

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMIÁRIDO

CPPGIT

4ª REUNIÃO EXTRAORDINÁRIA DE 2024 Data: 17 de junho de 2024 (segunda-feira)

Horário: 14h00min Local: vídeo conferência



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMIÁRIDO Comitê de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação Tecnológica. 4ª Reunião Extraordinária de 2024

1.	Apreciação e deliberação sobre a solicitação de pedido de defesa de mestrado de Mayl
	Henrique Gomes de Oliveira Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
	Materiais – PPGCEM



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

Av. Francisco Mota, 572 – C. Postal 137 – Bairro Pres. Costa e Silva – Mossoró – RN – CEP: 59.625-900 - Tel.: (84)3317-8313 – E.mail: ppgcem@ufersa.edu.br

Ao Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação Prof. Dr. Glauber Henrique de Sousa Nunes

SOLICITAÇÃO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

A Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais encaminha o pedido de defesa de dissertação do discente <u>Mayk Henrique Gomes de Oliveira</u>, intitulado <u>PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTE PROVENIENTE DE RESÍDUOS DA CARNAÚBA (Corpenícia prunifera) PARA ADSORÇÃO DO CORANTE VERDE DE MALAQUITA</u>, sob orientação do Prof. Dr. <u>Rafael Rodolfo de Melo</u>, docente permanente deste Programa.

Esta solicitação foi enviada à Coordenação no dia 19 de abril de 2024 com sugestão das datas de defesa para o dia 29 de abril. Observada a infregência ao Artigo 60 – inciso I do Regulamento Geral, a Coordenação levou a solicitação para apreciação e deliberação na 5ª Reunião Extraordinária do Colegiado do PPgCEM, ocorrida no último dia 08/05/2024, onde a solicitação de foi apreciada, tendo sido deliberado que:

- 1. considerando a argumentação agora apresentada pelo Orientador do aluno sobre a motivação que ensejou as reprovações nas disciplinas(encaminhadas à este Comitê como anexo) e
- considerando que o mesmo está com seu trabalho de pesquisa concluido como declarado pelo seu oreintador e cujo teor também está em anexo,

Em face da impossibilidade deste colegiado de suplantar o normativo do RG acima indicado, encaminhar para o Comitê de Pesquisa apreciar a argumentação e deliberar sobre a possibilidade de defesa da dissertação como solicitada.

Ressaltamos que o deferimento permitirá ao aluno defender dentro do prazo de prorrogação regulamentar que lhe fora concedido e que todos os membros convidados para a banca permanecem à disposição para participar em nova data a ser agendada, tão logo tenha-se a decisão deste egrégio Comitê.

Diante do exposto, solicitamos a inclusão desta solicitação como ponto de pauta para deliberação do CPPGIT, e permacemos a disposição para quaisquer esclarecimentos pertinentes.

Mossoró - RN, 13 de maio de 2024.





Ao Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação Prof. Dr. Glauber Henrique de Sousa Nunes

Assunto: Análise de pedido de discente do PPGCEM para defender o trabalho de Dissertação com mais de

Eu, Mayk Henrique Gomes de Oliveira, casado, residente na cidade de Apodi-RN, aluno do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM, da Universidade Federal do Semiárido – UFERSA, matrícula:

gostaria de solicitar a revisão da solicitação para defesa da dissertação de Mestrado, que foi indeferida devido a análise do meu histórico pelo Colegiado do PPGCEM, no qual, foram identificadas reprovações em disciplinas que infringem o Regulamento Geral da Pós-Graduação (Art. 60, Inciso I).

Sabendo disto, uso como justificativas das reprovações, o argumento que durante o segundo semestre do curso, solicitei o trancamento do mesmo (ANEXO 1) devido problemas pessoais que abalaram minha família – assassinato do meu sogro (ANEXO 2). Essa solicitação de trancamento só foi julgada como indeferida já no final do semestre e não tive tempo de recuperar as disciplinas que estava matriculado na época. Na época, por uma opção pessoal, resolvi não relevar tanto para o Colegiado, quanto para o Meu Orientador essa informação. E, creio que essa falta de detalhamento do problema, culminou na não aprovação do colegiado do meu pedido de trancamento. Essa perca repentina, nos abalou profundamente e, até hoje temos dificuldade em tratar desta questão. Em função disso, pensei diversas vezes se valeria a pena expor tal situação. E só decidi fazê-lo neste momento, após um pedido de meu Orientador e o consentimento de minha esposa.

Ressalto ainda que cursei todo o Mestrado sem bolsa, conciliando as minhas atividades acadêmicas com minha atividade profissional. Sou servidor público do Estado Rio Grande do Norte, resido em outra cidade, e não obtive liberação para cursar o Mestrado. Apesar de todas estas dificuldades, me dediquei muito para concluir o Mestrado, qualificando em 24 meses, e tendo concluído a versão de defesa da Dissertação aos 26 meses de curso.

Apesar das reprovações, no restante do curso, cumpri todas as disciplinas e atividades exigidas, como qualificação e exame de proficiência em língua estrangeira. Solicitei a prorrogação do vínculo por mais três meses, que foi aprovado pelo colegiado do curso.

Levando esses fatores em consideração, venho pedir que a situação seja revisada, visto que me dediquei ao programa, conclui as disciplinas e qualifiquei a Dissertação no tempo adequado.

Encaminho também em anexo, uma declaração do meu Orientador afirmando que estou apto para defesa (ANEXO 3), assim como, meu trabalho de Dissertação (ANEXO 4), pronto para ser defendido.

Mossoró – RN, 10 de maio de 2024.



Mayk Henrique Gomes de Oliveira (Discente)



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO SECRETARIA DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO Av. Francisco Mota, 572 - C. Postal 137 - Barro Pres. Costa e Silva - Mossori - RN - CEP: 59:623-700 - Te5. (84)3317-8313 - E-mail: secposiguifersa.edu.br

SOLICITAÇÃO PARA TRANCAMENTO DO CURSO

Eu, Mayk Henrique Gomes	s de Oliveira, portador do RG:	e CPF:
, aluno regularmente	e matriculado no Programa de Pós	s-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais	- PPGCEM da Universidade Federa	ıl Rural do Semi-
Árido (UFERSA), matrícula:	solicito o trancamento do cur-	so por motivo de
incompatibilidade de horários das o	disciplinas ofertadas no atual semest	re com o serviço
público que exerço na função de pro	ofessor de Química na cidade de Roc	dolfo Fernandes -
RN.		

Mossoró-RN, 08 de Setembro de 2022.



DISCENTE

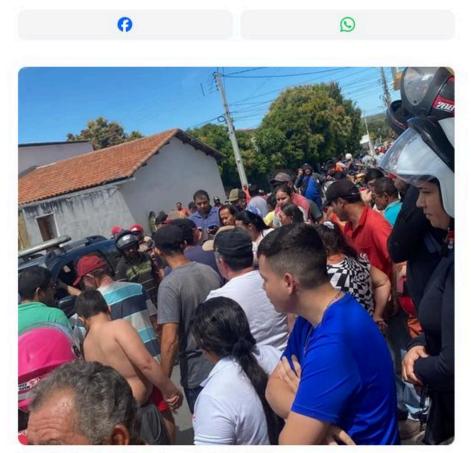
RIO GRANDE DO NORTE

Sogro de policial militar é morto a tiros no interior do Rio Grande do Norte

Crime ocorreu em Apodi nesta terça-feira (26). Dois homens em uma moto se aproximaram, e dispararam contra Manoel Januário, de 61 anos, que morreu no local.

Por Inter TV Costa Branca

26/07/2022 12h49 · Atualizado há um ano



Homem foi morto no bairro de Lagoa Seca, em Apodi — Foto: Cedida

Matéria completa disponível no link:

 $\underline{https://g1.globo.com/rn/rio-grande-do-norte/noticia/2022/07/26/sogro-de-policial-militar-e-morto-a-tiros-no-interior-do-rio-grande-do-norte.ghtml}$



DECLARAÇÃO

Declaramos para os fins a que se fizerem necessários, que MAYK HENRIQUE GOMES DE OLIVEIRA, aluno do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais (PPGCEM) desta instituição, concluiu todas as suas atividades junto ao programa, incluindo o exame de qualificação. O aluno, já se encontra com seu trabalho de Dissertação concluído e formatado, pronto para defesa, e tinha banca formada.

Mossoró-RN, 10 de maio de 2024.



Prof. Dr. Rafael Rodolfo de Melo UFERSA/CCA/DCAF

ANEXO 4

TRABALHO DE DISSERTAÇÃO...



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

MAYK HENRIQUE GOMES DE OLIVEIRA

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTE PROVENIENTE DE RESÍDUOS DA CARNAÚBA (Corpenícia prunifera) PARA ADSORÇÃO DO CORANTE VERDE DE MALAQUITA

MAYK HENRIQUE GOMES DE OLIVEIRA

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTE PROVENIENTE DE RESÍDUOS DA CARNAÚBA (Corpenícia prunifera) PARA ADSORÇÃO DO CORANTE VERDE DE MALAQUITA

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

Orientador: Prof. Dr. Rafael Rodolfo de Melo

Coorientadora: Profa. Dra. Patrícia Mendonça

Pimentel

DEDICATÓRIA

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

Jeremias 9. 23-24 Bíblia Sagrada

RESUMO

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

Palavras-chave: Carnaúba, Adsorção, Corante.

ABSTRACT

The contamination of water by the spillage of synthetic dyes used in various industries generates a major negative impact, making it difficult to eliminate them due to the composition of these dyes, causing not only the interruption of the passage of light for the algae to carry out photosynthesis, but also the poisoning of species seascapes and even people. One of these dyes is malachite green. Cationic and toxic, this dye is widely used in aquaculture as a fungicide and bactericide in fish, which after application dissolves in water. A viable option for cleaning water contaminated by dyes is the use of adsorbents, which allow dyes to be removed quickly and efficiently, without the use of expensive methods or machinery. The objective of this work was to produce and characterize an adsorbent based on Carnaúba wood residues for the adsorption of malachite green dye in aqueous solution. The material was processed in a knife mill and passed through a set of sieves, obtaining a higher yield at 80 mesh. The adsorbent was analyzed using a scanning electron microscope – SEM and presented a heterogeneous porous surface. Before the adsorption processes, the adsorbent was washed with water only. The total degradation temperature of the adsorbent was 475°C and the infrared indicated a chemical composition with oxygen functions on the surface of the material. The analytical curve of the malachite green dye was obtained to find the maximum wavelength using the UV-visible spectrophotometer at concentrations of 1, 2, 3, 4, 5 and 10 mg.L-1 resulting in 617nm, as wavelength maximum. During the tests, the ideal conditions with the highest dye removal yield were defined, presenting a pH of 5, 160rpm, an initial dye concentration of 50ppm and a temperature of 55°C. The PCZ was 6.34, above the maximum qe pH. After the adsorption tests, the kinetic study was carried out through mathematical modeling, in which the pseudo-second order model was the one that best adjusted to the experimental data according to the Akaike and Akaike criterion corrected, as for the study of isotherms, the best fit was Langmuir with ge of 12.98 mg.g⁻¹, being a favorable process, with RL of 0.2272. The initial speed of the process was 25.9 g.mg⁻¹.min⁻¹, characterizing rapid adsorption. The maximum removal percentage was 96%, reaching equilibrium after 30 minutes, but the adsorption rate began to decrease after 5 minutes. Therefore, the results point to the material as promising for use as an adsorbent in the adsorption of the aforementioned dye, being a low-cost alternative, since the material has not undergone any expensive treatment like activated carbons and is abundant in the NE region.

