

Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia (ICET - UFAM)

Programa de Pós- graduação em Ciências e Tecnologia para Recursos Amazônicos
(PPGCTRA)

Joel Dos Santos Batista

Adsorção do corante azul de metileno (AM) em bioadsorvente produzido a partir do
resíduo do buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.)

Itacoatiara-AM

2024

Joel dos Santos Batista

Adsorção do corante azul de metileno (AM) em bioadsorventes produzido a partir do resíduo do buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos, área de concentração em Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Recursos Amazônicos, linha de pesquisa: prospecção química, biológica e desenvolvimento de substâncias bioativas.

Orientador: Dr. Paulo Jose de Sousa Maia

Coorientadora: M e. Andreza Miranda Barata da Silva

Itacoatiara - AM

2024

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

B333a Batista, Joel dos Santos
Adsorção do corante azul de metileno (AM) em bioadsorventes produzido a partir do resíduo do buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) / Joel dos Santos Batista . 2024
49 f.: il.; 31 cm.

Orientador: Paulo Jose de Sousa Maia
Coorientadora: Andreza Miranda Barata da Silva
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Bioadsorvente. 2. Biomassa. 3. Buriti. 4. Amazônia. 5. Sustentabilidade. I. Maia, Paulo Jose de Sousa. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Joel dos Santos Batista

**Adsorção do corante azul de metileno (AM)
em bioadsorventes produzido a partir do
resíduo do buriti (*Mauritia flexuosa L. f.*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas, como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos, área de concentração Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Recursos Amazônicos.

Aprovado em 15.05.24.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente



PAULO JOSE DE SOUSA MAIA

Data: 15/05/2024 18:49:12-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Paulo José de Sousa Maia

Documento assinado digitalmente



ELSON ALMEIDA DE SOUZA

Data: 09/07/2024 11:22:12-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Elson Almeida de Souza

Prof. Dr. William Lima dos Anjos

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus que esteve sempre ao meu lado durante todos estes anos. A minha irmã ao lado Deus 2013† e meu querido avô 2021†.

Professores,

Ao meu orientador Dr. Paulo José de Sousa Maia e minha coorientadora, amiga e irmã M e. Andreza Miranda Barata da Silva, por me acolherem em seu grupo de pesquisa.

Aos professores Elson Almeida de Sousa, Alex Martins Ramo, pela força todos esses anos.

Família,

Também deixo aqui meus agradecimentos a minha Mae (Doralice Santos dos santos) e meu pai (Manoel dos santos batista), pelo incentivo e dedicação a minha pessoa. Ao meu sogro Antônio dos santos Almeida e minha Sogra Andreia correia morais

Minha companheira com quem compartilho até o momento 7 anos juntos, Jenifer Moraes dos santos, agradeço o apoio durante o final da graduação e nos tempos obscuros do mestrado. Também aqui ponho meus irmãos Dina dos Santos Batista, Dilma dos Santos Batista e Miqueias dos Santos Batista, Everton Macedo Marques, Cristian Batista Nunes.

Amigos,

Eberlany Rolim pelo apoio nos momentos difíceis, Pedro Franciney Vieira Brasil por disponibilizar seu tempo e sem pedir nada em troca de seu trabalho, Sabrina Santos pelo apoio e palavras amigas.

Assim encerro com a palavras de Issac Nilton “Manos gigantum humeris incidentes”, “Se eu vi mais longe, foi porque estive apoiado sobre ombros de gigantes”

Resumo

No panorama atual, usar os recursos naturais de maneira racional e com o mínimo de desperdício é a política falada por todos os países, nesse sentido, para biomassa uma saída é a utilização como bioadsorvente para remoção de corantes em meio aquoso. O objetivo do trabalho é estudar o bioadsorvente proveniente do rejeito do buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para remoção do azul de metileno. Inicialmente foram produzidos bioadsorvente in natura (apenas processos unitários) e bioadsorventes modificados com ácido e base (H_2SO_4 e $NaOH$), para a caracterização usou-se as técnicas de titulação de Boehm, difração de raio-x, espectroscopia do ultravioleta visível e microscopia eletrônica de varredura. De 50 kg de biomassa, 36 kg foram de angiosperma e 14 kg de casca e endocarpo que foram usados para produção do bioadsorvente. O PCZ ficou em 6, 7 e 3, o ponto de massa ótima foi in natura 0,200 mg, 0,200 mg para o modificado com a base e 0,700 mg para modificado com ácido, as isotermas utilizadas foram as de Freundlich, apresentou melhor ajuste com o R^2 de 0,972 para in natura e Langmuir para o modificado ácido 0,957 e modificado básico 0,975. O tempo de contato ideal para chegar ao equilíbrio observado foi de 15 minutos, enquanto a dose ótima de adsorvente foi de 16 g L^{-1} , para o adsorvente MA foi o triplo desse valor 48 g L^{-1} . A capacidade de adsorção máxima de bioadsorvente foi de $98,50\text{ mg g}^{-1}$ para in natura, 210 mg g^{-1} para o modificado básico e 294 mg g^{-1} para o modificado ácido, observado em pH 6 e 25°C , para a dessorção mostrou-se ineficaz em pH acima de 6 e o melhores valores foram em pH 2,0 para o bioadsorvente in natura. No experimento de filtração em leito fixo, todos os bioadsorventes retiram 100% do corante, porém, os bioadsorventes in natura e o básico liberaram resíduos de moléculas orgânica, assim o melhor resultado foi para o modificado ácido. Portanto, a biomassa de buriti se mostrou de forma positiva quanto a utilização como bioadsorvente, quando comparado com a literatura se mostra como uma opção viável para a remoção de corante de efluentes, podendo ser usado para adsorção do azul de metileno na forma de leito fixo.

Palavras-chave: Bioadsorvente, Biomassa, Buriti, Amazônia, Sustentabilidade.

Abstract

In the current scenario, using natural resources rationally and with minimal waste is the policy spoken by all countries, in this sense, for biomass, one solution is to use it as a bioadsorbent to remove dyes in an aqueous medium. The objective of the work is to study the bioadsorbent from buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) waste to remove methylene blue. Initially, in natura bioadsorbents were produced (only unitary processes) and bioadsorbents modified with acid and base (H_2SO_4 and $NaOH$), for characterization the techniques of Boehm titration, x-ray diffraction, ultraviolet visible spectroscopy and electron microscopy were used. Of 50 kg of biomass, 36 kg were angiosperm and 14 kg were bark and endocarp, which were used to produce the biosorbent. The PCZ was 6, 7 and 3, the optimum mass point was in natura 0.200 mg, 0.200 mg for the modified with the base and 0.700 mg for modified with acid, the isotherms used were those of Freundlich, it presented a better adjustment with the R^2 of 0.972 for in natura and Langmuir for the modified acid 0.957 and modified basic 0.975. The ideal contact time to reach the observed equilibrium was 15 minutes, while the optimal dose of adsorbent was 16 g L^{-1} , for the MB adsorbent it was triple this value, 48 g L^{-1} . The maximum adsorption capacity of bioadsorbent was 98.50 mg g^{-1} for in natura, 210 mg g^{-1} for the basic modified and 294 mg g^{-1} for the acid modified, observed at pH 6 and 25°C , for desorption showed It is ineffective at pH above 6 and the best values were at pH 2 for the in natura bioadsorbent. In the fixed bed filtration experiment, all bioadsorbents removed 100% of the dye, however, the in natura and basic bioadsorbents released residues of organic molecules, so the best result was for the acid modified one. Therefore, buriti biomass proved to be positive in terms of its use as a bioadsorbent, when compared to the literature it appears to be a viable option for removing dye from effluents, and can be used for adsorption of methylene blue in the form of a fixed bed.

Keywords: Bioadsorbent, Biomass, Buriti, Amazon, Sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Buritizeiro com cachos e seus frutos de cor marrom-escuro.....	11
Figura 2: Fruto buriti com identificação de suas partes.....	12
Figura 3. Diferença de absorção e processo de adsorção.....	14
Figura 4. Demonstração unidimensional da molécula do azul de metileno.....	19
Figura 5. Exquema ilustrado do filtro de leito fixo de bioadsorvente de buriti.....	20
Figura 6. Sistema real usado para filtração do corante azul de metileno, usando bioadsorvente da biomassa do buriti.....	23
Figura 7. Semente e mesocarpo retirado do caroço (imagem 1). Moinho usado para se obter o material triturado (imagem 2). Secagem do material após a lavagem (imagem 3).....	24
Figura 8: : Imagem A) superfície do material sem adsorção, imagem B) do material adsorvido.....	27
Figura 9: Coloração usada inicialmente (A), cor da após passar no filtro in natura (B), cor da água após passar no filtro com bioadsorvente modificado pela rota básica (C) , cor da águas após passar no filtro com bioadsorvente modificado pela rota ácida (D).....	41

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Curva de calibração do corante azul de metileno.....	25
Gráfico 2. Estudo do ponto de carga zero, feito com 200 mg de material in natura, básico e ácido em diferentes faixas de pH.....	26
Gráfico 3. Espectro de difração de Raio-x para biomassa do buriti.....	29
Gráfico 4: Ponto de massa ótimo para biomassa modificada de buriti pela rota básica e acida.....	30
Gráfico 5. Experimento de força iônica para bioadsorvente modificado básico e ácido como NaCl e CaCl ₂	31
Gráfico 6. Difusão Intraparticular para in natura, modificado base e modificado ácido.....	32
Gráfico 7. Isotermas de Freundlich e Langmuir para os adsorventes in natura (A, B), básico (C, D) e ácido (E, F).....	33
Gráfico 8. Curva linearizada para obtenção dos resultados termodinâmicos do bioadsorventes in natura, modificado básico e ácido.....	35
Gráfico 9. Ciclos de dessorção para in natura, modificado básico e ácido.....	37
Gráfico 10. Espectro de absorvância em varredura retirado de cada litro durante a filtração com bioadsorvente in natura.....	38
Gráfico 11. Espectro de absorvância em varredura retirado de cada litro durante a filtração com bioadsorvente modificado pela rota básica (NaOH).....	39

Gráfico 12. Espectro de absorvância em varredura retirado de cada litro durante a filtração com bioadsorvente modificado pela rota ácido (H_2SO_4)40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores encontrados na titulação de Boehm para os grupos na superfície do bioadsorvente in natura, modificado básico e modificado ácido.....	27
Tabela 2. Valores encontrados a partir do gráfico 7, referente as isotermas de Freundlich e Langmuir para material in natura, modificado básico e ácido.....	34
Tabela 3. Valores dos cálculos dos parâmetros de energia de Gibbs, Entalpia e Entropia para o bioadsorvente in natura.....	36

LISTA DE SIGLAS

AM	Azul de Metileno
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
PCZ	Ponto de Carga Zero
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difração de Raio X
PVC	Policloreto de Vinila
MB	Modificado Básico
MA	Modificado Ácido

Sumário

1. Introdução.....	7
1.1. Objetivos.....	9
1.2. Objetivo geral.....	9
1.3. Objetivos específicos.....	9
2. Referencial teórico.....	10
2.1. Região amazônia	10
2.2. Buriti (<i>Mauritia flexuosa</i> L. f.)	10
2.3. Bioadsorventes	12
2.4. Adsorção, Absorção e Dessorção.....	13
2.5. Titulação de boehm	15
2.6. Potencial de carga zero (PCZ)	15
2.7. Cinética de adsorção.....	16
2.8. Isotermas de adsorção	17
2.9. Isoterma de Freundlich	17
2.10. Isoterma de Langmuir	18
2.11. Parâmetros termodinâmicos	19
2.12. Corante azul de metileno (AM)	19
3. Metodologia.....	21
3.1.1. Obtenção da biomassa e Pré-tratamento da biomassa.....	21
3.2. Caracterização dos bioadsorvente	21
3.2.1. Curva de calibração	21
3.2.2. Ponto de carga zero (PCZ)	21
3.2.3. Titulação de Boehm	21
3.2.4. MEV	22
3.2.5. DRX.....	22

3.2.6.	Ponto de massa ótimo	22
3.2.7.	Força iônica	22
3.3.	Cinética de adsorção.....	22
3.4.	Dessorção.....	23
3.5.	Confecção do filtro de leito fixo.....	23
4.	Resultados e discussão	24
4.1.	Obtenção da biomassa.....	24
4.1.1.	Separação final da biomassa para uso	25
4.3.	Ponto de Carga Zero (PCZ).....	26
4.4.	Titulação de Boehm.....	27
4.5.	MEV	28
4.6.	DRX	29
4.9.	Difusão Intraparticular.....	31
4.11.	Parâmetros termodinâmicos.....	35
4.12.	Dessorção	37
4.13.	Filtro de leito fixo	38
5.	Conclusão	42
6.	Referências bibliográficas.....	44

Introdução

O gerenciamento sobre os desperdícios e contaminação dos recursos hídricos, bem como a saúde urbana, são amplamente tratados nas reuniões mundiais, como o intuito de diminuir tais problemáticas. A agenda 2030, reunião que aconteceu no ano de 2015 tematizou 17 objetivos relacionados a sustentabilidade (ODS), e ficou aberto para os países a contribuírem com tais temáticas (IPEA, 2020). Os objetivos como maiores trabalhos sendo desenvolvidos são: 9. Construir infraestruturas resilientes, promover a industrialização inclusiva, sustentável e incentiva a inovação; objetivo 11. Desenvolvimento de ferramentas que facilitam a formação de bairros e distritos verdes e objetivo 14. Conservar e promover o uso sustentável dos oceanos, dos mares e dos recursos marinhos para o desenvolvimento sustentável (ONU, 2016)

Nesse sentido, muitos dos recursos naturais sofrem como ampliação da indústria mundial, principalmente de alimentícia e a têxtil, pelo uso de água e corantes, mesmo que haja órgãos de fiscalização, uma pequena parcela é descartada em ambientes aquosos, e com o tempo a acumulação destes afeta diretamente na vida aquática (Choudhury *et al.*, 2021). Alguns dos corantes usados são o azul de metileno (AM), que se encontra na classe dos corantes catiônicos, com boa estabilidade a luz, contaminantes prioritários isso porque existem muitos estudos destes corantes em efluentes (Postai *et al.*, 2016).

