



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS (UFAL)  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA (IQB)  
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E INDUSTRIAL  
LABORATÓRIO DE ELETROQUÍMICA APLICADA (LEAp)



ADRIANO ANANIAS DA SILVA

**AVALIAÇÃO DA FIBRA DE COCO VERDE *IN NATURA* (*COCOS NUCÍFERA*  
LINN.) COMO UM ADSORVENTE ALTERNATIVO PARA REMOÇÃO DO  
CORANTE SINTÉTICO VERDE MALAQUITA**

MACEIÓ, AL  
2021

ADRIANO ANANIAS DA SILVA

**AVALIAÇÃO DA FIBRA DE COCO VERDE *IN NATURA* (COCOS NUCÍFERA  
*LINN.*) COMO UM ADSORVENTE ALTERNATIVO PARA REMOÇÃO DO  
CORANTE SINTÉTICO VERDE MALAQUITA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado  
à Universidade Federal de Alagoas – Campus  
A. C. Simões – como requisito parcial para  
obtenção do grau de Bacharel em Química  
Tecnológica e Industrial.

Orientador: Prof. Dr.: Josealdo Tonholo.

MACEIÓ, AL

2021

ADRIANO ANANIAS DA SILVA

**AVALIAÇÃO DA FIBRA DE COCO VERDE *IN NATURA* (COCOS NUCÍFERA  
*LINN.*) COMO UM ADSORVENTE ALTERNATIVO PARA REMOÇÃO DO  
CORANTE SINTÉTICO VERDE MALAQUITA**

Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte dos requisitos para Conclusão do Curso de Graduação em Química Tecnológica e Industrial da Universidade Federal de Alagoas em 22 de maio de 2021.

**Banca Examinadora:**

Assinatura:  Documento assinado digitalmente  
Josealdo Tonholo  
Data: 22/05/2021 10:34:42-0300  
CPF: 163.923.988-05

---

Prof. Dr. Josealdo Tonholo (Orientador)

Assinatura:  Documento assinado digitalmente  
Jose Leandro da Silva Duarte  
Data: 23/05/2021 22:29:19-0300  
CPF: 013.808.764-43

---

Prof. Dr. José Leandro da Silva Duarte (Membro da Banca)

Assinatura:  Documento assinado digitalmente  
Karlos Antonio Lisboa Ribeiro Junior  
Data: 31/05/2021 11:04:42-0300  
CPF: 007.909.714-61

---

Prof. Dr. Karlos Antônio Lisboa Ribeiro Júnior (Membro da Banca)

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, agradeço a minha mãe por todo o carinho e amor incondicional na minha vida sempre.

A minha irmã por estar ao meu lado e por me fazer ter confiança nas minhas decisões. Aos meus irmãos e toda a minha família, pela presença e incentivo.

Ao meu orientador Josealdo Tonholo, pela confiança e oportunidade.

Aos meus companheiros de laboratório, Ana Laís, Gleidson e Jeane, sem eles esse trabalho não seria possível. Agradeço, sobretudo, a minha melhor amiga Jeane, pela grande parceria em todos esses anos de vida acadêmica e por toda ajuda e apoio dado nos momentos de dificuldade.

Agradeço também ao meu namorado e a todos os meus amigos e amigas que me trouxeram paz e calma nos momentos de dificuldade ao longo desta trajetória.

Finalmente, agradeço à Universidade Federal de Alagoas e a todos os mestres que contribuíram com a minha formação acadêmica e profissional durante a minha vida.

## RESUMO

O verde malaquita é um corante muito usado na piscicultura como agente antifúngico, porém é considerado altamente tóxico e cancerígeno, tendo seu uso proibido em alguns países. A técnica mais usada atualmente na remoção de corantes de águas residuais é o método de adsorção com o uso de carvão ativado comercial. No entanto, o uso de carvão ativado tem um custo operacional elevado, fazendo com que seja necessária a busca por adsorventes alternativos. O uso de resíduos ou subprodutos agrícolas vêm mostrando resultados promissores como adsorventes alternativos na remoção de substâncias coloridas de efluentes têxteis. O Brasil é um dos maiores produtores de coco do mundo, contudo, essa atividade gera milhões de toneladas de cascas de coco todos os anos, causando um sério problema ambiental de disposição de resíduos sólidos. Dessa forma, visando colaborar com a resolução dessas problemáticas, o presente trabalho objetivou o estudo da remoção do verde malaquita através da adsorção com fibra de coco verde *in natura*. O material foi preparado e caracterizado via análise termogravimétrica e determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ). Foram realizados estudos cinéticos em diferentes condições de concentração inicial e temperatura, com o intuito de averiguar a influência desses parâmetros sobre a eficiência do processo. Aos dados experimentais foram realizados ajustes aos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem. Também foram realizados estudos termodinâmicos e de equilíbrio de adsorção utilizando quatro diferentes modelos de isotermas (Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich). O modelo cinético que melhor se ajustou ao processo estudado foi o modelo de pseudo segunda ordem. O aumento da concentração aumentou a capacidade de adsorção da fibra, porém reduziu sua velocidade. Já o aumento da temperatura além de aumentar a capacidade da fibra em adsorver o verde malaquita também reduziu o tempo necessário para se atingir o equilíbrio. O maior percentual de remoção obtido no presente trabalho foi equivalente a 91,95%. O modelo de isoterma de Temkin foi o que melhor se ajustou aos dados empíricos, indicando que a adsorção ocorreu sobre superfície homogênea, com formação de monocamada e distribuição uniforme de energias de ligação. O valor positivo e a magnitude de  $\Delta H$  ( $110,09 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) confirmaram uma adsorção por quimissorção e a natureza endotérmica do processo. O valor de  $\Delta S$  obtido foi positivo ( $354,11 \text{ J.mol}^{-1}$ ) indicando que houve aumento da desordem na interface sólido líquido. Já os valores de  $\Delta G$  foram negativos nas temperaturas mais altas e diminuíram com a elevação da temperatura ( $3,77 - -3,12 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), indicando que o processo se torna mais espontâneo em temperaturas mais altas. De modo geral, a fibra do coco verde se mostrou um adsorvente adequado para a remoção do corante têxtil verde malaquita, pois apresentou boa eficiência em todas as condições utilizadas nesse estudo, além das vantagens de ser um material de baixo custo e abundante na natureza.