Keywords: Carnaúba, Adsorption, Corant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura Química do corante verde de malaquita	7
Figura 2: Carnaúba (Corpenícia prunifera).	8
Figura 3: Resíduos da Carnaúba após processo de poda	9
Figura 4: Etapas do mecanismo de adsorção.	1
Figura 5: Representação das isotermas de Weber e Chakravorti (1974).	0
Figura 6: Talos de Carnaúba antes do processamento.	8
Figura 7: Talos de Carnaúba cortado em pedaços menores.	9
Figura 8: Talos cortados de carnaúba em estufa para secagem	9
Figura 9: Moinho de facas tipo Willye	-0
Figura 10: Água residual proveniente das lavagens do material	-1
Figura 11: Bagaço do talo de Carnaúba após lavagem.	-1
Figura 12: Jogo de peneiras com agitador magnético.	-2
Figura 13: Gradientes do corante verde de malaquita em diferentes pH com concentração	ίο
inicial de 50 mg.L ⁻¹ 4	6
Figura 14: Soluções de verde malaquita a 50 mg.L ⁻¹ em agitação de 160rpm durante 24hora	s.
4	6
Figura 15: Gradientes do corante verde de malaquita após 24 horas com novas leituras de pl	Ι,
em concentração de inicial de 50mg.L ⁻¹ .	7
Figura 16: Relação do tempo de secagem em minutos com a massa em gramas5	1
Figura 17: Distribuição da granulometria do adsorvente.	2
Figura 18: Micrografias do adsorvente com tratamento de água (a, b, c, d) e sem tratamento (e,
f) em diferentes aproximações.	3
Figura 19: Curva Termogravimétrica – TG e DTG do bagaço de Carnaúba	5
Figura 20: Estruturas Químicas da Celulose, Hemicelulosa e Lignina	7
Figura 21: Principais picos da Espectroscopia do Infravermelho para o bagaço de Carnaúb	a.
5	8
Figura 22: Curva Analítica do Corante Verde de Malaquita em 617nm	9
Figura 23: Degradação do corante em diferentes pH's (3, 5, 7, 9 e 11)6	60
Figura 24: Relação de perda de concentração em percentagem em cada escala de pH6	51
Figura 25: Relação de pH inicial e pH final e pH _{PCZ} .	53
Figura 26: Relação do qt máximo com as variáveis, (A) Rotação por minuto; (B) pH o	la
solução; (C) Concentração do corante	54

Figura	27: C	Coloração (da so	olução verd	de mal	aqı	uita ao de	corr	er do tempo de a	dsorção.	••••	65
Figura	29:	Cinética	de	adsorção	com	0	modelo	de	pseudosegunda	ordem	e	dados
experim	entai	s							•••••			67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características gerais da Fisissorção e da Quimissorção.	23
Tabela 2: Características dos principais trabalhos estudados nesse estudo	36
Tabela 3: Classificação dos poros, segundo a União Internacional de Química Pura e Ap	licada
(IUPAC).	54
Tabela 4: Relação do pH inicial e pH final para obtenção do pH _{PCZ}	62
Tabela 5: Quantidade de corante verde malaquita adsorvido (mg.g ⁻¹) em relação a faixa	de pH
para o adsorvente de pó do talo de Carnaúba.	63
Tabela 6: Dados experimentais da cinética de adsorção do corante verde de malaquita u	sando
como adsorvente o pó do talo da Carnaúba.	65
Tabela 7: Modelos cinéticos e seus parâmetros com o peso de Akaike (wi)	66
Tabela 8: Resumo de alguns trabalhos com seus respectivos resultados	68
Tabela 9: Parâmetros dos modelos de isotermas e seus critérios estatísticos	69
Tabela 10: Resumo dos resultados e informações gerais do trabalho	70

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO
2.	OBJETIVOS15
2.1	OBJETIVO GERAL15
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICOS15
3.	REVISÃO DA LITERATURA
3.1	VERDE DE MALAQUITA
3.2	A CARNAÚBA (Corpenícia prunifera)
3.3	IMPACTOS AMBIENTAIS E LEGISLAÇÃO
3.4	A ADSORÇÃO20
3.4.	1 Mecanismo
3.4.	2 Fatores que influenciam na adsorção
3.4.	3 Os adsorventes
3.4.	4 Cinética de adsorção
3.4.	5 Modelos matemáticos da cinética
3.4.	6 Isotermas de adsorção29
3.4.	7 Modelos matemáticos das isotermas
3.5	EMPREGO DE ADSORVENTES NATURAIS NA REMOÇÃO DE CORANTES E
ME	TAIS PESADOS32
4.	METODOLOGIA
4.1	MATERIAIS
4.1.	1 Reagentes
4.1.	2 Equipamentos
4.2	OBTENÇÃO DO ADSORVENTE38
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES42
4.3.	1 Granulometria42
4.3.	2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)
4.3.	3 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)43
4.3.	4 Ponto de carga zero
	Tonto de carga zero
4.3.	

4.4	.1 Teste de degradação do corante	
4.4	.2 Preparo das soluções do corante	
4.4	.3 Obtenção da curva analítica	
4.5	ENSAIOS DE ADSORÇÃO45	
4.5	.1 Estudo do pH na adsorção	
4.5	.2 Estudo cinético	
4.5	.3 Obtenção da isotermas e estudo termodinâmico	
4.6	SELEÇÃO DOS MODELOS APLICADOS49	
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	
5.1	SECAGEM E RENDIMENTO GRANULOMÉTRICO51	
5.2	MICROSCÓPIO DE VARREDURA ELETRÔNICA (MEV)52	
5.3	TERMOGRAVIMETRIA55	
5.4	ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DI	Ε
FO	URIER57	
5.5	ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO	
5.5	.1 Curva Analítica	
5.5	.2 Degradação do corante em pH distintos, estudo do pH e pH _{pcz}	
5.5	.3 Cinética de Adsorção e seus modelos	
5.6	ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E SEUS MODELOS69	
6.	CONCLUSÕES71	
RE	FERÊNCIAS73	

1. INTRODUÇÃO

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

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

Os descartes incorretos desses resíduos líquidos em corpos de água acarretam consequências graves para o ecossistema aquático. Isso ocorre porque os corantes presentes nesses efluentes podem alterar parâmetros químicos e físicos, como a cor e turbidez, mesmo em quantidades pequenas. Isso dificulta a penetração dos raios solares e prejudica a capacidade de realização da fotossíntese pelo ecossistema aquático, resultando em alterações na dinâmica populacional dos organismos presentes nesse ambiente (PATIAS *et al.*, 2015). Dentre esses tantos resíduos, o corante verde malaquita (C₂₃H₂₅ClN₂), usado nos setores alimentício, têxtil e de aquicultura como agente antimicrobiano, antifúngico e antiparasitário, é um corante trifenilmetano tóxico e carcinogênico (DELPIANO *et al.*, 2021). Não é facilmente biodegradável e é resistente à descoloração por exposição à luz. Foram feitas tentativas de removê-la da água contaminada por meio de métodos convencionais, mas isso se mostrou difícil de conseguir.

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

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

Os principais adsorventes comerciais são: o carvão ativo (CA), aluminas, argilas, resinas orgânicas e adsorventes silicosos, todos esses apresentam eficiência adequada para cada tipo de material que se pretende adsorver (BATISTA e SILVA, 2017). Dentre esses, o carvão ativado, que é produzido a partir de resíduos madeireiros, sub-produtos orgânicos e materiais carbonáceos, recebe grande destaque nas suas variáveis aplicações. Grande parte desses carvões são oriundos de partes do vegetal, como galhos, troncos e pó de madeira que passam pelo processo de carbonização. Esse material então recebe tratamentos específicos, químicos ou térmicos para ativá-lo e aumentar consideravelmente sua área superficial através da formação de microporos (WERLANG *et al.*, 2013). O próprio pó ou bagaço de resíduos madeireiros também podem ser utilizados na produção de bioadsorventes passando por processos mais simples como a ativação com uso de ácidos.

A carnaúba (*Copernícia prunifera*), é uma palmeira bastante presente no semiárido nordestino. Sua exploração é fundamentada na extração do pó em suas folhas para produção de cera. Durante a extração de suas folhas uma parte chamada "talo" é descartada, sendo um resíduo madeireiro que não possui fins específicos. Esse material possui uma característica que chama a atenção, a sua porosidade é nítida, levantando-se assim a sua possível aplicação na produção de bioadsorventes.

Na literatura, já existem diversas pesquisas utilizando bioadsorventes para remoção de poluentes em meios aquosos, como por exemplo: casca de laranja (LUGO-LUGO *et al.*, 2012); casca de amendoim (LIU, SUN e LI, 2010; VARGA *et al.*, 2013); carvões ativados de algas (NEMCHI *et al.*, 2017), resíduos de algas marinhas (GOMES, 2019), pó de madeira sabiá (SOUZA, 2024) todos esses agregam valor a esses resíduos e os apresentam como opção para remoção de substancias em meio aquoso.

Sendo assim, este trabalho teve como objetivo obter, caracterizar e aplicar materiais adsorventes oriundos da Carnaúba (*Copernícia prunifera*) na remoção do corante verde de malaquita em solução aquosa.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo, obter, caracterizar e aplicar materiais adsorventes oriundos da Carnaúba (*Copernícia prunifera*) na remoção do corante verde de malaquita em solução aquosa.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

- Utilizar os talos de carnaúba para produzir os materiais adsorventes e agregar valor a esse resíduo madeireiro;
- Aplicar o adsorvente produzido na remoção do corante verde de malaquita em soluções aquosas;
- Identificar os parâmetros envolvidos na adsorção do corante verde de malaquita no material adsorvente produzido.

3. REVISÃO DA LITERATURA

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

3.1 VERDE DE MALAQUITA

O corante verde de malaquita (Figura 1) possui fórmula molecular C₂₃H₂₅ClN₂, com massa molar de 364,5 g/mol e é caracterizado como catiônico. Essa propriedade é importante devido a explicação que ela traz a respeito da sua interação intermolecular com os componentes que são aniônicos (possíveis adsorventes) e os tipos de interações que podem existir entre adsorvente e adsorvato sendo possível a fisissorção ou a quimissorção. Um corante catiônico apresenta cargas positivas em meio a cadeia polimérica com presença de ligações iônicas, outros corantes com essa mesma característica com vários estudos no âmbito da adsorção são Violeta crystal, Azul de metileno e Tionina (LIMA, 2017).

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

Figura 1: Estrutura Química do corante verde de malaquita.

FONTE: Próprio autor.

O corante verde de malaquita está classificado como do tipo básico e possuem alta solubilidade em água, essa propriedade o faz um material de difícil retirada deste meio. Possui uma cor verde azulada depois de misturado e pode ser modificada de acordo com o pH do meio. Por ter um baixo custo, seu uso muitas vezes é feito de forma irregular e sem acompanhamento técnico, suas principais aplicações estão ligadas ao controle de fungos e bactérias em peixes, no ramo da aquicultura. Depois de passar pelo o organismo do animal, o composto é capaz de contaminar os efluentes em que eles estavam inseridos (BILANDZIC *et al.*, 2012).

Depois que está dissolvido na água pode acarretar uma série de problemas, visto que esse composto é tóxico e cancerígeno, fazendo com que seja de absoluta importância a sua retirada da água antes do uso humano. Para a realização da retirada do corante verde de malaquita em efluentes pode ser feita através de processos de adsorção, visto que a desintegração por luz ou temperatura não é rentável (TEIXEIRA *et al.*, 2020).

3.2 A CARNAÚBA (Corpenícia prunifera)

A carnaúba (Figura 2), de nome científico *Corpenícia prunifera*, é uma palmeira típica do Nordeste do Brasil, seu nome, é originário do Tupi, que significa "árvore que arranha", isso por causa da sua vasta quantidade de espinhos que se formam em seu caule. Essa palmeira costuma nascer em solo arenosos, perto de rios ou regiões de várzeas. Seu tronco é cilindro e pode atingir até 15 metros de altura, sua copa é rodeada por caules espinhosos e folhas imensas, formando uma espécie de "leque" e sua coloração vai do verde ao amarelo claro ao longo da

perda de água. Na folha, se forma uma cera natural que ajuda a planta a reter água e desenvolver-se bem na Caatinga (LIMA, PAIXÃO, MARQUES *et al.*, 2019).



Figura 2: Carnaúba (Corpenícia prunifera).

FONTE: Próprio Autor.

Essa cera é extraída e dela vários produtos surgem, como por exemplo, batons, sabonetes, vernizes, artigos cosméticos, entre outros. A cera é extraída manualmente, após a secagem das folhas pela luz solar. Após a retirada da cera, a palha restante é usada como adubo nos campos. Além da cera, seus frutos são aproveitados como fonte de alimento e a madeira para produção de currais e telhados. Sua exploração gera emprego e renda para várias pessoas nas regiões de grande incidência, principalmente nos estados do Rio Grande do Norte, Ceará, Paraíba, Pernambuco e Piauí. Mesmo assim, partes desta planta não possuem destinação final (Figura 3), sendo gerado um resíduo madeireiro que são os seus talos, parte que liga o tronco as suas folhas, que é resultado do processo de poda que a planta sofre (CÂMARA SETORIAL DA CARNAÚBA, 2023).



Figura 3: Resíduos da Carnaúba após processo de poda.

FONTE: Próprio Autor.

A composição química da sua madeira recebe destaque pela quantidade significante de lignina e celulose, que segundo Singh, Mahanta e Bora (2017), podem variar entre 55% a 70%, característica esta que dá a carnaúba a possibilidade de ser uma boa fonte de adsorventes provenientes da sua madeira, que de acordo com Sakurai *et al.*, (2013) é um dos fatores que determinam a escolha de matérias primas para produção de adsorventes de origem madeireira, por indicarem superfícies não-lisas.

3.3 IMPACTOS AMBIENTAIS E LEGISLAÇÃO

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

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

As presenças de pigmentos em corpos de água trazem uma série de danos, dentre eles, o comprometimento da qualidade da água e a diminuição da penetrabilidade da luz solar no

corpo d'água, prejudicando de forma direta as atividades fotoquímicas e biológicas no seu interior (YAGUB *et al.*, 2014). Ainda no ambiente aquático, essas substâncias podem se acumular em seres vivos, como peixes, crustáceos, e até mesmo invertebrados, quando isso acontece e levam a morte desses seres vivos, a própria cadeia alimentar pode sofrer um desequilíbrio e acarretar no desaparecimento de espécies (TOPRAK; ANIS, 2017). Também relacionado à contaminação por corantes, outro grande problema é a dificuldade que existe de se biodegradarem.

