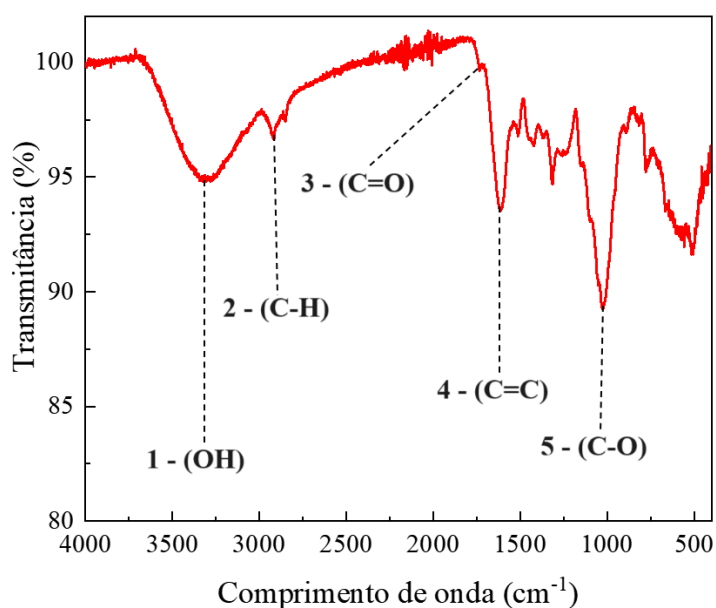
A Figura 3.A exibe a micrografia da casca do sabiá antes do processo de adsorção, destacando os poros, seu tamanho e disposição na superfície do bioadsorvente. Através da análise com o *software* ImageJ, foi possível estimar, aproximadamente, os diâmetros dos poros, possibilitando uma visão das características morfológicas do material adsorvente. Com isso, observa-se que na superfície do bioadsorvente possui poros com diâmetros entre 14,814 µm e 31,745 µm. Em seu estudo recente, Ma *et al.* (2022) destaca a utilização da MEV para a caracterização morfológica do bioadsorvente oriundo do caule de girassol, enfatizando a porosidade do material lignocelulósicos com poros com diâmetro de 1,34 nm.

Na micrografia evidenciada na Figura 3.B, nota-se uma suavização dos poros após o processo de adsorção do corante AM, o que pode resultar da localização das moléculas do corante nos sítios ativos. O mesmo comportamento foi observado por Yadav *et al.* (2022).

3.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A técnica FTIR é aplicada com finalidade de identificar, qualitativamente, os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais (Guerrero-Pérez; Patience, 2020). Na literatura, os estudos de adsorção aplicam essa técnica com intuito de investigar os grupos funcionais da superfície do adsorvente que interagem com o adsorvato (Akhi *et al.*, 2024; Oliveira *et al.*, 2024; Teshager; Habtu; Mequanint, 2024). O espectro de infravermelho do bioadsorvente está destacado na Figura 4.

Figura 4: Espectro de infravermelho do bioadsorvente com comprimento de onda entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} .



Fonte: O autor, 2024.

Conforme destacado na Figura 4, a primeira banda de absorção, situada entre 3500 cm^{-1} e 3250 cm^{-1} , é característica do grupo funcional hidroxila (-OH). Em sequência, a segunda banda localizada entre 3000 e 2700 cm^{-1} , está relacionada ao grupo alcanos (C-H) com estiramentos. O terceiro pico, com comprimento de onda entre 1750 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , indica a

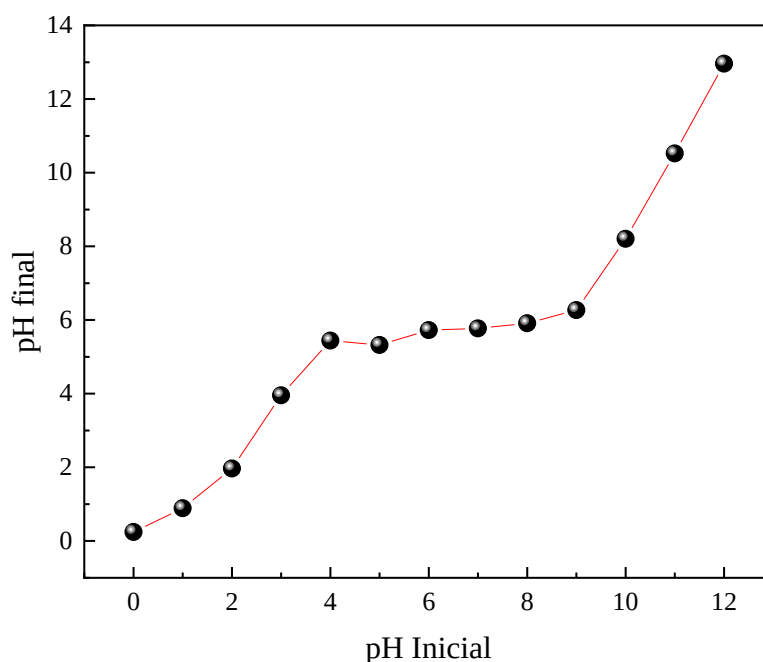
presença do grupo dos ácidos carboxílicos (C=O). O quarto pico com comprimento de onda entre 1725 e 1500 cm^{-1} referente aos anéis aromáticos (C=C). O quinto pico de absorção está associado aos álcoois (C-O).

Mandale *et al.* (2024) investigaram a aplicação do pó das sementes de Arjuna como bioadsorvente à base de lignina e celulose para a remoção do corante verde malaquita. Na análise do espectro de infravermelho, os autores destacam a presença do oxigênio e carbono no bioadsorvente e a importância desses elementos para propiciar a retenção das moléculas do adsorvato nos poros do adsorvente. Akkoz e Coskun (2023) enfatizam a presença das ligações OH, C-C e C-OH no espectro do bioadsorvente preparado a partir da fibra natural de cânhamo e que esses grupos funcionais são característicos da celulose, hemicelulose e lignina.

3.2. POTENCIAL DE CARGA ZERO – PCZ

O Potencial de Carga Zero – PCZ é uma utilizado para investigar a carga da superfície do bioadsorvente, determinando o pH em que o somatório das cargas superficiais do material é zero (Sahu *et al.*, 2020). Nessa análise, se o pH da solução for superior ao pH_{PCZ} , a carga superficial do adsorvente estará negativa. Todavia, se o pH da solução for superior ao pH_{PCZ} , a carga superficial do adsorvente será carregada positivamente (Mbarki *et al.*, 2022). A Figura 5 apresenta a curva para determinação do pH_{PCZ} do bioadsorvente.

Figura 5: Curva para a determinação do Potencial de Carga Zero do adsorvente oriundo da casca do sabiá com faixa de pH entre 0 e 12.



Fonte: O autor, 2024.

Como observado no gráfico da curva do PCZ, os pH finais das soluções com o pH 4, 5, 6, 7, 8 e 9 permaneceram constantes. Diante disso, a média aritmética desses pontos destacados é equivalente ao pH_{PCZ} do bioadsorvente, sendo de $5,74 \pm 0,338$ para a casca do sabiá. Assim, se o pH da solução for superior ao pH_{PCZ} , o somatório das cargas superficiais do bioadsorvente é negativa, favorecendo a adsorção de corantes catiônicos. Por outro lado, se o pH da solução for inferior ao pH_{PCZ} , significa que o somatório das cargas da superfície do bioadsorvente é positiva, favorecendo a remoção de corantes aniônicos.

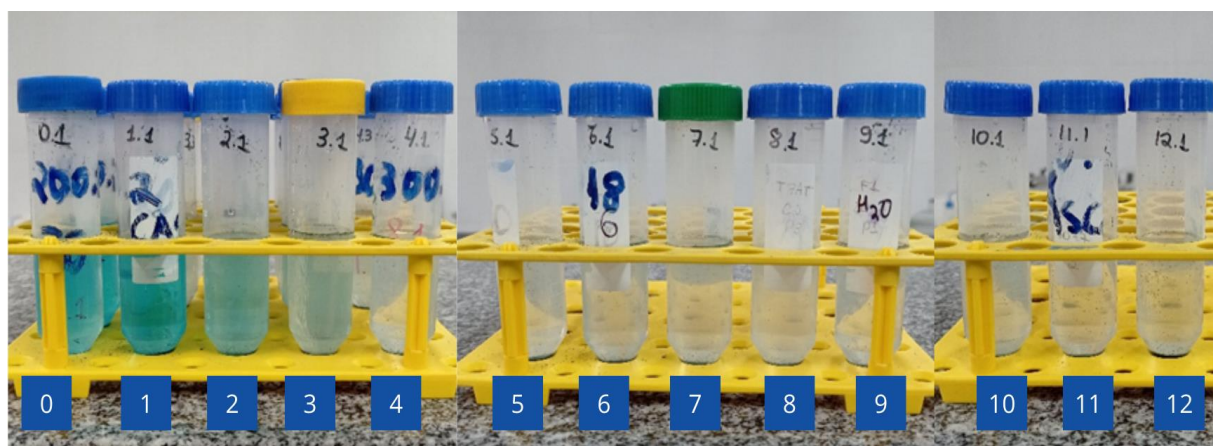
Na literatura, outros estudos fizeram análise do pH_{PCZ} de bioadsorvente a base de lignina e celulose para a remoção de corantes catiônicos: pó da casca do mangostão com pH_{PCZ} 4,9 (Phawachalotorn e Suwanpayak, 2020), pó da casca de atemóia com pH_{PCZ} 5,2 (Venceslau *et al.*, 2021) e casca de batata com pH_{PCZ} 6,0 (Jeddou *et al.*, 2021).

3.3. EFEITO DO pH

O pH é um fator que influencia no processo de adsorção (Vojnovic *et al.*, 2022), portanto, deve ser investigado. Na análise de adsorção do corante AM pela casca do sabiá em

diferentes pH, pode-se notar que, macroscopicamente, o pH influenciou no processo de adsorção, conforme evidenciado na Figura 6.

Figura 6: Remoção do corante AM em solução aquosa com faixa de pH entre 0 e 12 pela ação do bioadsorvente ($C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$ e agitação em 10 rpm).

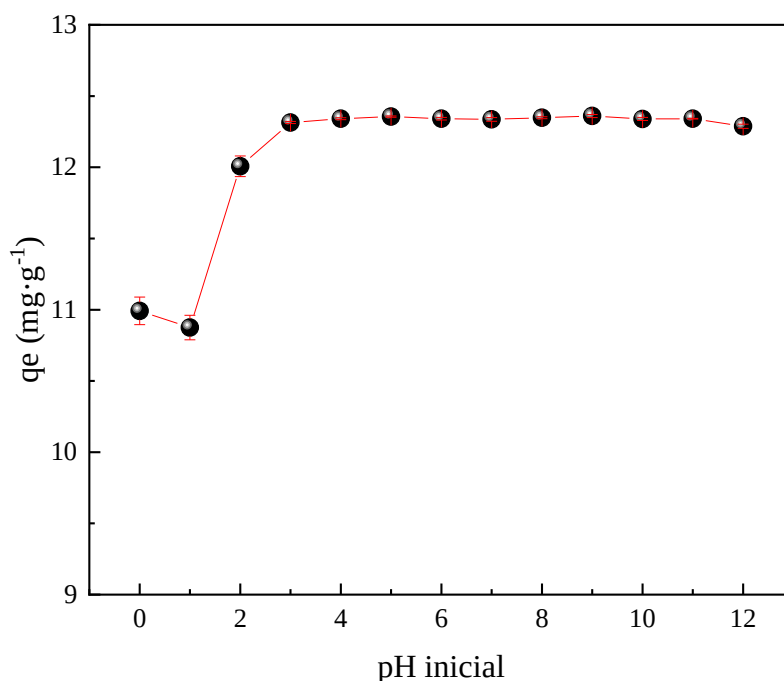


Fonte: O autor, 2024.