**Palavras-chaves:** Adsorção. Fibra de Coco. Verde Malaquita.

## ABSTRACT

Malachite green is a dye widely used in fish farming as an antifungal agent, however it is considered highly toxic and carcinogenic, and its use is prohibited in some countries. The most used technique currently in the removal of dyes from wastewater is the adsorption method with the use of commercial activated carbon. However, the use of activated carbon has a high operational cost, making it necessary to search for alternative adsorbents. The use of agricultural residues or by-products has shown promising results as alternative adsorbents in the removal of colored substances from textile effluents. Brazil is one of the largest coconut producers in the world, but this activity generates millions of tons of coconut shells every year, causing a serious environmental problem for the disposal of solid residues. Thus, in order to collaborate with the resolution of these problems, the present study aimed to study the removal of malachite green by adsorption with green coconut fiber. The material was prepared and characterized via thermogravimetric analysis and determination of the zero-load point (pH<sub>pzc</sub>). Kinetic studies were carried out under different conditions of initial concentration and temperature, in order to ascertain the influence of these parameters on the efficiency of the process. To the experimental data, adjustments were made to the kinetic models of pseudo first order and pseudo second order. Thermodynamic and adsorption equilibrium studies were also carried out using four different isotherm models (Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich). The kinetic model that best fitted the studied process was the pseudo second order model. The increase in concentration increased the adsorption capacity of the fiber but reduced its speed. The increase in temperature, in addition to increasing the fiber's capacity to adsorb malachite green, also reduced the time needed to reach equilibrium. The highest percentage of removal obtained in the present study was equivalent to 91.95%. The Temkin isotherm model was the one that best fitted the empirical data, indicating that the adsorption occurred on a homogeneous surface, with formation of monolayer and uniform distribution of binding energies. The positive value and the magnitude of  $\Delta H$  (110.09 kJ.mol<sup>-1</sup>) confirmed an adsorption by chemisorption and the endothermic nature of the process. The  $\Delta S$  value obtained was positive (354,11 J.mol<sup>-1</sup>) indicating that there was an increase in the disorder at the solid liquid interface. The values of  $\Delta G$  were negative at higher temperatures and decreased with increasing temperature (3.77 – -3.16 kJ.mol<sup>-1</sup>), indicating that the process becomes more spontaneous at higher temperatures. In general, green coconut fiber proved to be a suitable adsorbent for removing the malachite green textile dye, as it showed good efficiency in all conditions used in this study, in addition to the advantages of being a low-cost and abundant material in nature.

**Keywords:** Adsorption. Coconut Fiber. Malachite Green.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural do corante verde malaquita.....	15
Figura 2 – Representação esquemática da formação de camadas pelo processo de adsorção por quimissorção e/ ou fisissorção.....	18
Figura 3 – Etapas da cinética de adsorção.....	21
Figura 4 – Composição estrutural do coco.....	30
Figura 5 – Substratos do beneficiamento do coco.....	31
Figura 6 – Aparelhagem utilizada no estudo de adsorção.....	35
Figura 7 – Patentes (a) e artigos (b) publicados na área de adsorção com utilização de resíduos ou subprodutos do coco no período de 2001 a 2020.....	38
Figura 8 – Os dez países que mais publicaram artigos científicos referentes ao grupo III de palavras-chaves nos últimos 20 anos.....	39
Figura 9 – Distribuição do resultado da busca referente às áreas de domínio científico no grupo III de palavras-chaves.....	40
Figura 10 – Obtenção do ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ) da fibra de coco natural.....	41
Figura 11 – Curva de TGA e de DrTGA da fibra de coco <i>in natura</i> .....	42
Figura 12 – Avaliação da quantidade adsorvida do VM sobre FC em função do tempo a partir de diferentes concentrações.....	44
Figura 13 – Porcentagem de remoção do verde malaquita sobre fibra de coco para diferentes concentrações iniciais.....	46
Figura 14 – Avaliação da quantidade adsorvida do VM sobre FC em função do tempo a partir de diferentes temperaturas.....	47
Figura 15 – Remoção percentual do verde malaquita sobre a fibra de coco no equilíbrio para diferentes temperaturas.....	49
Figura 16 – Gráficos dos modelos cinéticos de PPO e PSO não lineares da adsorção de VM sobre FC para (a) diferentes concentrações e (b) diferentes temperaturas..	50

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipo de isoterma de Langmuir de acordo com o fator de separação.....	25
Tabela 2 – Número de publicações de patentes e de artigos científicos obtido das bases Patent Inspiration e Scopus.....	36
Tabela 3 – Países depositantes das patentes do grupo III de palavras-chaves.....	39
Tabela 4 – Intervalos de temperatura e perdas de massa referentes a análise termogravimétrica da fibra de coco <i>in natura</i> .....	43
Tabela 5 – Tempos de equilíbrio de adsorção do corante verde malaquita sobre a fibra de coco para diferentes concentrações iniciais.....	45
Tabela 6 – Tempos de equilíbrio de adsorção do corante verde malaquita sobre a fibra de coco para diferentes temperaturas.....	48
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos da adsorção de VM sobre FC obtidos através dos modelos não lineares de PPO e PSO para diferentes concentrações.....	51
Tabela 8 – Parâmetros cinéticos da adsorção de VM sobre FC obtidos através dos modelos não lineares de PPO e PSO para diferentes temperaturas.....	52
Tabela 9 – Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção de verde malaquita sobre fibra de coco <i>in natura</i> .....	53
Tabela 10 – Máximas capacidades de adsorção de diferentes biomassas de resíduos agrícolas utilizados na remoção do corante sintético verde malaquita.....	56
Tabela 11 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção de verde malaquita sobre fibra de coco verde em diferentes temperaturas.....	57

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>1.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>13</b>
<b>1.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>13</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1 Corantes e o Impacto Ambiental Negativo</b> .....	<b>14</b>
<b>2.2 Verde Malaquita</b> .....	<b>15</b>
<b>2.3 O processo de adsorção</b> .....	<b>16</b>
2.3.1 Adsorção química.....	17
2.3.2 Adsorção física.....	18
<b>2.4 Fatores que afetam a Adsorção</b> .....	<b>19</b>
2.4.1 Efeito do pH da solução.....	19
2.4.2 Efeito da concentração inicial do corante.....	19
2.4.3 Efeito da temperatura do sistema.....	20
<b>2.5 Cinética de Adsorção</b> .....	<b>20</b>
2.5.1 Modelos cinéticos.....	21
<b>2.6 Isotermas de Adsorção</b> .....	<b>22</b>
2.6.1 Isoterma de Langmuir.....	24
2.6.2 Isoterma de Freundlich.....	25
2.6.3 Isoterma de Temkin.....	25
2.6.4. Isoterma de Dubinin-Rashkevich (D-R).....	26
<b>2.7 Termodinâmica de Adsorção</b> .....	<b>27</b>
<b>2.8 Adsorventes</b> .....	<b>28</b>
2.8.1 Carvão ativado.....	28
2.8.2 Bioadsorventes.....	28
2.8.3 Coco da Baía ( <i>Cocos nucífera Linn</i> ).....	29
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>32</b>
<b>3.1 Prospecção Tecnológica e de Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>32</b>
<b>3.2 Adsorvato</b> .....	<b>32</b>