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

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

3.4 A ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de separação de misturas no qual um material sólido (adsorvente) recebe em sua superfície uma determinada massa de um componente na fase líquida ou gasosa (adsorvato), essa adesão ocorre devido a presença de sítios ativos do adsorvente (DITTERT *et al.*, 2012). Nesta seção, discutiremos a respeito dos mecanismos, fatores e assuntos relacionados a adsorção.

3.4.1 Mecanismo

As etapas de um mecanismo de adsorção podem ser observadas em 3 etapas, ilustradas na Figura 4 logo abaixo. Na primeira etapa acontece um processo de difusão com a substância adsorvida em uma região (filme) muito próxima do adsorvente, essa aproximação ocorre devido as forças de Van der Walls envolvidas. Muitos fatores podem modificar a velocidade com que esse processo ocorre e a quantidade de adsorvato que pode vir a se impregnar no adsorvente (KIM; CHEA, 2012).

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

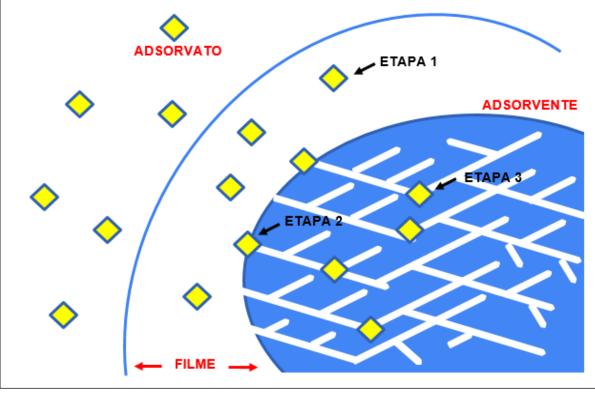


Figura 4: Etapas do mecanismo de adsorção.

FONTE: Próprio Autor.

Apesar de parecerem simples, essas três etapas apresentam resistências ao tipo de adsorvato, e que são responsáveis pela taxa de adsorção global (obtida através de experimento), ela é determinada pela resistência total, que será a soma das resistências de três componentes

em série. As resistências de transporte dependem de várias condições, que devem ser levadas em consideração no momento da interpretação de dados experimentais. Dentre essas condições podemos citar os tipos de adsorvente e adsorvato, suas propriedades físico-químicas (pH, temperatura, agitação) e os equipamentos utilizados. (PLAZINSKI e RUDZINSKI, 2010; OJEDIRAN *et al.*, 2021).

O adsorvato pode aderir à superfície de um adsorvente de duas formas diferentes. A fisissorção, que seria uma adsorção física e a quimissorção, uma adsorção química. Na primeira, o adsorvato se encontra ligado à superfície do adsorvente por interações fracas que possuem a mesma ordem de grandeza das forças de Van der Waals (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Nesta situação, pode ocorrer adsorção em camadas múltiplas e o processo é sempre acompanhado por uma perda de energia livre de Gibbs (ΔG), isto é, ΔG é menor que zero. A fisissorção é um processo reversível, podendo o adsorvente ser regenerado (ALMEIDA *et al.*, 2011 e SHINDHAL *et al.*, 2021). Já a segunda, é irreversível e envolve interações fortes através de ligações químicas, sendo essa técnica caracterizado por enormes energias de adsorção. Essas ligações são formadas através da transferência ou compartilhamento de elétrons entre o soluto e a superfície (CALVETE, 2011; PATIAS *et al.*, 2015).

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

Tabela 1: Características gerais da Fisissorção e da Quimissorção.

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

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

3.4.2 Fatores que influenciam na adsorção

No processo de adsorção, todas as características do sistema devem ser levadas em consideração, a alteração de qualquer que seja o fator, relacionado ao adsorvente ou a o adsorvato, podem gerar resultados adversos. Com relação aos fatores ligados aos adsorventes, podemos destacar: área superficial, hidrofobicidade, tamanho dos poros ou rugosidade, densidade e composição química da superfície. Já para o adsorvato, são levados em consideração: A sua polaridade, tamanho da molécula, sua solubilidade, acidez e basicidade (BATISTA e SILVA, 2017; VAGHETTI, 2009). Além desses, o sistema em questão também precisa ser analisado e caracterizado, para eles se destacam o pH, a temperatura e o tipo de solvente em que o adsorvato está misturado (GOMES, 2019).

A adsorção está ligada diretamente a um fator em destaque, que é a superfície de contato do adsorvente. Esse fator determina a carga máxima de adsorção que o adsorvente pode conter, ou seja, aquela porção da área total disponível para adsorção, e pode ser chamada de área superfícial específica (SEKAR *et al.*, 2004). Na superfície, a porosidade ou rugosidade

precisam ser avaliadas para identificar as condições adsorventes que o material pode ter. Em superfícies lisas a adsorção praticamente não ocorre (SOUZA, 2024).

3.4.3 Os adsorventes

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

A adesão do adsorvato no adsorvente pode ocorrer de duas formas gerais, uma é por meio da quimissorção e a outra por fisissorção. Na quimissorção a interação acontece através da formação de ligações químicas fortes entre adsorvente e adsorvato, essas ligações são irreversíveis, ou seja, uma vez formadas não é possível desfazê-las. Esse processo também pode acontecer em etapas (dissociação, difusão e reação), como acontece nas reações de catálise (VILLALOBOS *et al.*, 2013). Na fisissorção a interação entre adsorvente e adsorvato é meramente física, nesta, a intensidade da força é fraca por possuírem em sua maioria forças de Van de Walls, porém apresentam um longo alcance. Outra característica importante é que seu processo é exotérmico, visto que o adsorvato perde energia ao entrar em contato com os pontos de energia do adsorvente, ficando assim estável. A fisissorção pode ser revertida com o aumento da temperatura do meio, desestabilizando a superfície porosa (PIMENTEL *et al.*, 2022). Por possuir vários tipos de interações, os adsorventes poder ser produzidos de várias fontes, dentre elas o carvão se destaca (WERLANG, *et al.*, 2013).

O carvão é um produto oriundo de uma pirólise e sua ativação pode ser química (uso de ácidos ou bases fortes) ou física (temperaturas elevadas). O carvão ativado é um dos principais adsorventes usados atualmente. Após passar por procedimentos térmicos e/ou químicos, o mesmo ganha uma grande quantidade de poros, sua área superficial aumenta consideravelmente, o tornando apto para adsorver substâncias. É importante ressaltar que qualquer material que possa sofrer pirólise, pode ser transformado em carvão ativado, como, sementes, resíduos madeireiros, cascas de fruta etc. (DUTRA, 2021). Comercialmente e já predominante no mercado de adsorventes, o carvão ativado ainda é um produto com alto custo e em algumas situações podem não trazer tantos benefícios econômicos às indústrias que precisam de um adsorvente barato para viabilizar suas ações (BORBA *et al.*, 2013; AGUAYO-

VILLARREAL *et al.*, 2013). Com isso, muitas pesquisas ainda buscam fontes de adsorventes de baixo custo para assim, viabilizar suas aplicações e tornar eficiente sua manipulação.

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

Para tanto, encontrar adsorventes de baixos custos, não é suficiente para aplicação em larga escala. É preciso aplicar testes técnico-científicos que auxiliam na caracterização do adsorvente e por fim comprovar a sua eficiência diante do tipo de adsorvato para o qual ele foi planejado. Nesta caracterização podemos citar a velocidade de adsorção, sua otimização de temperatura e modelos matemáticos que explicam as interações entre adsorvente e adsorvato (SEKAR, *et al.* 2004), sempre levando em consideração qual característica físico-química usada no processo, só assim, os resultados irão tender a explicar como ocorreu a adsorção e mostrar a viabilidade da sua aplicação.

3.4.4 Cinética de adsorção

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

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

A cinética de adsorção pode ser representada por um gráfico regido pela quantidade de material adsorvido (mg/g) versus o tempo (minutos). Essa representação poderá ser aplicada a

vários métodos matemáticos como a regressão linear e assim possibilitar todos os estudos cinéticos e suas variáveis adjacentes. A cinética de adsorção depende de fatores físico-químicos, como o tipo de adsorvente (para esse estudo foi de origem vegetal – lignocelulósico), o tipo de adsorvato (neste estudo, um corante catiônico), e fatores experimentais, como a temperatura, o pH do meio e a concentração do adorvato (REGTI *et al.*, 2017; BORTOLUZ, 2020).

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

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

3.4.5 Modelos matemáticos da cinética

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

3.4.5.1 Pseudo-Primeira Ordem

A equação de pseudoprimeira ordem foi proposta por Lagergren (1898) e de acordo com Plazinski *et al.* (2009) é possivelmente o modelo mais antigo e ainda utilizado que descreve a taxa de adsorção em interações sólidos-líquidos. Sendo uma das mais utilizadas atualmente, esse modelo tem como a Equação 01 na forma não-linearizada:

$$qt = qe.(1 - e^{-k1t})$$
 Equação (1)

Onde, q_e é a quantidade de adsorvato retidas por grama do adsorvente no equilíbrio e q_t é o tempo do equilibrio, respectivamente (mg.g⁻¹); k_I é a constante cinética de pseudoprimeira

ordem (min⁻¹), esta constante determina a rapidez em que o equilíbrio pode ser alcançado dentro do procedimento.

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

$$ln(q_e - q_t) = ln q_e - k_1.t$$
 Equação (2)

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

3.4.5.2 Pseudo-Segunda Ordem

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

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

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

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

3.4.5.3 Difusão intra-particula

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

$$q_t = R_{id}\sqrt{t}$$
 Equação (4)

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

Hameed *et al.* (2008) e Nascimento *et al.* (2014) apontam três etapas determinantes que explicam a abrangência desse modelo. Na primeira, acontece uma adsorção instantânea em que o adsorvato segue em direção a superfície externa do adsorvente, em seguida, na segunda etapa, temos o adsorvato seguindo para as partes mais internas dos poros, nesse processo a adsorção é gradual e a difusão intrapartícula limita a velocidade do processo. A terceira etapa pode ou não acontecer, quando os poros são profundos, a difusão intrapartícula começa a desacelerar até atingir o equilíbrio, e isso se deve a baixa concentração do adsorvato (CASTILLO *et al.*, 2022).

3.4.5.4 Elovich

A equação de Elovich foi elaborada com o objetivo de estudar a cinética de adsorção química analisando um gás como adsorvato na superfície de um material sólido. Nesse processo, a quimissorção se sobrepõe e atualmente tem sido um dos modelos mais aplicados na adsorção em meio líquido (McLINTOCK, 1970 *apud* NASCIMNETO, 2014)).

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

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

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

O gráfico (q) versus ln(t) gera uma reta em que se obtêm os parâmetros α e β a partir do coeficiente linear e angular da reta respectivamente. Apesar de ter sido criada com o objetivo de investigar a adsorção química de gases em superfícies sólidas, alguns autores como Dotto (2010), Bonetto (2016) e Zazycki (2016) apontam um bom ajuste deste modelo na adsorção de metais e corantes em soluções utilizando quitosana e carvão ativado.

3.4.5.5 Avrami

O modelo cinético de Avrami foi desenvolvido por Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), ele é estudado através das transformações de períodos isotérmicos e não isotérmicos, explicando a transformação de fase de um dado material ocorrer em função do tempo e temperatura. (CARDOSO, 2010). A cinética da cristalização é entendida partir de uma série de crescimentos nos núcleos e expressa pela Equação 6:

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

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

3.4.6 Isotermas de adsorção

Além do entendimento da cinética de adsorção, outra relevante característica desse processo são as isotermas de adsorção, que avaliam e descrevem a relação entre quantidade de soluto que é adsorvida pelo adsorvente e a concentração que ainda permanecem diluída, vistos em uma temperatura específica, através desses dados é possível construir diagramas e aplicar modelos matemáticos para descrever de forma precisa o equilíbrio do processo (YAGUB *et al.*,

2014; BORTOLUZ, 2020). A Figura 5 abaixo apresenta as cinco formas típicas de isotermas usadas na avaliação da adsorção em meio aquoso de acordo com Weber e Chakravorti (1974).

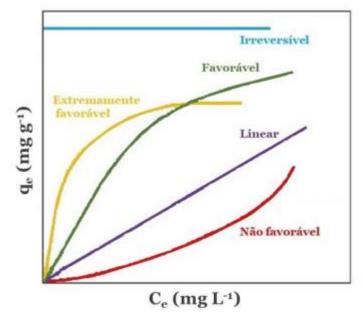


Figura 5: Representação das isotermas de Weber e Chakravorti (1974).

FONTE: BORTOLUZ (2020) Adaptado de WEBER e CHAKRAVORTI (1974).

Cada umas das formas possuem características que se relacionam se acordo com as concentrações envolvidas. A irreversível apresenta características de uma adsorção inicial repentina, indica uma grande afinidade entre as substâncias envolvidas, adsorvente e adsorvato. A isoterma linear apresenta uma proporcionalidade entre as concentrações, assim não apresenta um ponto de máxima adsorção. A extremamente favorável e a favorável são parecidas entre si e representarem processos em que uma carga sólida relativamente alta pode ser adsorvida, mesmo o adsorvato estando com baixa concentração na solução, já a não favorável recebe essa nomenclatura por representar apenas pequenas remoções em baixa concentração de adsorvato (WEBER e CHAKRAVORTI, 1974).