Com base nas observações da Figura 6, é evidente que a coloração azul do corante AM apresenta uma maior intensidade nos pH 0, 1, 2 e 3, o que pode indicar uma menor eficiência no processo de adsorção. Por outro lado, no intervalo de 4 a 12, observa-se uma diminuição da intensidade da coloração, o que pode ser indício de uma remoção mais eficiente do AM.

De acordo com a Figura 7 destaca abaixo, pode-se afirmar que a adsorção do corante AM pela ação da casca do sabiá é afetada pelo pH, em que a remoção foi mais eficiente em pH mais alcalinos quando comparados com os pH iniciais. Os pH 0, 1, e 2 tiveram os menores valores de quantidades adsorvidas com 10,992, 10,875 e 12,007 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Ainda com essa análise, pode-se notar que a partir do pH 4 até o 12, a quantidade adsorvida permanece constante, não havendo grandes alterações.

Figura 7: Efeito do pH do bioadsorvente com tratamento básico na adsorção do corante azul de metileno com faixa de pH entre 0 e 12.



Fonte: O autor, 2024.

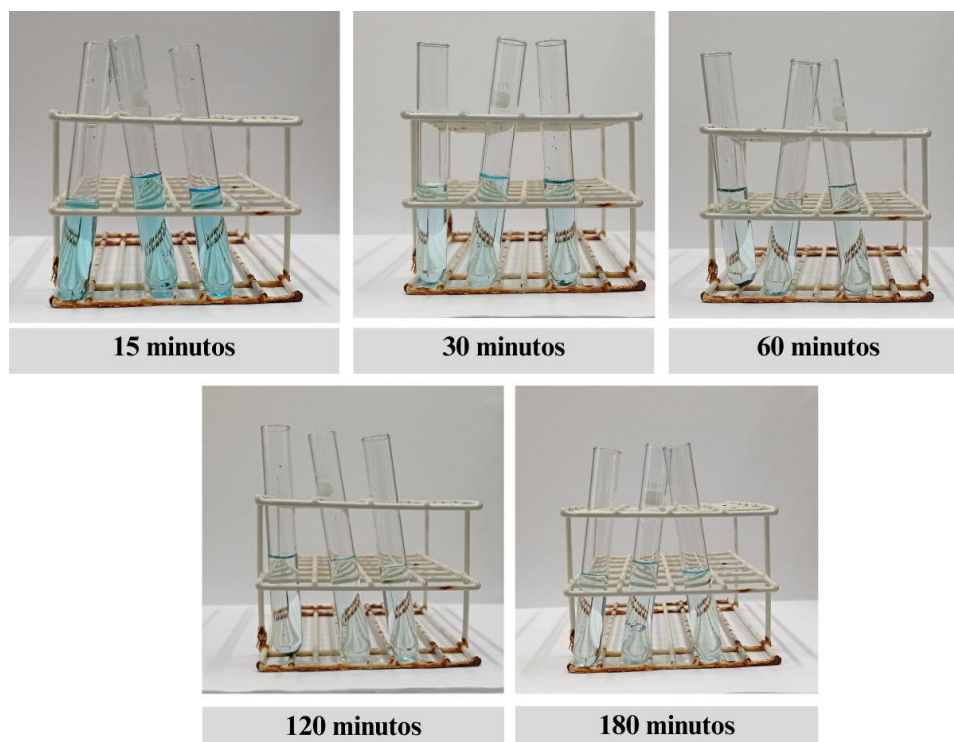
O corante AM é catiônico e a adsorção será mais eficiente em solução com pH acima do pH_{PCZ} . Como já mencionado, o pH_{PCZ} do bioadsorvente é $5,74 \pm 0,338$. Para uma melhor eficiência no processo de adsorção, o pH da solução do corante AM tem que ser superior a esse valor. Na literatura, outros estudos ajustaram o pH da solução de corantes com valores acima do pH_{PCZ} de bioadsorventes a base de lignina e celulose. Em seu estudo recente, Giraldo *et al.* (2022) desenvolveram um bioadsorvente oriundo dos resíduos de casca de laranja para a remoção do corante AM em solução aquosa. Nesse estudo, os autores determinaram o pH_{PCZ} do bioadsorvente em 3,5 e utilizaram o pH ideal da solução do corante em 7, superior ao valor do pH_{PCZ} , o que favoreceu a remoção do corante catiônico. Assim, para as próximas análises deste estudo, o pH da solução do AM será ajustado para aproximadamente 7.

3.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo cinético desempenha um papel importante na determinação de parâmetros fundamentais no processo de adsorção, fornecendo o tempo de equilíbrio entre o adsorvente e adsorvato, taxa de adsorção em relação ao tempo e o mecanismo de adsorção predominante (Worch, 2012). A Figura 8 destaca o processo de adsorção da solução de AM pelo

bioadsorvente após diferentes tempos de contato. Os tempos de contatos destacados são de 15, 30, 60, 90 e 120 minutos e nota-se que quanto maior o tempo de agitação da solução, menor é a intensidade da coloração da solução do AM.

Figura 8: A solução do AM após o processo de adsorção pela ação do bioadsorvente em diferentes tempos de agitação ($C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$ e agitação em 180 rpm).



Fonte: O autor, 2024.

Para análise dos ajustes dos modelos cinéticos ao dados obtidos experimentalmente, serão utilizados os seguintes parâmetros: critério de akaike corrigido (AIC_c), peso de akaike (w_i) e coeficiente de correlação (R^2). Os valores da cinética de adsorção estão destacados na Tabela 2.

Tabela 2: Comparação dos modelos cinéticos na adsorção do corante azul de metileno pela ação da casca do sabiá pelo critério de akaike.

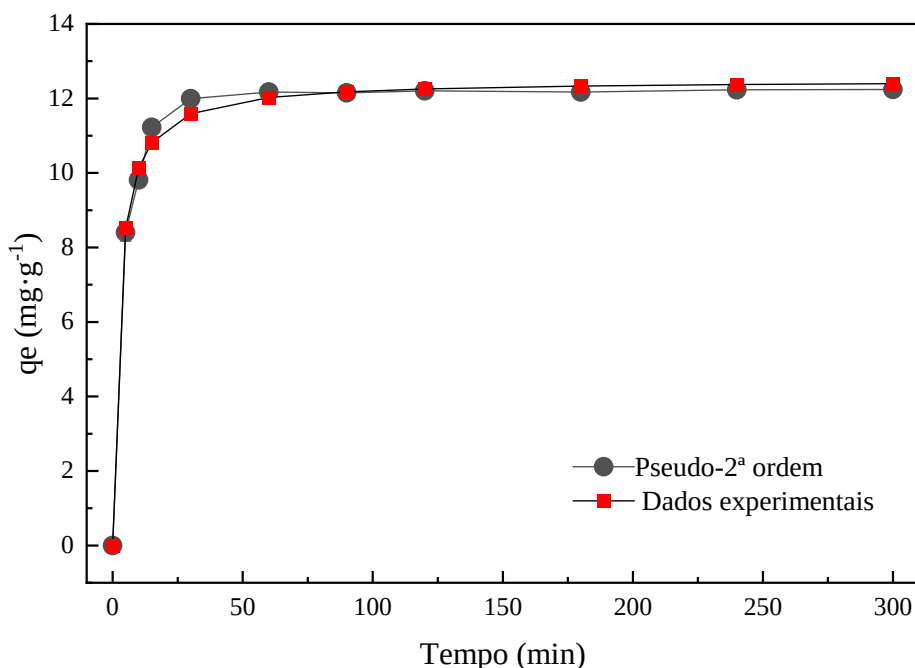
Modelo Cinético	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção				
		R^2	R^2_{aj}	AIC	AIC _C	wi
Pseudo-1ª ordem	$q_1 = 12,096$ $K_1 = 0,205$	0,929	0,908	-17,939	-16,225	0,025
Pseudo-2ª ordem	$q_2 = 12,494$ $K_2 = 0,034$	0,966	0,956	-25,231	-23,517	0,972*
Difusão intrapartícula	$K_{id} = 0,177$ $C = 9,880$	0,512	0,373	1,299	3,014	0,000
Elovich	$a = 24903,199$ $b = 1,250$ $q_e = 12,096$	0,737	0,662	-4,882	-3,168	0,000
Avrami	$K_{AV} = 0,453$ $n = 0,453$	0,929	0,893	-15,939	-11,939	0,003

Fonte: O autor, 2024.

Conforme apresentado na Tabela 2, pode-se observar que o pseudo-2ª ordem possui o menor valor de AIC_C (-23,517), maior wi (0,972) e R^2 (0,966), sendo assim o modelo com maior probabilidade de descrever os dados experimentais entre os modelos comparados nessa análise. Diante disso, o pseudo-2ª ordem assume que a etapa controladora do processo de adsorção é a reação química que acontece entre a interfase líquida e sólida (Simonin, 2016).

Alhashem *et al.* (2023) desenvolveram um bioadsorvente a partir dos resíduos do pó da casca de arroz para a adsorção do corante AM em solução aquosa. Na cinética de adsorção, entre os modelos cinéticos comparados, o pseudo-2ª ordem obteve o melhor ajuste aos dados experimentais com o R^2 de 0,999. O mesmo resultado foi obtido por Jeddou *et al.* (2021), em que utilizaram a casca de batata na adsorção do corante AM, sendo o pseudo-2ª ordem com melhor ajuste aos dados experimentais e com R^2 de 0,999. A Figura 9 apresenta a comparação dos dados experimentais com o ajuste do modelo selecionado.

Figura 9: Comparação do ajuste do modelo cinético de pseudo-2ª ordem com os dados experimentais na adsorção do corante azul de metileno pelo bioadsorvente em relação ao tempo ($C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, agitação em 180 rpm e $\text{pH} = 7$).



Fonte: O autor, 2024.

Como evidenciado na Figura 9, foi possível determinar o tempo de equilíbrio do bioadsorvente na adsorção do AM em 60 min. Esse parâmetro é relevante nos processos de adsorção, sobretudo quando aplicado em larga escala, possibilitando a redução dos custos no processo de adsorção (Hubbe; Azizian; Douven, 2019). A quantidade máxima de adsorção do modelo de pseudo-2ª ordem foi de $12,494 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, estando de acordo com a quantidade obtida experimentalmente de $12,243 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

3.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os parâmetros estatísticos utilizados (AIC_C , w_i e R^2 para selecionar o modelo com maior probabilidade de representar os dados experimentais na remoção do corante AM em solução aquosa pela ação da casca do sabiá estão apresentados na Tabela 3.