<b>3.3 Adsorvente</b> .....	<b>32</b>
<b>3.4 Caracterização do Adsorvente</b> .....	<b>33</b>
3.4.1 Determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ).....	33
3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA/DrTGA).....	33
<b>3.5 Ensaio de Adsorção</b> .....	<b>34</b>
3.5.1 Estudo cinético de adsorção.....	34
3.5.2 Isotermas e termodinâmica de adsorção.....	35
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>36</b>
<b>4.1 Prospecção Tecnológica e de Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>36</b>
<b>4.2 Caracterização do Adsorvente</b> .....	<b>40</b>
4.2.1 Determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ).....	40
4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA/DrTGA).....	41
<b>4.3 Estudo Cinético da Adsorção</b> .....	<b>44</b>
4.3.1 Efeito da concentração.....	44
4.3.2 Efeito da temperatura.....	47
4.3.3 Modelos cinéticos.....	50
<b>4.4 Isotermas de Equilíbrio do Processo de adsorção</b> .....	<b>53</b>
<b>4.5 Parâmetros Termodinâmicos</b> .....	<b>57</b>
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>59</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>60</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Existe atualmente uma grande preocupação global com os constantes processos de contaminação de águas naturais, principalmente devido ao descarte sem tratamento adequado de efluentes industriais e domésticos (ROCHA, et al., 2012).

Nesse cenário, as indústrias têxteis possuem papel de destaque por serem grandes fontes poluidoras dos corpos hídricos no mundo, uma vez que suas atividades geram grandes volumes de resíduos líquidos contendo corantes, que muitas vezes são lançados sem nenhum tratamento ou com tratamentos inadequados e ineficazes, podendo causar sérios problemas ambientais.

Entre os principais problemas ambientais causados pelo descarte inadequado de águas residuais contendo corantes, em corpos receptores, estão a poluição visual, o aumento da toxicidade e da demanda química de oxigênio, a redução da penetração da luz e a alteração de ciclos biológicos nos ecossistemas, tendo um efeito direto sobre fenômenos de fotossíntese (ROCHA, et al., 2012; MACEDO, et al., 2019). Além desses problemas, há o fato de que muitos corantes possuem caráter carcinogênico e/ ou mutagênico; a exemplo do corante têxtil verde malaquita, substância também muito usada na psicultura como agente anti-fúngico, cujos metabólitos apresentam propriedades genotóxicas e carcinogênicas, além de efeitos negativos sobre os sistemas imunológicos e reprodutivos (ROCHA, et al., 2012; MARCO, et al., 2015).

Neste sentido, várias são as tecnologias que vêm sendo propostas para remediação de águas residuais contendo corantes. Entretanto, devido à natureza complexa desse tipo de efluente, existe uma habitual resistência aos métodos convencionais, sejam eles biológicos, físicos ou químicos ou quaisquer combinações entre eles; o que acaba por gerar uma grande necessidade de se estudar novas alternativas de tratamento (SÁ, et al., 2016; ROCHA, et al., 2012).

Entre as principais técnicas alternativas para o tratamento de efluentes contendo corantes está a adsorção; um método de tratamento físico-químico, no qual um material sólido adsorvente irá retirar moléculas específicas de um meio líquido. Essa remoção ocorre por meio de interações variadas, podendo ser interações físicas ou químicas específicas (ALMEIDA, et al., 2016).

A adsorção é considerada uma técnica promissora, em comparação com outros métodos, devido ao seu baixo custo, à facilidade de operação, à sua disponibilidade, à eficácia e à possibilidade de reutilização da água e do adsorvente utilizado no processo, além da não geração de substâncias tóxicas após o tratamento (FERREIRA, et al., 2019; ALMEIDA, et al., 2016). Porém, apesar de ser considerada uma técnica relativamente simples e eficaz, alguns adsorventes trazem preços elevados e isso faz com que muitas fábricas desistam de implantar uma gestão ambiental decente (AGUIAR, et al., 2017).

Atualmente, o carvão ativado é o adsorvente mais empregado, devido a sua alta eficiência, no entanto, possui custo operacional relativamente elevado e outros inconvenientes como dificuldades de regeneração e separação do adsorvente (ALFREDO, et al., 2015; FERREIRA, et al., 2019). Diante disso, pesquisas visando à produção de materiais adsorventes alternativos ao carvão ativado têm sido intensificadas nas últimas décadas, com um especial interesse em subprodutos ou rejeitos de atividades industriais ou agrícolas (ALFREDO, et al., 2015). Materiais bioadsorventes como sabugo de milho, serragem de madeira, bagaço de cana-de-açúcar, cascas de arroz, de banana, de laranja e de coco, entre outros já foram utilizados com boa eficiência na adsorção de corantes presentes em soluções aquosas (ALFREDO, et al., 2015; ROSA, et al., 2019; ROCHA, et al., 2012).

O Brasil é um dos maiores produtores e comercializadores de coco verde no mundo, ocupando a quinta posição no ranking global (BRAINER, 2018). Esse significativo e crescente mercado, entretanto, gera milhões de toneladas de resíduos de casca de coco por ano e, embora não existam estatísticas oficiais, a Embrapa, instituto público de pesquisa agrícola, estima que menos de 2% dos resíduos são reciclados, constituindo um sério problema ambiental de disposição desses resíduos (ESTADO DE MINAS, 2018). Dessa forma, existe um especial interesse em se criar tecnologias e usos alternativos para os rejeitos e subprodutos desse agronegócio, sobretudo para as fibras e pó obtidos do beneficiamento das cascas de coco verde, e com isso reduzir a disposição inadequada de resíduos sólidos, além de proporcionar uma nova opção de renda para as regiões produtoras.

Diante do exposto acima, e utilizando-se de princípios da química verde, este trabalho visa avaliar o potencial tecnológico da fibra do coco, *in natura*, como material adsorvente alternativo para a remoção do corante sintético verde malaquita.

## 1.1 Objetivo Geral

Determinar a eficiência da fibra do coco verde *in natura* como material adsorvente alternativo para a remoção do corante sintético verde malaquita.

## 1.2 Objetivos Específicos

- Realizar uma pesquisa de prospecção tecnológica e de revisão bibliográfica, em bases internacionais, referente a área do contexto deste trabalho;
- Preparar e caracterizar a fibra do coco verde como adsorvente;
- Estudar a adsorção do corante verde malaquita em fibra de coco verde usando o sistema em batelada;
- Avaliar o efeito da temperatura e da concentração inicial da solução do verde malaquita na eficiência da adsorção pela fibra do coco verde;
- Avaliar a cinética de adsorção, modelando as curvas experimentais em equações matemáticas;
- Estudar o equilíbrio de adsorção, ajustando diferentes modelos de isotermas aos dados experimentais;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Corantes e o Impacto Ambiental Negativo

A poluição ambiental em corpos d'água decorrente de efluentes industriais tornou-se um dos problemas ambientais mais indesejáveis do mundo e requer soluções (SANTANA, et al., 2016; ROCHA, et al., 2012). Dentre os diversos setores industriais responsáveis pela poluição da água, a indústria têxtil se destaca, pois suas atividades produtivas utilizam grandes quantidades de água, gerando altos volumes de efluentes coloridos, com características complexas e contendo uma ampla variedade de substâncias contaminantes, dentre elas os corantes (SANTANA, et al., 2016; PIMENTEL, et al., 2015; KUNZ, et al., 2002; TONIOLLO, et al., 2015; VIEIRA, et al., 2009).