3.4.7 Modelos matemáticos das isotermas

Para que os dados experimentais no equilíbrio possam ser descritos e quantificar a capacidade adsortiva do material estudado, modelos matemáticos precisam ser aplicados, dentre muitos, o modelo de Langmuir e Freundlich, são os mais aplicados nos estudos de adsorção que envolvem corantes como adsorvatos. (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017; YAGUB *et al.*, 2014).

3.4.7.1 Langmuir

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

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}k_LC_e}{1 + k_LC_e}$$
 Equação (7)

Onde, q_e representa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio dado por mg.g⁻¹, $q_{m\acute{a}x}$ seria capacidade máxima de adsorção do adsorvente em mg.g⁻¹, sendo que somente uma camada do adsorvato seria recoberta. C_e é a concentração do adsorvato na solução depois que o meio tinge o equilíbrio, esse parâmetro é dado em mg.L⁻¹. Por último temos o k_L é a constante de equilíbrio de Langmuir dado em L.mg⁻¹ (BORTOLUZ, 2020; GOMES, 2019). A forma linearizada dessa equação por ser observada na Equação 8 logo abaixo:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}K_L} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}}C_e$$
 Equação (8)

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

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

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

Sendo que k_L é a constate cinética de Langmuir (L.mg⁻¹) e C_0 é a concentração inicial de adsorvato em mg.L⁻¹. Após ser calculado o valor de R_L deve ser analisado seguindo as

seguintes informações: quando R_L = zero, o processo será irreversível; quando R_L for maior que zero e menor que 1, o processo será favorável; quando R_L = 1, o processo será linear e por último o processo só será desfavorável se o R_L for maior que 1 (FOO; HAMEED, 2010).

3.4.7.2 Freundlich

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

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$
 Equação (10)

Sendo que q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹); n e K_F são constantes que depende da temperatura. No caso do n, é uma constante adimensional, e está relacionado com a intensidade de adsorção, o mesmo irá variar de acordo com a heterogeneidade do material, caso apresente um valor entre 1 e 10, caracteriza o processo como favorável. O K_F (mg.g⁻¹.(mg.L⁻¹)^{-1/n}), é a constante de Freundlich, ela age de forma proporcional a afinidade do adsorvato no adadsorvente, ou seja, quanto maior for o seu valor, maior será a afinidade entre os dois. Por último o Ce é a concentração de soluto no equilíbrio na solução e é dado em mg.L⁻¹. (FOO; HAMEED, 2010).

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

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

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

Pereira (2017), utilizou as folhas em pó do cajueiro (*Anarcadium occidentale L*.) e da carnáuba (*Copernicia prunifera*) para a remoção de cobre em solução aquosa. Os adsorventes produzidos não passaram por nenhum tratamento térmico ou químico, apenas o processo de

trituração gerando partículas entre 0,075 a 0,106mm. O pH ideal com máxima adsorção variou de 3 a 7 para ambas as folhas, atingindo o equilíbrio logo nos 2 primeiros minutos, tendo como melhor modelo cinético o de pseudo-primiera ordem. Para as folhas de cajueiro, o percentual de remoção foi de 19%, já para as folhas de carnaúba foi de 79%.

Góes (2013) trabalhou com a palha da carnaúba, mesma planta utilizada neste trabalho. No seu estudo, os adsorvatos envolvidos eram corantes do tipo cristal violeta e azul de metileno. O pH com maior rendimento de adsorção foi de 5 e o modelo cinético com melhor ajuste foi o de pseudo-segunda ordem. O tempo de equilíbrio foi de 120 minutos com temperatura de 25°C. As isotermas foram feitas de 25 a 55°C, nesta os corantes se comportaram de forma desproporcional, no cristal violeta a adsorção aumentou quando a temperatura também aumentava, já o azul de metileno diminuía quanto a temperatura aumentava. O modelo de isoterma que melhor descreveu o comportamento foi o de Sips e suas quantidades máximas adsorvidas foram de 0,294 mmol.g⁻¹ para o azul de metileno a 25°C e 0,399 mmol.g⁻¹ do cristal violeta a 55°C. Outro resultado interessante foi a temperatura inicial de degradação que foi de 150°C, através da análise termogravimétrica.

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

Outro importante estudo nesta linda de pesquisa foi realizado por Santos (2021), ele trabalhou com as cascas de amendoim e sementes de graviola como produtos base na produção de um adsorvente, na adsorção de íons metálicos Cd⁺² e Pb⁺². O adsorvente passou por tratamento ácido e as melhores condições na adsorção foram com pH igual a 5, relação massa do adsorvente e volume da solução de 2g/L, velocidade de agitação de 50 rpm e temperatura de 30°C. O melhor modelo cinético ajustado foi o de Pseudo-segunda ordem e para isotermas foi o de Langmuir. O equilíbrio foi atingido nos 3 minutos iniciais e capacidade adsortiva de 0,1 mmol/g para o Cd e 0,3 mmol/g para o Pb.

No estudo de Antunes *et al.* (2018), foi desenvolvido um adsorvente a base de casca de abacaxi para ser aplicado ao corante azul de metileno. Neste estudo, o material foi secado e processado até granulometria 0,2 mm, não houve nenhum tratamento. As condições de 150rpm, 40°C e com concentração do adsorbato em 100ppm, foram padronizadas para os ensaios. O adsorvente consegui remover 81% do corante. Sua característica foi de exotérmica, pois o aumento da temperatura desfavoreceu a adsorção e teve como modelo de isoterma o de Freundlich. Neste trabalho não foi feita a cinética de adsorção, nem ajuste de pH, mesmo assim, esses resultados tornaram a casca de abacaxi um promissor adsorvente de baixo custo.

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

Villalobos *et al.* (2013), estudou a produção de adsorventes através da maceração de celulose oriunda de resíduos de madeira junto a espumas de puliuretano. A celulose foi tratada com metil difenildiisocianato em duas concentrações. Em seguida foram criadas 4 misturas, uma com o puliuretano e celulose não-tratada, puliuretano com celulose tratada na concentração 1, puliuretano com celulose tratada na concentração 2 e outra com puliuretano sem celulose. O adsorvato em questão foi o vermelho de procion, um corante. No estudo cinético e do pH, foi encontrado um tempo de equilíbrio de 240 minutos, um pH de 5 e o melhor modelo ajustado foi o de pseudo-segunda ordem. Não foi realizado nenhuma influência da temperatura na adsorção.

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

Tabela 2: Características dos principais trabalhos analisados nesse estudo.

Autores	Adsorvente	Adsorvato	Modelo Cinético	Isoterma	Tempo de Equilíbrio	pH_{pcz}	qMáx.
Pereira (2017)	Pó de Folhas de Carnaúba e Cajueiro	Solução de Cobre (Cu)	Primeira ordem	-	2 minutos	3 -7	19% e 79%
Góes (2013)	Palha de Carnaúba	Cristal violeta e Azul de metileno	Segunda ordem	Sips	120 minutos	5	0,294 e 0,399 mmol.g ⁻¹
Bortoluz (2020)	Pó de <i>Pinus</i> elliottii	Azul de metileno	Segunda ordem	Freundlich	110 minutos	5	12%
Santos (2021)	Casca de amendoin e sementes de graviola	Soluções aquosas de Cádmio II (Cd ⁺²) e Chumbo II (Pb ⁺²)	Segunda ordem	Langmuir	3 minutos	7	Cd ⁺² 0,1mmol/g; Pb ⁺² 0,3mmol/g
Antunes <i>et al</i> . (2018)	Casca de abacaxi	Solução aquosa do corante Azul de metileno	-	Freundlich e Langmuir	-	-	81%
Teixeira <i>et al</i> . (2020)	Casca de banana e sabugo de milho	Solução aquosa do corante verde de malaquita	Segunda ordem	Casca de banana –Tóth; Sabugo de milho - Freundlich	Casca de banana – 45 minutos e sabugo de milho – 60 minutos	5	Casca de banana – 99,09%; Sabugo de milho – 90,85%
Villalobos et al. (2013)	Pó de massaranduba	Solução aquosa do corante vermelho procion	Segunda ordem	-	240 minutos	5	2,33 mg.g ⁻¹

Fonte: Próprio autor.

4. METODOLOGIA

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

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes

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

4.1.2 Equipamentos

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

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

4.2 OBTENÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente foi obtido a partir da coleta do material *in natura* (Figura 6) que foram os talos da Carnaúba, colhidos no distrito de Melancias, Zona Rural do município de Apodi-RN.



Figura 6: Talos de Carnaúba antes do processamento.

FONTE: Próprio Autor.

Após a coleta, o material foi cortado em pedaços menores (Figura 7) e seco em estufa (modelo MARQUES 42 – MARQ LABOR) à 65°C até atingir massa constante (Figura 8).



Figura 7: Talos de Carnaúba cortado em pedaços menores.

FONTE: Próprio Autor.



Figura 8: Talos cortados de carnaúba em estufa para secagem.

FONTE: Próprio Autor.

Em seguida o material já seco foi triturado em moinho de facas tipo *Willye* modelo marca (STAR FT 50 - FORTNOX) (Figura 9), com a produção do bagaço ou pó. Em seguida o material foi levado a jogo de peneiras (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda) para identificação granulométrica (Figura 12). Esses procedimentos foram realizados no conjunto de laboratórios do IFRN – Campus Apodi.



Figura 9: Moinho de facas tipo Willye.

FONTE: Próprio Autor.

Após todos esses procedimentos, o material foi lavado. Nesse processo, foi colocado 50g de material com 250mL de água em banho maria à 60°C durante 3 horas. Em seguida, o material foi filtrado e feito uma nova lavagem a frio para remoção de materiais que atrapalham no processo de adsorção e leitura no espectrofotômetro (ANTUNES *et al.*, 2010). A mistura foi colocada sob agitação de 90rpm durante 24 horas com água à 30°C. Após o tempo o material foi filtrado e iniciado uma nova lavagem a frio. Esse processo foi repetido durante 5 dias, a Figura 10 logo abaixo mostra as águas de lavagem durante os 6 processos. Ao final do tempo o material foi seco

(60° até massa constante) e armazenado em recipiente adequado e fechado para serem aplicados nos processos relacionados a adsorção. Esse método foi adaptado do que foi feito por Souza (2024).

l² Lavagem 2² Lavagem 3³ Lavagem 4² Lavagem 5² Lavagem 6² Lavagem

Figura 10: Água residual proveniente das lavagens do material.

FONTE: Próprio Autor.

Na Figura 11 logo a seguir está o adsorvente lavado e seco que foi utilizado nas etapas seguintes a esse trabalho.



Figura 11: Bagaço do talo de Carnaúba após lavagem.

FONTE: Próprio Autor.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Para que o material possa ser reproduzido em outros trabalhos ou seus resultados sejam discutidos e comparados com outros adsorventes, se fez necessário o levantamento de várias características dele, dentre elas no âmbito da adsorção as mais relevantes são: Granulometria, imagens em microscópio eletrônico de varredura, espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier, ponto de carga zero e análise termogravimétrica.

4.3.1 Granulometria

Após passar pelo processamento no moinho de facas, todo o material foi colocado em um jogo de peneiras com medidas de 10, 50, 80, 100 e 150 Mesh (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda) para a identificação da granulometria com maior rendimento, esse jogo foi colocado em cima de um agitador magnético (modelo I-1016-B – LUCADEMA) durante 10 minutos sobre agitação de 90rpm, a Figura 12 logo abaixo apresenta o equipamento montado. Em seguida, foram pesados em balança analítica digital (modelo AY220 – SHIMADZU) cada quantidade de amostra nas respectivas peneiras e identificado qual obteve a maior quantidade.



Figura 12: Jogo de peneiras com agitador magnético.

FONTE: Próprio Autor.

4.3.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

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

4.3.3 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

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

4.3.4 Ponto de carga zero

Os métodos que foram utilizados para encontrar o ponto de carga zero foi o "método drift" ou método potenciométrico, adaptado de como foi feito em Gomes (2019), Teixeira, *et al*, (2020) e Souza (2024), que consistiu em colocar em contato uma mistura de 0,250 g do adsorvente com 50 mL de solução aquosa de NaCl 0,01 mol/L sob diferentes condições de pH inicial (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), ajustados com soluções de 1,0 mol/L de HCl ou NaOH, à temperatura de 30 °C, com agitação constante de 160 rpm. Foi determinado o pH após 24 horas de equilíbrio e em seguida traçada uma curva do pH inicial x pH final. O PCZ correspondeu ao ponto médio da faixa na qual o pH final se manteve constante independentemente do pH inicial, ou seja, onde a superfície se comporta como um tampão. Essa etapa foi realizada no laboratório pós-colheita, no prédio do LASAP-UFERSA.

4.3.5 Análise termogravimétrica

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

4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS APLICADOS AO CORANTE VERDE DE MALAQUITA

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

4.4.1 Teste de degradação do corante

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

4.4.2 Preparo das soluções do corante

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

4.4.3 Obtenção da curva analítica

Para a construção da curva analítica, foram preparadas diferentes soluções de verde de malaquita (C₂₃H₂₅ClN₂) em concentrações de 1, 2, 3, 4, 5 e 10 mg.L⁻¹ e, em seguida, lidas no espectrofotômetro (modelo EVO600PC – THERMO) UV-visível desde 400 até 800 nm para determinar a longitude de onda máxima.