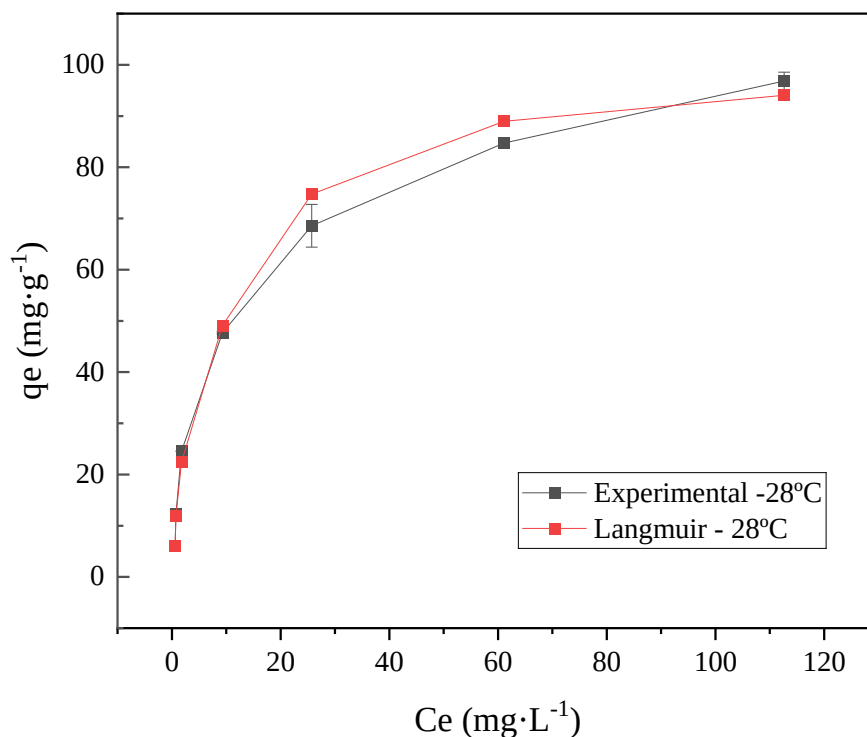
Tabela 3: Comparação dos modelos isotérmicos para a remoção do azul de metileno pela ação do adsorvente oriundo do sabiá pelo critério de akaike, nas temperaturas 28, 38 e 48°C.

Modelo isotérmico	Parâmetros do modelo	Temperatura (°C)		
		28	38	48
Langmuir	$q_{\max}(\text{mg/g})$	99,080	99,015	101,447
	$K_L (\text{L/mg})$	0,082	0,112	0,101
	DPR	16,146	29,500	41,841
	R^2	0,989	0,981	0,974
	R^2_{aj}	0,987	0,977	0,969
	X^2	1,495	7,567	3,260
	AIC	23,472	27,697	30,137
	AIC _C	26,472	30,697	33,137
	wi	0,977*	0,956*	0,708*
Freundlich	K_F	16,018	18,254	17,164
	n	2,618	2,619	2,572
	DPR	46,862	71,000	53,911
	R^2	0,968	0,954	0,967
	R^2_{aj}	0,962	0,945	0,960
	X^2	9,405	9,172	9,890
	AIC	30,930	33,836	31,911
	AIC _C	33,930	36,836	34,911
	wi	0,023	0,044	0,292

Fonte: O autor, 2024.

Conforme os parâmetros apresentados na Tabela 3, a isoterma de Langmuir (28°C) possui o menor o critério de akaike corrigido (26,472) e maiores valores de peso de akaike (0,977) e de R^2 (0,989), sendo o modelo com maior probabilidade de representar a realidade dos dados. Com isso, a isoterma de Langmuir assume que o processo de adsorção acontece em monocamada e os sítios ativos são distribuídos uniformemente (Thongprasong; Thananant, 2022). Além disso do entendimento dos mecanismos de adsorção, o ajuste também possibilitou a determinação da quantidade máxima de adsorção em 99,080 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para a temperatura de 28°C. Na Figura 10 está evidenciado o ajuste do modelo da isoterma de Langmuir (28°C) aos dados experimentais.

Figura 10: Comparação entre os dados experimentais e isoterma de Langmuir na temperatura 28°C com as contrações de 25 a 500 mg·L⁻¹ (tempo de equilíbrio em 60 min, agitação em 180 rpm e pH 7).



Fonte: O autor, 2024.

Na literatura, pesquisas utilizaram materiais lignocelulósicos na adsorção do corante AM. Em estudo recente, Sukmana *et al.* (2023) investigaram a eficiência dos resíduos de casca de arroz para a remoção do corante AM em solução aquosa. Com o ajuste do modelo matemático da isoterma de Langmuir, foi possível determinar a quantidade máxima de adsorção em 9,8 mg·g⁻¹. Os autores destacaram que o bioadsorvente apresentou resultados promissores na descontaminação do corante. Diante disso, os resultados obtidos nesta pesquisa são superiores aos apresentados por esses autores.

4. CONCLUSÃO

A obtenção, preparo e aplicação do bioadsorvente utilizando as cascas da espécie *Mimosa caesalpiniiifolia* na adsorção do azul de metileno apresentou resultados promissores, sobretudo por utilizar um material vegetal em abundância no bioma da caatinga e sem modificações químicas que propiciam a elevação do custo no processo de adsorção quando aplicados em larga escala. Este estudo possibilitou amenizar duas problemáticas ambientais preocupantes, relacionadas ao acúmulo de resíduos sólidos madeireiros que são descartados inadequadamente e à descontaminação de águas residuais oriundos das indústrias têxteis.

A análise morfológica permitiu identificar a distribuição dos poros e quais são os grupos funcionais presentes na superfície do bioadsorvente. Os ensaios de adsorção possibilitaram determinar o pH ideal para o processo de adsorção, além de determinar o tempo de equilíbrio em 60 minutos e a quantidade máxima de adsorção em 99,080 mg·g⁻¹.

5. REFERÊNCIAS

- AKHI, A. A. et al. Ophiorrhiza mungos-Mediated Silver Nanoparticles as Effective and Reusable Adsorbents for the Removal of Methylene Blue from Water. **ACS Omega**, v. 9, n. , 2023.
- AKKÖZ, Y.; COŞKUN, R. Cellulose-supported bioadsorbent from natural hemp fiber for removal of anionic dyes from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 252, 2023.
- AKSAKAL, O.; UCUN, H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto Pinus sylvestris L. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 666–672, 2010.
- ALENE, A. N.; ABATE, G. Y.; HABTE, A. T. Bioadsorption of Basic Blue Dye from Aqueous Solution onto Raw and Modified Waste Ash as Economical Alternative Bioadsorbent. **Journal of Chemistry**, v. 2020, 2020.
- ALHASHEM, Z. et al. Extractability of Rice Husk Waste Using Green Gamma Radiation for Dye Elimination in Laboratory-Scale Sorption System: Equilibrium Isotherm and Kinetic Analysis. **Materials**, v. 16, n. 9, 2023.
- AL-ZAHRANI, F. A. M.; AL-SHEHRI, B. M.; EL-SHISHTAWY, R. M. Removal of Dye from Aqueous Solution Using Ectodermis of Prickly Pear Fruits-Based Bioadsorbent. **Sustainability (Switzerland)**, v. 15, n. 6, 2023.
- ASLAN, B. G.; ASLAN, C.; ILHAN, S. Hydrometallurgical Recovery of Valuable Metals from Hazardous Petrochemical Industry Waste and Kinetic Investigation. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 9, n. 4, p. 1535–1549, 2023.
- BEHERA, M. et al. A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, 2021.
- FARIA, L. N. REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE MADEIRA NA PRODUÇÃO DE PAINÉIS APLICADOS NA CONSTRUÇÃO CIVIL. In: TULLIO, F. B. M. FORÇA, CRESCIMENTO E QUALIDADE DA ENGENHARIA CIVIL NO BRASIL. Ponta Grossa – PR: **Atena**, 2021, p. 102-111.
- FOBIRI, G. K. Textile&Leather Review SyntheticDyeApplication in Textiles: A Review ontheEfficaciesandToxicitiesInvolvedHowto cite: Fobiri GK. SyntheticDyeApplication in Textiles: A Review ontheEfficaciesandToxicitiesInvolvedSyntheticDyeApplication in Textiles: A Review ontheEfficaciesandToxicitiesInvolved. **Textile&Leather Review**, v. 5, p. 180–198, 2022.
- GIRALDO, S. et al. Application of Orange Peel Waste as Adsorbent for Methylene Blue and Cd²⁺ Simultaneous Remediation. **Molecules**, v. 27, n. 16, 2022.

GUERRERO-PÉREZ, M. O.; PATIENCE, G. S. Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 1, 2020.

JEDDOU, K. BEN et al. Adsorptive removal of direct red 80 and methylene blue from aqueous solution by potato peels: A comparison of anionic and cationic dyes. **Water Science and Technology**, v. 83, n. 6, p. 1384–1398, 2021.

KHAN, I. et al. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water. (Switzerland)**, v. 14, n. 2, 2022.

KRISHNA MOORTHY, A. et al. Acute toxicity of textile dye Methylene blue on growth and metabolism of selected freshwater microalgae. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 82, 2021.

LEHR, M.; MILTNER, M.; FRIEDL, A. Removal of wood extractives as pulp (pre-)treatment: a technological review. **SN Applied Sciences**, v. 3, n. 13, 2021.

LIN, F. et al. Inner defects elimination and significant reinforcement of rice straw/high-density polyethylene composites by extractives removal process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 14, 2021.

MA, X. et al. A novel natural lignocellulosic biosorbent of sunflower stem-pith for textile cationic dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 331, 2022.

MANDALE, P. et al. Adsorption of malachite green dye from aqueous solution on bioadsorbent as low-cost adsorbent. **Materials Today: Proceedings**, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.ez13.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S2214785324000488?via%3Dihub> > Acesso em: 20 jan. 2024.

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

MBARKI, F. et al. Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H₃PO₄, ZnCl₂ and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. **Industrial Crops and Products**, v. 178, 2022.

NAYAK, A. K.; PAL, A. Enhanced adsorption of gentian violet dye from water using lignocellulosic agricultural waste modified with di- And tri-carboxylic acids: Artificial intelligence modeling, practical comprehension, mechanistic and regeneration analyses. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, 2021.

NINDJIO, G. F. K. et al. Lignocellulosic-Based Materials from Bean and Pistachio Pod Wastes for Dye-Contaminated Water Treatment: Optimization and Modeling of Indigo Carmine Sorption. **Polymers**, v. 14, n. 18, 2022.

OLIVEIRA, R. V. M. et al. Chitosan-based magnetic bioadsorbent beads from eucalyptus sawdust waste for the Direct Violet-51 dye remediation: Eco-friendly strategy and statistical optimization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 254, 2024.

PHAWACHALOTORN, C.; SUWANPAYAK, N. The efficiency of mangosteen peel for dye removal. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1719, n. 1, 2021.

PONCE, J. et al. Alkali pretreated sugarcane bagasse, rice husk and corn husk wastes as lignocellulosic biosorbents for dyes. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, 2021.

RIGUETO, C. V. T. et al. Agroindustrial Wastes of Banana Pseudo-stem as Adsorbent of Textile Dye: Characterization, Kinetic, and Equilibrium Studies. **Chemistry Africa**, v. 4, n. 4, p. 1069–1078, 2021.

SAHU, S. et al. Kendu (*Diospyros melanoxylon* Roxb) fruit peel activated carbon—an efficient bioadsorbent for methylene blue dye: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 18, p. 22579–22592, 2020.

SUKMANA, H. et al. Hungarian and Indonesian rice husk as bioadsorbents for binary biosorption of cationic dyes from aqueous solutions: A factorial design analysis. **Heliyon**, v. 9, n. 6, 2023.