Assim como os recursos hídricos podem ser contaminados, outra problemática abordado na agenda 2030, envolve o gerenciamento dos recursos vindo da floresta não madeireira e agroindústria, principalmente advinda por meio do extrativismo de frutas, palmito, palhas para construção de casas, madeira para lenha e sementes (dos Santos *et al.*, 2018). Na região amazônica o forte extrativismo de bacaba (*Oenocarpus bacaba* Mart.), tucumã (*Astrocaryum aculeatum*), andiroba (*Carapa guianensis*), copaíba (*Copaifera officinalis*), Uxi-amarelo (*Endopleura Uchi*), castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*), cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), pau-rosa (*Aniba rosaeodora*), buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) e outras espécies menos conhecidas como as PANCs (plantas alimentices não convencionais), o maracujá do mato (*Passiflora nitida kunth*), ingá chichica (*ingá gracilifolia ducke*), capeba (*Pothomorphe umbellata*) e a família da Moraceae conhecidas com uvas da amazônia (Coradin *et al.*, 2018) , (Mar *et al.*, 2018)

Porém algumas palmeiras tem certo destaque, como é o caso do buritizeiro (*Mauritia flexuosa* L. f.), que pode ser encontrada na região do Peru, Bolívia, Guianas, Brasil, Equador, Trinidad, Colômbia e Venezuela, na Amazônia brasileira é encontrada nos estados do Amazonas, Pará, Rondônia, Tocantins, Mato Grosso, contudo, essa palmeira também é encontrada em outras vegetações caso da caatinga, cerrado e mata-atlântica (Coradin *et al.*, 2018).

Possui entre 20 e 30 metros de altura, sua folhagem possui um longo braço de 3 a 6 metros e com a parte mais espessa no caule e a fina na folhagem. Os frutos são arranjados em cachos com cerca de 60 a 200 frutos, cada buritizeiro pode produzir de 1 a 9 cachos por ano, seu fruto tem a coloração marrom-escuro, com formato ovoide (Sousa e Viana, 2018).

A comercialização é apenas da polpa, uma massa amarelada rica em nutrientes e óleos vegetais, gerando um percentual de resíduos, que são em maiores que o material comestível. A casca, endocarpo e angiosperma torna-se um problema, uma vez que, o descarte é feito nas beiras das ruas e muitas vezes apodrecem rapidamente. Porém a literatura não dispõe de dados aprofundados sobre a quantidade anual de resíduos gerados, de fato, esta palmeira está entre os frutos mais comercializados na região norte. Já no lixão esse material é queimado e gera gases que poluem o ar quando não há um aterro adequado (Hada, 2010), (dos Santos *et al.*, 2018).

Este resíduo poderia ser utilizado como um meio de remoção para o corante AM, por via dos bioadsorventes, que são produzidos a partir de biomassas, possuem poucas fases de processo de obtenção, bom rendimento de remoção para efluentes, são baratos e sua maior contribuição vem do fato de ser produzido destas biomassas que anteriormente são consideradas lixo ou descarte sem potencial para indústria (Kandisa ; Saibaba, 2016).

Visando então a agenda 2030, nos objetivos para promover a sustentabilidade e materiais alternativos, o seguinte trabalho propõe estudos com uso do resíduo do buriti (casca e endocarpo), como bioadsorvente para remoção do corante azul de metileno. Além da possibilidade de redução dos impactos ambientais e pressão sobre os recursos amazônicos, podendo resgatar o valor econômico para o extrativismo.

Objetivos

Objetivo geral

Estudar os fenômenos de adsorção do corante sintético azul de metileno (AM) em bioadsorvente produzido a partir da biomassa do buriti.

Objetivos específicos

- ✓ Obtenção da biomassa a partir da biomassa;
- ✓ Modificação ácida e básica da biomassa;
- ✓ Caracterização física e química dos bioadsorventes *in natura* e modificados quimicamente por Definição do Ponto de Carga Zero (PCZ); Titulação de Boehm, Infravermelho, Difração de raios X do pó (DRX);
- ✓ Submeter a operações unitárias de secagem, moagem e lavagem;
- ✓ Identificação das melhores condições de adsorção;
- ✓ Aplicar os modelos cinéticos e de equilíbrio;
- ✓ Identificar os parâmetros termodinâmicos (Entalpia, Entropia e Energia livre de Gibbs);
- ✓ Estudar o fenômeno de dessorção dos bioadsorventes;
- ✓ Aplicar o modelo de filtro de leito fixo.

Referencial teórico

Região amazônica

A sustentabilidade é a capacidade de sustentação ou conservação de um processo ou sistema, sendo um tema emergente. Na prática, se refere às ações realizadas para satisfazer as necessidades humanas sem, no entanto, comprometer as demandas futuras. O desenvolvimento sustentável só é possível se houver a integração de três princípios: o social, o econômico e o ambiental (Silva *et al.*, 2020).

A localização da região amazônica fica ao norte da América do sul, adentrado em 6 países: Brasil, Bolívia, Peru, Venezuela, Colômbia e Equador. No que se refere ao território brasileiro, a Amazônia compreende 59 % da área e 80 % de todo recurso de espécie nacional e de 10 a 20 % das espécies vegetais do planeta (Gonçalves; de Castro; Hacon 2012). Tendo ótimo destaque no cenário mundial, isso não apenas pela beleza de floresta e rios, muito é devido a biodiversidade de espécies vegetal e animais, sendo um deleite para diversos grupos de pesquisa (Lima, 2016). No contexto econômico, muito do que é vendido em feiras e mercados da região, vem do extrativismo, isso porque, o povo tem forte intimidade com natureza (Diniz *et al.*, 2017).

Devido o potencial em biodiversidade, possui a maior extensão territorial do mundo em área coberta, com mais 7 milhões de km², havendo milhares de quilômetros de florestas não exploradas (de Mello, 2015). A exploração ilegal de madeiras ainda são um problema, contudo, o incentivo do governo na cultura de sustentabilidade, embarcou em formas de assegurar meios econômicos para os ribeirinhos, advindo da floresta não madeira, principalmente da palmeira que oferecessem não apenas os frutos, como também sementes e palhas e palmitos (Quintino *et al.*, 2017).

Sustentabilidade

Buriti (Mauritia flexuosa L. f.)

Em recursos vegetais, destaca-se o maior contingente de espécies florestais do mundo que se encontram na região amazônica. Principalmente da família das palmeiras que possuem grande densidade de espécies na região e no território brasileiro. Uma dessas, a *Mauritia flexuosa* conhecida como buriti, foi de suma importância para os

povos indígenas sul-americanos, pois dela retiravam óleo, palha e fibras (Sousa e Viana, 2018), (Vieira, Facó e Cecy, 2011).

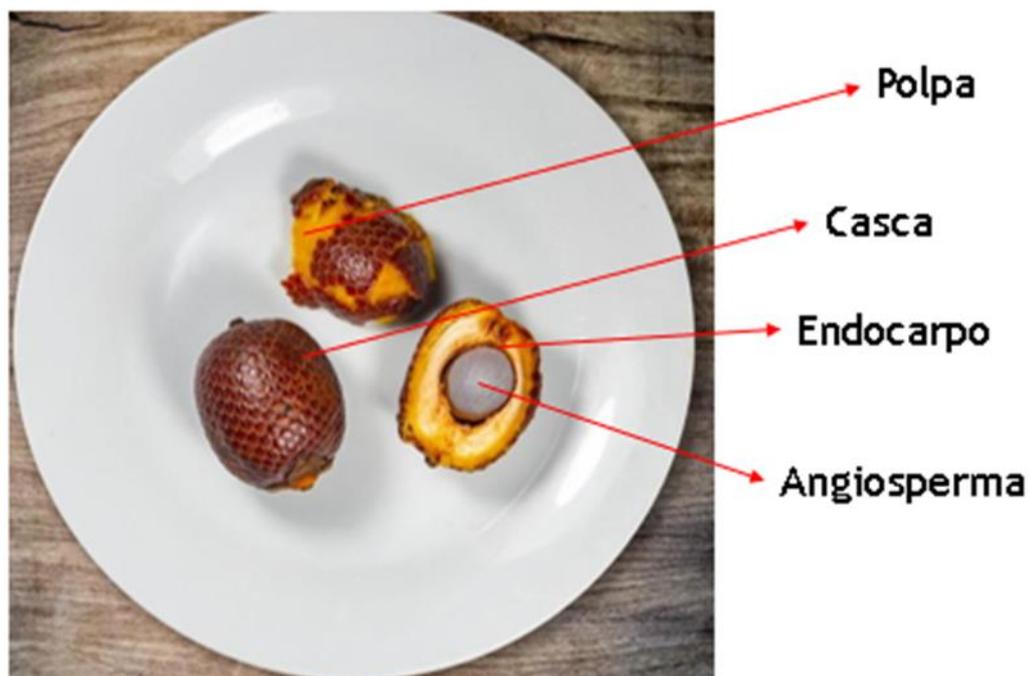
Figura 1: Buritizeiro com cachos e os seus frutos de cor marrom-escuro.



Fonte: SiBBr, 2020

O fruto do buritizeiro é muito apreciado devido à saborosa polpa que pode ser usado como sorvete, licor, doces, geleias, cremes, extração de óleo e suas folhas nas convecções de leques, abanos, redes, cestos, vassouras e cordas. Essa palmeira possui entre 20-30 metros de altura e seu fruto tem a coloração marrom-escuro recoberta por escamas triangulares, os cachos pesam de 35,17 kg variando a quantidade frutos entre 240 por cachos (SiBBr, 2020), (Sousa & Viana, 2018), (Vieira *et al.*, 2011), (dos Santos *et al.*, 2018).

Figura 2: Fruto buriti com identificação de suas partes.



Fonte: Autor, 2024

Uma vez retirada a polpa, cerca de 98% dos resíduos restantes são cascas e caroços e são descartados direto para os lixões, por não possuir uma aplicação com potencial indústria, apenas a angiosperma é utilizada para confecção de artesanatos (Coradin *et al.*, 2018).

O termo biomassa é usado para identificar recursos naturais doravante descartados, uma vez que, esses resíduos oriundos na sua maioria do agronegócio, tem um potencial de reuso em muitos outros setores. O reuso dos resíduos e com os micropoluentes colorados em meio aquoso, o estudo de materiais bioadsorvente veio em suporte, como ecológico e inovador: reduzindo os resíduos de matéria prima, antes descartados e produtos sustentáveis facilmente adquiridos, nesses termos a biomassa do buritizeiro poderia ser usado para reuso como bioadsorvente (Silva *et al.*, 2020).

Bioadsorventes

Os bioadsorventes são produzidos a partir de resíduos gerados pela agroindústria principalmente, como a sementes, cascas, serragens, folhas, algas, ossos de animais que podem ser usados in natura ou modificados, por uma ácida ou uma básica, promovendo cargas livre ou sítios ativos (Shooto *et al.*, 2019). Assim, fornecendo um método de separação unitária de alta seletividade, em que o fenômeno químico conhecido como

Quimissorção está relacionado com as ligações iônicas ou covalentes e o adsorbato compartilham elétrons com o adsorvente, são ligações fortes que dificultam a fuga do adsorbato para a solução (Piquet e Martelli, 2022).

A fisissorção ocorre por intermédio principalmente por pontes de hidrogênio, e interações de dissulfeto, assim sendo puramente de natureza eletrostática, favorecida em baixas temperaturas e sua força de adsorção caracteriza-se como não localizada, devido à formação de camadas do adsorbato, a fisissorção facilita para tratamento pós-adsorção que é chamado de dessorção ou capacidade do adsorvente de liberar o adsorbato para regeneração, já a quimissorção por ser ligações fortes, dificultam a regeneração pelo fato da ligações (Lofrano *et al.*, 2022).

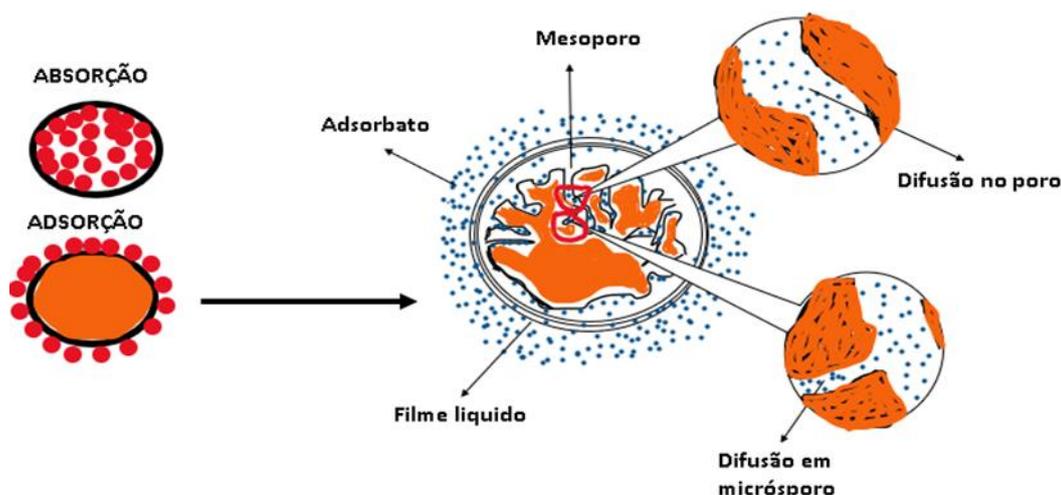
Adsorventes naturais tem constituição básica de macromolécula; lignina, celulose, hemicelulose, proteínas as quais possuem grupos carbonilas, carboxilas, aminas e hidroxilas que podem então fazer troca iônica ou complexação com os efluentes (Mattar *et al.*, 2015). Mostrando-se por muitas vezes semelhança ao carvão ativado na eficiência, porém com custo minimizado de processamento, alto grau de porosidade que é a principal característica para um bom adsorvente (Calciolari *et al.*, 2022).

Seu modo de preparado é de forma simples e barata, sua modificação pode ser usando ácidos (ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorídrico) ou bases (hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio), que posteriormente podem ser neutralizados na forma de sais e descartados, diferentes de muitos outros métodos que geram resíduos não tratáveis ou que possuem tratamentos caros (Fiches *et al.*, 2022). A adsorção é um método confiável e eficiente consistindo basicamente na operação unitária de acumulação do efluente na superfície do adsorvente sólido (Paniagua *et al.*, 2021).