4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

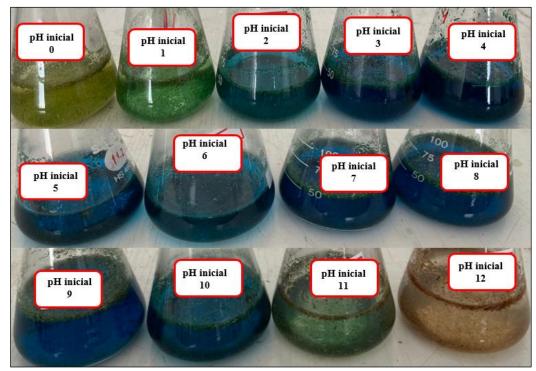
Para realizar os procedimentos de adsorção, vários fatores foram estudados, analisados e testados, sempre com o intuito de encontrar as melhores condições possíveis gerando ótimos resultados no processo de adsorção do corante verde de malaquita pelo pó de talo de Carnaúba (adsorvente).

4.5.1 Estudo do pH na adsorção

Para a análise do controle de pH, foram utilizadas soluções de verde malaquita de 50 mg.L⁻¹ com pH correspondente a 4, 5, 6, 7 e 8. Os valores de pH foram ajustados utilizando HCl e NaOH 1,0 mol.L⁻¹ e medidos com pHmetro TECNAL, modelo TEC-3MP sob agitação de 160 rpm no laboratório de Processo no CITED – UFERSA. Para os ensaios de adsorção, feitas em triplicata usando 1 g do adsorvente em 250 mL da solução aquosa de verde de malaquita, e retirando-se alíquotas em três tempos diferentes para análise: em 3 horas de contato, 5 horas e 24 horas, sob agitação de 160 rpm e temperatura de 30 °C, controladas com auxílio de um SHAKER da marca SOLAB, modelo SL – 222, em banho finito. As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro UV-VIS, pelo método direto. Procedimento adaptado de Gomes (2019) e Nascimento *et al.* (2014).

Nas Figuras 13, 14 e 15, podemos observar, o gradiente do corante na escala de pH de 0 a 12, o processo de agitação por 24 horas e o novo gradiente após esse período, respectivamente.

Figura 13: Gradientes do corante verde de malaquita em diferentes pH com concentração inicial de 50 mg.L⁻¹.



FONTE: Próprio autor.

Figura 14: Soluções de verde malaquita a 50 mg.L⁻¹ em agitação de 160rpm durante 24horas.



FONTE: Próprio autor.

pH inicial - 2 pH inicial - 3 pH inicial – 4 pH inicial - 0 pH inicial – 1 pH final - 2,4 pH final - 3,17 pH final - 0,45 pH final - 5,89 pH final - 1 pH inicial - 8 pH inicial - 5 pH inicial - 6 pH inicial - 7 pH final - 6,42 pH final - 6,08 pH final - 6,13 pH final - 6,29 pH inicial – 12 pH inicial - 11 pH inicial - 9 pH inicial – 10 pH final - 11,48 pH final - 10.05 pH final - 7,02 pH final - 7.48

Figura 15: Gradientes do corante verde de malaquita após 24 horas com novas leituras de pH, em concentração de inicial de 50mg.L⁻¹.

FONTE: Próprio autor.

4.5.2 Estudo cinético

Para o estudo da cinética de remoção do corante verde de malaquita em um efluente sintético, foi preparada uma solução de concentração de 50 mg.L⁻¹ em pH 5, determinada em ensaios preliminares, ajustados com HCl. Os ensaios ocorreram em banho finito, com agitação de 160 rpm e temperatura de 30 °C, controladas com o auxílio de um SHAKER da marca SOLAB, modelo SL – 222. O procedimento constitui em pesar 1 g do adsorvente em erlenmeyer de 250 mL e em seguida adicionou-se 250 mL da solução de verde de malaquita 50 mg.L⁻¹.

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

Além do pH ideal, outras variáveis foram analisadas, a velocidade de rotação (rpm) e concentração inicial do corante, utilizando para essas análises a massa de 1g para 250mL de solução a 30°C. Foram feitas em batelada para a adsorção em velocidades de 100, 120, 140 e 160 rpm, e

para a concentração foram usadas as de 10, 20, 30, 40, 50 ppm. Sempre analisando a absorbância no comprimento de onda 617nm em espectrofotômetro UV-VIS, em tempos de 5, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos.

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

$$qt = (Ci - Ct).V.W$$
 Equação (11)

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

$$%REMO$$
ÇÃ $O = \left(\frac{Ci - Ct}{Ci}\right) x 100$ Equação (12)

Onde, *Ci* é a concentração inicial do corante (mg.L⁻¹); *Ct* será a concentração de corante na solução após um tempo de contato "t" com o adsorvente (mg.L⁻¹). Serão testados os modelos cinéticos de Pseudo 1ª ordem, Pseudo 2ª ordem, Difusão intrapartícula, Elovich e Avrami, esses, fazem parte da grande maioria dos estudos de cinética de adsorção. Essa metodologia é baseada nos estudos de Gomes (2019), Nascimento *et al.* (2014) e Teixeira *et al.* (2020).

4.5.3 Obtenção da isotermas e estudo termodinâmico

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

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

$$qe = (Ci - Ce).V.W$$
 Equação (13)

Onde, *qe* constitui a capacidade de adsorção do adsorvente (mg/g); *Ci* e *Ct* serão as concentrações inicial e de equilíbrio do corante (mg.L⁻¹), respectivamente; *V* será o volume da solução de corante (L) e *W* será a massa de adsorvente (g). Serão testados os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. Essa metodologia é baseada nos estudos de Gomes (2019), Nascimento, *et al.* (2014) e Teixeira, *et al.* (2020).

4.6 SELEÇÃO DOS MODELOS APLICADOS

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

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

$$AIC = 2k - 2\ln(L)$$
 Equação (14)

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

SANTOS (2017) *apud* Burnham e Anderson (2004), ressalta que o ajuste de polarização ou correção para a AIC deve ser dado pela Equação 15:

$$AICc = AIC + [2k.(k+1).n - k - 1]$$
 Equação (15)

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

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

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

5.1 SECAGEM E RENDIMENTO GRANULOMÉTRICO

A secagem do material durou 3 horas e 30 minutos e durante esse tempo, houve uma perda de massa equivalente a 56 g, onde no início eram 746 g. Na Figura 16 logo a baixo podemos observar a relação do tempo de secagem em minutos com a massa em gramas.

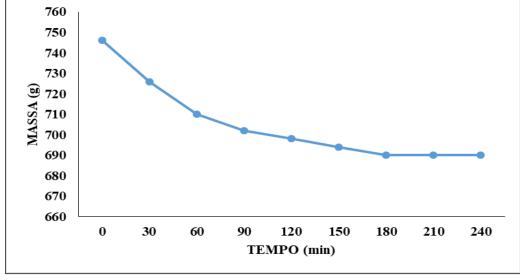


Figura 16: Relação do tempo de secagem em minutos com a massa em gramas.

FONTE: Próprio Autor.

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

Logo após a secagem foi realizada o processamento do material, seguido do uso do jogo de peneira para medir o seu rendimento granulométrico. Nesse processo, a peneira com maior rendimento foi a de 80 mesh, realizando a conversão de mesh para milímetros, temos que os tamanhos das partículas estão inseridos no intervalo de 0,250 a 0,376 mm, isso de acordo com a tabela de conversão usada por Silva e Fernandes (2010). Segundo Adamsom e Gast (1970) os tamanhos das partículas podem alterar na eficiência da adsorção, sendo assim importante especificar qual tamanho foi utilizado no referido trabalho. Na Figura 17 a seguir, estão dispostas as medidas de cada mesh com suas respectivas massas em gramas.

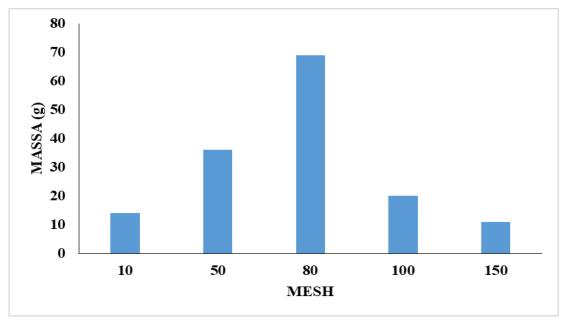


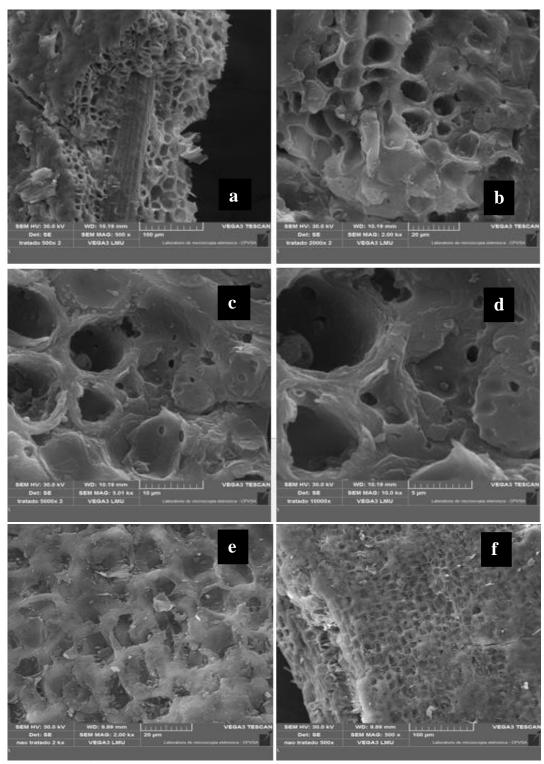
Figura 17: Distribuição da granulometria do adsorvente.

FONTE: Próprio autor.

5.2 MICROSCÓPIO DE VARREDURA ELETRÔNICA (MEV)

As imagens geradas pelo MEV, estão representadas pelas Figura 18 que são referentes ao material lavado com água (a,b,c,d) e o material sem tratamento (e, f).

Figura 18: Micrografias do adsorvente com tratamento de água (a, b, c, d) e sem tratamento (e, f) em diferentes aproximações.



FONTE: Próprio autor.

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

Classificação	Diâmetro Do Poro (D)		
Microporo	D < 20 Å		
Mesoporo	20 Å < D > 500 Å		
Macroporo	D > 500 Å		

FONTE: Thommes et al. (2015).

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

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

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

Gomes (2019), foram estudados três tipos de algas marinhas, as quais passaram por tratamento ácido e tiveram suas superfícies visualisadas no MEV, identificado assim superfícies rugosas.

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

5.3 TERMOGRAVIMETRIA

As curvas termogravimétricas (TG e DTG) foram obtidas e podem ser vista na Figura 19 logo a seguir. Essa análise teve como objetivo apresentar os estágios de degradação do material pela influência da temperatura.

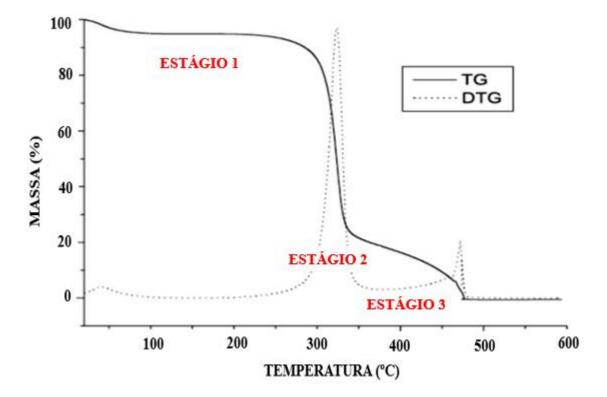


Figura 19: Curva Termogravimétrica – TG e DTG do bagaço de Carnaúba.

FONTE: Próprio Autor.

No estágio 1 houve uma pequena perda de massa (10%), apenas no estágio 2 que ocorreu o maior pico de perda de massa que foi no intervalo de 260°C a 340°C, atingindo uma perca de 80% da massa total, nela, carboidratos menores (celulose e hemicelulose) devem ter sido os primeiros a se volatilizar, isso por possuírem um grande número de hidroxilas (YACOU *et al.* 2018). Por fim, no estágio 3 (340° a 475°C), temos o segundo pico de perda de massa, atingindo assim a degradação total do material na temperatura de 475°C, nela foram degradados os carboidratos como maior peso molecular (lignina) (PEREIRA *et al.*, 2013).

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

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

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

FONTE: Adaptado de PERONDI, et al. (2017) e PEREIRA et al. (2013).