TESHAGER, F. M.; HABTU, N. G.; MEQUANINT, K. Coupled adsorption–phytoremediation treatment of cellulose-reactive blue dye in a sustainable multi-step pilot-scale process. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 6, p. 8736–8750, 2024.

MANSHOVEN, S. et al. Textiles and the environment in a circular economy. Eionet Report - ETC/WMGE, 2019. Disponível em: Acesso em: 26 out. 2023.

THONGPRASONG, O.; THANANANT, H. Adsorption of iodine and reactive dye molecules from water using chemically modified and unmodified lignocellulosic powders (*Ficus Lyrata* seeds). **Research on Chemical Intermediates**, v. 48, n. 11, p. 4837–4856, 2022.

TOP, Y.; ADANUR, H.; OZ, M. Type, Quantity, and Re-use of Residues in the Forest Products Industry in Trabzon, Turkey. **BioResources**, v. 13, n. 1, p. 1745-1760, 2018.

VASCONCELOS, M. W. et al. Textile effluent toxicity trend: A scientometric review. **Journal of Cleaner Production**, v. 366, 15 set. 2022.

VENCESLAU, A. DE F. A. et al. Removal of Methylene Blue from an Aqueous Medium Using Atemoya Peel as a Low-cost Adsorbent. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, n. 11, 2021.

VOJNOVIĆ, B. et al. Influence of Initial pH Value on the Adsorption of Reactive Black 5 Dye on Powdered Activated Carbon: Kinetics, Mechanisms, and Thermodynamics. **Molecules**, v. 27, n. 4, 2022.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbono from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**. v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WORCH; ECKHARD. Eckhard Worch Adsorption Technology in Water Treatment. Berlin, **De gruyter**, 2012.

YADAV, S. et al. Pennisetum glaucum lignocellulosic adsorbent modified with CNT for the removal of cationic dyes from individual and multi-component systems. **Cellulose**, v. 29, n. 14, p. 7803–7821, 2022.

YANG, X. et al. Characteristics and aqueous dye removal ability of novel biosorbents derived from acidic and alkaline one-step ball milling of hickory wood. **Chemosphere**, v. 309, 2022.

ZAVALA-FLORES, E. et al. Removal and adsorption kinetics of methylene blue dye by pristine cotton husk bracts (*Gossypium hirsutum* L.) from agroindustrial waste. **Industrial Crops and Products**, v. 209, p. 117947, 2024.

ZAVALA-FLORES, E. et al. Removal and adsorption kinetics of methylene blue dye by pristine cotton husk bracts (*Gossypium hirsutum* L.) from agroindustrial waste. **Industrial Crops and Products**, v. 209, p. 117947, 2024.

CAPÍTULO 3

REMOÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO UTILIZANDO A CASCA DA *Mimosa caesalpinii* MODIFICADA QUIMICAMENTE

RESUMO

Os efluentes têxteis tornaram-se uma preocupação urgente em todo o mundo, principalmente pelos diferentes tipos de corantes que são diariamente descartadas de forma inadequada nos recursos hídricos. Esses compostos são considerados danosos aos ecossistemas aquáticos e a saúde humana. Diversas tecnologias são empregadas com finalidade de amenizar os efeitos negativos dos corantes nos recursos hídricos e a técnica de adsorção vem atraindo atenção especial por ter alta eficiência, baixo custo e fácil separação. Diante disso, a pesquisa propôs avaliar a modificação química da casca do sabiá na remoção do corante azul de metileno em solução aquosa. A casca do sabiá foi adquirida na Fazenda Ipê, no município de Governador Dix-Sept Rosado/RN. Posteriormente foi triturada, macerada e classificada por peneiramento. O pó da casca passou por modificação química com NaOH. O bioadsorvente foi caracterizado pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura e Potencial de Carga Zero e submetido a estudos de pH, cinéticos e isotérmicos. Os ensaios mostraram maior eficiência em meio básico. O tempo de equilíbrio foi atingido em 30 min. O modelo cinético de Pseudo-2ª ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais com capacidade máxima de adsorção de 12,506 mg·g⁻¹. O modelo de Langmuir, em 38°C, teve o melhor ajuste, evidenciando uma capacidade máxima de adsorção de 148,213 mg·g⁻¹. Portanto, o bioadsorvente proveniente da casca do sabiá demonstrou resultados promissores na remoção do corante azul de metileno, destacando o baixo custo e eficiência no processo de adsorção.

Palavras-chave: Materiais lignocelulósicos; Reaproveitamento de resíduos; Tratamento de efluentes.

1. INTRODUÇÃO

Os efluentes têxteis tornaram-se uma preocupação urgente em todo o mundo, principalmente pelos diferentes tipos de corantes que são diariamente descartadas de forma inadequada nos recursos hídricos. Diante disso, a comunidade científica tem sido enfática em classificar os corantes têxteis como uma classe de compostos considerados danosos aos ecossistemas aquáticos e a saúde humana (Vasconcelos *et al.*, 2022). Dentre os impactos provocados por esse tipo substâncias, destacam-se os efeitos nocivos às espécies aquáticas, o que impossibilita sua sobrevivência devido a toxicidade dos corantes. Com isso, processos naturais como a fotossíntese são inviabilizados, devido o bloqueio da radiação eletromagnética provocada pelos corantes na superfície da água (Fobiri, 2022; Moorthy *et al.*, 2021).

Dos milhares de corantes que estão disponíveis comercialmente (Rosu *et al.*, 2021), o Azul de Metileno (MB) é o mais utilizado. Esse corante apresenta cadeia carbônica heterocíclica, com fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3ClS$, sendo amplamente utilizado na indústria têxtil. Apesar das vantagens da utilização desse corante nos setores industriais, quando descartado de forma inadequada nos recursos hídricos, pode provocar diversos impactos ambientais e problemas de saúde (Mashkoor; Nasar, 2020).

Diversas tecnologias são empregadas com finalidade de amenizar os efeitos negativos dos corantes nos recursos hídricos, em que se destacam: coagulação-floculação (Ihaddaden *et al.*, 2022), fotocatalise (Kucukcongar *et al.*, 2023), biorremediação (Ting; Cheng; Santiago, 2021), eletro-oxidação (Suman *et al.*, 2023), oxidação por ozônio (Quaff; Venkatesh; Venkatesh, 2021), oxidação por peróxido de hidrogênio (Wawrzkievicz; Kotowska; Sokół, 2021) e adsorção (Haque *et al.*, 2020). Dos métodos citados, a adsorção vem atraindo atenção especial por ter alta eficiência, baixo custo e fácil separação (Shao *et al.*, 2021).

Dentre os adsorventes comumente aplicados, o carvão ativado se sobressai devido a sua alta área superficial e maior volume dos poros (Pui; Yusoff; Aroua, 2019). No entanto, os altos custos financeiros associados à obtenção desse material impossibilitam seu uso (Niu *et al.*, 2021). Dessa forma, buscam-se materiais adsorventes de baixo custo, que apresentem a mesma eficiência dos que são normalmente usados. Estudos enfatizam que os materiais lignocelulósicos demonstram resultados promissores como bioadsorventes, sobretudo para remoção de corantes (Abd-Elhamid *et al.*, 2023; Haque *et al.*, 2020; Thongprasong; Thananant, 2022).

As espécies florestais possuem celulose e lignina em sua composição (Yoo *et al.*, 2020). Dentre as espécies nativas do bioma da caatinga, a *Mimosa caesalpinifolia*, conhecida

popularmente por sabiá, é comumente aplicada para a produção de cercas e geração de energia (Pareyn; Araújo; Drummond, 2018). A casca não possui aplicações diversas, quando comparada com a madeira, sendo comumente descartada; por isso, busca-se por alternativas sustentáveis para o reaproveitamento desse resíduo. Na literatura, há uma lacuna em estudos que utilizam essas espécies como bioadsorventes. Além disso, estudos recentes também destacam os procedimentos que possibilitam o aumento da área superficial dos bioadsorventes para a remoção de corantes, em que se destaca a modificação química. Abegunde *et al.* (2020) realizaram uma revisão da literatura abordando a importância da modificação química em materiais adsorventes. Os autores destacam que esse tipo de procedimento possibilitou o aumento da área superficial, resultando no aumento da eficiência na adsorção. Entre os tipos de modificação, destaca-se a utilização de substâncias com caráter básico.

Nesse sentido, destaca-se a importância da valorização de materiais oriundos da região semiárida como potencial para outras aplicações, indo além do uso convencional. A reutilização dos resíduos oriundos de espécie nativas do bioma da caatinga é um fator relevante, o que propicia a diminuição de impactos ambientais provocados pelo descarte inadequado. Além do mais, quando essa prática contribui para a descontaminação dos recursos hídricos por substâncias tóxicas, torna-se uma estratégia relevante no enfrentamento de outra problemática ambiental. Nesse contexto, a presente pesquisa propôs avaliar a modificação básica da casca do sabiá como bioadsorvente para a remoção do corante azul de metileno em solução aquosa.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. OBTENÇÃO E PREPARO DO BIOADSORVENTE

A casca da espécie *Mimosa Caesalpiniiifolia*, popularmente conhecida como sabiá, foi gentilmente fornecida pela Fazenda Ipê, localizada no município de Governador Dix-Sept Rosado, no estado do Rio Grande do Norte, Brasil (latitude 5°30'02"S e longitude 37°25'34"W). Em seguida, foram processadas no moinho de facas do tipo Willey até que obtivessem aspecto de pó. Posteriormente, utilizou-se o almofariz e o pistilo para macerar o pó da casca. A classificação foi realizada em peneira com Mesh/Tyler 8, 16, 40, 100 e 200 para padronização do tamanho das partículas do pó da casca da madeira.

Posteriormente, submeteu-se o bioadsorvente ao tratamento com base. O tratamento, conforme a metodologia de Oliveira *et al.* (2019), consistiu em colocar 10 g do pó da casca em contato com 100 mL da solução aquosa de NaOH 0,5 mol/L por 2 h. Após esse tempo o bioadsorvente foi separado da solução, lavado com água destilada até a obtenção do pH 7, e colocado na estufa para secagem por 12 h.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE

Para a determinação do PCZ, conforme metodologia de Phawachalotorn e Suwanpayak (2021), utilizou-se 0,150 g do pó da madeira e adicionou-se em um tubo falcon de 50 mL contendo 50 mL da solução de NaCl 0,01 mol·L⁻¹ em diferentes pH iniciais (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). Com o auxílio de pHmetro, modelo 5000, e termoagitador, SL - 95, os ajustes dos pH determinados no estudo foram realizados adicionando HCl 1,0 mol/L e NaOH 1,0 mol·L⁻¹ em solução de NaCl 0,01 mol·L⁻¹. As soluções permaneceram sob agitação constante em um agitador tipo Wagner à temperatura ambiente por 24h. Após esse tempo, os tubos falcon foram tirados de agitação e os pH finais das soluções medidos com o auxílio do pHmetro. Por último, com os dados obtidos, foi gerado um gráfico com o pH final versus pH inicial.

A análise morfológica da superfície do adsorvente antes e após o processo de adsorção foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura, modelo VEJA 3 TESCAN. As amostras foram colocadas no suporte de amostras e pulverizado com uma camada de ouro de 9 nm de espessura com finalidade de melhorar a condutividade do material. As imagens foram obtidas em ampliações de 500 e 1500 vezes com feixe de elétrons de 10 kV.

2.3. PREPARO DA SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO

O corante catiônico azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S_3H_2O$) com pureza analítica de 97% e peso molecular de 373,90, foi obtido na Dinâmica Química e Contemporânea Ltda.