Adsorção, Absorção e Dessorção

A absorção é um processo que ocorre por meio de capilaridade, o fluido leva o adsorbato para dentro do material, havendo pouca interação entre adsorvente e o adsorbato, a exemplificação mais simplista é o que ocorre com os materiais esponjosos. Diferentemente do primeiro processo a adsorção é um processo que envolve interação entre a partícula e o adsorvente, estas podem ser de origem física ou química, onde a remoção do efluente acontece na superfície do bioadsorvente, podemos observar o processo na figura abaixo (Alencar *et al.*, 2012), (Dardouri & Sghaier, 2017).

Figura 3: Diferença de absorção e processo de adsorção.



Fonte: Autor, 2024

Para Nascimento *et al.*, 2020, o processo de adsorção depende de vários fatores: primeiro é a natureza do adsorbente e do adsorbato, depois a área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, os grupos funcionais na superfície do sólido e da natureza do material da biomassa inicial. Já a natureza do adsorbato: polaridade, tamanho, solubilidade, acidez e basicidade, também a temperatura, pH, concentração de ambos, quantidade de outras espécies no meio, podem interferir diretamente na adsorção (Oliveira, 2021).

A dessorção é o inverso da adsorção, em termos gerais, é um processo de regeneração do material adsorbente para que possa ser usado novamente (Zamone, 2022). Sales *et al.*, 2019 propôs em seu trabalho estudos sobre a dessorção, avaliando diversas variáveis que afetam este processo, como temperatura, pH, soluto, calcinação etc. Isso porque existem muitas formas de regenerar o material, porém, como se trata de materiais orgânicos, em alguns casos como de carvão ativado são processos caros e demorados (Khaibullina *et al.*, 2020)

Para então entender melhor a adsorção e dessorção, se faz necessário um estudo aprofundado, iniciando na superfície da biomassa, pH, temperatura, energia envolvida para definir parâmetros reais de remoção, que podem ser usados como referência para este bioadsorbente (Dardouri & Sghaier, 2017).

Titulação de boehm

Um método que pode ser usado para definir os grupos funcionais na superfície de bioadsorventes e carvões ativados e vegetais, é a titulação de boehm, feita por meio de titulação de neutralização de ácido-base (Boehm, 1966). Para isso, uma quantidade em mg do bioadsorvente serão dispersos em cada uma das soluções NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , e HCl durante 24 horas. Após 24 h, as amostras serão filtradas e tituladas com NaOH 0,1 M ou HCl 0,1 M, dependendo da acidez ou basicidade da solução de partida usada. O número de grupos na superfície do adsorvente será analisado como se segue: NaHCO_3 (grupos carboxílicos), Na_2CO_3 (grupos carboxílicos e lactonas), NaOH (grupos carboxílicos lactonas e grupos fenólicos) e HCl (sítios básicos) seguindo a equação abaixo.

CO_3 , NaOH , e HCl durante 24 horas. Após 24 h, as amostras serão filtradas e tituladas com NaOH 0,1 M ou HCl 0,1 M, dependendo da acidez ou basicidade da solução de partida usada. O número de grupos na superfície do adsorvente será analisado como se segue: NaHCO_3 (grupos carboxílicos), Na_2CO_3 (grupos carboxílicos e lactonas), NaOH (grupos carboxílicos lactonas e grupos fenólicos) e HCl (sítios básicos) seguindo a equação abaixo.

$$C = \frac{((V_{\text{Branco}} - V_{\text{Gasto}}) \times C_{\text{Titulante}})}{\text{Massa da semente}}$$

e sabendo que:

- NaHCO_3 neutraliza ácidos carboxílicos;
 - Na_2CO_3 neutraliza grupos carboxílicos e lactônicos;
 - NaOH neutraliza grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos;
 - A diferença entre a quantia de NaOH determina os grupos carbonílicos;
- HCl neutraliza os grupos superficiais básicos e é possível quantificar os grupos superficiais em mmol.g^{-1}

Potencial de carga zero (PCZ)

É um dos fatores mais importantes, isso porque, pode mostrar a melhor faixa de trabalho para aquele material, ou seja, em qual pH o material terá melhor desempenho para remoção de certo efluente. Esta afirmação é sustentada pelo fato do adsorvente em meio alcalino ou ácido, fiquem com suas cargas neutrazadas. Quando o material está no meio ácido é adsorvido a base, ficando livre os sítios ácidos, o oposto acontece para o meio básico, nesse sentido, para valores abaixo do PCZ as cagas superficiais são positivas e existe um favorecimento para adsorção de ânions, então para valores de pH superiores ao PCZ onde a superfície é negativa e existe o favorecimento para adsorção de cátions (Brandão; Queiroz & Silva, 2020), (Nascimento *et al.*, 2021).

Cinética de adsorção

O conceito aqui abordado, relaciona a quantidade de remoção do adsorbato na fase líquida em função do tempo, uma vez que, a quantidade de corante adsorvido em função do tempo é calculada de acordo com a equação abaixo.

$$qt = \frac{(C_i - C_t) * v}{m}$$

Onde q_t (mg g⁻¹) é a quantidade de Adsorbato adsorvido no momento t , C_i (mg L⁻¹) é a concentração inicial outra variável conhecida a C_t (mg L⁻¹) ou concentração do adsorbato na solução aquosa no tempo t , V (L) é o volume total da solução em litros, já m é a massa (g) do bioadsorvente utilizado (Muller *et al.*, 2019).

A fim de entender os mecanismos que atuam no processo de adsorção, podemos usar alguns modelos cinéticos lineares como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Esses modelos, são uma ferramenta fundamental no estudo da cinética química e permitem descrever a velocidade de uma reação química relacionando a mudança de concentração dos reagentes ao longo da variação do tempo, simplificando a análise matemática das reações, facilitando o entendimento dos processos químicos e o desenvolvimento de aplicações práticas, como o design de reatores e a otimização de condições reacionais (Houston 2012), (Steinfeld *et al.*, 1999).

Modelo cinético Intraparticular

O modelo de difusão intraparticular, é utilizado para descrever como a difusão de substâncias através de poros ou de outras estruturas internas em partículas sólidas pode influenciar a velocidade de reações químicas, particularmente em sistemas heterogêneos como catalisadores sólidos ou processos de adsorção (Crittenden & Thomas, 1998), (Cussler, 2009); (Ruthven, 1984). O modelo assume que a taxa limitante para a reação química é dada pela taxa com que os reagentes se movem para dentro e para fora dos poros do material, podendo ser afetada pelo tamanho e forma dos poros, tamanho das moléculas reagentes e interações entre as moléculas reagentes e a estrutura dos poros (Crittenden & Thomas, 1998), (Cussler, 2009), (Ruthven, 1984).

A descrição matemática da difusão intraparticular muitas vezes envolve a solução da equação de difusão para uma geometria específica de partícula. A forma mais comum

da equação é a segunda lei de Fick, que para um caso unidimensional pode ser escrita como:

$$(\partial C/\partial t) = D (\partial^2 C/\partial x^2)$$

Ou

$$Q_t = kt^{0.5} + c$$

Onde C é a concentração do soluto, t é o tempo, D ou C é o coeficiente de difusão, e x é a posição dentro da partícula.

Isotermas de adsorção

Segundo Geogin *et al.*, 2028 em seu trabalho, as isotermias podem dar uma visão real do processo, isso porque pode-se compreender o efeito da temperatura no fenômeno de adsorção. Uma solução de adsorbato com intervalo de concentração em $g L^{-1}$ e uma massa em mg no pH de escolha. A quantidade de corante adsorvida para cada temperatura em função da concentração de equilíbrio é expressa de acordo com a equação abaixo.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) * v}{m}$$

q_e ($mg g^{-1}$) é a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio;

C_i ($mg L^{-1}$) é a concentração inicial do adsorbato;

C_e ($mg L^{-1}$) é a concentração de equilíbrio do adsorbato;

V (L) é o volume total da solução;

m (g) é a massa do bioadsorvente.

Isoterma de Freundlich

Para Nascimento *et al.*, 2020 o modelo de isoterma de Freundlich descreve a adsorção não ideal e reversível, não restrita à formação de monocamada. Este modelo empírico pode ser aplicado à adsorção multicamadas, com distribuição não uniforme do calor de adsorção e afinidades sobre a superfície heterogênea. A equação do modelo de Freundlich é:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Onde C_e (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio de um corante em soluto, q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção de AM para o adsorvente em equilíbrio, K_F é a constante de equilíbrio de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1})^{-1/n}$), enquanto $1/n$ (adimensional) é uma função da força de adsorção no processo de adsorção e indica o tipo de isoterma.

Se o valor de $1/n$ estiver entre ($0 < 1/n < 1$), mostrou que a isoterma é favorável, se $1/n = 0$ indica que a isoterma é irreversível e se $1/n > 1$ é desfavorável. O valor n indica o grau de não linearidade entre as duas fases como segue. Se $n = 1$, então a adsorção é linear, se $n < 1$, então a adsorção é um processo químico; se $n > 1$, a adsorção é um processo físico.

Isoterma de Langmuir

Ainda para Nascimento *et al.*, 2020 em seu amplo trabalho, descreve o modelo isotérmico semi-empírico proposto por Langmuir, sendo aplicável para a adsorção física de monocamadas em uma superfície homogênea e está relacionado à capacidade máxima de adsorção em monocamadas. O modelo é representado na equação abaixo.

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$$

Onde q_e e C_e são as quantidades de AM adsorvido (mg g^{-1}) e concentração de equilíbrio (mg L^{-1}), respectivamente, Q_m é o máximo de adsorção de AM (mg g^{-1}), e K_L (L mg^{-1}) é a constante de Langmuir relativa à capacidade e intensidade de adsorção.

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de constante adimensional, comumente conhecida como fator de separação (R_L), expressa pela equação abaixo:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Assim, o menor valor de R_L significa que a adsorção é mais favorável. Numa breve simplificação, o valor de R_L indica que a natureza da adsorção é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$).

Parâmetros termodinâmicos

A investigação termodinâmica é necessária para determinar se o processo de adsorção é favorável. Assim, a energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) determinam a mudança de calor no processo de adsorção do corante. Esses parâmetros são calculados pelas seguintes equações:

$$K_e = \frac{C_{ads}}{C_e}$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

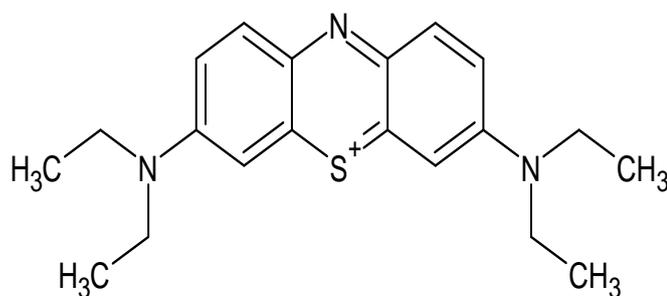
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Onde K_e é a constante de equilíbrio, C_{Ads} é a quantidade de corante adsorvente (mg g^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio do corante na solução (mg L^{-1}), R é a constante universal de gás ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura (K). ΔH (kJmol^{-1}) e ΔS ($\text{Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), sendo obtidos a partir da inclinação e intercepção do gráfico de $\ln K_e$ vs $1/t$. (Muller *et al.*, 2019).

Corante azul de metileno (AM)

Os corantes artificiais usados na pintura se ligam ao substrato com fibra, papel, tecido, assim promovendo melhoria na textura visual aos produtos industriais. Um desses corantes é o azul de metileno, de fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$, aromático heterocíclico e catiônico, amplamente usado devido sua alta solubilidade em água e excelente estabilidade, pondo-o como contaminante prioritário segundo a Organização Mundial da Saúde (Martins *et al.*, 2021)

Figura 4: Demonstração unidimensional da molécula do azul de metileno.



Fonte: Autor, 2024

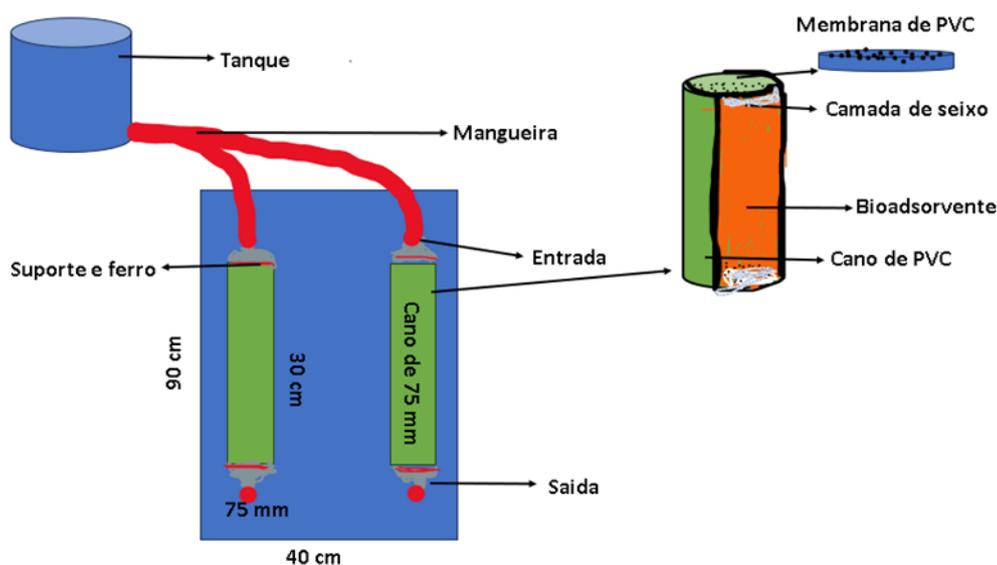
O azul de metileno é um corante do tipo aromático, pouco tóxico e com pequeno potencial de redução(Vilaça *et al.*, 2020). Muito utilizado na indústria têxtil classificado como catiônico da classe fenotiazina, assim pode ser usado como citocorante e foi administrado no passado como analgésico e no tratamento psiquiátrico, porém em concentrações de 2 mg/kg podem causa danos à saúde (Oliveira *et al.*, 2019)

Cerca de 15% dos corantes usados irão parar nos corpos hídricos, aumentando o desequilíbrio do ecossistema por falta de oxigênio, em função da não penetração de luz, resulta no efeito tóxico sobre a fauna e flora aquática e isto resulta na deterioração da qualidade dessa água (Silva; Magdalena e Silva, 2020), (Moreira, 2019).