O consumo total de corantes na indústria têxtil a nível mundial é superior a 10.000 toneladas por ano e aproximadamente 100 toneladas por ano de corantes são descarregados em cursos d'água (RAFATULLAH, et al., 2010; YAGUB, et al., 2014). A presença de tais substâncias na água é altamente visível e indesejável, mesmo em pequena quantidade - menos de 1 ppm para alguns corantes. (RAFATULLAH, et al., 2010). Além disso, muitos corantes têm origem sintética e complexas estruturas moleculares aromáticas que os fazem mais estáveis e, portanto, mais difíceis de biodegradar (ROCHA, et al., 2012).

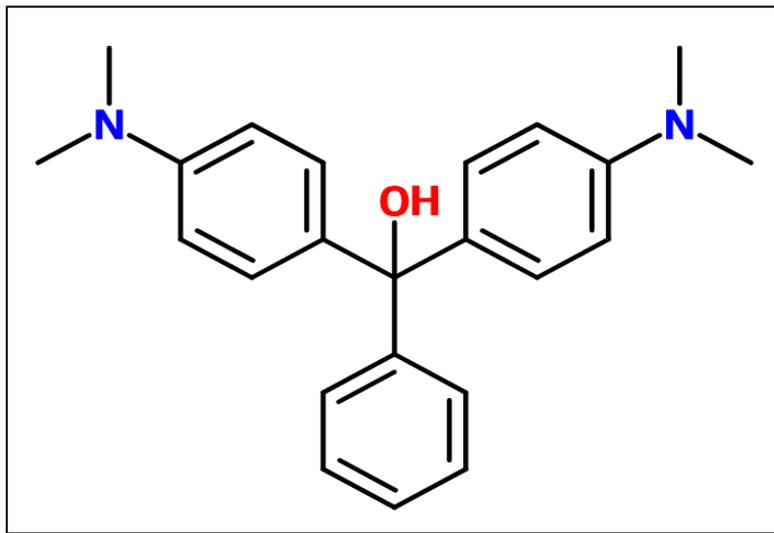
Se o efluente não for tratado adequadamente antes de ser descartado, os corantes podem provocar danos graves ao ecossistema e à saúde da população, uma vez que muitos destes são carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos, além de tóxicos para os seres humanos, espécies de peixes e microorganismos (OLIVEIRA, et al., 2018; ALJEBOREE, et al., 2014).

Devido a todas essas implicações ambientais, novas tecnologias ou o aprimoramento de tecnologias já existentes têm sido buscadas para o tratamento desse tipo de efluente. Dentre os diversos procedimentos existentes, a técnica de adsorção se destaca, pois é um método que tem provado ser eficaz, sendo também uma das tecnologias alternativas mais econômicas para o tratamento de fluxos de resíduos contaminados com corantes (VIEIRA, et al., 2009).

## 2.2 Verde Malaquita

O verde malaquita (VM) é um corante básico e sintético com estrutura química de trifenilmetano, o que o torna altamente tóxico e cancerígeno. Esse composto orgânico apresenta-se na forma de cristais de cor verde escuro com um brilho metálico, sendo prontamente solúvel em etanol e água e produzindo soluções altamente coloridas de um verde azulado intenso, mesmo em pequenas quantidades do corante (MA, et al., 2019; DENG, et al., 2019; MKRTCHYAN, et al., 2019).

Figura 1. Fórmula estrutural do corante verde malaquita.



Fonte: AUTOR, 2021.

O verde malaquita tem aplicações industriais muito amplas em todo o mundo, especialmente na indústria da aquicultura, onde foi amplamente utilizado na piscicultura de água doce para prevenir e tratar ectoparasitas e infecções por fungos desde a década de 1930 (SALAMAT, et al., 2019; MA, et al., 2019; KWAN, et al., 2019). O motivo de muitos países terem desenvolvido a aplicação do verde malaquita na piscicultura é que esse composto é muito eficaz na eliminação de infecções e doenças aquáticas, tendo alta disponibilidade e baixo custo (SALAMAT, et al., 2019). Esse composto também é altamente aplicado nas indústrias têxteis, principalmente no tingimento de materiais como lã, cânhamo, couro, papel etc.; nas indústrias de processamento de alimentos, sendo amplamente utilizado como aditivo alimentar; e em indústrias farmacêuticas, na produção de desinfetantes médicos (SALAMAT, et al., 2019; QU, et al., 2019; MA, et al., 2019).

Apesar de sua ampla aplicação, o VM é uma molécula recalcitrante e ambientalmente persistente, com características de toxicidade aguda relatada diversas vezes para uma ampla gama de organismos vivos; tendo efeitos cancerígenos, mutagênicos, genotóxicos e teratogênicos em seres humanos, podendo ainda ser causador de danos ao sistema imunológico e ao sistema reprodutivo (MKRTCHYAN, et al., 2019; NATH, et al., 2018). Devido a todos esses riscos a qual estão submetidos os consumidores de peixes tratados, o uso de tal composto em alimentos tornou-se altamente controverso, não sendo aprovado pela União Europeia e pela Administração de Medicamentos e Alimentos dos Estados Unidos (MA, et al., 2019).

Quer seja pelo uso ilegal ou não na piscicultura, quer seja pela contaminação dos sistemas aquáticos pelo despejo de águas residuais industriais contendo esse corante, o fato é que além de suas propriedades tóxicas, o verde malaquita é persistente e de difícil degradação por microorganismos; dessa forma, a fim de se reduzir os danos do VM ao ser humano e à natureza, a remoção desse corante das águas residuais sempre foi um foco de pesquisa no campo do meio ambiente (QU, et al., 2019).

### **2.3 O Processo de Adsorção**

A adsorção é uma importante operação unitária em vários sistemas naturais e industriais, como estudos biológicos fundamentais, processos de separação e purificação, recuperação de compostos químicos e processos de tratamento de resíduos. Pode substituir outros processos de separação e contribuir eficientemente para a remoção de contaminantes de soluções aquosas (NOROOZI e SORIAL, 2013).

No que concerne a tratamento de efluente, a adsorção é o método de maior aplicação industrial atualmente, devido ao seu baixo custo inicial, facilidade de operação, flexibilidade e simplicidade do processo, se comparada a outras técnicas. Além disso, a adsorção não resulta na formação de substâncias nocivas ao meio ambiente, não utiliza solventes orgânicos, é insensível a poluentes tóxicos, bem como pode permitir o reaproveitamento do adsorvente (YAGUB, et al., 2014; ALJEBOREE, et al., 2014; RAFATULLAH, et al., 2010; SILVEIRA NETA, et al., 2012).