A solução aquosa foi preparada dissolvendo 0,01 g do azul de metileno (AM) em balão volumétrico de 100 mL com água destilada para preparar uma solução estoque do corante com concentração de 100 mg/L. Em seguida, foram feitas diluições de 2 mg·L⁻¹, 4 mg·L⁻¹, 6 mg·L⁻¹, 8 mg·L⁻¹, 10 mg·L⁻¹ e 12 mg·L⁻¹. As absorbâncias das soluções lidas em espectrofotômetro UV-Vis, modelo Agilent Cary 60, para a construção da curva analítica.

2.4. EFEITO DO PH NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Nesse estudo, preparou-se soluções do corante AM de 50 mg·L⁻¹ correspondente aos pH 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Os ajustes das soluções nos pH definidos foram realizados com HCl 1,0 mol·L⁻¹ e NaOH 1,0 mol·L⁻¹, conforme Nayak e Pal (2021). As medições dos pH das soluções foram realizadas com pHmetro modelo 5000, sob agitação constante com o agitador magnético. Em seguida, adicionou-se 0,1 g do adsorvente em contato com 25 mL da solução do AM em tubos falcon de 50 mL nas diferentes faixas de pH. As soluções permaneceram sob agitação constante, em 9 rpm, e temperatura ambiente por 24h em um agitador tipo Wagner. Após esse tempo, os tubos falcon foram tirados de agitação, centrifugados por 5 min e 4 mL de cada solução em diferentes faixas de pH foram retirados e suas absorbâncias foram medidas no espectrofotômetro UV-Vis.

2.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo cinético foi realizado em pH previamente estudado. Adicionou-se 50 mL da solução de AM 50 mg·L⁻¹ em um erlenmeyer de 125 mL. Em seguida, adicionou-se 0,2 g do adsorvente em contato com a solução. Em diferentes intervalos de tempo (15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 1440 min), as soluções permaneceram sob agitação constante de 180 rpm e temperatura constante de 30 °C, controlada com o auxílio de uma incubadora SHAKER. Após isso, os erlenmeyer foram retirados de agitação, as solução foram centrifugadas por 5 min e alíquotas de 4 mL foram retiradas para leitura de absorbâncias em espectrofotômetro UV-Vis.

A quantidade adsorvida do corante AM em diferentes intervalos de tempos e o percentual de remoção foram calculados de acordo com as Equações 1 e 2.

$$qt = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (1)$$

Onde qt é quantidade adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) do bioadsorvente em função do tempo; C_i é a concentração inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) da solução do corante e C_t concentração final ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) após o tempo de agitação; m é massa (g) do bioadsorvente; V é o volume (L) da solução do azul de metileno (Nayak; Pal, 2021).

$$R\% = \left(\frac{C_i - C_t}{C_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde $R\%$ é o percentual de remoção do corante; C_i é a concentração inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e C_t é a concentração final da solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em função do tempo (Jeddou *et al.*, 2021).

Os modelos cinéticos de Pseudo-1ª ordem, Pseudo-2ª ordem, Difusão intrapartícula, Elovich e Avrami foram aplicados no ajuste dos dados experimentais da cinética de adsorção do corante AM pelo adsorvente. As Equações estão, respectivamente, destacadas a seguir:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

Onde K_1 é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo1ª ordem (min^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) no equilíbrio e q_t , no tempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) (Teshager; Habtu; Mequanint, 2022).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Onde K_2 é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-2ª ordem ($\text{g}\cdot\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$), q_e é a quantidade adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) no equilíbrio e q_t , no tempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) (Teshager; Habtu; Mequanint, 2022).

$$qt = R_{id}\sqrt{t} \quad (5)$$

Onde R_{id} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{g/mg}\cdot\text{min}^{-1/2}$) e t é o tempo de contato (min) (Webber; Morris, 1963).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (6)$$

Onde α é a taxa de adsorção inicial, expresso em $\text{mg}\cdot\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$, β é a constante de dessorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e q_t é a quantidade do adsorvato removida em unidade de massa do adsorvente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) (Aksakal; Uzun, 2010).

$$\frac{dq}{dt} = 1 - \exp(-K_{AV}t)^n \quad (7)$$

Onde K_{AV} é a constante cinética do modelo (min), n é a ordem fracionária do processo e t , o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato expressa em min (Aslan; Aslan; Ilhan, 2023).

2.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para esse estudo, adicionou-se 0,1 g do adsorvente em contato com 25 mL da solução do corante AM em diferentes concentrações iniciais: 25, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os ensaios aconteceram nas seguintes condições: temperatura constante, agitação em 180 rpm, pH 7, tempo de equilíbrio de 30 min. Após a finalização do tempo de agitação, as alíquotas foram retiradas, centrifugadas por 5 min e a concentração final para cada concentração foi determinada pela absorbância medida pela leitura do espectrofotômetro UV-Vis. Com o auxílio da incubadora SHAKER, modelo 222 SOLAB, os testes aconteceram nas temperaturas de 28, 38 e 48 °C para cada concentração inicial. A quantidade adsorvida no equilíbrio foi determinada na Equação 8.

$$qe = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (8)$$

Onde qe é quantidade adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) por unidade de massa do bioadsorvente no equilíbrio; C_i é a concentração inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) da solução do corante e C_e concentração final

($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) no equilíbrio; m é massa (g) do bioadsorvente; V é o volume (L) da solução do azul de metileno (Ma *et al.*, 2022).

Os modelos matemáticos das isotermas de Langmuir, Freundlich foram aplicados para descrever os dados experimentais da adsorção do corante AM em relação ao bioadsorvente. As Equações 9 e 10 correspondem aos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

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

Onde q é a quantidade adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), $q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e é a concentração residual no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e K_L é a constante de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) (Thongprasong; Thananant, 2022).

$$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

Onde q é a quantidade adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, C_e é a concentração residual no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e $\frac{1}{n}$ é a constante de heterogeneidade da superfície ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) (Thongprasong; Thananant, 2022).

2.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA

O critério de Akaike ou *Akaike information Criterion* (AIC) foi desenvolvido pelo estatístico japonês Hirotugu Akaike em 1974 e tem como finalidade avaliar um grupo de modelos matemáticos. Essa análise estatística possibilita determinar, entre os modelos selecionados, qual tem maior probabilidade de descrever os dados obtidos experimentalmente dos fenômenos estudados, considerando a máxima verossimilhança dos parâmetros. O modelo mais adequado será aquele com o menor AIC (Akaike, 1974). Além disso, esse mesmo autor também propôs o critério de Akaike Corrigido (AICc) em 1978, uma versão modificada do AIC, e discutiu sua aplicação. Esse critério é utilizado quando o n é relativamente menor (Akaike, 1978). O AIC e AICc podem ser determinados pela Equação 9 e 10, respectivamente.

$$\text{AIC} = 2k - 2\ln(L) \quad (11)$$

$$AIC_c = \left[\frac{2K(K+1)}{n-k-1} \right] \quad (12)$$

Onde, k é a quantidade de parâmetros do modelo matemático, L é o valor máximo da função de verossimilhança e n , o número de observações.

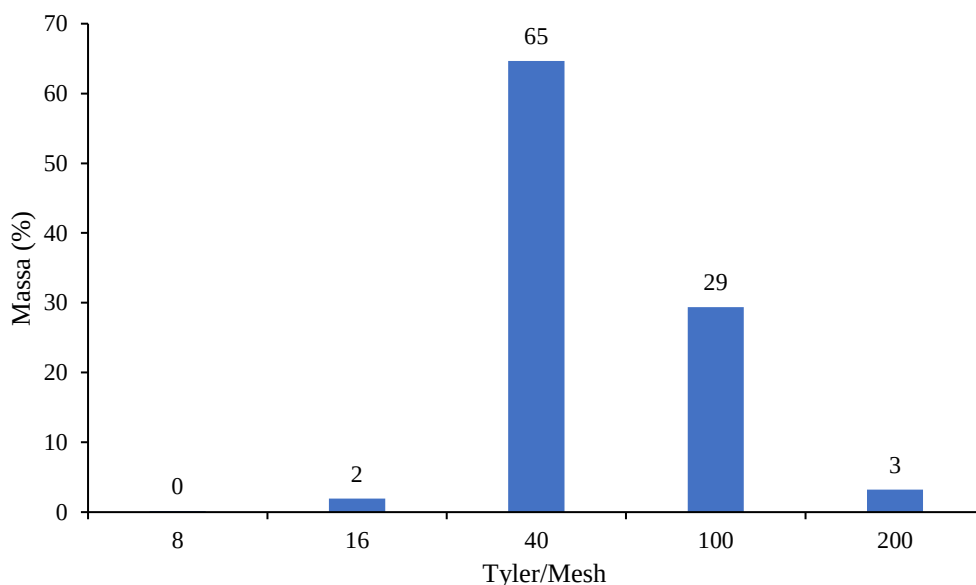
O *software* Microsoft Excel 365 e Origin Pro Graphing & Analysis foram utilizados para análise dos dados experimentais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. OBTENÇÃO E PREPARO DO BIOADSORVENTE

O tamanho da partícula do adsorvente é um parâmetro importante nos processos de adsorção, pois pode afetar significativamente a eficácia na remoção de poluentes (Yhon *et al.*, 2023). A Figura 1 mostra o percentual de massa da casca do sabiá retido em cada peneira com diferentes Tyler/Mesh.

Figura 1: Representação gráfica do percentual de massa da casca do sabiá retido em cada Tyler/Mesh.



Fonte: O autor, 2024.

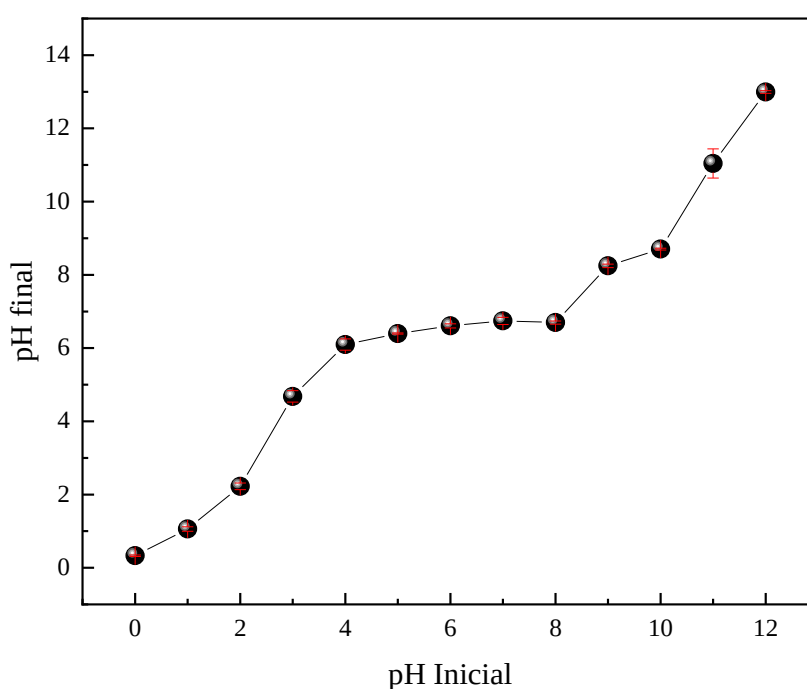
Como observado na Figura 1, as faixas granulométricas com maiores percentuais de massa do adsorvente retida aconteceram nas peneiras com Tyler/Mesh 40 e 100, com 65% e 29% da massa do bioadsorvente, respectivamente. Desse modo, para os próximos procedimentos, foi utilizado a granulometria de 40 Tyler, pois teve o maior rendimento de massa, padronizando assim a granulometria utilizada em toda a pesquisa.