Filtro de leito fixo

É formado por um meio filtrante, capas de reter partículas sólidas enquanto permite a passagem de água nas fronteiras. Este modelo de filtração é muito utilizado para filtrar água e efluentes (como o esgoto) e pode ser utilizado como pré-tratamento ou tratamento final para o líquido. Um sistema de leito fixo é composto por uma coluna, onde o líquido com o adsorbato passa por esta coluna, composto pelo material desejado (carvão, bioadsorvente, resina catiônicas, argilas), o comportamento da coluna pode ser medido em termos de eficiência da concentração de adsorbato *vs* tempo ou volume que passou pela coluna (Nascimento *et al*, 2020).

Figura 5: Esquema ilustrando do filtro de leito fixo de bioadsorvente de buriti.



Fonte: Autor, 2024

Metodologia

Biomassa e Pré-tratamento da biomassa

As sementes foram adquiridas com um comerciante de polpas no bairro de Santo Antônio, R. Uatumã em Itacoatiara, com endereço de GPS 3°08'09"S 58°26'18"W e January 1 (Google Earth, 2023).

Foram adquiridos 50 kg de descarte de buriti, as sementes foram colocadas ao sol por um dia para a retirada de excesso de água. Após a secagem, levou-se por 4 horas para estufa microprocessada a 80 °C. Com as sementes secas, usou-se uma pinça de aço para remover o endocarpo que envolve a semente, assim depois de retirar de todas as sementes, levou-se para trituração em um moinho mecânico até atingir a granulometria entre 16 e 32 mesh ou 0,5 mm e 1 mm.

Caracterização dos bioadsorvente

Curva de calibração

Foram produzidas 8 soluções do corante AM em diversas concentrações (5×10^{-3} a 8×10^{-7}), e posteriormente foi levado equipamento de UV-Vis para leitura da absorbância. O gráfico da curva foi plotado em concentração em função da absorbância.

Ponto de carga zero (PCZ)

Inicialmente foram feitas soluções de ácido sulfúrico a 3 mol L^{-1} e de hidróxido de sódio a mesma concentração, posteriormente retirou-se uma alíquota de 50 mL e com o auxílio de um medidor de pH da marca Simpla 140, ajustando as alíquotas para 2, 4, 6, 8, 10 e 12, após 24 horas a solução foi novamente levada ao aparelho para monitoramento do pH final.

Titulação de Boehm

Inicialmente produziu-se as soluções de NaOH ($0,1$ e $0,02 \text{ mol L}^{-1}$), HCl ($0,1$ e $0,02 \text{ mol L}^{-1}$), NaHCO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e Na_2CO_3 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), foi retirado uma alíquota de 50 mL de cada solução para ambos os adsorventes e adicionado posteriormente. Deixado em contato por 24 horas, então filtrou-se a solução e descartando o sobrenadante. Logo foi-se retirado as alíquotas para titulação de neutralização como mudança de cor.

MEV

Para a análise de MEV foi usado um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FE-SEM), de modelo JEOL 7500F em várias ampliações. A amostra de buriti foi coberta com uma fina camada de ouro, usando o revestimento por pulverização, e foi analisada com o microscópio eletrônico de varredura. Foi utilizado um feixe de elétrons de 250 kV, que permitiu a obtenção de microfotografias da estrutura física das superfícies do adsorvente.

DRX

O difratômetro de Raios-X Rigaku MiniFlex é o modelo mais comum nos laboratórios. É incidido sobre o material energia na frequência de Raio X, usando o ângulo de 2θ , posteriormente é gerado um gráfico como picos característicos que serão discutidos.

Parâmetros adsortivos

Determinação da Massa

Para ensaio de massa ótima de adsorção, foi pesado 9 massas de adsorvente (0,900 mg, 0,800 mg, 0,700 mg, 0,600 mg, 0,500 mg, 0,400 mg, 0,300 mg, 0,200 mg e 0,100 mg). Usando uma solução de azul de metileno de $1,702 \text{ mg. L}^{-1}$ para todas as massas de bioadsorvente. A solução permaneceu em contato material por 90 minutos e depois foram retiradas as absorvâncias.

Força iônica

No experimento de força iônica, foi usado dois sais, cloreto de sódio (NaCl) $0,005 \text{ mol. L}^{-1}$, $0,010 \text{ mol. L}^{-1}$, $0,015 \text{ mol. L}^{-1}$ e $0,020 \text{ mol. L}^{-1}$ e carbonato de cálcio (CaCl_2), na concentração de $0,005 \text{ mol. L}^{-1}$, $0,010 \text{ mol. L}^{-1}$, $0,015 \text{ mol. L}^{-1}$ e $0,020 \text{ mol. L}^{-1}$ acrescentado a uma solução de corante de $3,247 \text{ g. L}^{-1}$ para o MB e $2,363 \text{ g. L}^{-1}$ para MA. Foram retiradas alíquotas de 50 ml para cada concentração de sal, e ficaram em contato como a melhor massa por 90 minutos, depois desse tempo retirou-se as absorvâncias.

Cinética de adsorção

Para a cinética usou-se as soluções nas concentrações conhecidas na curva de calibração, variando a temperatura em $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $35 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $45 \text{ }^\circ\text{C}$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$, iniciando

após a adição do material há solução de corante, o tempo de leitura 2, 5, 10, 15, 20, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80, 90 minutos.

Dessorção

Inicialmente foi produzido uma solução de corante com a concentração de 20 mg L⁻¹ e posteriormente pesou-se 12 amostras de 0,0100 mg, sendo 4 para cada bioadsorvente. Retirou-se 12 alíquotas de 50 mL de corante e deixando em contato e agitação por 30 minutos e mais 60 minutos em descanso, retirou-se a absorbância. Depois o material foi centrifugado por 7 minutos e filtrado, assim o líquido foi descartado e o sobrenadante foi adicionado a soluções com pH ajustados de 2, 4, 6 e 8, por 90 minutos e retirou-se a absorbância final.

Confecção do filtro de leito fixo

O material usado, foi cano de PVC como 75 mm de diâmetro, como 30 cm de comprimento. Com um suporte feito de madeira como 40 cm de largura com 90 cm de altura para suportar duas colunas, fixadas por aros de ferro, como mostrado na Figura 6.

Figura 6: Sistema real usado para filtração do corante azul de metileno, usando bioadsorvente da biomassa do buriti.



Inicialmente foi produzido uma solução de 5 litros como o limite máximo de absorbância de 2.5 a. u., posteriormente no tanque abriu-se a vazão, depois as alíquotas foram retiradas de litro em litro de solução filtrada e suas absorbâncias foram observadas em varredura, até que todo líquido do tanque passasse pelo filtro.

Resultados e discussão

Obtenção da biomassa

Primeiramente foi-se conversar com os donos de despoldadeiras da cidade, e quais estavam com disponibilidade de sementes de buriti. buscou-se também nas feiras e locais de vendas de polpas, que são retiradas diante do comprador.

No bairro do Santo Antônio, em frente ao mercado Gesta Filho, no ponto da polpa, onde são comercializadas diversas polpas. Em média este estabelecimento de 400 a 1000 quilos de material por semana. Desse material, apenas é usado a polpa, os caroços e cascas são descartados diretos para a coleta diária da prefeitura. Então, conversou-se com o dono do estabelecimento para que, a coleta fosse feita apenas de uma saca da semente de buriti, que pesa cerca de 50 quilos.

O material após ser levado ao laboratório do instituto de ciências exatas e tecnologia, passou por uma série de operações unitárias (lavagem, secagem, separação e trituração), afim que tornar propicio ao uso para bioadsorvente.

Figura 7: Semente e mesocarpo retirado do caroço (1). Moinho usado para se obter o material triturado (2). Secagem do material após a lavagem (3).



Na Imagem 1, o material que foi usado para produção do bioadsorvente já havia sido removido da angiosperma, porém para isso foi necessária uma secagem por 4 horas na estufa a 80 °C. Posteriormente a isto, foi removido o material da Imagem 1. Logo depois passou pela trituração, que foi feita com um moinho manual para ter-se uma granulação boa, pois o moinho de facas possui apenas uma graduação de peneira e o moinho manual, pode-se ir ajustando até chegar a um grão visualmente adequado, com menor quantidade de material superfino. Então lavou-se o granulado com água da torneira e levou-se a estufa a 90°C (imagem 3), até que toda a umidade estivesse retirada.

Separação final da biomassa para uso

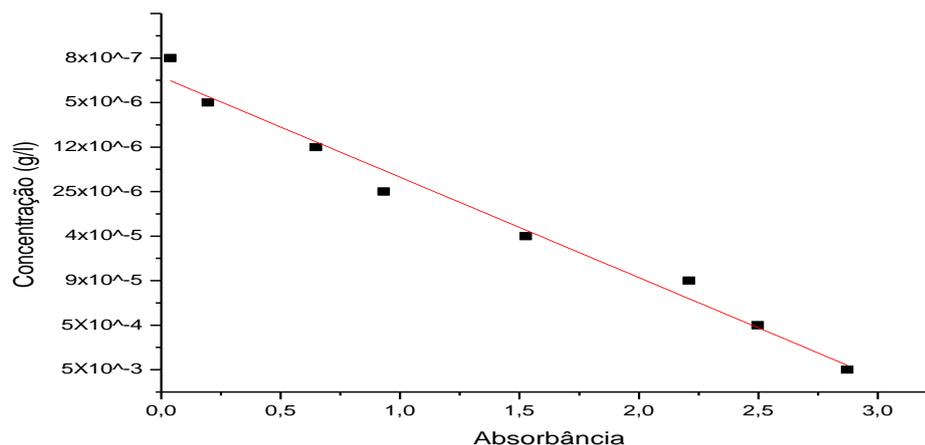
Foram obtidos 50 kg de biomassa, desses, 36 kg ou 72 % de angiosperma, 10,58 kg de casca e 3,42 kg de endocarpo que ambos correspondem a 21,16% e 6,84%, o material usado foi apenas o endocarpo e casca. Após os processos unitários a biomassa correspondeu a um total de 13,29 kg. Para produção do bioadsorvente foi utilizado 100 g do material, com rendimento de 54,07 g para base e 32,96 g para o ácido, na concentração de 3 M.

Cerca de 3 kg foi retirado para ser usado como bioadsorvente na forma in natura. foram modificados 3 quilos para rota ácido e 2 quilos para rota básica para uso em todo projeto.

Curva de Calibração

A curva de calibração foi determinada usando diversas concentrações de corantes e posteriormente foi medido sua absorbância, como mostrado na Figura 8.

Gráfico 1: Curva de calibração do corante azul de metileno.

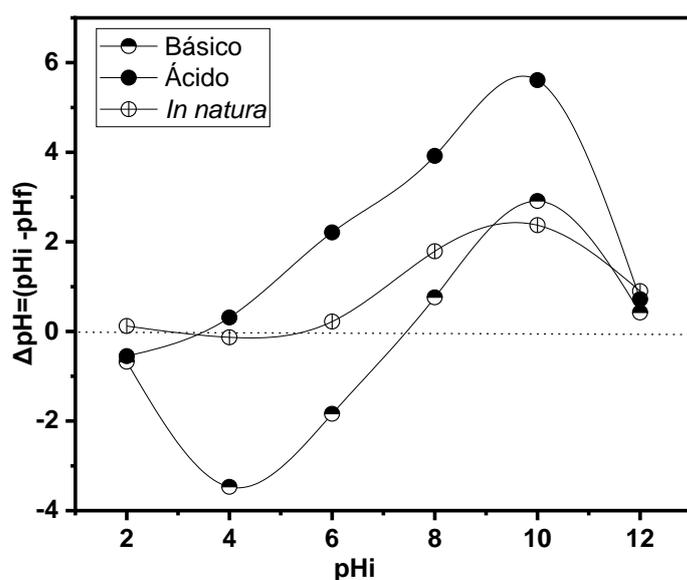


A partir da curva de calibração linearizada para as concentrações conhecidas do corante, foi permitido obter a absorvância molar, esta propriedade que é específica. Essa propriedade pode ser vista no gráfico como a inclinação da reta, uma vez que, temos a absorvância e o caminho óptico, logo é possível calcular a concentração do corante para qualquer concentração ao longo da reta.

Ponto de Carga Zero (PCZ)

O PCZ permitiu identificar o pH que acontece melhor adsorção para o bioadsorvente em questão, nisso, foi permitido identificar para os três bioadsorventes o ponto de ótima faixa de trabalho, como mostrado na Figura 9.

Gráfico 2: Estudo do ponto de carga zero, feito com 200 mg de material in natura, básico e ácido em diferentes faixas de pH.



O estudo de caracterização com o PCZ, isto para entender como os grupos funcionais respondem ao pH, no caso do bioadsorvente in natura, percebe-se que o valores acima de 4.5, favorecem as cargas catiônicas providos dos grupos carboxílicos e lactonas e inferior a 4.5, encontra-se cargas que favorecem cargas negativas como cromenos, cetonas e pironas. Segundo Oliveira, 2021, isso decore da solução, quando seu valor for maior que PCZ então a superfície do material adere carga positiva, quando for menor adere cargas negativas.

Para os valores de encontrados para o material modificado básico e ácido, como esperado devido as cargas na superfície, houve grande discrepância, isso porque para o básico o ponto tangente fica entre o pH 7 e 8, e para o ácido está entre o pH 3 e 4. Dessa forma adsorvente básico tem maior faixa de trabalho para cargas catiônicas de 8 a 12, e de 7 a 1 as cargas aniônicas. Diferente do adsorvente ácido que tem maior faixa de favorecimento para as cargas catiônicas de pH 3 a 12.

Titulação de Boehm

A titulação de Boehm é descrita como uma técnica ácido-base que permite obter, valores numéricos da presença grupos superficiais e dessa forma saber quais tem maior influência para adsorção, a tabela 1 descreve os valores para os bioadsorventes deste trabalho.

Tabela 1. Valores encontrados na titulação de Boehm para os grupos na superfície do bioadsorvente in natura, modificado básico e modificado ácido.