Em seu conceito, a adsorção é entendida como um fenômeno de superfície no qual substâncias solúveis em fluidos líquidos ou gasosos são transferidas para a superfície de um material sólido adsorvente, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Ou seja, neste método, um material adsorvente irá retirar moléculas específicas de um meio líquido, permitindo uma total remoção da molécula do contaminante, não deixando nenhum subproduto tóxico no efluente (NASCIMENTO et al., 2014a; GUO e WANG, 2019; ALMEIDA, et al., 2016).

No estudo de adsorção, denomina-se de adsorvato a espécie que se adsorve à superfície sólida, enquanto o sólido com essa propriedade é chamado de adsorvente. A intensidade da interação entre o adsorvato e o adsorvente dependerá da natureza do sólido e da presença ou não de cargas nas espécies adsorvidas (NASCIMENTO et al., 2014b). Dessa forma, considerando a intensidade da interação adsorvente-adsorvato, o processo de adsorção pode ser classificado em dois tipos: quimissorção (adsorção química) ou fisissorção (adsorção física).

### **2.3.1 Adsorção química**

A adsorção química ou quimissorção é ilustrada pela formação de fortes associações químicas, com efetiva troca de elétrons, entre o sólido adsorvente e às moléculas ou íons adsorvidos. Nesse processo, as espécies adsorvidas podem sofrer dissociação ou se ligarem fortemente à superfície sólida por meio ligações iônicas ou covalentes polares, o que resulta na alteração da identidade anterior e consequente formação de composto diferente daquele presente no volume fluido. As espécies originais não podem ser recuperadas por dessorção e, portanto, tal fenômeno é geralmente irreversível (YAGUB, et al., 2014; COELHO, et al., 2014; GUIMARÃES, 2015).

Outra importante característica da quimissorção é que as espécies adsorvidas tendem a encontrar sítios de adsorção que maximizem seu número de coordenação com o substrato, sendo o processo limitado a formação de monocamadas. Outras características incluem a presença de uma energia de ativação, resultando num processo mais lento, e uma entalpia muito mais negativa que aquela para adsorções físicas, tendo valores típicos na ordem de  $-200 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (BERGAMASKI, 2013; GUIMARÃES, 2015).

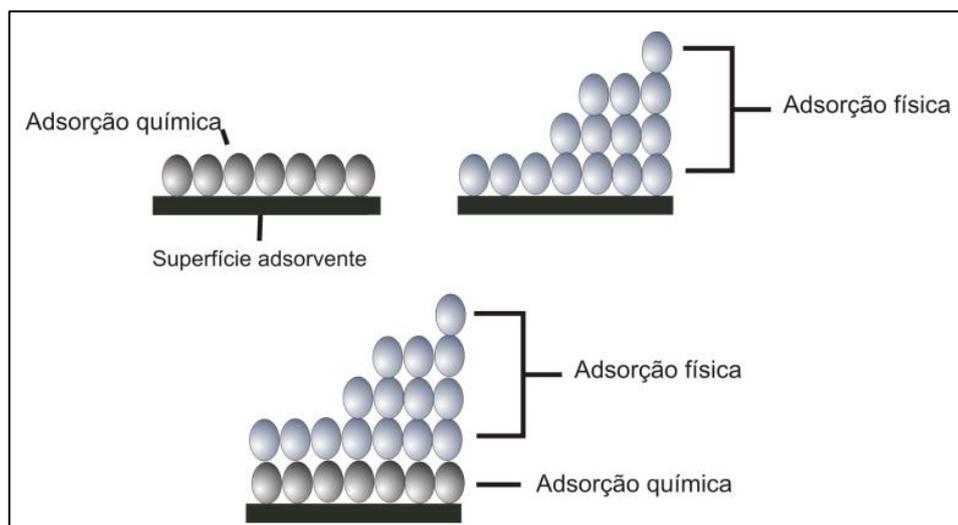
### 2.3.2 Adsorção física

A adsorção física ou fisissorção é caracterizada por ligações intrapartículas fracas (van der Waals, pontes de hidrogênio, polaridade, interação dipolo-dipolo etc.) entre o adsorvato e o adsorvente, apresentando uma energia de adsorção relativamente baixa em relação à quimissorção. Valores típicos de entalpia são da ordem de  $-20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Essa pequena variação de entalpia é insuficiente para resultar em quebra de ligação, assim, uma molécula que sofre adsorção física retém sua identidade, embora possa ser distorcida (YAGUB, et al., 2014; COELHO, et al., 2014; BERGAMASKI, 2013).

Diferentemente da quimissorção, a adsorção física é inespecífica, ocorrendo em toda a superfície adsorvente e podendo formar multicamadas (NASCIMENTO, et al., 2014a). Consiste num fenômeno rápido e que permite a recuperação do adsorvato por meio do processo inverso, denominado dessorção, ou seja, trata-se de um processo com caráter reversível na maioria dos casos (COELHO, et al., 2014; YAGUB, et al., 2014).

Na maior parte dos adsorventes, incluindo os subprodutos agrícolas, a adsorção é controlada por forças físicas, com algumas poucas exceções por quimissorção (YAGUB, et al., 2014). A figura 2 mostra os mecanismos para ambos os processos.

Figura 2. Representação esquemática da formação de camadas pelo processo de adsorção por quimissorção e/ ou fisissorção.



Fonte: GUIMARÃES, 2015.

## **2.4 Fatores que afetam a Adsorção**

Independentemente do processo, físico ou químico, vários são os fatores que a adsorção compreende e que são importantes para o estudo do método, como a natureza do adsorvente, a natureza do adsorvato e as condições operacionais. Estes últimos incluem, principalmente, temperatura, concentração inicial do adsorvato e pH da solução, parâmetros essenciais na eficiência da operação e cujos efeitos devem ser levados em consideração, já que a otimização de tais condições pode ajudar muito no desenvolvimento do processo de remoção de corantes em escala industrial (AGUIAR, et al., 2017; ALJEBOREE, et al., 2014).

### **2.4.1 Efeito do pH da solução**

Um dos fatores mais importantes nos estudos de adsorção, principalmente na adsorção de corantes, que afetam a capacidade do adsorvente no tratamento de águas residuais é o pH da solução. A eficiência da adsorção depende do pH, uma vez que sua variação leva à alteração no grau de ionização das moléculas e nas propriedades de superfície do adsorvente. Em outras palavras, o pH de um meio controla a magnitude das cargas eletrostáticas que são transmitidas pelas moléculas de corante ionizado e as cargas na superfície do adsorvente. Como resultado, a taxa de adsorção varia com o pH de um meio aquoso (YAGUB, et al., 2014; ETIM, et al., 2012).