3.2.POTENCIAL DE CARGA ZERO – PCZ

O potencial de carga zero foi utilizado para determinar o valor do pH em que o somatório das cargas superficiais do material sólido é igual a 0. Esse parâmetro é importante para os ensaios de adsorção, pois, a partir do pH da solução do adsorvato, a adsorção pode favorecer substâncias aniônicas ou catiônicas. Além disso, sabe-se que o corante azul de metileno é catiônico e sua melhor interação ocorre em superfície negativas devido as interações eletrostáticas. O pH_{PCZ} foi determinado a partir da média dos pontos que permaneceram constante no gráfico de pH final versus pH inicial.

Para análise, se o valor do pH da solução do corante for superior ao pH_{PCZ} , significa que o somatório das cargas superficiais do adsorvente será negativo, o que favorece a adsorção de substâncias catiônicas. Por outro lado, se o valor do pH da solução do adsorvato for inferior ao pH_{PCZ} , significa que o somatório das cargas superficiais do adsorvente será positivo, o que favorece a adsorção de substância aniônicas (Mbarki *et al.*, 2022). A Figura 2 mostra a curva de pH_{PCZ} dos bioadsorvente com tratamento básico.

Figura 2: Curva para a determinação do Potencial de Carga Zero do adsorvente oriundo da casca do sabiá com tratamento de NaOH com faixa de pH entre 0 e 12.



Fonte: O autor, 2024.

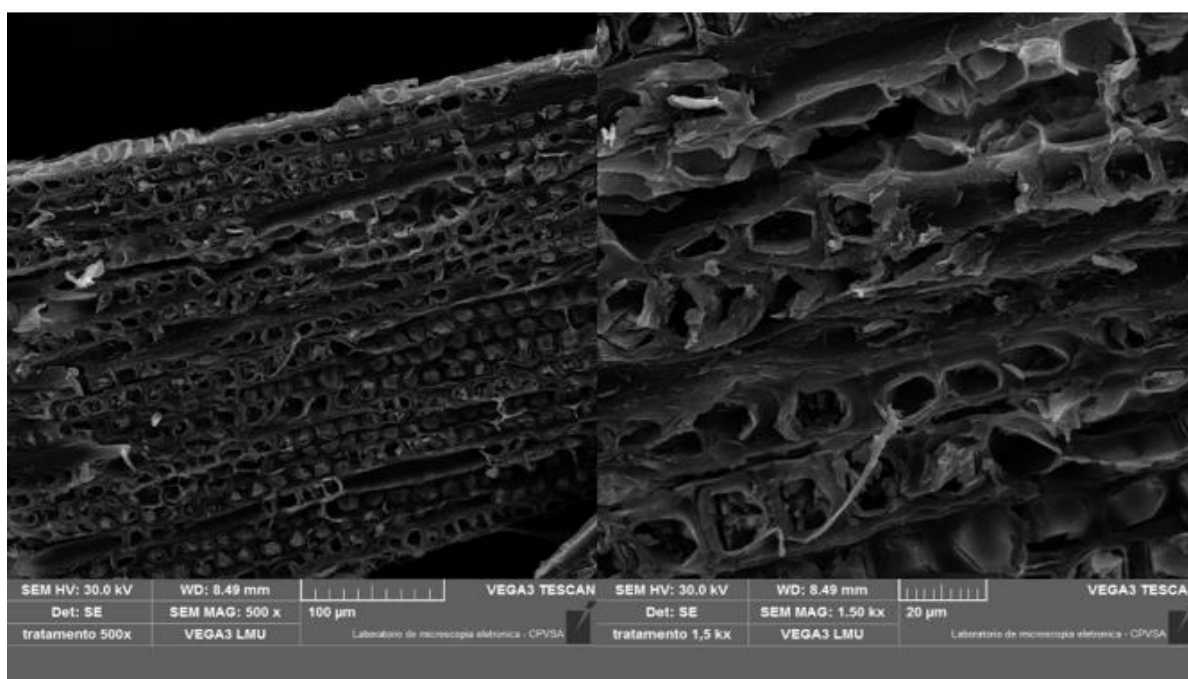
Conforme o gráfico destacado nas Figuras 2, o valor do pH_{PCZ} do adsorvente com tratamento com NaOH é $6,80 \pm 0,99$. Com isso, se o pH da solução for superior ao pH_{PCZ} , a carga superficial do bioadsorvente será negativa. Por outro lado, se for inferior ao pH_{PCZ} , a carga superficial do bioadsorvente será positiva.

Oliveira *et al.* (2019) investigou o tratamento básico com NaOH em resíduos de cana-de-açúcar e mandioca para a remoção do corante azul de metileno. Na caracterização da carga superficial dos bioadsorventes, os valores de pH_{PCZ} determinados ficaram na região básica, equivalentes a $7,69 \pm 0,32$ e $9,01 \pm 0,75$ para o bagaço de cana-de-açúcar e mandioca, respectivamente.

3.3. ANÁLISE MORFOLÓGICA

Na Figura 3 estão destacadas as micrografias do bioadsorvente após o tratamento com NaOH, com ampliações de 500 e 1500 vezes. É possível observar a localização e os diferentes tamanhos de poros.

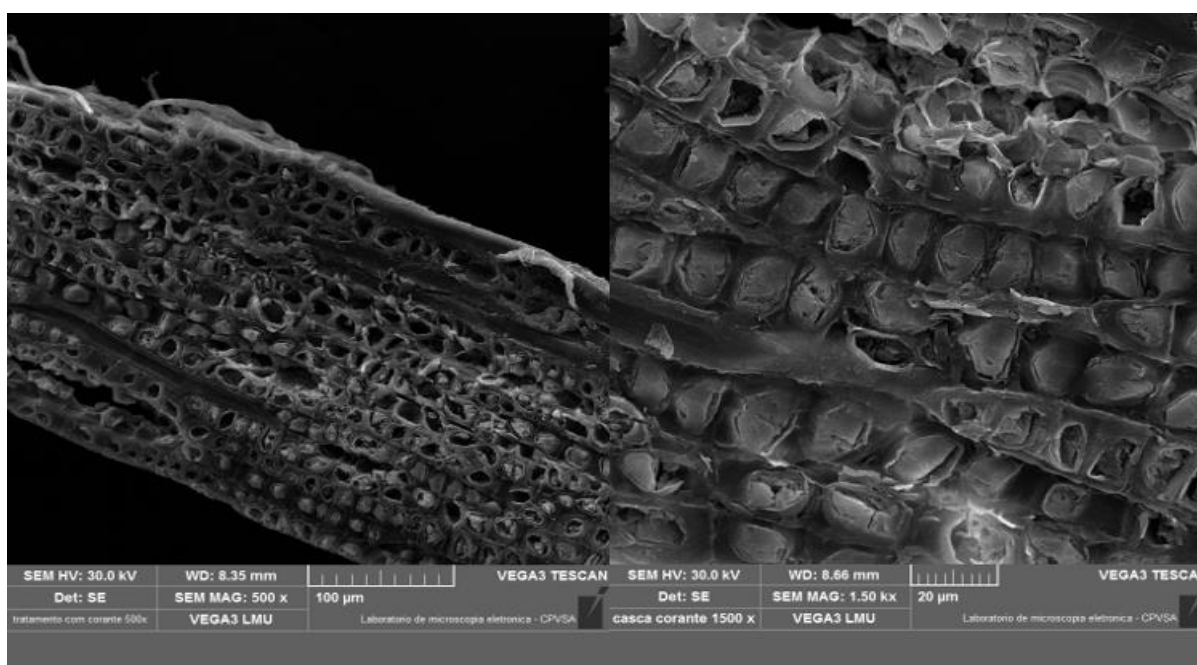
Figura 3: Micrografias obtidas no MEV do adsorvente oriundo da casca do sabiá com tratamento de NaOH com ampliações de 500 e 1500 vezes, respectivamente.



Fonte: O autor, 2024.

A Figura 4 mostra as micrografias do adsorvente após o processo de adsorção do corante azul de metileno, com ampliações em 500 e 1500 vezes. Desse modo, quando comparadas com as micrografias antes do processo de adsorção (Figura 3), nota-se um suavização dos poros, devido a deposição de moléculas do corante nos sítios ativos. Comportamento similar foi observado por Yadav, Thakore e Jadeja (2022) na comparação das micrografias obtidas pelo MEV antes e após o processo de adsorção do azul de metileno e rodamina B pelo uso do bioadsorvente lignocelulósicos à base de *fucus vesiculosus*.

Figura 4: Micrografias obtidas no MEV do adsorvente com tratamento de NaOH após o processo de adsorção do corante azul de metileno, com ampliações de 500 e 1500 vezes, respectivamente.

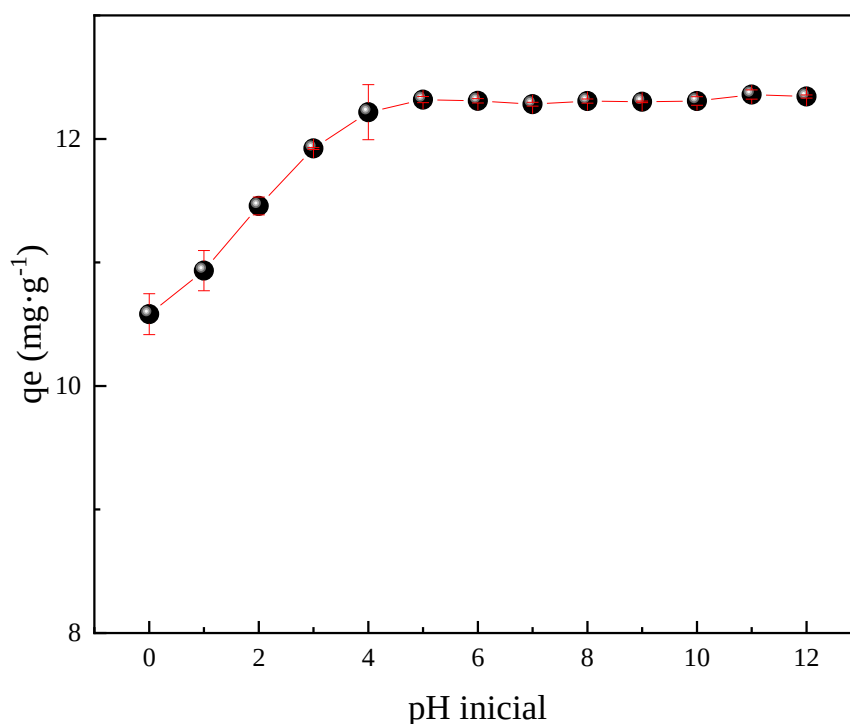


Fonte: O autor, 2024.

3.4. EFEITO DO PH

Analisando a Figura 5, pode-se observar que os pH mais ácidos, (0, 1 e 2) tiveram as menores quantidades adsorvidas com quando comparadas com os pH mais alcalinos. Os valores de quantidades adsorvidas desses pH foram 10,581, 10,933 e 11,457 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente para o pH 0, 1 e 2. Além disso, também foi possível observar que a remoção do corante se tornou constante a partir do pH 4 até o 12, com quantidade adsorvida de 12,216 e 12,342 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente.