Grupos superficiais	Carboxílicos (mmol/g)	Lactônicos (mmol/g)	Fenólicos (mmol/g)	Carbonílicos (mmol/g)	Básicos (mmol/g)
<i>In natura</i>	---	---	0,853	---	2,598
Básico	---	0,265	0,804	0,002	1,749
Ácido	---	0,590	0,385	0,915	---

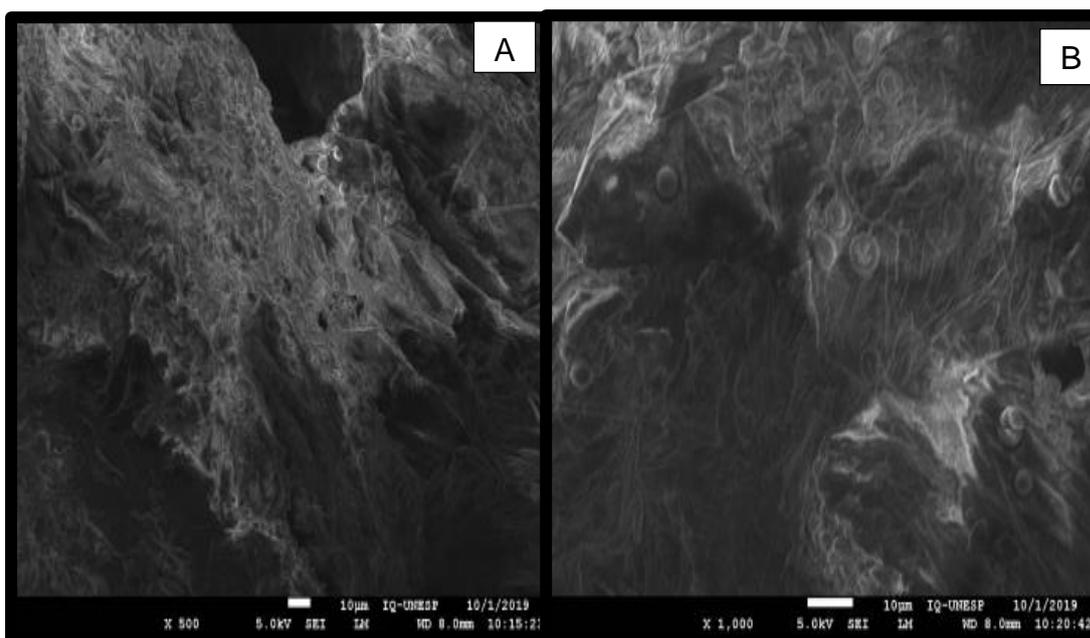
A Tabela 1, indica os valores encontrados na titulação de Boehm, assim pode-se observar que foram determinados 5 grupos e o maior valor é para o grupo básico que inclui cromenos, cetonas e pironas, isto mostra que a superfície do material terá maior afinidade com corantes aniônicos, porem os grupos básicos apenas foram identificados

para os bioadsorventes in natura 2,598 mmol.g⁻¹ e modificado básico 1,749 mmol.g⁻¹, estes possuem maior afinidades com corantes catiônicos, a presença de grupos carbonílicos foram identificados para os modificados nos valores de 0,002 e 0,915 mmol.g⁻¹, no grupo Fenólico sua presença foi encontrada em todos o bioadsorventes. O grupo lactônico teve maior valor no modificado ácido 0,590 mmol. g⁻¹ e depois no base 0,265 mmol. g⁻¹, não sendo identificado no material in natura e o grupo carboxílicos não foram encontrados para nenhum dos bioadsorventes.

3.1. MEV

A microscopia eletrônica de varredura, mostra através de imagem a superfície do material, dessa forma podemos ter uma noção da porosidade do adsorvente

Figura 8: Imagem A) superfície do material sem adsorção, imagem B) do material adsorvido.

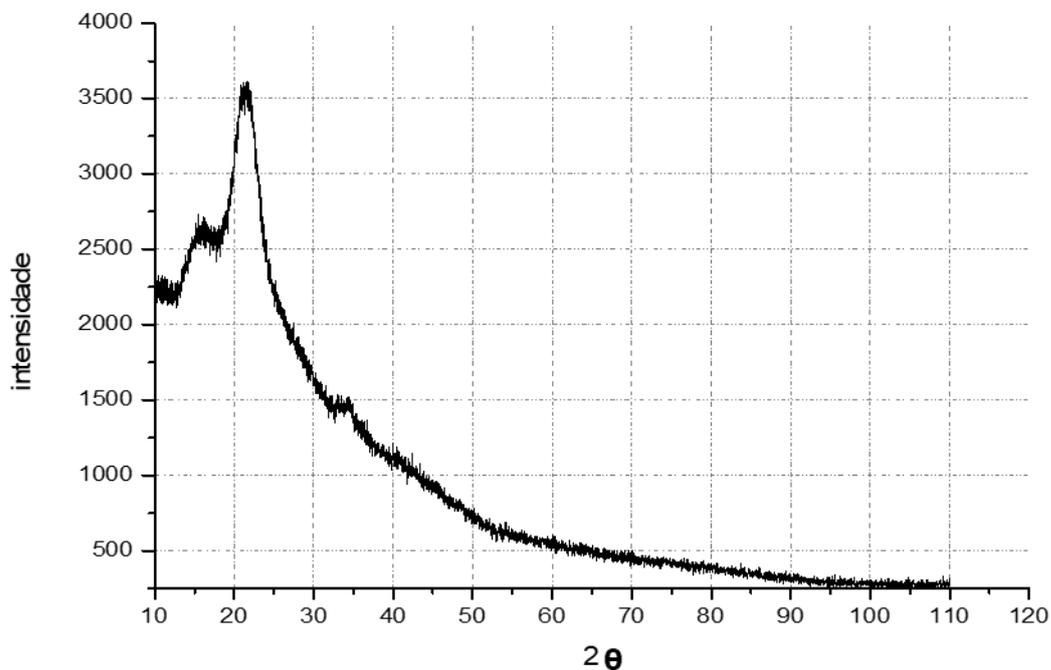


Como esperado para sólidos amorfos, que são caracterizados por não terem uma maior regularidade em sua estrutura. Na Figura A que mostra apenas o bioadsorvente, vê-se sucus ou rachadura irregulares que adentram o material, nestas cavidades são feitas as deposições do corante, isso podemos ver na Figura B, pequenos pontos na forma de discos que não estão presentes na Figura A.

3.2. DRX

Outra técnica usada para obtenção de informações do adsorvente, foi a difração de raio-x, observado no gráfico abaixo para a biomassa do buriti. Porém esta, tem melhor utilidade com materiais cristalinos, no caso de carvão ativado, podem mostrar vestígios de metais suados na ativação que não saíram na lavagem.

Gráfico 3. Espectro de difração de Raio-X para biomassa do buriti.

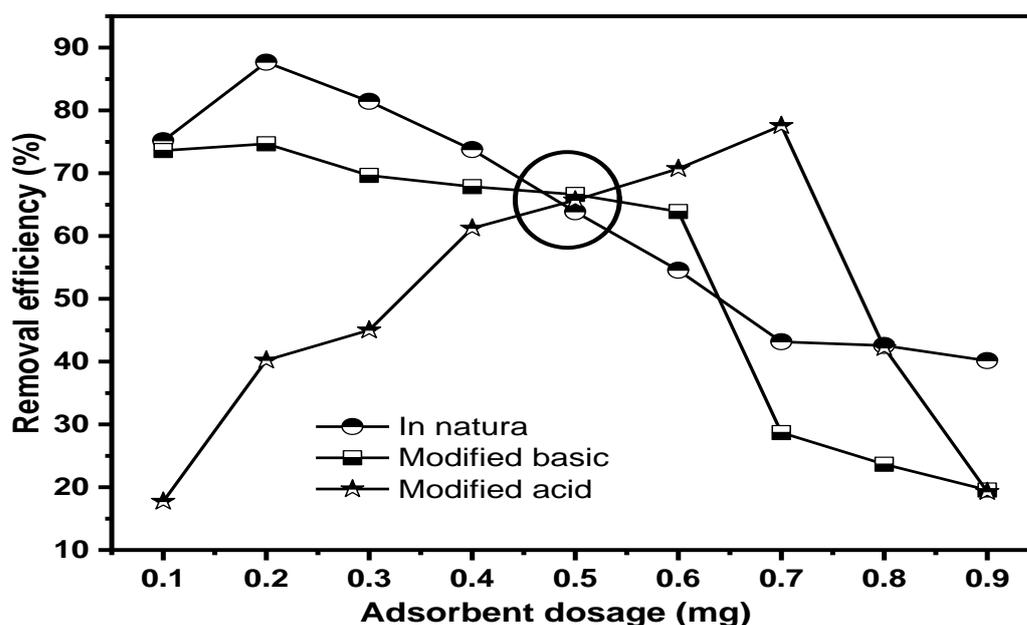


Inicialmente para caracterização de carvão ativado com cloreto zinco e outros metais, fazia-se mão desta técnica para identificar estes metais, uma vez que estes possuem assinaturas bem distintas no raio-x. Georgin *et al*, 2018 em seu trabalho com bioadsorvente proveniente da casca da castanha do Pará, em sua caracterização identificou dois pico no DRX em 15 θ e 25 θ referente há lignina e celulose que são polímeros de organização aleatório, com proximidade ao que foi identificado para o buriti neste trabalho.

3.3. Melhor massa

O ponto de melhor massa é definido pelo percentual de remoção e dessa forma entender o comportamento da adsorção.

Gráfico 4: Ponto de massa ótimo para biomassa modificada de buriti pela rota básica e acida.



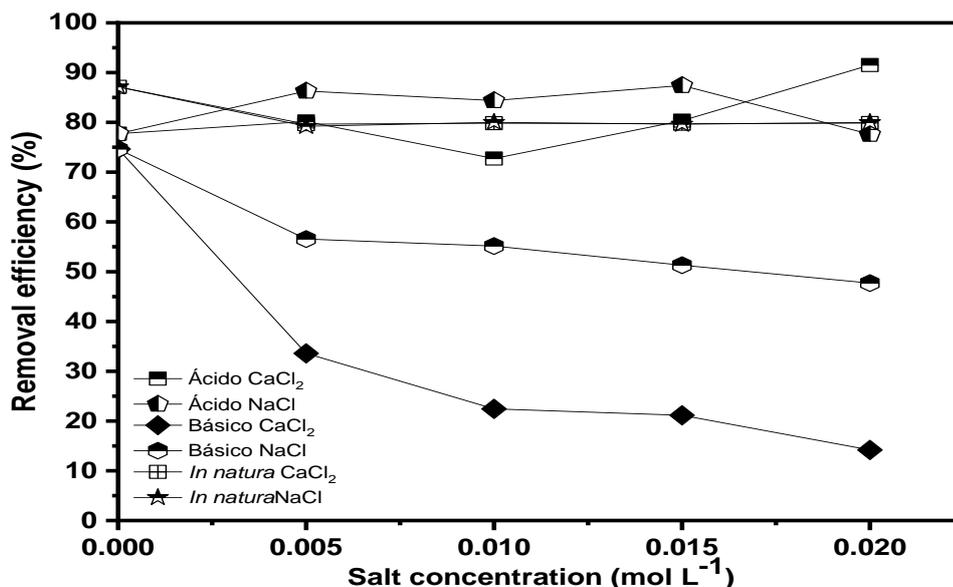
Para bioadsorvente modificado do buriti, na forma básica pode-se observar que o aumento da massa acarreta na diminuição da capacidade de adsorção, logo, a quantidade de adsorvente interfere diretamente na retirada de corante AM. Até 0,600 mg a remoção ficou acima de 60 %, assim para o MB o maior percentual foi da massa 0,200 mg de 74,69 %.

O comportamento da adsorção foi diferente para o MA, isso porque, a remoção aumentou a média de aumentou-se a massa de bioadsorvente. O pico máximo na massa 0,700 mg com remoção de 77,57 %, e cai rapidamente quando aumentamos para as massas de 0,800 mg e 0,900 mg. Assim foi definido as massas a serem usadas em testes posteriores para os bioadsorventes de buriti.

3.4. Força iônica

O efeito de força iônica foi realizado com dois sais, o cloreto de sódio e cloreto de cálcio em diferentes concentrações com as massas obtidas no teste de ponto de massa ótima. Após os ensaios obtivesse o gráfico abaixo.

Gráfico 5. Experimento de força iônica para bioadsorvente in natura e modificado básico e ácido com NaCl e CaCl₂.



O experimento de força iônica permite identificar o comportamento dos bioadsorventes quanto a influência de outras cargas que podem ser adsorvidas, isso porque, o processo pode ser afetado como a concentração íons no meio. Uma vez, definido que a força entre íon-bioadsorvente pode ser descrita no gráfico acima.

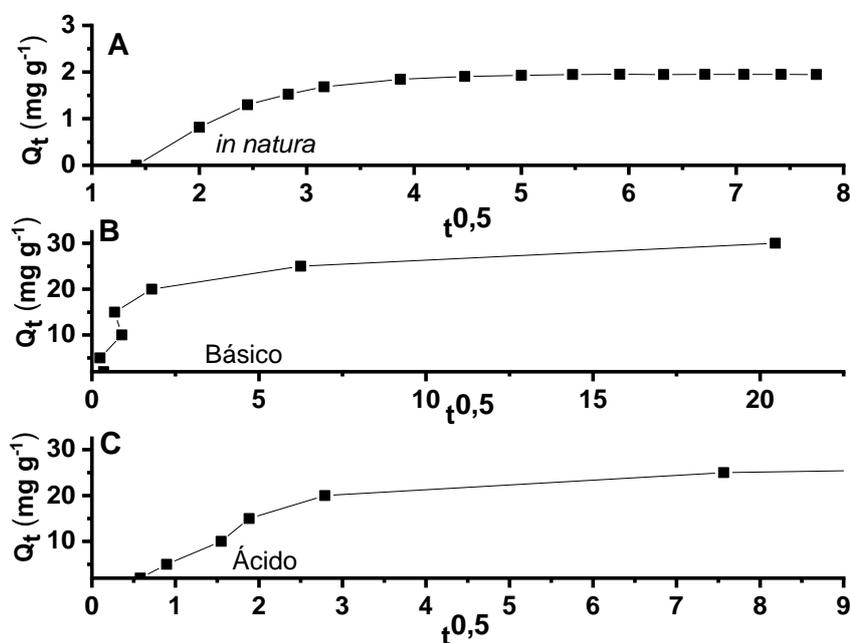
Para o adsorvente MB os resultados divergiram drasticamente, o percentual de remoção diminui para o CaCl₂ com o aumento da concentração do sal, o mesmo acontece para NaCl, porém suavemente. A remoção com CaCl₂ inicia em 30% e ao final na concentração 0,020 fica próximo de 10%, o tamanho do cátion também influencia, isso porque existe uma discrepância no inicial e final para os dois sais, para o NaCl começa em 55 % e muda suavemente até abaixo de 50 %, mostrando que a adsorção como MB é fortemente influenciado como a concentração e tamanho do íon.