### **2.4.2 Efeito da concentração inicial do corante**

A porcentagem de remoção de corante é altamente dependente da quantidade inicial de sua concentração. O efeito do fator de concentração inicial de corante depende da relação imediata entre sua concentração e os locais de ligação disponíveis em uma superfície adsorvente (ETIM, et al., 2012). Geralmente, a porcentagem de remoção de corante diminui com o aumento da concentração inicial, o que pode ser devido à saturação dos locais de adsorção na superfície do adsorvente. Por outro lado, a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração inicial de corante; isso pode ser devido à alta força motriz da transferência de massa a uma alta concentração inicial de corante (ETIM, et al., 2012; YAGUB, et al., 2014).

### **2.4.3 Efeito da temperatura do sistema**

O efeito da temperatura sobre o sistema é outro parâmetro significativo do processo, pois afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção e conduz a uma mudança na capacidade do adsorvente (NASCIMENTO, et al., 2014a). Se a quantidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura, a adsorção é um processo endotérmico. Isso pode ser devido ao aumento da mobilidade das moléculas de corante e ao aumento do número de locais ativos para a adsorção com o aumento da temperatura. Enquanto a diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura indica que a adsorção é um processo exotérmico. Isso pode ser devido ao aumento da temperatura, diminuindo as forças de adsorção entre as espécies de corante e os locais ativos na superfície do adsorvente, como resultado da diminuição da quantidade de adsorção (YAGUB, et al., 2014).

### **2.5 Cinética de Adsorção**

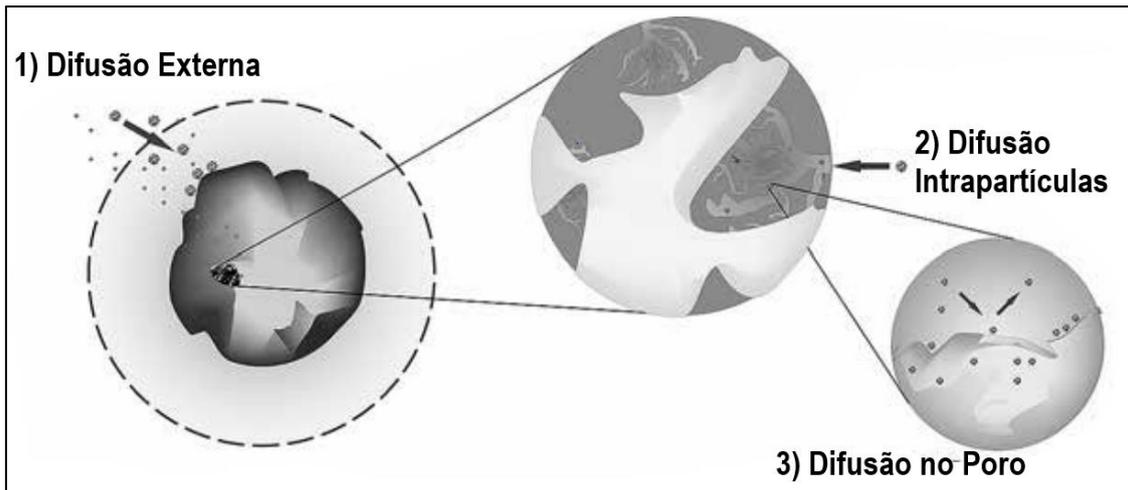
A cinética de adsorção é o estudo que descreve a velocidade com que as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo material adsorvente, podendo ser entendida como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo (JORGE, et al., 2015; NASCIMENTO, et al., 2014a). Trata-se de uma análise fundamental, pois fornece importantes informações sobre o mecanismo da adsorção, possibilitando a obtenção de diversos parâmetros, tais como ordem de reação, constante de velocidade, energia de ativação e taxa de adsorção inicial, além do tempo necessário para se alcançar o equilíbrio, dado importante para o planejamento adequado do uso do material como adsorvente, a fim de que o processo ocorra no tempo mais rápido e eficiente possível (SILVA, J. E. da., et al., 2018; NASCIMENTO, et al., 2014b).

Em seu conceito, a cinética de adsorção pode ser conduzida por três estágios sucessivos, são eles: 1) difusão externa: nessa etapa ocorre a transferência de massa externa do adsorvato da fase fluida para a superfície externa do adsorvente, 2) difusão interna ou intrapartículas: etapa em que ocorre a penetração das moléculas que atingiram a superfície adsorvente para os locais de adsorção (interior dos poros) e, por fim, 3) difusão no poro ou difusão na superfície: corresponde a difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície

do poro, ou seja, a adsorção de fato do contaminante no material em estudo (MKRTCHYAN, et al., 2019; NASCIMENTO, et al., 2014a; LARGITTE e PASQUIER, 2016).

Todas as etapas descritas acima podem ser observadas na figura 3.

Figura 3. Etapas da Cinética de Adsorção.



Fonte: Adaptada de NASCIMENTO, et al., 2014a.

A fim de verificar as informações cinéticas, investigar o mecanismo de controle do processo de adsorção e compreender o comportamento do adsorvente, as cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudo primeira ordem, de pseudo segunda ordem e de difusão intrapartículas para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato (KAUSAR, et al, 2018; BERTOLINI e FUNGARO, 2011).

### 2.5.1 Modelos cinéticos

O modelo de pseudo primeira ordem propõe que a etapa limitante da adsorção, a que determina a velocidade global, é a difusão superficial. A equação 01 representa a forma não-linearizada desse modelo, onde  $Q_e$  e  $Q_t$  são as quantidades de corante adsorvidas ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), respectivamente;  $t$  é o tempo de contato (min) e  $k_1$  é a constante de velocidade de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ ). (SANTOS, et al., 2018; BERTOLINI e FUNGARO, 2011).

$$Q_t = Q_e \times (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{equação 01.}$$

Por sua vez, o modelo cinético de pseudo segunda ordem indica que a etapa limitante do processo é a adsorção química. A equação 02 representa a forma não linearizada desse modelo, onde  $k_2$  é a constante de velocidade da reação de adsorção de pseudo segunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ). (SANTOS, et al., 2018; BERTOLINI e FUNGARO, 2011).

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad \text{equação 02.}$$

Outro modelo matemático aplicado aos estudos cinéticos de adsorção é o modelo de difusão intrapartículas, ou modelo de Weber e Morris, que propõe que a etapa limitante é a difusão superficial e/ou a interna. Uma vez que o mecanismo do processo de adsorção definitivo pode, por vezes, não ser obtido pelos outros dois modelos, dessa forma, o modelo de difusão intrapartículas pode então ser empregado. Se a difusão intrapartículas é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartículas ( $k_{dif}$ ) pode ser definido pela equação 03 não linear (BERTOLINI e FUNGARO, 2011; SANTOS, et al., 2018).

$$Q_t = k_{dif} \times t^{\frac{1}{2}} + C \quad \text{equação 03.}$$

Onde  $k_{dif}$  ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) é a constante de velocidade de difusão intrapartículas e  $C$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de  $K_{dif}$  pode ser obtido da inclinação e o valor de  $C$  da intersecção da curva do gráfico  $q_t$  vs  $t^{1/2}$  (BERTOLINI e FUNGARO, 2011).