Figura 5: Efeito do pH do bioadsorvente com tratamento básico na adsorção do corante azul de metileno com faixa de pH entre 0 e 12.



O corante azul de metileno é catiônico e sua remoção pelo adsorvente tratado com NaOH será mais eficiente em pH superior ao pH_{PCZ} , equivalente ao 6,80. Nessa mesma perspectiva, Franco *et al.* (2020) utilizaram o pó de semente de araticum como bioadsorvente para a remoção do corante violeta cristal. Os autores também determinaram o pH ideal da solução do corante em 7,5, superior ao pH_{PCZ} , 7,2. Venceslau *et al.* (2021) também utilizaram o pH superior ao pH_{PCZ} na utilização do pó da casca da atemóia para a remoção do corante azul de metileno. Diante disso, os ensaios de adsorção foram realizados em pH 7.

3.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção pode ser definida pela taxa de adsorção em relação ao tempo (Worch, 2012). É importante a realização desse estudo, pois determina o tempo de equilíbrio, sendo um parâmetro importante para as próximas etapas do processo de adsorção. Se o tempo de contato entre adsorvente-adsorvato puder ser reduzido, pode propiciar o aumento na escala

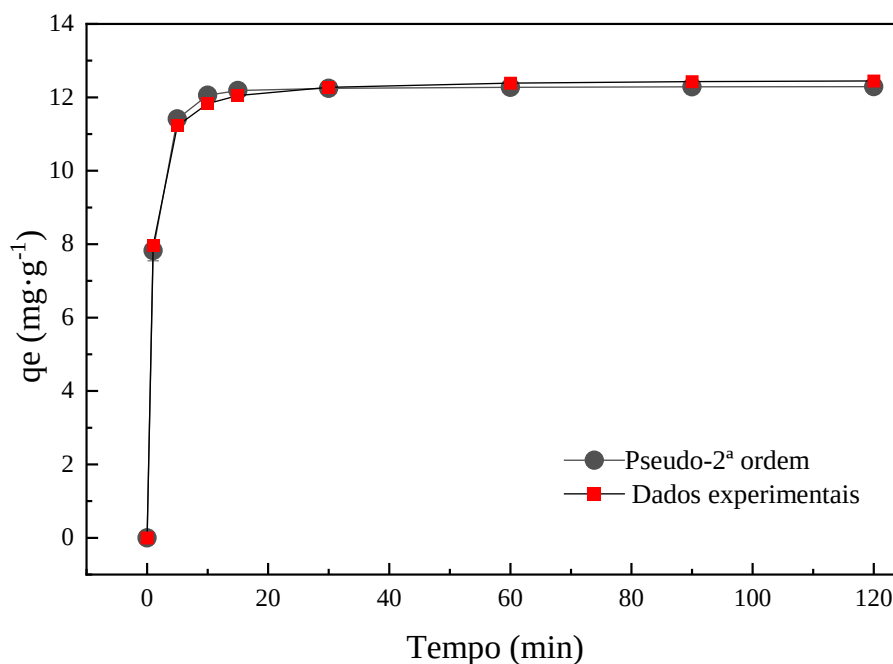
industrial do processo (Hubbe; Azizian; Douven, 2019). A seleção do modelo cinético com melhor ajuste aos dados experimentais foi determinada pelo coeficiente de correlação (R^2), critério de akaike corrigido e, além disso, o peso de akaike (w_i) informa o modelo que possui maior probabilidade de representar os dados experimentais. Os resultados foram expressos na Tabela 1.

Tabela 1: Comparação dos modelos cinéticos para a remoção do azul de metileno pela ação do pó da madeira do sabiá pelo critério de akaike.

Modelo Cinético	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção				
		R^2	R^2_{aj}	AIC	AIC _C	w_i
Pseudo-1ª ordem	$q_1 = 11,683$ $K_1 = 0,101$	0,969	0,957	-18,031	-15,631	0,017
Pseudo-2ª ordem	$q_2 = 12,140$ $K_2 = 0,018$	0,989	0,985	-26,202	-23,802	0,982*
Difusão intrapartícula	$K_{id} = 0,061$ $C = 10,513$	0,372	0,120	6,137	8,537	0,000
Elovich	$a = 507670,560$ $b = 1,625$ $q_e = 11,628$	0,676	0,546	0,846	3,246	0,000
Avrami	$K_{AV} = 0,453$ $n = 0,453$	0,969	0,946	-16,031	-10,031	0,001

O modelo cinético com menor valor de critério de akaike corrigido (-23,802), maior R^2 (0,989) e w_i (0,982) foi o pseudo-2ª ordem. Esse modelo cinético assume que o processo é controlado pela quimissorção entre o adsorvente e o corante na fase líquida (Simonin, 2016). A Figura 6 destaca a taxa de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente oriundo das cascas do sabiá com tratamento de NaOH em relação ao tempo. A partir da análise do gráfico, pôde-se determinar o tempo de equilíbrio do processo em 30 min, em que os próximos ensaios utilizaram esse tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato.

Figura 6: Comparação do ajuste do modelo cinético de pseudo-2ª ordem com os dados experimentais na adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente tratado com NaOH em relação ao tempo ($C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, agitação 180 rpm e pH = 7).



Yang *et al.* (2022) investigaram o uso da biomassa da madeira da espécie *Juglans regia* (nogueira) para a adsorção do corante violeta cristal e vermelho congo. Nesse estudo, o modelo cinético de pseudo-2ª ordem teve o melhor ajuste dos dados experimentais para os dois corantes, o que destaca que a quimissorção foi o mecanismo controlador do processo.

3.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Na Tabela 2 foram destacados os parâmetros obtidos dos ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente. Assim como o estudo cinético, o critério de akaike corrigido, peso de akaike e coeficiente de correlação serão os parâmetros utilizados para a escolha do modelo que possui maior probabilidade de representar os dados experimentais.

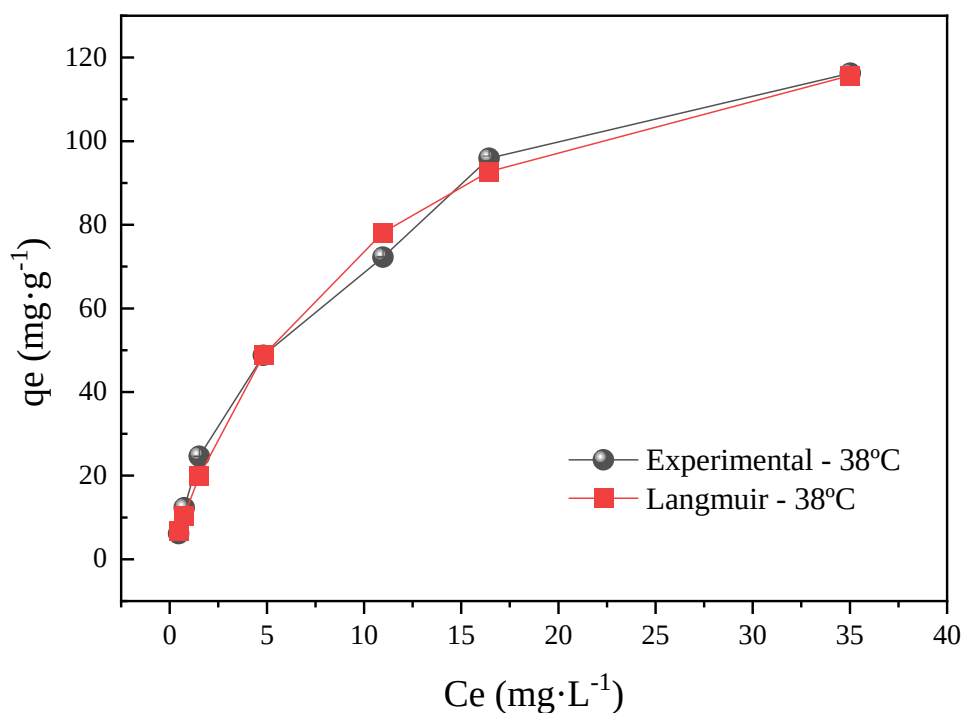
Tabela 2: Comparação dos modelos isotérmicos para a remoção do azul de metileno pela ação do adsorvente oriundo do sabiá pelo critério de akaike, nas temperaturas 28, 38 e 48°C.

Modelo isotérmico	Parâmetros do modelo	Temperatura (°C)		
		28	38	48
Langmuir	$q_{\max}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	145,727	148,213	151,629
	$K_L (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0,103	0,102	0,102
	DPR	20,582	14,200	23,540
	R^2	0,991	0,993	0,989
	R^2_{aj}	0,989	0,992	0,987
	X^2	2,668	2,038	2,609
	AIC	25,171	22,592	26,111
	AIC _C	28,171	25,592	20,982
	wi	0,951*	0,993*	0,984*
Freundlich	K_F	19,433	21,357	21,204
	n	1,912	2,025	1,966
	DPR	48,269	59,124	76,593
	R^2	0,978	0,973	0,965
	R^2_{aj}	0,973	0,967	0,958
	X^2	10,249	9,085	10,975
	AIC	31,137	32,557	34,370
	AIC _C	34,137	35,557	37,370
	wi	0,048	0,007	0,016

Diante da Tabela 2 de comparação entre os modelos, foi possível observar que a isoterma de Langmuir (38 °C) apresentou o maior de peso de akaike, 0,993, e maior R^2 , 0,993, possuindo a maior probabilidade de descrever os dados experimentais. O modelo de Langmuir supõe que o processo de adsorção acontece em monocamada com superfícies e sítios ativos homogêneos (Chang; Tun; Chen, 2020). Também foi possível determinar a quantidade máxima de adsorção, que para esse modelo, foi de 148,2 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Oliveira, Coelho e Melo (2018) utilizaram o mesocarpo do coco verde tratado com NaOH como bioadsorvente na remoção do corante azul de metileno, obtendo a quantidade máxima de adsorção de 54,1 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ na isoterma de Langmuir com R^2 de 0,929, sendo valores inferiores aos obtidos nesta pesquisa. Na Figura

7 foi destacada a comparação dos dados experimentais com o ajuste da isoterma de Langmuir para a temperatura 38°C.

Figura 7: Comparação entre os dados experimentais e isoterma de Langmuir na temperatura 38°C com as contrações de 25 a 500 mg·L⁻¹ (tempo de equilíbrio em 30 min, agitação em 180 rpm e pH 7).



Sahu *et al.* (2020) utilizaram cascas da fruta kendu (*Diospyros melanoxylon Roxb*) tratados com carbonato de cálcio para a remoção do corante azul de metileno. Dos modelos isotérmicos, o modelo de Langmuir teve o melhor ajuste aos dados experimentais com quantidade máxima de adsorção de 144,9 mg·g⁻¹.

4. CONCLUSÕES

Neste estudo, foi produzido um bioadsorvente oriundo de resíduos das cascas da espécie *Mimosa caesalpiniiifolia*, enfatizando a modificação química de NaOH no material vegetal. O tratamento básico propicia o aumento da quantidade adsorvida do bioadsorvente quando comparado com o bioadsorvente *in natura* e consequentemente maior a eficiência do material no processo de remoção do adsorvato. Os resultados dos ensaios de adsorção foram promissores para a remoção do corante azul de metileno, sobretudo quando comparados com trabalhos da literatura. O tempo de equilíbrio em 30 min pode acarretar uma diminuição nos gastos desse processo, sobretudo na redução de equipamentos necessários quando aplicado em larga escala. Com este estudo, também foi possível determinar a quantidade máxima de adsorção em $148,213 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para temperatura de 38°C .