3.5. Difusão Intraparticular

A difusão intraparticular proveniente da lei de Frick, identifica se o processo de adsorção tem dependência ou influência, ou que este processo depende apenas da partícula e sua capacidade de se difundir no líquido.

Para o modelo intraparticular observa-se no gráfico 6 que não se inicia no zero, isto indica que o modelo não é um fator principal para adsorção, uma vez que o processo ocorre em duas fases, a primeira a fase da monocamada e depois múltiplas camadas.

Gráfico 6: Difusão Intraparticular para in natura, modificado base e modificado ácido.

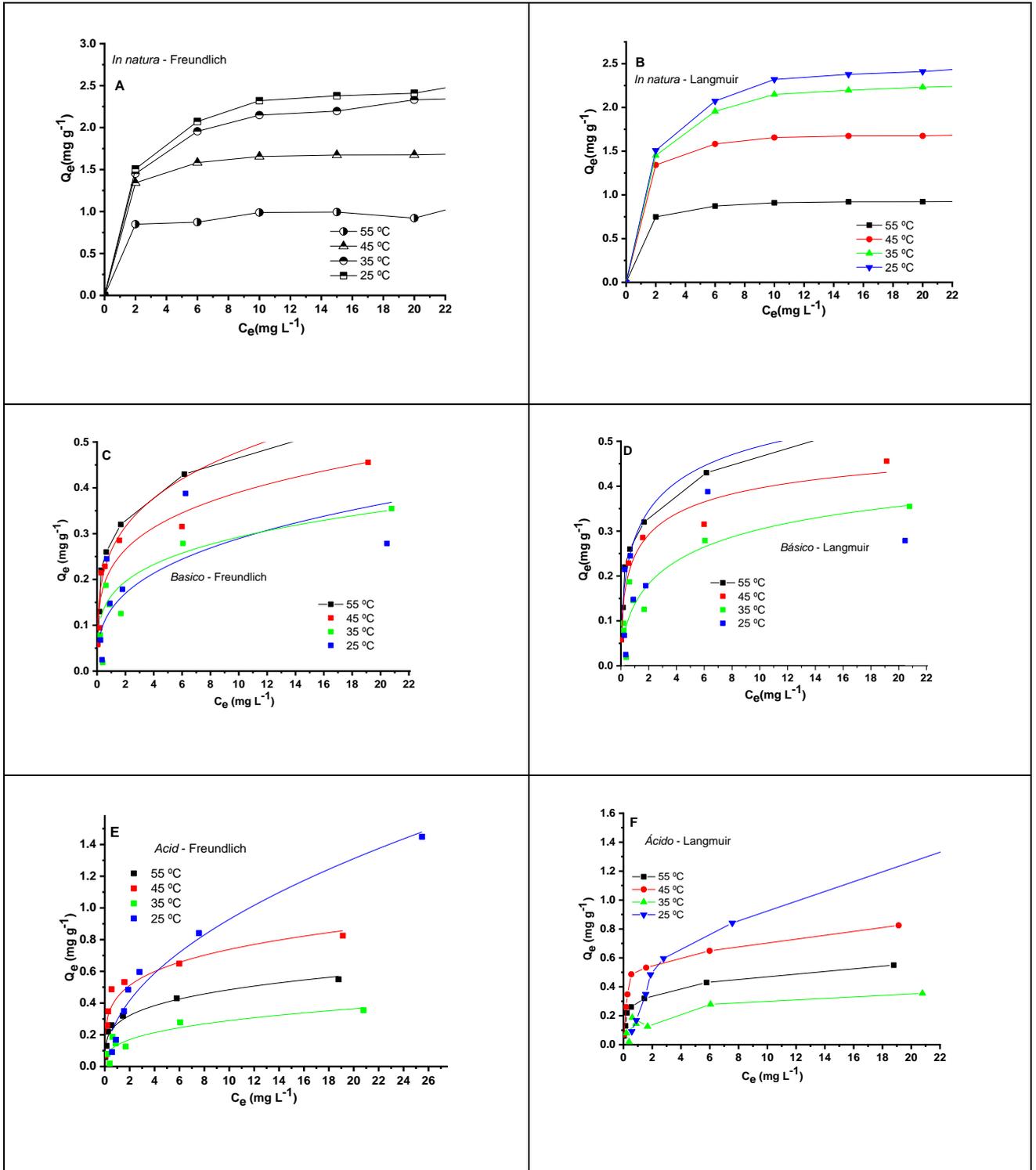


Nos gráficos observamos que a adsorção tem 3 fases distintas, a primeira ocorre até o tempo 3 minutos, que é identificado como uma rápida adsorção do corante, na segunda etapa, no tempo 3 até o tempo 4,5 minutos temos uma transição, porque a maioria das cavidades onde acontecem a adsorção estão ficando sem espaço para adsorção e na etapa 3, devido á quantidade de corante adsorvido acontece o equilíbrio entre a adsorção e as camadas adsorvidas, posterior ao tempo de 7 minutos para todos os bioadsorventes.

3.6. Isotermas de Freundlich e Langmuir

Para os estudos das isotermas o enfoque estará na adsorção, como, isso porque as isotermas podem dar valores de variáveis específicas que ocorrem durante o tempo de contato.

Gráfico 7: Isotermas de Freundlich e Langmuir para os adsorventes in natura (A, B), básico (C, D) e ácido (E, F).



Os modelos de isoterma nos gráficos 7A e 7B, servem para entendermos de que modo está acontecendo a adsorção, isto porque a isoterma de Freundlich gráfico 7A é um modelo empírico e considera sistemas não ideais, com superfícies heterogênea em múltiplas camadas e cada sítio possuem valor energético diferente. A isoterma de Langmuir é um modelo ideal, ou seja, considera sítios com a mesma energia e cada sítio acomoda apenas uma molécula de adsorbato, formando monocamada em uma superfície homogênea (Oliveira, 2021), (Silva *et al.*, 2020). A variável C_e refere-se à concentração de adsorbato e Q_e a capacidade do adsorvente em retirar o adsorbato, para os gráficos 7, 8, 9, a forma é linear decrescente, para Langmuir nota-se uma pequena curva côncavo no gráfico 7, 8, e 9. Assim na tabela 3 foram calculados os valores referentes aos gráficos.

Tabela 2. Valores encontrados a partir do gráfico 7, referente as isotermas de Freundlich e Langmuir para material in natura, modificado básico e ácido.

Bioadsorventes	Parâmetros	Modelo Langmuir	Modelo Freundlich
In natura	Q_m (mg g ⁻¹)	98,50	--
	K_L (L mg ⁻¹)	2,65	--
	K_F ((mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ⁿ)	--	2,396
	R_L	0,631	--
	R^2	0,942	0,973
Básico	Q_m (mg g ⁻¹)	210,9	--
	K_L (L mg ⁻¹)	0,478	--
	K_F ((mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ⁿ)	--	1,37
	R_L	0,892	--
	R^2	0,975	0,957
Ácido	Q_m (mg g ⁻¹)	294,2	--
	K_L (L mg ⁻¹)	1,12	--
	K_F ((mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ⁿ)	--	1,15
	R_L	0,426	--
	R^2	0,971	0,961

Para as variáveis das isotermas na tabela anterior, pode-se observar que o R^2 que melhor correspondeu foi para o modelo de Langmuir 0,975 para o modificado básico,

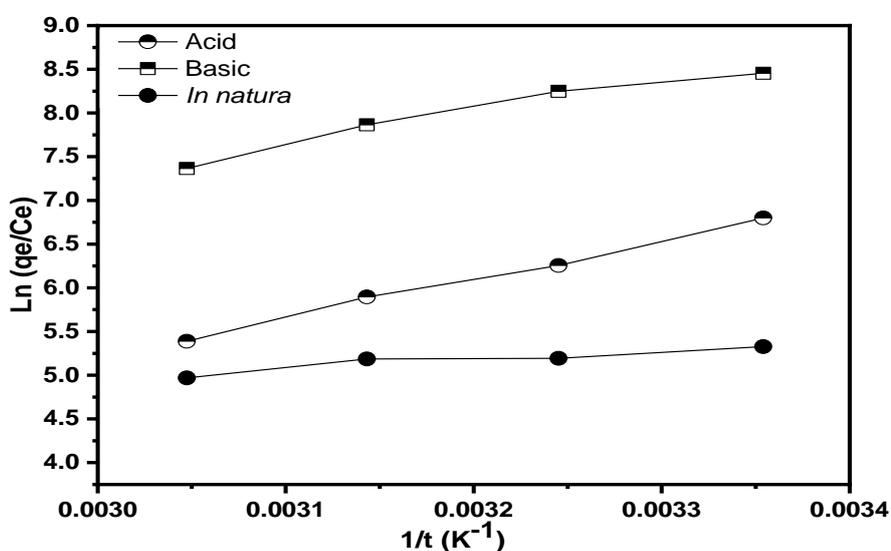
que ficou próximo para o MA, podemos destacar que a adsorção ocorre em múltiplas camadas, apenas com observação ao formato da isoterma, outra observação é a concavidade descrita no gráfico para Langmuir, sugerindo que o processo de adsorção em monocamadas é desfavorável. Segundo Muller *et al.*, 2019, o fator K_F mostra intensidade fraca de adsorção, uma vez que este tem valor máximo 10, já o $1/n$ mostra favorecimento porque tem valor menor que 1, logo todos os bioadsorventes mostram favorecimento para essa variável. Em Langmuir o fator de força de interação K_L nas monocamadas apresentou valores significativos e indicando uma afinidade maior entre o corante e o bioadsorvente modificado ácido, e o R_L ficou entre aqueles encontrados na literatura para todos os adsorventes (Oliveira, 2021); (Muller *et al.*, 2019).

Dessa forma o tempo de contato ideal para chegar ao equilíbrio observado foi de 15 minutos, enquanto a dose ótima de adsorvente foi de 16 g L^{-1} , para o adsorvente MA foi o triplo desse valor 48 g L^{-1} . A capacidade de adsorção máxima de bioadsorvente foi de $98,50 \text{ mg g}^{-1}$ para in natura, 210 mg g^{-1} para MB e 294 mg g^{-1} para o AM em pH 6 e 25°C observando as isotermas.

3.7. Parâmetros termodinâmicos

Para obter-se os parâmetros termodinâmicos de energia de Gibbs, Entalpia e Entropia, usou-se o Gráfico 6, para encontra a equação da reta, fazendo uma linearização da curva.

Gráfico 8. Curva linearizada para obtenção dos resultados termodinâmicos do bioadsorventes in natura, modificado básico e ácido.



A partir do gráfico 10 encontrou-se as variáveis $a = 1049,6$ e $b = 1,8131$ o R^2 foi de 0,996. Foi possível obter a tabela 4, abaixo.

Tabela 3. Valores dos cálculos dos parâmetros de energia de Gibbs, Entalpia e Entropia in natura.

	Temp. (°C)	ΔG^0 (KJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (KJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
<i>In natura</i>	25	-13220,7	-8726,37	15074,11
	35	-13371,5		
	45	-13522,2		
	55	-13672,9		
Básico	25	-8399,49	-29,531	28,073
	35	-8680,22		
	45	-8960,95		
	55	-9241,68		
Ácido	25	-20561,1	-37,346	68,838
	35	-21249,7		
	45	-21938,1		
	55	-22626,5		

O valor de ΔG encontrado é negativo, contudo, à medida que a temperatura aumenta, não possui uma discrepância radical no valor, este negativo indica que o processo é espontâneo, e tem pouco favorecimento, nos gráficos 7, 8 e 9, podemos também observar este comportamento. Para ΔH segundo Nascimento *et al*, 2020 em valores positivos o processo é endotérmico e abaixo de 83,6 kJ/mol é regido pela fisissorção com ligações mais fracas, como o valor encontrado no trabalho é negativo, logo o processo é exotérmico, motivo pelo qual a temperatura não influencia remoção do corante.

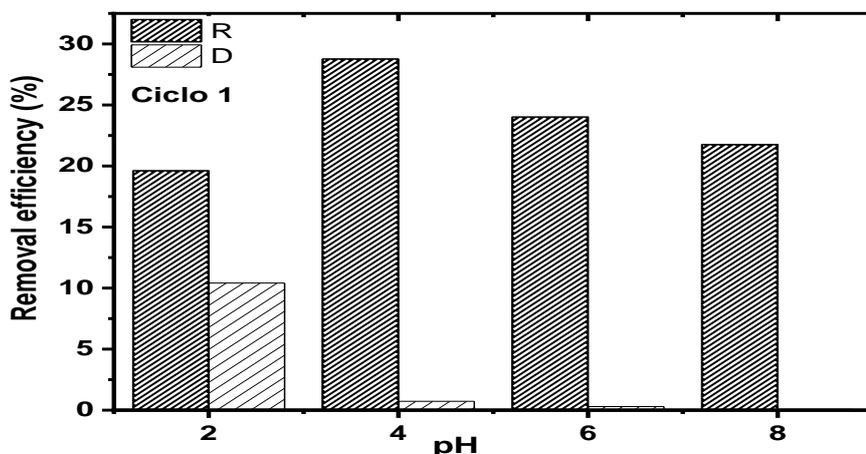
Os valores para os bioadsorventes MB e MA mudaram drasticamente de um material para outro, os resultados para os modificados mostraram que a reação continua espontânea, segundo a energia de Gibbs, esse processo em temperatura ambiente é ainda mais favorecido para o MA, devido o valor da ΔG , outro dado interessante, é a entalpia, isso porque para valores que se aproximam de 86,3 kJ/mol podemos descrever que existe ligações fortes, e o processo para o material MA, são regidos pela quimissorção, com ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, diferente do valor para o material in natura que é regido pela fisissorção ou interações físicas assim como para o material modificado básico.

A entropia muda drasticamente do MB para MA, podemos então descrever como o comportamento do material durante o experimento, isso porque, o MB e o material in natura possuem afinidade maior pela água que o material MA, assim seu movimento diminuía, diferente do MA que demorava até 40 minutos para todo o material fosse envolvido pelo líquido, e as partículas de bioadsorvente ficam flutuando na solução, aproximando-se como maior frequência e cobrindo maior área da solução.