A literatura mostra que normalmente os dados de cinética de adsorção são melhor representados por um modelo de pseudo segunda ordem para a maioria dos sistemas adsorptivos (YAGUB, et al., 2014).

## 2.6 Isotermas de Adsorção

Dados de equilíbrio, geralmente conhecidos como isotermas, são uma necessidade elementar para compreender o mecanismo da adsorção e fornecer modelos importantes na descrição do comportamento de tal processo. Além disso, essas ferramentas de análise são significativas para descrever o grau de interação

do adsorvente com o adsorvato e dar uma ideia da capacidade adsortiva. (KAUSAR, et al., 2018; ETIM, et al., 2012; YAGUB, et al., 2014).

Quando a reação de adsorção atinge o estado de equilíbrio, a isoterma de adsorção pode indicar a correlação entre a concentração do material adsorvido na fase adsorvente e a concentração na fase líquida a uma determinada temperatura constante (ETIM, et al., 2012; KAUSAR, et al., 2018; CARVALHO, et al., 2010). Para descrever a adsorção de corantes, os dados experimentais são examinados por isotermas de adsorção a temperaturas específicas, pois as concentrações de equilíbrio são dependentes da temperatura (KAUSAR, et al., 2018).

Embora nos últimos anos as suposições nas quais elas foram baseadas não sejam totalmente válidas, algumas das mais antigas teorias de isotermas de adsorção ainda são as mais úteis, devido a sua simplicidade (KAUSAR, et al., 2018). Várias são as isotermas apresentadas na literatura, entre as quais estão os modelos de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Paterson, Tenkim, Halsey e Sips. Diferentes características do processo de adsorção são descritas por cada modelo de equilíbrio, porém, para sistemas simples, os métodos mais adequados e mais amplamente usados são os modelos de Langmuir e Freundlich (KAUSAR, et al., 2018; NOROOZI & SORIAL, 2013; YAGUB, et al., 2014).

A maior frequência no uso das equações de Freundlich e Langmuir para descrever as isotermas de adsorção não se deve às premissas de aplicação científica, mas ao fato de que ambos os modelos podem se encaixar perfeitamente na maioria das linhas de tendência de dados experimentais de adsorção na literatura (LI, et al., 2020).

Contudo, independente do exposto acima, uma vez que a físico-química envolvida no processo de adsorção pode ser bastante complexa e nenhuma teoria única de adsorção pode apresentar adequadamente todos os dados experimentais de forma satisfatória, é essencial estabelecer a correlação mais apropriada das curvas de equilíbrio para otimizar as condições e projetar adequadamente sistemas de adsorção (NOROOZI & SORIAL, 2013; ETIM, et al., 2012).

### 2.6.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir, proposto pelo físico-químico norte americano Irving Langmuir em 1916, baseia-se no pressuposto de que a adsorção ocorre em locais homogêneos específicos na superfície adsorvente e que cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula de adsorvato, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional (ETIM, et al., 2012; YAGUB, et al., 2014; DOTTO, et al., 2011). Esse modelo é mecanicista e assume que no equilíbrio é atingido um ponto de saturação onde não pode mais ocorrer adsorção, ou seja, baseia-se no fato de que o adsorvente possui um número finito de sítios de adsorção disponíveis para o adsorvato. Também é adotado por esse modelo que, no equilíbrio, a adsorção é máxima e corresponde à formação de uma monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente, sem que haja transmigração de adsorvido no plano da superfície ou qualquer interação lateral ou impedimentos estéricos entre as moléculas adsorvidas e os locais adjacentes; é assumido ainda que a ligação à superfície adsorvente é acionada por forças físicas e todos os locais são energeticamente equivalentes com igual afinidade pelo adsorvato (CARVALHO, et al., 2010; ETIM, et al., 2012; TAN, et al., 2008; LI, et al., 2020). A equação 04 mostra as expressões da isoterma de Langmuir.

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{equação 04.}$$

Onde  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $Q_e$  é a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), o  $Q_m$  é uma importante constante que representa a máxima capacidade teórica de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e o  $K_L$ , por sua vez, é a constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) e indica a energia de ligação entre o adsorvente e o adsorvato. No geral, valores de  $K_L$  decrescem com o aumento da temperatura. (ETIM, et al., 2012; KAUSAR, et al., 2018; AZIZIAN, et al., 2018).

Outra característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação  $R_L$  definido pela equação 05.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad \text{equação 05.}$$

Os valores de  $R_L$  podem ser úteis para indicar a adequação da isoterma de Langmuir ao processo adsorptivo, como indicado na tabela 1.

Tabela 1. Tipo de isoterma de Langmuir de acordo com o fator de separação

Valor de $R_L$	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: RIPARI, et al., 2019.

### 2.6.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é um modelo empírico que pode ser aplicado à adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, onde ocorre adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas adsorvidas (ETIM, et al., 2012; LI, et al., 2020; DOTTO, et al., 2011). Esse modelo baseia-se no conceito de que as moléculas são infinitamente acumuladas na superfície adsorvente, além de pressupor que a energia de adsorção diminui exponencialmente com a ocupação dos sítios adsorptivos (RIPARI, et al., 2019; ETIM, et al., 2012). O modelo não linear de Freundlich é mostrado na equação 06.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{equação 06.}$$

Onde  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $Q_e$  é a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $K_F$  é a constante de Freundlich, característica do sistema e indicadora da capacidade de adsorção [ $(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$ ] e  $1/n$  é o fator de heterogeneidade, em que  $n$  é um parâmetro empírico adimensional, indicador da intensidade de adsorção e considerado favorável na faixa entre 1 e 10 (DOTTO, et al., 2011; SHINZATO, et al., 2009; RIPARI, et al., 2019).

### 2.6.3 Isoterma de Tenkim

O modelo de isoterma de Tenkim leva em consideração os efeitos das interações indiretas entre adsorvato e adsorvente. Este modelo assume que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada tende a decrescer linearmente – e

não de forma logarítmica – com o aumento da cobertura da superfície adsorvente e a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação, até uma energia máxima de ligação (NASCIMENTO, et al., 2014a; NASCIMENTO, et al., 2014b; DOTTO, et al., 2011; ETIM, et al., 2012).

A equação 07 representa o modelo de isoterma de Tenkim.

$$Q_e = \frac{RT}{B} \times \ln(K_T C_e) \quad \text{equação 07.}$$

Os termos  $Q_e$  e  $C_e$  são os mesmos já descritos para as isotermas anteriores;  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ );  $T$  a temperatura (K);  $B$  é uma constante de Tenkim em relação ao calor de sorção e  $K_T$  é a constante da isoterma de Tenkim (NASCIMENTO, et al., 2014a).