Na Figura 20 logo a baixo podemos observar as estruturas químicas desses três componentes, nela é possível notar o tamanho dessas moléculas e também a presença de grupos

oxigenados (Fenóis, Aldeídos, Cetonas, Álcool, Éteres e Ésteres) por todas as suas cadeias. De acordo com Murphy *et al.* (2009) a massa molar desses compostos atrelado a essa variedade de grupo funcionais, aumentam a temperatura de degradação do material. Góes (2013) ressalta que a quebra dessas ligações requer uma quantidade significativa de energia, justificando assim altas temperaturas de degradação. Vale ressaltar que Klock e Andrade (2013) afirmam que a composição química da madeira de Carnaúba tem 45% de celulose, 30% de hemicelulose e 20% de lignina, além de apresentar número pequenos de minerais.

Figura 20: Estruturas Químicas da Celulose, Hemicelulosa e Lignina.

FONTE: Próprio Autor.

5.4 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A realização da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier apresentou 6 picos, que podem ser observados na Figura 21. Cada pico representa um grupo funcional que foi encontrado na superfície do material analisado. O pico 1 (3400cm⁻¹) representa o grupo – OH, o qual aparece em grande quantidade nas moléculas de substâncias lignocelulósicas (GOMES, 2019).

Já o pico 2 (2900cm⁻¹) indica a presença de estiramentos simétricos de grupos C-H dos tipos alifáticos (DANESHVAR, 2012). Os picos 3 e 4 (1800cm⁻¹ e 1250cm⁻¹) indicam vibrações de agrupamentos carbonilas (C=O) que podem ser aldeídos ou cetonas ligadas ou não a anéis aromáticos. O pico 5 (1000cm⁻¹) representa os grupos funcionais.... O pico 6 (600cm⁻¹) pode indicar grupos do tipo..... Todos esses grupos são encontrados nas moléculas de hemicelulose, lignina e celulose, confirmando o que a literatura já indicava a respeito da composição química do material.

0,35 0,3 0,25 0,15 0,1 0,05

2400

Comprimento de Onda (cm⁻¹)

2000

1600

1200

800

2800

3200

Figura 21: Principais picos da Espectroscopia do Infravermelho para o bagaço de Carnaúba.

FONTE: Próprio Autor.

4000

3600

A grande quantidade de átomos de oxigênio (átomos eletronegativos) na superfície do material, pode reforçar a existência de uma interação química com compostos eletropositivos que é o caso do corante verde malaquita. De acordo com Antunes *et al.*, (2018) essa interação favorece o processo de adsorção pois a energia química envolvida é suficiente para que o adsorvente e o adsorvato não sofram repulsão.

Nos processos de adsorção que envolvem corantes e materiais lignocelósicos, são os corantes do tipo catiônicos que melhor interagem com essas substâncias adsorventes, isso ocorre devidoo grande número de regiões eletronegativas encontradas nos grupos funcionais oxigenados (DORNELES *et al.* 2021).

1

400

5.5 ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

5.5.1 Curva Analítica

A curva analítica do corante Verde de Malaquita nas concentrações de 1, 2, 3, 4, 5 e 10 mg.L⁻¹ foi obtida a partir de três leituras feitas no espectrofotômetro UV-visível (modelo EVO600PC – THERMO) a 617 nm, conforme constatada anteriormente no mesmo espectrofotômetro para concentração de 50 mg.L⁻¹, como comprimento de onda máximo para o corante, valor este também encontrado por Teixeira (2020). A Figura 22, logo a baixo mostra a relação da absorbância e concentração em mg.L⁻¹.

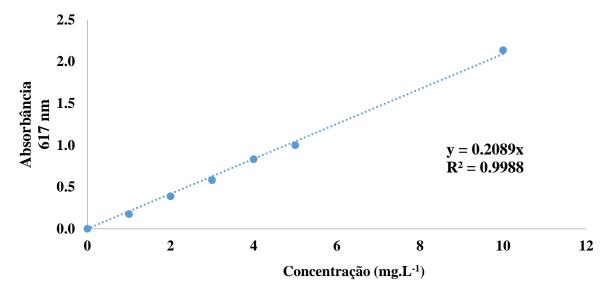


Figura 22: Curva Analítica do Corante Verde de Malaquita em 617nm.

FONTE: Próprio Autor.

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

$$Abs = 0.2089. C_{VM}$$
 Equação (16)

Onde, C_{VM} é a concentração do corante verde de malaquita em mg.L⁻¹ e Abs é a absorbância observada no espectrofotômetro, ressaltando que o comprimento de onda máximo utilizado foi de 617 nm. Esses dados foram usados para encontrar concentrações do adsorvato ao longo da adsorção no instante t, como nos experimentos do controle de pH, da cinética de adsorção e a isoterma de adsorção, o que de acordo com Lima (2017), Teixeira (2020) e Castillo, et al. (2022) que trabalharam com o corante verde malaquita como adsorvato, deixaram claro o entendimento da diminuição da concentração do corante ao longo da sua adsorção, e esses cálculos só foram obtidos a partir dos dados fornecidos pela curva analítica do adsorvato.

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

O corante foi submetido a um teste de degradação em diferentes escalas de pH, com o objetivo de identificar em qual pH ocorreria a menor percentagem de degradação. Após as medições no espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda de 617 nm e com concentração inicial de 10 mg.L⁻¹ durante os tempos de 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. Assim, tivemos como o pH com menor percentagem de degradação o da escala 5. Na Figura 23 logo a seguir podemos observar que o pH 5 se manteve com a coloração muito semelhante a inicial.



Figura 23: Degradação do corante em diferentes pH's (3, 5, 7, 9 e 11).

FONTE: Próprio Autor.

Na Figura 24 a seguir, podemos observar o gráfico da percentagem de remoção em cada escala. No pH 3, o corante perdeu 9,35% da sua concentração inicial, o pH 5 foi o que apresentou a menor perda, com apenas 5,15%, o pH 7 também foi baixo (6,32%), com esse resultado o

intervalo da escala de pH entre 4 a 8, foram definidos para passarem pelo estudo de pH levando em consideração o pH_{PCZ}. Os pH's 9 e 11 foram os que apresentaram maior percentagem de remoção, 11,78% e 17,89%, respectivamente. Com isso houve uma exclusão desses pontos para análise do pH ideal.

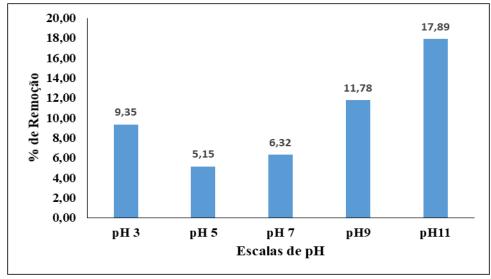


Figura 24: Relação de perda de concentração em percentagem em cada escala de pH.

FONTE: Próprio autor.

Cada corante possui características químicas que o permitem identifica-lo, com o verde de malaquita não é diferente. Nos trabalhos de Teixeira *et al.* (2020), Lima (2017) e Castillo *et al.*, (2022), que usaram esse corante como adsorvato, todos notaram que o pH 5 ou próximo dessa medida, foi a escala que rendeu o melhor resultado de adsorção. Para Santos (2021) entender o pH no processo de adsorção é essencial para qualificar as condições em que o tratamento em larga escala possa acontecer, sempre levando em consideração a composição química do adsorvente. Segundo Raij (1973) *Apud* (BORTOLUZ, 2020) o comportamento do pH_{PZC} indica o valor de pH, quando o adsorvente possui uma superfície tendendo a ser neutra (pH = 7) e com isso pode permite a descrição das propriedades decorrentes da dupla camada elétrica de um material em diferentes condições de pH.

Bonetto *et al.*, (2015) entende que no meio aquoso, as partículas adsorventes apresentam uma carga superficial negativa quando o valor de pH do meio é superior ao pH_{PCZ}, e uma carga positiva quando o valor de pH do meio é inferior ao pH_{PCZ}. Desse modo, essa variável é de extrema

importância nesse tipo de estudo, uma vez que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja interação eletrostática entre ambos, ressaltando que o corante verde de malaquita é catiônico (BORTOLUZ, 2020).

Na Figura 25 podemos observar os limites de pH inicial e final com relação ao ponto de carga zero – PCZ, construídos a partir dos dados da Tabela 4. A partir dela foi observado o equilíbrio no pH_{PCZ} de 6,34, resultado da média dos quatro pontos em que a constância é observada. Sendo assim, pH_{PCZ} foi maior que o pH, quando isso ocorre significa que a superfície do material está carregada positivamente, o que pode ser benéfico para a adsorção de substâncias catiônicas (MAI *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2018) que é o caso do corante verde malaquita, através da interação eletrostática.

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

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

FONTE: Próprio autor.

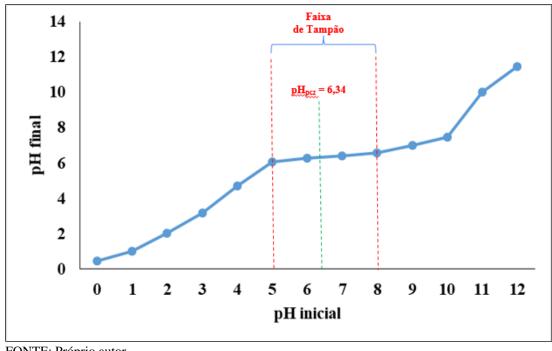


Figura 25: Relação de pH inicial e pH final e pH_{PCZ}.

FONTE: Próprio autor.

A quantidade adsorvida de corante variou de acordo com cada pH, essa relação está descrita na Tabela 5 abaixo em condições de 160 rpm, com 30°C de temperatura e uma concentração inicial de 50 mg.L⁻¹.

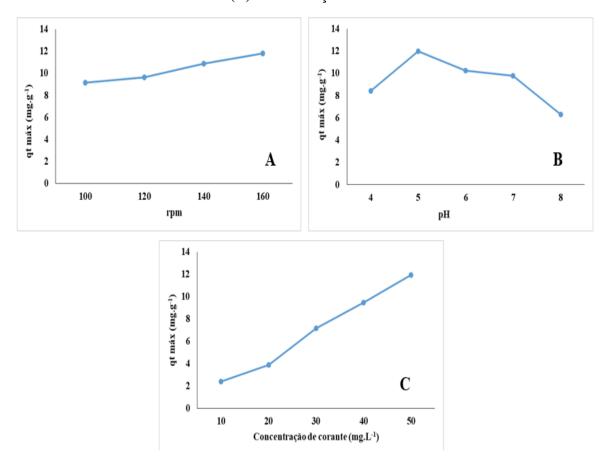
Tabela 6: Quantidade de corante verde malaquita adsorvido (mg.g-1) em relação a faixa de pH para o adsorvente de pó do talo de Carnaúba.

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

FONTE: Próprio autor.

Onde o pH 5, foi a faixa em que apresentou a maior quantidade de corante adsorvida. Outras condições foram testadas em batelada, resultando em taxas de adsorção diferentes. Aferindo essas condições tivemos que a rotação de 160 rpm, com concentração inicial de 50 mg.L⁻¹ para o corante e pH 5, como massa de 1 g de adsorvente, foram as condições com melhores taxas de adsorção. A temperatura ainda se encontra indefinida, mas para esses resultados foi usada a temperatura de 30 °C. A Figura 26 logo abaixo apresenta a relação do *qt máx* com as variáveis analisadas.

Figura 26: Relação do *qt máximo* com as variáveis, (A) Rotação por minuto; (B) pH da solução; (C) Concentração do corante.



FONTE: Próprio autor.

5.5.3 Cinética de Adsorção e seus modelos

O estudo da adsorção do corante verde de malaquita em função do tempo, foi realizado para o adsorvente produzido neste trabalho em pH igual a 5,0, estabelecidos pelo estudo do pH, e em

concentração de 50 mg.L⁻¹ e agitação 160 rpm. A Tabela 6 abaixo apresenta os dados experimentais de estudo e a Figura 27 sua coloração.

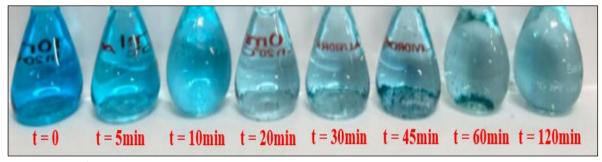
Tabela 7: Dados experimentais da cinética de adsorção do corante verde de malaquita usando como adsorvente o pó do talo da Carnaúba.

Tempo (min)	Abs	C (ppm)	qt (mg.g ⁻¹)
0	0,476	50	0
5	0,228	5,5	11,125
10	0,196	4,5	11,316
20	0,112	2,5	11,818
30	0,092	2,0	11,930
45	0,088	2,0	11,962
60	0.086	2,0	12,004
120	0.080	2,0	12,010

FONTE: Próprio autor.

Apresentando assim uma percentagem de remoção de 96%, de acordo com a Equação 12. Um valor muito alto quando comparado aos encontrados na literatura (Teixeira *et al.*, 2020; Antunes *et al.*, 2010; BILANDŽIĆ, N. *et al.*, 2012), que usaram um adsorvente sem tratamento químico ou térmico com o corante verde de malaquita como adsorvato e tiveram porcentagens de remoção 90% e 75% respectivamente. Ressaltando que não foi encontrado nenhum trabalho que aborde a produção de adsorvente a partir do talo de carnaúba.

Figura 27: Coloração da solução verde malaquita ao decorrer do tempo de adsorção.