3.8. Dessorção

A adsorção tem como objetivo retirar o corante da fase aquosa, porém para reuso do mesmo adsorvente, é necessário entender o fenômeno oposto. Nos gráficos podemos entender melhor o processo.

Gráfico 9: Ciclos de dessorção para in natura, modificado básico e ácido.



Inicialmente foi adicionado uma quantidade de adsorvente, em uma solução de corante com a concentração de 3,21 mg. L⁻¹, posteriormente ao final de 90 minutos o material foi retirado, podemos observar que a leitura final da adsorção, os valores foram diferentes, como esperado, uma vez que, os adsorventes têm capacidades diferentes e o básico tem melhor interação como o AM conforme os ensaios anteriores.

O sobrenadante foi submetido a diferentes pHs a série 1-pH 2, 2-pH 4, 3-pH 6 e 4-pH 8. Dessa forma, depois de 90 minutos foi retirado a absorbância. A observação inicial foi que, à medida que o pH fica mais básico a interação do corante com o líquido fica menor, e esse comportamento foi observado para todos os bioadsorventes.

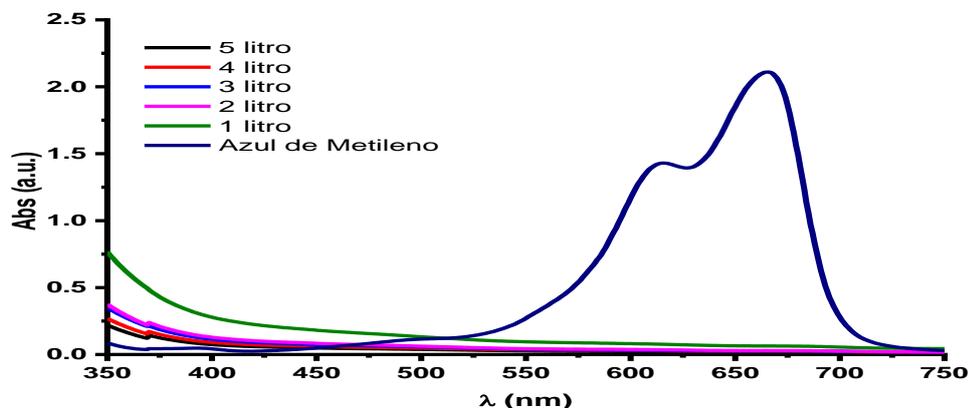
Os melhores resultados foram vistos para o pH 2, in natura (10,41%), para o modificado básico (1,24%), e modificado ácido (0,9%), contudo, podemos observar-se que os três adsorventes têm forte interação como o corante que facilita a adsorção e contribui negativamente na dessorção. Observou-se também que o melhor resultado para adsorção foi para MB, lembrando que a adsorção foi realizada no pH 6, valor de referência entrado como o ponto de carga zero, assim, a mudança do pH apenas foi realizada para a dessorção.

3.9.Filtro de leito fixo

Para o estudo como com o filtro, usou-se 320 g de bioadsorvente e 225 g de seixo fino para preencher o filtro. Em uma vazão média de 1 litro a cada 6 minutos, sendo retirado a leitura no UV-Vis em cada litro filtrado. No Gráfico 12 observamos o resultado para filtração in natura.

A absorbância máxima do AM está entre 660 nm a 672nm Paniagua *et al.*, 2021, a varredura que corresponde a cor lilás é do corante em solução, no pH 6, temperatura ambiente e vazão média de 1 L/ 6mim. Sobre o gráfico, a primeira observação foi que em todas as varreduras, o pico máximo do corante que não aparece para a amostra filtrada, outra observação está no aumento da absorbância depois de 400 nm.

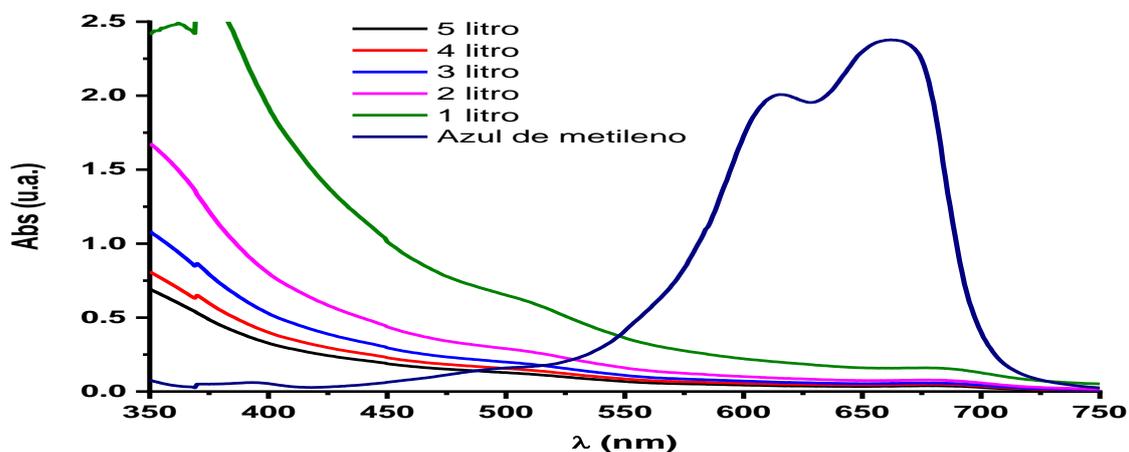
Gráfico 10: Espectro de absorvância em varredura retirado de cada litro durante a filtração com bioadsorvente in natura.



Em relação ao não aparecimento do pico do corante, fica claro que para todas as amostras de litros filtrados, não existe a presença do corante, havendo 100 % de remoção, para segunda observação foi a liberação de moléculas da superfície do bioadsorvente indo para o liquido, ressaltando também que essas biomoléculas diminuem com o tempo, uma vez, que também existe um decréscimo na absorvância para as cinco varreduras, contudo, não existe mudança no pH da água filtrada para o pH inicial.

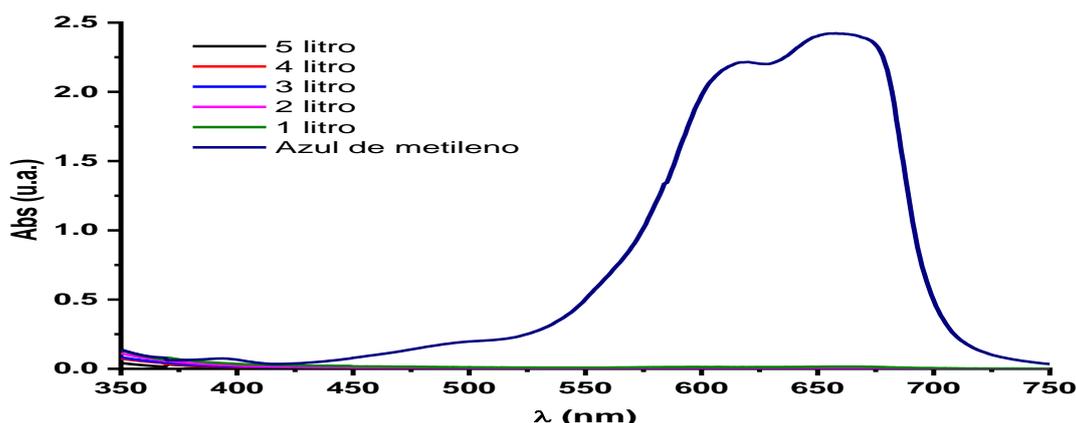
O mesmo critério foi usado para como material modificado básico e ácido, para que os espectros fossem comparados.

Gráfico 11: Espectro de absorvância em varredura retirado de cada litro durante a filtração com bioadsorvente modificado pela rota básica (NaOH).



O bioadsorvente modificado pela rota básica teve o mesmo comportamento que o material, in natura o que diz respeito ao corante, isso porque o pico em 460 nm desaparece de todas as varreduras, porém existe uma liberação maior de moléculas do bioadsorvente indo para solução por dois motivos, a primeira é a diferença de concentração do corante entre a entrada e a saída em segundo o bioadsorvente tem maior afinidade como a solução na parte de baixo do filtro, fazendo com que as moléculas da superfície sejam facilmente liberadas para solução. Essa liberação de também foi observada durante os testes cinéticos, principalmente quando a concentração do corante foi baixa, em temperaturas mais altas que 25 graus celsius e como o tempo de contato, como no bioadsorvente in natura, o básico não apresentou mudança no pH da água filtrada.

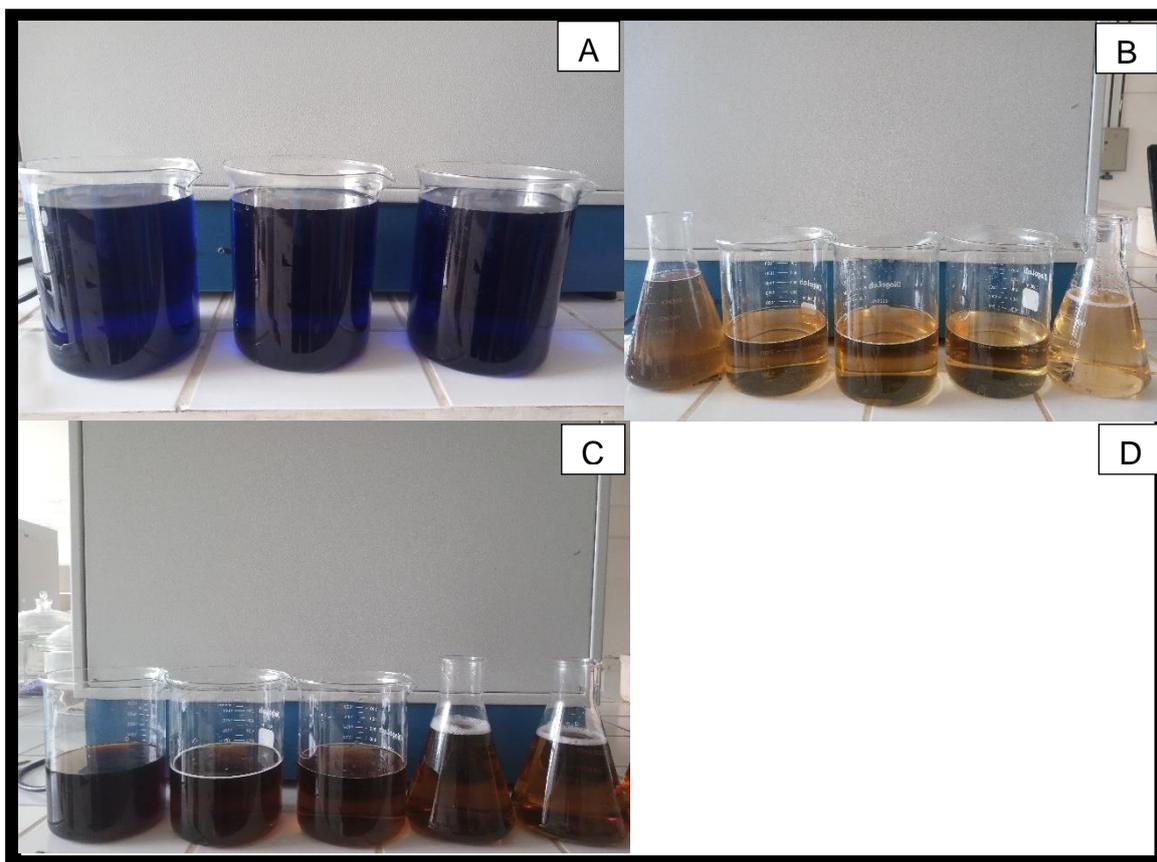
Gráfico 12: Espectro de absorvância em varredura retirado de cada litro durante a filtração com bioadsorvente modificado pela rota acida (H₂SO₄).



Para o teste feito com o bioadsorvente modificado ácido, observou-se um comportamento parecido com o in natura e modificado básico, com relação ao corante, pode-se observa que o pico em 672 nm desaparece por completo para todos as varreduras e não existe uma liberação espontânea de moléculas orgânicas que eleve a absorvância, isso também foi visto nos testes de cinética e caracterização, mesmo quando o corante está em baixa concentrações, dos três bioadsorvente o ácido apresentou uma leve mudança no pH da agua, após a filtração o pH ficou em 6.

Como os espectros foram parecidos, ou com pouca mudança, uma observação interessante vem da coloração da água após a filtração, como pode ser observado na imagem abaixo.

Figura 9: Coloração de AM usada inicialmente (A), cor da após passar no filtro in natura (B), cor da aguas após passar no filtro com bioadsorvente modificado pela rota básica (C) , cor da aguas após passar no filtro com bioadsorvente modificado pela rota acida (D).



Uma consideração proposta pelo CONAMA 357 de 2005, fala sobre o lançamento de efluentes, pH entre 5-9, temperatura inferior a 40°C, para o caso de corantes não pode haver a presença quando visto a olho nu. Para o pH todos os filtrados estão no padrão de 5,5 - 6, o mesmo ocorre em função do corante, que tanto pelo espectro como na imagem, não tem presença visual. Quanto a presença de moléculas orgânicas, para o material in natura e modificado básico, existe a necessidade de um estudo para verificar quais moléculas estão presentes na água filtrada, este trabalho não teve abrangência para tais conclusões e visualmente o material modificado ácido teve melhores resultados, porém não foi possível verificar a saturação com apenas 5 litros.

4. Conclusão

A biomassa do buriti foi facilmente adquirida, isso porque são comercializadas o ano todo, como 50 kg de biomassa apenas 14 kg foi de casca e mesocarpo, para que o material não passasse pela membrana do filtro foi usado duas granulometrias de 32 mesh e 16 mesh. Para os ensaios de caracterização dos bioadsorventes, obteve-se melhor massa de 200 mg e 700 mg, como o ponto de carga zero divergente, porém no presente estudo optou-se por utilizar o pH 6, uma vez que, ficou próximo para todos bioadsorventes. Na titulação de boehm não foram identificados grupos carboxílicos e grupos básicos apenas para o modificado ácido. O MEV apresentou superfície não uniformes, como esperado e para o DRX, segundo a literatura os picos em 15θ e 25θ de celulose e lignina típicos de biomassa.