5. REFERÊNCIAS

- ABEGUNDE, S. M.; IDOWU, K. S.; SULAIMON, A. O. Plant-Mediated Iron Nanoparticles and their Applications as Adsorbents for Water Treatment—A Review. **Journal of Chemical Reviews**, v. 2, n. 2, p. 103–113, 2020.
- ABDEL-HADY, E. E. et al. Textural properties and adsorption behavior of Zn–Mg–Al layered double hydroxide upon crystal violet dye removal as a low cost, effective, and recyclable adsorbent. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, 2023.
- ABD-ELHAMID, A. I.; ALI, H. H.; NAYLA. A. Modification of sugarcane bagasse as a novel lignocellulosic biomass adsorbent nanocomposite to improve adsorption of methylene blue. **Cellulose**, v. 30, n. 8, 2023.
- AKAIKE, H. A Bayesian Extension of the Minimum AIC Procedure of Autoregressive Model Fitting. Oxford University Press on behalf of Biometrika Trust, v. 66, n. 2, p. 237-242, 1979.
- AKAIKE, H. A New Look at the Statistical Model Identification. *Automatic Control*, v. 19, p. 716-723, 1974.
- AKSAKAL, O.; UCUN, H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 666–672, 2010.
- ARDILA-LEAL, L. D. et al. A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases. **Molecules**, v. 26, n. 13, 2021.
- ARSLAN, H. et al. Iron-loaded leonardite powder for Fenton oxidation of Reactive Red 180 dye removal. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 51, p. 77071–77080, 2022.
- CHANG, C. K.; TUN, H.; CHEN, C. C. An activity-based formulation for Langmuir adsorption isotherm. **Adsorption**, v. 26, n. 3, p. 375–386, 1 abr. 2020.
- FARIA, L. N. REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE MADEIRA NA PRODUÇÃO DE PAINÉIS APLICADOS NA CONSTRUÇÃO CIVIL. In: TULLIO, F. B. M. FORÇA, CRESCIMENTO E QUALIDADE DA ENGENHARIA CIVIL NO BRASIL. Ponta Grossa – PR: **Atena**, 2021, p. 102-111.
- FRANCO, D. S. P. et al. Araticum (*Annona crassiflora*) seed powder (ASP) for the treatment of colored effluents by biosorption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 10, p. 11184–11194, 2020.
- FOBIRI, G. K. Textile & Leather Review Synthetic Dye Application in Textiles: A Review on the Efficacies and Toxicities Involved How to cite: Fobiri GK. Synthetic Dye Application in Textiles: A Review on the Efficacies and Toxicities Involved Synthetic Dye Application in Textiles: A Review on the Efficacies and Toxicities Involved. *Textile & Leather Review*, v. 5, p. 180–198, 2022.

HAQUE, A. N. M. A. et al. Kinetics and equilibrium adsorption of methylene blue onto cotton gin trash bioadsorbents. **Cellulose**, v. 27, n. 11, p. 6485–6504, 2020.

HUBBE, M. A.; AZIZIAN, S.; DOUVEN, S. Implications of Apparent Pseudo-Second-Order Adsorption Kinetics onto Cellulosic Materials: A Review. **Bioresources**, v. 14, n. 1, 2019.

IHADDADEN, S. et al. Removal of methylene blue (basic dye) by coagulation-flocculation with biomaterials (bentonite and *Opuntia ficus indica*). **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, 2022.

JEDDOU, K. BEN et al. Adsorptive removal of direct red 80 and methylene blue from aqueous solution by potato peels: A comparison of anionic and cationic dyes. **Water Science and Technology**, v. 83, n. 6, 2021.

KUCUKCONGAR, S. et al. Reactive Dye Removal by Photocatalysis and Sonophotocatalysis Processes Using Ag/TiO₂/Fe₃O₄ Nanocomposite. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 234, n. 2, 1, 2023.

LELLIS, B. et al. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation**, v. 3, n. 2, p. 275–290, 2019.

MA, X. *et al.* A novel natural lignocellulosic biosorbent of sunflower stem-pith for textile cationic dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 331, 2022.

MBARKI, F. et al. Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H₃PO₄, ZnCl₂ and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. **Industrial Crops and Products**, v. 178, 2022.

MOORTHY, A. K et al. Acute toxicity of textile dye Methylene blue on growth and metabolism of selected fresh water microalgae. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 82, 2021.

NAYAK, A. K.; PAL, A. Enhanced adsorption of gentian violet dye from water using lignocellulosic agricultural waste modified with di- And tri-carboxylic acids: Artificial intelligence modeling, practical comprehension, mechanistic and regeneration analyses. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, 2021.

NINDJIO, G. F. K. et al. Lignocellulosic-Based Materials from Bean and Pistachio Pod Wastes for Dye-Contaminated Water Treatment: Optimization and Modeling of Indigo Carmine Sorption. **Polymers**, v. 14, n. 18, 2022.

OLIVEIRA, A. V. B. et al. Physicochemical modifications of sugarcane and cassava agroindustrial wastes for applications as biosorbents. **Bioresource Technology Reports**, v. 7, 1 set. 2019.

OLIVEIRA, F. M.; COELHO, L. M.; DE MELO, E. I. Evaluation of the adsorption process using green coconut mesocarp for removal of methylene blue dye. **Revista Materia**, v. 23, n. 4, 2018.

PAVIA, D. L. et al. Introdução à espectroscopia. São Paulo - SP: **Cengage Learning Brasil**, 2016. E-book. ISBN 9788522123391. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788522123391/>. Acesso em: 01 jun. 2023.

PHAWACHALOTORN, C.; SUWANPAYAK, N. The efficiency of mangosteen peel for dye removal. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1719, n. 1, 2021.

PUI, W. K.; YUSOFF, R.; AROUA, M. K. A review on activated carbon adsorption for volatile organic compounds (VOCs). **Reviews in Chemical Engineering De Gruyter**, v. 35, n. 5, 2019.

QUAFF, A. R.; VENKATESH, S.; VENKATESH, K. Degradation of Azo Dye by Ozone Oxidation: Cost Analysis and Buffering Effects on Dye Decomposition. **National Academy Science Letters**, v. 44, n. 4, p. 339–341, 2021.

ROSU, L. et al. Photochemical stability of a cotton fabric surface dyed with a reactive triphenodioxazine dye. **Polymers**, v. 13, n. 22, 2021.

SAHU, S. et al. Kendu (*Diospyros melanoxylon* Roxb) fruit peel activated carbon—an efficient bioadsorbent for methylene blue dye: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 18, p. 22579–22592, 2020.

SHAO, X. et al. Cellulose based cation-exchange fiber as filtration material for the rapid removal of methylene blue from wastewater. **Cellulose**, v. 28, n. 14, p. 9355–9367, 2021.

SUMAN, H. et al. Parametric study for the treatment of tannery dye wastewater by electrooxidation. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 100, n. 4, 2023.

TESHAGER, F. M.; HABTU, N. G.; MEQUANINT, K. A systematic study of cellulose-reactive anionic dye removal using a sustainable bioadsorbent. **Chemosphere**, v. 303, 2022.

TING, A. S. Y.; CHENG, C. K. W.; SANTIAGO, K. A. A. Decolourization of malachite green dye by endolichenic fungi from the lichen *Usnea* sp.: A novel study on their dye removal potential. **Journal of King Saud University - Science**, v. 33, n. 7, 2021.

THONGPRASONG, O.; THANANANT, H. Adsorption of iodine and reactive dye molecules from water using chemically modified and unmodified lignocellulosic powders (*Ficus Lyrata* seeds). **Research on Chemical Intermediates**, v. 48, n. 11, p. 4837–4856, 2022.

VASCONCELOS, M. W. et al. Textile effluent toxicity trend: A scientometric review. **Journal of Cleaner Production**, v. 366, 2022.

VENCESLAU, A. DE F. A. et al. Removal of Methylene Blue from an Aqueous Medium Using Atemoya Peel as a Low-cost Adsorbent. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, n. 11, 2021.

WAWRZKIEWICZ, M.; KOTOWSKA, U.; SOKÓŁ, A. Purification of textile effluents containing C.I. acid violet 1: Adsorptive removal versus hydrogen peroxide and peracetic acid based advanced oxidation. **Processes**, v. 9, n. 11, 2021.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**. v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963

YADAV, S. et al. Pennisetum glaucum lignocellulosic adsorbent modified with CNT for the removal of cationic dyes from individual and multi-component systems. **Cellulose**, v. 29, n. 14, p. 7803–7821, 2022.

YANG, X. et al. Characteristics and aqueous dye removal ability of novel biosorbents derived from acidic and alkaline one-step ball milling of hickory wood. **Chemosphere**, v. 309, 2022.

YHON, J. et al. Continuous Removal of Dyes from Wastewater Using Banana-Peel Bioadsorbent: A Low-Cost Alternative for Wastewater Treatment. **Sustainability (Switzerland)**, v. 15, n. 13. 2023.

YOO, C. G. et al. The critical role of lignin in lignocellulosic biomass conversion and recent pretreatment strategies: A comprehensive review. **Bioresource Technology Elsevier Ltd**, v. 301, 2020.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os bioadsorventes produzidos a partir da espécie *Mimosa caesalpiniiifolia* apresentaram eficiência na adsorção do corante Azul de Metileno (AM) em solução aquosa. A pesquisa envolvendo o pó da madeira (BM), o pó das cascas (BC) e o tratamento básico de NaOH no pó das cascas do sabiá (BCTB) como adsorventes demonstraram resultados promissores na remoção do AM. Além de enfatizar a reutilização de resíduos sólidos proveniente das indústrias moveleiras e serrarias, este estudo também destaca a importância da viabilidade econômica associadas à utilização desses materiais como alternativas de substituição dos adsorventes convencionais, sobretudo daqueles que possuem um alto custo financeiro quando aplicados em larga escala na indústria. Diante disso, os bioadsorventes produzidos nesta pesquisa possibilitam reduzir os gastos nos processos de tratamento das águas residuais oriundas do setor têxtil pelo método de adsorção.

Nos mecanismos de adsorção, o estudo cinético permitiu determinar o tempo de equilíbrio em 2h, 60 min e 30 min para BM, BC e BCTB na adsorção do corante AM, respectivamente. Assim, a determinação do tempo de agitação propicia minimizar os gastos financeiros no processo de adsorção. Os modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais e o modelo apresentou o melhor ajuste para os 3 bioadsorventes, enfatizando que a etapa controle do processo é a quimissorção.

Na isoterma de adsorção, o modelo de Langmuir teve o melhor ajuste nas temperaturas de 28, 38 e 48°C para todos os bioadsorventes testados, assumindo que o processo de adsorção acontece em monocamada. Dos bioadsorventes investigados nesta pesquisa, o maior valor de quantidade máxima de adsorção foi de 148,213 mg·g⁻¹ (38°C) para o BCTB, seguido do BC com 99,080 mg·g⁻¹ (28°C) e 43,783 mg·g⁻¹ (48°C) para o BM. Diante disso, os bioadsorventes oriundos da espécie do sabiá, nativa do bioma da caatinga e do clima semiárido, demonstraram ter potencial para adsorver o corante Azul de Metileno em solução aquosa.