FONTE: Próprio autor.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula, Elovich e Avrami foram testados com o intuito de averiguar qual modelo melhor se ajusta aos dados experimentais. Os critérios de seleção desses modelos foram: Akaike (AIC), Akaike Corrigido (AICc) e o peso de Akaike (wi). Os parâmetros e o R², foram encontrados através das equações lineares de cada modelo aplicando regressão linear junto aos dados experimentais. Na Tabela 7 logo a seguir estão expressos esses valores juntamente com os critérios de seleção.

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

Modelo cinético	Parâmetros	\mathbb{R}^2	AIC	AICc	Wi
Pseudo-Primeira	$k_1 = 0,532;$	0,622	-21,619	-19,219	0,001
Ordem	$q_1 = 11,883$				
Pseudo-Segunda	$k_2 = 0,178$	0,933	-35,465	-33,065	0,987
Ordem	$q_2 = 12,062$				
Difusão	$k_{id} = 0,069$	0,568	-20,562	-18,162	0,001
Intrapartícula	C = 11,306				
Elovich	$\alpha = 1,117$	0,794	-26,497	-24,097	0,011
	$\beta = 3,746$				
Avrami	$n_{AV} = 0.730$	0,622	-19,619	-33,065	0,000
	$q_{AV} = 11,883$				
	$k_{\rm AV}=0{,}730$				

FONTE: Próprio autor.

Com base nos critérios de seleção o modelo cinético que mais se ajustou para descrever o processo de adsorção foi o de pseudosegunda ordem. Esse modelo descreve que a capacidade de sorção da fase sólida indica que a etapa limitante da velocidade da reação é de natureza química, envolvendo assim o compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Na Figura 28 logo abaixo, podemos observar a relação dos dados experimentais e os valores do modelo de pseudosegunda ordem.

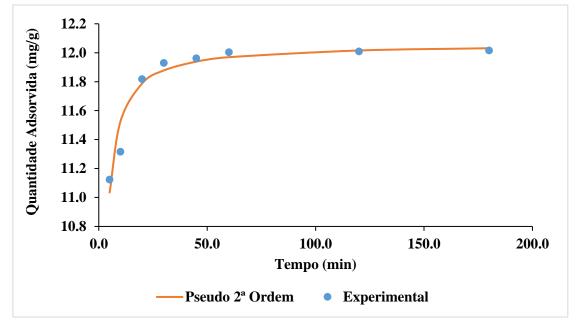


Figura 28: Cinética de adsorção com o modelo de pseudosegunda ordem e dados experimentais.

FONTE: Próprio autor.

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

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

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

$$V_0 = kq_e^2$$
 Equação (11)

Onde, V_0 é a velocidade inicial da adsorção (g.mg₋₁.min⁻¹), q_e é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg.g⁻¹) e k_2 é a constante de velocidade do modelo de pseudosegunda ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹), ao aplicar essa equação, a velocidade inicial resultou em um valor de 25,9 g.mg⁻¹.min⁻¹, caracterizando uma adsorção rápida.

Para os processos de adsorção que utilizaram corantes catiônicos como adsorvatos e materiais lignocelulósicos como adsorventes, esse foi o modelo que melhor se ajustou na descrição do processo. Trabalhos como de Villalobos *et al.*, (2013), Antunes *et al.*, (2016), Lima (2017) e Bortoluz (2020), possuíam essas características e o modelo cinético que descreveu melhor seus resultados foi o de pseudosegunda ordem.

Na Tabela 8 logo a segui podemos observar o resumo dos resultados de trabalhos similares a este.

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

Trabalho	Adsorvente/Adsorvato	% de Remoção	Modelo Cinético
BORTOLUZ (2020)	Pó de <i>Pinnus elliottii/</i> Azul de	12%	Pseudo
	Metileno		Segunda Ordem
TEIXEIRA et al.	Sabugo de Milho/Verde de	90%	Pseudo
(2020)	Malaquita		Segunda Ordem
LIMA (2017)	Palha de Milho/Verde de	92%	Pseudo
	Malaquita		Segunda Ordem
GOÉS (2013)	Palha de Carnaúba/Azul de	92%	Pseudo
	Metileno		Segunda Ordem
VILLALOBOS et al.	Pó de Massaranduba/Vermelho	78%	Pseudo
(2013)	Procion		Segunda Ordem
ANTUNES et al.	Casca de Abacaxi/Verde de	81%	Pseudo
(2016)	Malaquita		Segunda Ordem
EONTE: Dudania A dan			-

FONTE: Próprio Autor.

5.6 ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E SEUS MODELOS

Na Tabela 9 logo a seguir, estão os dados relativos aos parâmetros experimentais dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, bem como os critérios estatísticos de Akaike (AIC), Akaike Corrigido (AICc) e o peso de Akaike (wi).

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

Modelo Isoterma	Parâmetros	\mathbb{R}^2	\mathbf{R}_{L}	AIC	AICc
			$R_L(50 \text{mg.L}^{-1}) = 0.24$		
			R_L (100mg.L ⁻¹) = 0,14		
Langmuir	$k_L = 0.063;$	0,981	R_L (200mg.L ⁻¹) = 0,07	9,501	13,501
	$q_e = 40,77;$		$R_L(300 \text{mg.L}^{-1}) = 0.05$		
			R_L (400mg.L ⁻¹) = 0,04		
			R_L (500mg.L ⁻¹) = 0,03		

FONTE: Próprio autor.

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

A Figura 29 logo abaixo mostra a relação de qe na temperatura de 55°C para os dados experimentais e os modelos de Langmuir, sendo este o modelo que mais de ajustou aos dados.

qe (mg.g⁻¹) Ce (mg.L⁻¹)

Figura 29: Isoterma de adsorção com o modelo de Langmuir e dados experimentais.

FONTE: Próprio Autor.

A Tabela 10 logo a seguir, apresenta um resumo de todos os resultados alcançados neste estudo diante a caracterização do material adsorvente e suas propriedades

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

CARACTERÍSTICA	DESCRIÇÃO		
Tipo de Adsorvente.	Lignocelulósico – Bagaço do talo de Carnaúba.		
Granulometria com maior rendimento.	80 Mesh.		
Tipos de poros identificado através do MEV.	Presença de Macroporos.		
Temperatura de degradação total.	475°C.		
Condições do experimento cinético e	Concentração inicial: 50mg.L ⁻¹ ; Agitação:		
térmico.	160rpm; pH: 5,0 e Temperatura: 55°C.		

pH PCZ.	6,34.		
Tempo de Equilíbrio.	30 minutos.		
Modelo cinético de adsorção.	Pseudosegunda Ordem.		
Velocidade inicial do processo.	25,9 g.mg ⁻¹ .min ⁻¹ .		
Modelo de isoterma de adsorção.	Langmuir.		

FONTE: Elaborado pelo Autor.

6. CONCLUSÕES

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

As condições com melhores taxas de adsorção foram no pH 5 com concentração inicial do corante de 50mg.L⁻¹, em rotação de 160 rpm, essas variáveis foram estudadas com temperatura de 30°C. A massa do adsorvente foi fixada em 1g e a sua relação não foi aprofundada neste trabalho. Nessas condições, a adsorção atingiu o equilíbrio nos 30 minutos iniciais do processo, mas a sua taxa de sorção só foi significativa até os 5 minutos iniciais, com quantidade adsorvida de 12,00 mg.g⁻¹ e 96% de corante removido da solução, onde a concentração inicial foi de 50 mg.L⁻¹ para 4mg.L⁻¹.

O modelo matemático que melhor se ajustou foi o de pseudosegunda ordem para a cinética de adsorção. De acordo com esse modelo, podemos considerar que o processo é descrito como um fenômeno químico.

Já para a otimização de temperatura, podemos concluir que a faixa de temperatura com maior taxa de remoção foi a de 55°C, tendo a o modelo de isoterma de Langmuir a que apresentou melhor ajuste matemático para descrever o processo.

Esses resultados apontam que o material é promissor para uso na adsorção de corantes, apresentando um baixo custo, por ser um resíduo agroflorestal e por não ser necessário o mesmo passar por nenhum tipo de tratamento químico ou térmico como os carvões ativados, adsorventes cerâmicos ou outros de origem vegetal passam. Isso porque o seu aspecto poroso de sua superfície identificado através da aplicação do MEV o credencia a isso. Ressaltando a importância de dados ainda não coletados como a análise termogravimétrica, a aplicação do infravermelho com transformada de Fourier e as isotermas de adsorção.

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

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. Physical Chemistry of Surfaces. 6th edition. **New York: A Wiley Interscience Publication**, 1997. 784p.

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

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

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

AGUAYO-VILLARREAL, I. A.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; TOVAR-GÓMEZ, R. RAMÍREZ-LÓPEZ, E. M.; MONTESMORÁN, M. A. Role of acid blue 25 dye as active site 42 for the adsorption of Cd²⁺ and Zn²⁺ using activated carbons. **Dyes and Pigments**, v. 96, Pág.: 459 - 466, 2013.

ALMEIDA, M. M. B.; SOUSA, P. H. M.; FONSECA, M. L.; FONSECA, M. L.; MAGALHÃES, C. E. C.; LOPES, M. F. G.; LEMO, T. L. G. Bioactive compounds and antioxidant activity of fresh exotic fruits from northeastern Brazil. **Food Research International**, v.44, Pág.: 2155 - 2159, 2011.

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

ANTUNES, M.L.P.; CAMARGO, S.R.G.; JESUS, C.P.; RUSSO, A.C. Estudo da Utilização de Serragem de madeira como adorvente para tratamento de efluentes têxteis. **Revista de Estudos ambientais.** v.12, n.2, Pág: 6-14. 2010.

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

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

BILANDŽIĆ, N. *et al.* Malachite green residues in farmed fish in Croatia. **Food Control**. ISSN 0956-7135. n.26, v.2, Pág.: 393–396. 2012. doi: 10.1016/J.FOODCONT.2012.02.001.

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

- BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption processes for water treatment and purication**. Switzerland: Springer, 2017.
- BORBA, L.L.S.; OLIVEIRA, M.F.D.; MELO, M.A.F.; MELO, D.M.A.; PERGHER, S.B.C. Preparação de adsorventes à base de materiais naturais hidrofobizados com cera de Carnaúba. **PERSPECTIVA.** Vol.37, n°.139, Pág.: 37-46. 2013.
- BORTOLUZ, J. Caracterização e aplicação de serragem de *Pinus elliotti* da indústria moveleira na remoção do corante azul de metileno. Dissertação de Mestrado. Programa de pósgraduação em Engenharia e Ciência de Materiais Universidade de Caxias do Sul —UCS. 126p. 2020.
- BRASIL. Agência Nacional De Vigilância Sanitária. **Resolução–RE nº899**, de 29 de maio de 2003. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2003/res0899_29_05_2003.html. Acesso em:16/12/2023.
- BURNHAM, K.P.; ANDERSON, D.R. Multimodel inference understanding AIC and BIC in model selection. **Sociological Methods and Research**, v.33, p.261-304, 2004.
- CALVETE, T. Casca de pinhão in natura e carvão ativo Adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos. Tese de Doutorado Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 129 f. 2011.
- CÂMARA SETORIAL DA CARNAÚBA. Disponível em: http://www.sfiec.org.br/portalv2/sites/sindicarnauba/ Acesso em 11/2023.
- CARDOSO, N. F.; **Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada como adsorvente**. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 54 f., 2010.
- CASTILLO, A.S.; SOUZA, M.E.A.; VALENTE, C.S.; SILVA, J.A.C.; CARDOSO, F.J.B.; VILHENA, K.S.S. Adsorção do corante verde de malaquita utilizando fração oriunda de resíduo proveniente da fabricação do silício metálico. **Brazilian Journal of Development.**, vol.8, n°.9, Pág.: 64616-64634, Curitiba PR, 2022
- COELHO, G. F.; GONÇALVES JR., A. C.; SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, vol. 3, Pág. 291 317, 2014.
- CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº. 001. 1986. Disponível em: https://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8902 Acesso em 12/02/2024.

- CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA N°. 357. 2005. Disponível em: https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=102255 Acesso em: 12/02/2024.
- CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA N°. 430. 2011. Disponível em: https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770 Acesso em 12/02/2014.
- DANESHVAR, E.; KOUSHS, M.; JOKAR, M.; KOUTAHZADEH, N.; GUIBAL, E. Acidic dye biosorption onto marine brown macroalgae: Isotherms, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, Vol. 204, Pág.: 225-234, 2012.
- DELPIANO, G. R., TOCCO, D., MEDDA, L., MAGNER, E., SALIS, A. Adsorption of Malachite Green and Alizarin Red S Dyes Using Fe-BTC Metal Organic Framework as Adsorbent. **International journal of molecular sciences**, n. 22, v. 2, p. 788, 2021.
- DITTERT, I. M.; VILAR, J.P Vilar; SILVA, Eduardo A. B.; SOUZA, Selene M. A.; SOUZA, Antonio Augusto U.; BOTELHO, Cidália M. S.; BOAVENTURA, Rui A. R. Adding value to marine macro-algae Laminaria digitata through its use in the separation and recovery of trivalent chromium ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, p. 348–357, 2012.
- DORNELES, R.H.T.; SEBBEN, V.H.; RAVA, A.R.; MACHADO, B.F.; COSTANTIN, L.F.; LOPES, F.C.; DUTRA, E.D.; GASPARIN, F.P.; RIES, L.A.S. Valorização do resíduo florestal do eucalipto através de processamento termoquímico para a produção de bioadsorvente de baixo custo. ANAIS 6º Simpósio sobre Sistemas Sustentáveis, Pág.: 473-490. **Editora GFM**. Toledo PR, 2021.
- DOTTO, G.L. **Adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero quitosana.** Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Rio Grande do Norte UFRN. 99p, 2010.
- DUTRA, D.K.R. Obtenção de carvão ativado a partir do resíduo de casca do Eucalipto Branco. Trabalho de conclusão de curso, 71p. Universidade do Vale do Taquari UNIVALES. Lajeado RS, 2021.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, vol. 156, no. 1, Pág.: 2–10, 2010.
- GAN, W. et al. Preparation of thiol-functionalized magnetic sawdust composites as an adsorbent to remove heavy metal ions. **RSC Advances**, vol. 6, Pág.: 37600–37609, 2016.
- GÓES, M.C.C. Palha da Carnaúba (*Copernícia cerifere*) como removedor dos corantes azul de metileno e cristal violeta. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Maranhão-UFM. 104p. 2013.
- GOMES, L. M. F. Obtenção e caracterização de bioadsorventes a partir de algas marinhas para remoção de cromo hexavalente em solução aquosa. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais PPGCEM, Universidade Federal do Semiárido-UFERSA. Mossoró-RN, 133p. 2019.

- GUEDES, A. F., TAVARES, L. N., MARQUES, M. N. D. N., MOURA, S. P., & SOUSA, M. N. A. D. Tratamento da água na prevenção de doenças de veiculação hídrica. **Journal of medicine and Helth Promotion**, v. 2, n. 1, p. 452-461, 2017.
- KIM, M.; CHEA, G. Study on the PV driven dehumidifying system with oyster shell and thermoelectric device. **Journal of the Korean Society of Marine Environment & Safety**, v.18, n.3, Pág.: 287-293, 2012.
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, vol. 24, n°. 4, Pág.: 1–39, 1898.
- LERMEN, A.M.; FRONZA, C.S.; DIEL, J.C.; SCHEIN, D.; CLERICI, N.J.; GUIMARÃES, R.E.; BOLIGON, S.D.; SCHER, A.C. A utilização de resíduos agroindustriais para adsorção do corante azul de metileno: Uma breve Revisão. *Brazillian Applied Science Review.* Vol. 5, n°.1, Pág.: 273-288. 2021.
- LIEW, R. K., AZWAR, E., YEK, P. N. Y., LIM, X. Y., CHENG, C. K., NG, J. H., ... & LAM, S. S. Microwave pyrolysis with KOH/NaOH mixture activation: a new approach to produce micromesoporous activated carbon for textile dye adsorption. **Bioresource technology**, n°266, Pág.:1-10, 2018.
- LIMA, D. R. Adsorção do corante verde de malaquita utilizando palha de milho modificada por ultrassom. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC. Santa Maria RS, 121p. 2017.
- LIMA, R.N.; PAIXÃO, R.L.; MARQUES, R.B.; MALVEIRA, J.Q.; FURTINI, J.A.O.; RIOS, M.A.S. Investigation of the potential of the carnauba stalk and of the carnauba's straw to use as biofuel. **Revista Matéria.** Vol.24, n°.2, 2019.
- LIU, Y.; SUN, X.; LI, B. Adsorption of Hg^{2+} and Cd^{2+} by ethylenediamine modified peanut shells. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 81, p. 335 339, 2010.
- LUGO-LUGO, V.; BARRERA-DÍAZ, C.; UREÑA-NÚÑEZ, F.; BILYEU, B.; LINARESHERNÁNDEZ, I. Biosorption of Cr (III) and Fe(III) in single and binary systems onto pretreated orange peel. **Journal of Environmental Management**, v.112, p.120-127, 2012.
- MA, J.; LEI, Y.; KHAN, M. A.; WANG, F.; LEI, Y. C.,W.; XIA, M.; ZHU, S. Adsorption properties, kinetics & thermodynamics of tetracycline on carboxymethyl-chitosan 124 reformed montmorillonite. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol.124, pág.:557-567, 2019.
- MURPHY, V.; TOFAIL,S.A.; HUGHES, H.; MCLOUDHLIN, P. Chemical. Engineering Journal, Vol. 148, Pág.: 425–43, 2009.

- NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. Adsorção: Aspectos e aplicações Ambientais. **Editora Imprensa Universitária**. Fortaleza –CE. 256f. 2014.
- NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. Adsorção: Aspectos e aplicações Ambientais. **Editora Imprensa Universitária**. Fortaleza –CE. 256f. 2014. *Apud* MCLINTOCK, I. S. Comments on the Elovich equation. **Journal of Catalysis**, vol. 16, Pág.: 126-128, 1970.
- NEMCHI, F.; BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N.; BELHAKEM, M.; DUCLAUX, L. Enhancement of Ni2+ removal capacity of activated carbons obtained from Mediterranean Ulva lactuca and Systoceira stricta algal species, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 2337-2345, 2017.
- NERIS, J. B. F.; LUZARDO, H. M.; da SILVA E. G. P.; VELASCO, F. G. Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, vol. 357, Pág.: 404-420, 2019.
- OJEDIRAN, J. O., DADA, A. O., ANIYI, S. O., DAVID, R. O., ADEWUMI, A. D. Mechanism and isotherm modeling of effective adsorption of malachite green as endocrine disruptive dye using Acid Functionalized Maize Cob (AFMC). **Scientific reports**, n. 11, v. 1, p. 21498, 2021.
- PEREIRA, B.L.C.; CARNEIRO, A.C.O.; CARVALHO, A.M.M.L.; TRUGILHO, P.F.; MELO, I.C.N.A; OLIVEIRA, A.C. Estudo da degradação térmica da madeira de *Eucalyptus* através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore.** Vol.37, n°3, Pág.: 567-576. Viçosa-MG, 2013.
- PEREIRA, J.E.S. Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) e da Carnaúba (*Copernícia prunifera*). Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN. 89p. 2017.
- PERONDI, D.; DANIELLE, R.; CHRISTIAN, M.; JUNGES, J.; MARCELO, G.; VILELA, A.C.F. Degradação térmica dos principais constituintes de um triturador RTS Brasileiro. **57º Congresso Brasileiro de Química.** Gramado-RS. 2017. ISBN: 978-85-85905-21-7.
- PIQUET, A.B.M.; MARTELLI, M.C. Bioadsorventes produzidos a partir de resíduos orgânicos para remoção de corantes: Um revisão. *Research Society ant Development*. Vol. 11, nº 3, 22p. 2022.
- PIMENTEL, R.G.; REZENDE, N.; BENATTI, C.T.; LAUTENSCHLAGER, S.R.; BERGAMASCO, R. Utilização de adsorventes para remoção de compostos farmacêuticos no tratamento de água: Uma revisão. **Gestão e Sustentabilidade ambiental.** Vol. 11, Pág.: 292-305. 2022.
- PLAZINSKI W.; RUDZINSKI W . A novel two-resistance model for description of the adsorption kinetics onto porous particles Langmuir, v. 26, p. 802–812, 2010.

- PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, vol. 152, Pág.: 2–13, 2009.
- PRESSI, L. Análise do potencial uso de resíduos agroindustriais como adsorventes alternativos para metais no Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado, 83p. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL UFRGS, PROGRAMA DE PÓSGRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA. Porto Alegre RS, 2021.
- QI; W.; ZHAO, Y.; ZHENG, X.; JI, M.; ZHANG, Z. Adsorption behavior and mechanism of Cr(VI) using Sakura wastefrom aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 360, p. 470 476, 2016.
- RAIJ, B. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**, vol. 32, n°. 18, Pág.: 337–347, 1973.
- RANGABHASHIYAM, S.L.; BALASUBRAMANIAN, P.S. Biosorption characteristics of methylene blue and malachite green from simulated wastewater onto Carica papaya wood biosorbent. **Surfaces and Interfaces**, n°10, Pág.: 197-215, 2018.
- REGTI, A.; LAAMARI, M.R.; STIRIBA, S.E.; EL HADDAD, M. Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from Persea species. **Microchem J**, Vol.130, Pág.:129-36, 2017.
- ROSSI, E.; MELO, A.R. Serragem de Eucalipto e bagaço de cana: Adsorventes naturais para remoção de corantes residuais das indústrias têxtis. Trabalho de conclusão de curso. Centro Universitário UNISATC. Programa de Pós-graduação em Química. 25p. 2020.
- RUSSO, V.; TESSER, R.; TRIFUOGGI, M.; GIUGNI, M.; DI SERIO, M.A.. Dynamic intraparticle model for fluid-solid adsorption kinetics. **Computers e Chemical Engineering,** Vol. 74, Pág.: 66-74, 2015.
- SAKURAI, Y.N. *et al.* Adsorção seletiva de biocompostos sobre materiais lignocelulósicos. **Anais do Simpósio Latino americano de Ciências de Alimento,** Campinas, Galoá, 2013. Disponível em: https://proceedings.science/slaca/slaca-2013/papers/adsorcao-seletiva-de-biocompostos-sobre-materiais-lignocelulosicos?lang=pt-br Acesso em: 15 dez. 2023.
- SALAZAR-RABAGO, J. J. et al. Biosorption mechanism of methylene blue from aqueous solution onto White Pine (*Pinus durangensis*) sawdust: Effect of operating conditions. **Sustainable Environment Research**, vol. 27, n°. 1, Pág.: 32–40, 2017.
- SANTOS, L.K. Estudo do processo de adsorção para remoção de cafeína utilizando a argila bentonita. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Tecnológica do Paraná. Engenharia Química. Ponta Grossa-PR. 43 Pág. 2017.

- SANTOS, V. H. **Resíduos agroindustriais como precursores para preparação de materiais adsorventes visando a remoção de íons Cd⁺² e Pb⁺² em sistema de mistura binária.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química PPGEQ. Univeridade Federal de Pernambuco UFPE. Recife-PE, 96f. 2021.
- SOUZA, J. B. **Emprego de bioadsorvente vegetal na remoção de corantes.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais PPGCEM. Universidade Federal do Semiárido UFERSA. Mossoró-RN, 122f. 2024.
- SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 2004.
- SHINDHAL, T., RAKHOLIYA, P., VARJANI, S., PANDEY, A., NGO, H. H., GUO, W., NG, H. Y., TAHERZADEH, M. J. A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. **Bioengineered**, n. 12, v. 1, p. 70–87, 2021.
- SILVA, M.L. FERNANDES, N.S. Análise da serragem de madeira utilizada como adsorvente dos metais Cr⁺³ e Pb⁺² de resíduos laboratoriais. **PUBLICA.** v. 4, Pág.: 37-45. 2010.
- SINGH, Y.D., MAHANTA, P., BORA, U. "Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production", **Renewable Energy**, Vol. 103, n°. Supplement C, Pág.: 490–500, 2017.
- TAN, K.L.; HAMEED, B.H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.74, Pág.: 25-48, 2017.
- TEIXEIRA, G.F.; FERRARI, J.G.; RUY,L.M.; TRINDADE, R.S.; CARMELLO, V.O.; DANTAS, S.C. Adsorção do corante verde de malaquita utilizando casca de banana e sabugo de milho. **Revista Brasileira de Ciencia, Tecnologia e Inovação RBCTI.** UBERABA-MG. V. 5, n. 2; Pág.: 124-139. 2020. DOI: https://doi.org/10.18554/rbcti.v5i2.3839.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, vol. 87, n°. 9–10, Pág.: 1051–1069, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- TOPRAK, T.; ANIS, P. Textile industry's environmental effects and approaching cleaner production and sustainability, an overview. **Journal of Textile Engineering & Fashion Technology**, vol. 2, n°. 4, Pág.: 429–442, 2017.
- VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes Contaminados por Íons Metálicos**. (Tese de Doutorado) Doutorado em Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2009.

VARGA, M.; TAKÁCS, M.; ZÁRAY,G.; VARGA, I. Comparative study of sorption kinetics and equilibruim of chromium (VI) on Charcoals prepared from differente lawcost materials. **Microchemical journal**, v. 107, p. 25-30, 2013.

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

VILLALOBOS, L.D.G.; GÓES, M.M.; CARVALHO, G.M.; MORAES, J.C.G. Utilização de resíduo de madeira na síntese de espumas de poliuretana para adsorção do corante vermelho procion. **12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol).** Florianópolis – SC, 2013.

WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. **AI ChE Journal**, vol. 20, n°. 2, Pág.: 228-238, 1974.

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

WERLANG, E.B.; SCHNEIDER, R.C.S.; RODRIGUEZ, A.L.; NIEDERSBERG, C. Produção de carvão ativado a partir de resíduo vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, Vol.: 3, n°.01, Pág.: 154-167. 2013.

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

YAGUB, M. T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Vol. 209, Pág.: 172–184, 2014.

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

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