Para força iônica os resultados para o MB, sofreu maior interferência dos íons, principalmente pelo cálcio, diminuindo a adsorção como o aumento da concentração do sal, nos dois casos. A força iônica, somente o bioadsorvente com o tratamento ácido (H_2SO_4), obteve um aumento na adsorção quando aumentada a concentração do sal de cálcio e a capacidade adsorptiva dos demais tratamentos foram influenciadas negativamente em menor escala pelo aumento da concentração do sal.

O modelo intraparticular define três fases distintas a primeira que acontece rapidamente devido os muitos espaços, depois acontece mais lentamente devido á capacidade de adsorção acontece durante os primeiros 15 minutos, posteriormente a esse tempo, as camadas encontram-se em equilíbrio como a solução, isso porque os poros ficam saturados e as camadas dificultam a estada do corante na superfície do bioadsorvente. Os parâmetros termodinâmicos de energia de Gibbs, Entalpia apresentaram valores negativos, e não foi notada mudanças significativas com o da temperatura, uma indicação de que o processo é espontâneo e exotérmico. Portanto, quando avaliado do ponto de vista termodinâmico, o aumento da temperatura não favorece a capacidade adsorptiva do bioadsorvente.

A dessorção teve maior eficiência no pH 2 em todos os bioadsorventes, tendo melhor resultado de dessorção no material in natura como pouca ou quase zero para pH básico, mostrado que o pH tem influência na dessorção. Entretanto, se faz necessário a continuidade do estudo avaliando outros parâmetros do processo, como temperatura e agitação para melhor compreensão de como outras variáveis influenciam no processo de dessorção.

Portanto, com os resultados obtidos do bioadsorvente in natura proveniente da biomassa do buriti, mostrou valores de adsorção que o possibilita de ser aplicado como um bioadsorvente de baixo custo, sendo observado nas isotermas e valor de percentual de adsorção e outro fator importante observado é seu melhor resultado se apresentar na menor temperatura estudada, o processo de adsorção indicou um bom ajuste ao modelo de Freundlich em 25°C, uma boa capacidade de adsorção, mostrando de o adsorvente pode ser aplicado na adsorção de AM nessa temperatura e 25°C para Langmuir nos bioadsorventes modificados MA e MB, todos apresentaram espontaneidade no processo, como pouca variação como o aumento da temperatura, no caso do in natura, houve maior interferência na adsorção. Porém no filtro o material soltou moléculas para a água, modificando a coloração o foi diminuindo ao longo do tempo, toda via, no espectro de varredura não foi identificado o corante, mostrando eficiência na remoção.

5. Referências bibliográficas

Alencar, W.S.; Acayanka, E.; Lima, E.C.; Royer, B.; Alves, C.N, Application of *Mangifera indica* (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism, *Chem. Eng. J.* 209 (2012) 577–588, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.053>

Boehm, H. P. Functional Groups on the Surfaces of Solids, *Angewa*, Volume 5, Issue 6, June 1966, Pages 533–544.

Brandão, A. C. T.; Queiroz, V.; Silva, R. G. C. Synthesis and characterization of chemically activated carbon with H_3PO_4 and naoh from the pequi bark (*Caryocar brasiliense*. *Braz. J. of Develop.*, Curitiba, v. 6, n. 8, p. 60945-60962 aug. 2020.

Colciolari, A. R.; Pires, N. J.; Trugilho, P. F.; Junior, M. G. Remoção do corante azul de metileno de solução aquosa usando biomassa de pele prata de café (coffee silverskin) como bioadsorvente de baixo custo. *Revista Matéria*, v.27, n.3, 2022.

Choudhury, Bhabesh Kumar; GogoI, Sonit Kumar. Reduced graphene oxide and Ag/AgCl composite (RGO–Ag/AgCl) for photocatalytic degradation of RhB using WLED. *Nano-Structures & Nano-Objects*, v. 26, p. 100704, 2021.

Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, publicada no Diário Oficial da União de 18 de março de 2005, Seção 1, cap 4, páginas 58 a 63. <https://conama.mma.gov.br/>

Coradin, Lidio; Camillo, Julcéia; Pareyn, Frans Germain Corneel (Ed.). Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial: plantas para o futuro: região Nordeste. Brasília, DF: MMA, 2018. (Série Biodiversidade; 51) Disponível em: https://www.gov.br/mma/pt-br/assuntos/biodiversidade/fauna-eflora/copy_of_LivroNordeste21122018.pdf, Acesso em: 10/10/2020, Cap. 5.

Crittenden, Barry; Thomas, W. John. Adsorption technology and design. Elsevier, 1998.

Cussler, Edward Lansing. Diffusion: mass transfer in fluid systems. Cambridge university press, 2009.

Dardouri, S.; Sghaier, J. Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution using different agricultural wastes as adsorbents. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 34, n. 4, p. 1037-1043, 2017

de Mello, A. F. The Dilemmas and Challenges of Amazon's Sustainable Development: The Example of Brazil. *Revista Crítica de Ciências Sociais*, 107, Setembro 2015: 91-108. URL: <http://journals.openedition.org/rccs/6025>.

Desenvolvimento e transferência de tecnologia na engenharia química 2 / [livro eletrônico pdf, f. 256 [PANIAGUA *et al.*, 2021]. Organizador Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2021. Encontrado em: <https://www.atenaeditora.com.br/catalogo/ebook/colecao-desafios-das-engenharias-engenharia-quimica-2>. Acessado em: 21/11/2022. Cap. 16.

Diniz, M. B.; Diniz, M. J. T.; Silva, A. L. F.; de Barrios, M. L. C. Centro de Pesquisas Econômicas da Amazônia. V. 6 N. 5 Maio de 2017.

dos Santos, A. S. M.; Lopes, R. H.; Noda, H.; Calvacante, K. V.; de Figueiredo, S. C. G. Buriti oil from the forest for the cosmetics industry. *REDE – Revista Eletrônica do Prodema Fortaleza, Brasil*, v. 12, n. 1, p. 50 - 57, 2018.

Fiches, I. S.; Oliveira, K. R.; Felipe, M. T. S. D'A. Estudo da bucha vegetal como material bioadsorvente para remoção de corante azul marinho. *Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento*. Ano. 07, Ed. 09, Vol. 08, pp. 58-86. Setembro de 2022.

Hada, A. R. O buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) na terra indígena araça, Roraima: usos tradicionais, manejo e potencial produtivo. 90f. Dissertação (Mestrado)- Instituto Nacional de Pesquisa da Amazonia (INPA), Programa de Pós Graduação em Ciências de Florestas Tropicais. Manaus 2010.

Houston, Paul L. *Chemical kinetics and reaction dynamics*. Courier Corporation, 2012.

Instituto de Economia Aplicada (IPEA, 2020). Encontrado em [<https://www.ipea.gov.br/ods/>]. Acessado em 01/05/2024.

Georgin, J.; Marques, B. S.; Peres, E. C.; Allasi, D.; Dotto, G. L. Biosorption of cationic dyes by Pará chestnut husk (*Bertholletia excelsa*). *Water Science & Technology*. N. 77.6. 2018.

Google Earth. Encontrado em [https://earth.google.com/web/search/itacoatiara/@-3.13587532,-58.43857294,28.23137525a,24.99832437d,35y,0h,0t,0r/data=CigiJgokCeQ90PkeEQnAEZE6UOZBGwnAGZn_AnNjN03AicBjtPm2OE3AOgMKATA] acessado em 12/03/2024.

Gonçalves, K. dos S.; de Castro, H. A.; Hacon, S. de Souza. *Ciência & Saúde Coletiva*, 17(6):1523-1532, 2012.

Kandisa R. V.; Saibaba KV N (2016) Dye Removal by Adsorption: A Review. *J Bioremediation Biodegrad* 07:. doi: 10.4172/2155-6199.1000371

Khaibullina, K. S.; Korobov, G. Y.; Lekomtsev, A. V. Development of an asphalt-resin-paraffin deposits inhibitor and substantiation of the technological parameters of its injection into the bottom-hole formation zone. *Tchê Química*, 2020, Vol 17, Issue 34, p769. 10.52571/ptq.v17.n34.2020.793_p34_pgs_769_781.pdf.

Lima, M. de O. Amazônia, uma história de impactos e exposição ambiental. *Rev Pan-Amaz Saude* 2016; 7(2):9-11.

Lofrano et al., 2022. Estudo da produção de bioadsorvente proveniente do bagaço da laranja e sua aplicação na remoção de ácido ftálico em água / Renata Carolina Zanetti Lofrano, Gislene Santos de Deus Panzera, Ana Maria de Oliveira, et al. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2022.

Mar, J. M.; da Silva, L. S.; Bezerra, J. A.; Kinupp V. F.; Campelo, P. H.; Sanches, E. A. Non-conventional food plants of the amazon: new sources of bioactive compounds. IV Congresso Mineiro de Engenharia de Alimentos. CNEA 2018.

Martins, T. A.; de Almeida, M. C.; Lopes, I. C. G.; Moreno, I. F.; de Oliveira, T. F. Agroindustrial sustainability: Advanced Oxidative Processes (AOP) using brazilian bioabsorbents. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 5, 2021.

Mattar, M. da S.; da Costa, H. B.; Belisário, M. Bioadsorbents utilization in dyes removal from textile industry effluents. *Revista Analytica*, São Paulo, ago./set./2012, n° 60, p. 2-6.

Moreira, S. C. Efeito ecotoxicológicos dos corantes índigos sintéticos e natural sobre a microalga *Raphidocelis subcapitata* e sobre o peixe *Danio rerio*. F. 99. Dissertação (mestrado)- Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciências e Tecnologia, Sorocaba, 2019.

Nascimento, R. F. do *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 01/03/2024.

Müller, L. C.; Alves, A. A. de A.; Mondardo, R. I.; Sens, M. L. Methylene blue adsorption in *Pinus elliottii* (pine) and *Drepanostachyum falcatum* (bamboo) sawdust. *Eng Sanit Ambient* | v.24 n.4 | jul/ago 2019 | 687-695. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522019160344>

Oliveira, F. C. S.; Cabral, G. M.; Eler, J. F. de C.; Pimentel, C. J.; Peixoto, V. R.; Paranhos, W. J.; SALIBA, W. A. Methylene blue for therapeutic purposes. *Brazilian Journal of Surgery and Clinical Research – BJSCR*. V.27, n. 2, p.66-70 (Jun - Ago 2019).

Oliveira, C. F. S. de. Bioadsorvente derivado do carvão da casca da castanha de caju para remoção de contaminantes em Água Produzida. 128f. Tese(doutorado)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais PPGCEM, Natal, 2021.

Organizações das Nações Unidas (ONU). Encontrado em [<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>]. Acessado em 20/01/2024.

Piquet, A. B. M.; Martelli, M. C. Bioadsorbentes produzidos a partir de resíduos orgânicos para a eliminação de colorantes: uma Revisión. *Research Society and Development*. v. 11, n. 3, 2022.

Postai, D.L. C.A. Demarchi, F. Zanatta, D.C.C. Melo, C.A. Rodrigues, Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a

low cost adsorbent, Alexandria Eng. J. 55 (2016) 1713–1723.
doi:10.1016/j.aej.2016.03.017

Quintino, S. M.; Passos, A. M. A. dos; Moret, A. de S. Potencialidades sustentáveis da biodiversidade da Amazônia para a agricultura familiar. In: ENCONTRO RODONIENSES DE ADMINISTRADORES E TECNÓLOGOS, 2., 2017, Porto Velho. [Anais]. Porto Velho: Conselho Federal de Administração, 2017. p. 79-97.

Ruthven, Douglas M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, 1984.

Sales, E. H.; Mafra, N. S. C.; Muniz, L. F. S.; de Sousa, K. J. S.; Ferreira, A. M.; Villa-Velez, H. A. ISOTERMAS DE DESSORÇÃO DE POLPA DE COCO VERDE (*Cocos nucifera* L) EM SISTEMA ESPUMANTE. In: ANAIS DO XXXIX CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 2019, Belém. Anais eletrônicos... Campinas, Galoá, 2019. Disponível em: <<https://proceedings.science/enemp/enemp-2019/trabalhos/isotermas-de-dessorcao-de-polpa-de-coco-verde-cocos-nucifera-l-em-sistema-espuma?lang=pt-br>> Acesso em: 11 mar. 2024.

SiBBR (Sistema de informação sobre a biodiversidade brasileira):encontrado em: [https://ala-bie.sibbr.gov.br/ala-bie/species/284459?lang=pt_BR]; acessado em 26/10/2022).

Silva, A. M. B.; Serrão, N. O.; de Gusmão, G. Cel.; Takeno, M. L.; Antunes, N. T. B.; Iglauer, S.; Manzato, L.; de Freitas, F. A.; Maia, P. J. S. Removal of rhodamine 6G from synthetic effluents using *Clitoria fairchildiana* pods as low-cost biosorbent. Environmental Science and Pollution Research, v. 27, n. 3, p. 2868–2880, 2020.

Silva, L. E.; Pipi, A. R. F.; Magdalena, A. G.; Silva, M. P. Application of Langmuir and Freundlich models in the study of banana peel as bioadsorbent of copper (II) in aqueous medium. revista Matéria v.25, n.2, 2020.

Sousa, N. F. S.; Viana, D. S. F. Aspectos ecológicos e potencial econômico do buriti (*Mauritia flexuosa*). Agrarian academy. Centro Científico Conhecer-Goiânia, v.5, n.9; p. 537, 2018.

Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; HASE, William L. Chemical kinetics and dynamics. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1999.

Shooto, N. D.; Thabede, P. M.; Naidoo, E. B. Simultaneous adsorptive study of toxic metal ions in quaternary system from aqueous solution using low cost black cumin seeds (*Nigella sativa*) adsorbents. *South African Journal of Chemical Engineering*, Volume 30, 2019.

Vieira, D. A.; Facó, L. R.; Cecy, A. Buriti: um fruto do cerrado considerado uma planta de uso múltiplo. *Cenarium Farmacêutico*, Ano 4, nº 4, Maio/Nov, 2011.

Vilaça, C. de O.; Pessoa, Lima, B.; Orsini, M.; Reis, C. H. M.; Azizi, M. A. A.; Moreno, A. M.; Bastos, V. H.; Leite, M. A. A. Azul de Metileno na Paralisia Supranuclear Progressiva, uma possibilidade? *Ver. Neurocienc.* 2020.

Zamone, A. Estudo da dessorção de dióxido de carbono em coluna de pratos. 167p. Tese (Doutorado)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química. S