#### 2.6.4 Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)

A isoterma de Dubinin-Radushkevich é similar ao modelo de Langmuir, porém não assume superfície homogênea ou energia potencial constante. Esse modelo geralmente é aplicado para descrever mecanismos de adsorção considerando uma distribuição de energia Gaussiana sobre superfícies heterogêneas (NASCIMENTO, et al., 2014b; FÁVERE, et al., 2010). Os parâmetros desse modelo são muito importantes para distinguir se o processo de adsorção é de natureza física ou química (ALVES, 2013). A equação 08 representa a isoterma de D-R.

$$Q_e = Q_m \times e^{(-K_{D-R}\mathcal{E}^2)} \quad \text{equação 08.}$$

Onde  $Q_e$  e  $Q_m$  são termos iguais aos já descritos em modelos anteriores,  $K_{D-R}$  é a constante de energia de adsorção ( $\text{kJ}^2.\text{mol}^{-2}$ ), e  $\mathcal{E}$  é o potencial de Polanyi, que pode ser obtido pela equação 09.

$$\mathcal{E} = RT \times \ln \left( 1 + \frac{1}{C_0} \right) \quad \text{equação 09.}$$

A constante de Dubinin-Radushkevich está relacionada à energia média de sorção ( $E$ ) através da equação 10.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{D-R}}} \quad \text{equação 10.}$$

O parâmetro E (kJ.mol<sup>-1</sup>) é útil para prever a natureza do processo de adsorção. Se o processo de adsorção é de natureza física, a média da energia de adsorção é de 1 – 8 kJ.mol<sup>-1</sup>, enquanto no caso de um processo de adsorção química E é maior que 8 kJ.mol<sup>-1</sup> (FÁVERE, et al., 2010).

## 2.7 Termodinâmica de Adsorção

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção mais amplamente explorados incluem a constante de equilíbrio ( $K_{ads}$ ), a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ), a variação da entalpia ( $\Delta H_{ads}$ ) e a variação da entropia ( $\Delta S_{ads}$ ). Esses parâmetros são de grande utilidade e importância, pois, dentre outras coisas, permitem determinar se o processo é espontâneo ou não, se é regido majoritariamente por contribuições entálpicas ou entrópicas e indicar a natureza do processo, ou seja, se ele ocorre por fisissorção ou quimissorção e se é endotérmico ou exotérmico (NASCIMENTO, et al., 2014a; CAMARA, 2014). Esses parâmetros estão relacionados entre si por meio das equações 11 e 12.

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad \text{equação 11.}$$

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln K_{ads} \quad \text{equação 12.}$$

Onde R é a constante universal dos gases (8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) e T é a temperatura (K).

Quando se dispõe de isotermas a diferentes temperaturas, é possível a estimativa dos parâmetros termodinâmicos, a partir de métodos gráficos. Dessa forma, alguns modelos de isotermas, quando bem ajustados aos dados experimentais, podem ter suas constantes de equilíbrio de adsorção convenientemente empregadas para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos (NASCIMENTO, et al., 2014a).

A partir do valor estimado para  $K_{ads}$ , e através da equação de Van't Hoff (equação 11), é possível construir o gráfico  $\ln K_{ads}$  versus  $T^{-1}$ , cujo comportamento linear pode permitir a estimativa direta dos parâmetros termodinâmicos  $\Delta S_{ads}$  e  $\Delta H_{ads}$ , obtendo-se um coeficiente angular igual a  $-\Delta H/R$  e uma intercepção igual a  $\Delta S/R$ . Por sua vez, os valores de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$ , para cada temperatura estudada, podem ser obtidos por meio da equação 12 (NASCIMENTO, et al., 2014a; CAMARA, 2014).

## **2.8 Adsorventes**

### **2.8.1 Carvão Ativado**

Muitas indústrias têxteis usam carvão ativado comercial (CAC), este é considerado atualmente como o material que apresenta a maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado no tratamento de resíduos contendo corantes (YAGUB, et al., 2014; SILVEIRA NETA, et al., 2012). Porém, apesar das excelentes características adsorventes do carvão ativado, seu uso ainda é limitado devido ao seu alto custo, principalmente por causa das elevadas temperaturas empregadas na sua obtenção, em geral superiores a 700°C (PEREIRA, et al., 2008). Outro fator limitante ao uso do carvão ativado é a perda de material durante o processo de recuperação do adsorvente, o que torna a operação onerosa (SILVEIRA NETA, et al., 2012).

Devido aos problemas mencionados acima, o interesse da pesquisa na produção de adsorventes alternativos para substituir o dispendioso carvão ativado intensificou-se nos últimos anos, pois existe a necessidade do desenvolvimento de materiais de baixo custo e de fácil acesso, que possam ser utilizados de forma mais econômica em larga escala (RAFATULLAH, et al., 2010). Muitos pesquisadores relataram a viabilidade do uso de vários adsorventes de baixo custo derivados de materiais naturais, resíduos sólidos industriais, subprodutos agrícolas e biossorventes como precursores (YAGUB, et al., 2014).

### **2.8.2 Bioadsorventes**

Os bioadsorventes são substratos, muitas vezes considerados sem nenhuma importância econômica, derivados de biomassa microbiana, algas marinhas ou qualquer resíduo de origem vegetal como folhas, sementes, raízes, cascas de frutas e legumes, bagaço de cana, entre uma infinidade de outros (CUNHA e PONTES, 2017; NASCIMENTO, et al., 2014b). Tais materiais são muitas vezes mais seletivos que as resinas de troca iônica tradicionais e os carbonos ativados comercialmente e podem reduzir a concentração de corante para níveis de ppb (RAFATULLAH, et al., 2010).

Muitos adsorventes naturais vêm sendo testados para reduzir as concentrações de corantes sintéticos de soluções aquosas, entre eles, os resíduos

agrícolas. Existe uma demanda crescente por esses materiais, uma vez que se trata de produtos ecologicamente corretos, por serem provenientes de fontes renováveis e abundantes na natureza, biodegradáveis, de baixo custo, de grande eficiência, devido ao alto material lignocelulósico que faz parte de seus constituintes, e por oferecerem diversas possibilidades de utilização. Além disso, os resíduos agrícolas são vantajosos em relação a outros adsorventes porque eles são geralmente usados sem ou com um mínimo de processamento (lavagem, secagem, moagem) e, assim, reduzem os custos de produção usando uma matéria-prima barata e eliminando os custos de energia associados ao tratamento térmico (ETIM, et al., 2012; ROSA, et al., 2019).

No Brasil, são gerados diversos tipos de resíduos agroindustriais, em virtude da grande produção agrícola do país. Dessa forma, existe uma grande diversidade e abundância de biomassa de resíduos que poderiam ser usados como bioadsorventes, já que incluem bagaços de cana de açúcar, casca de coco verde, caju e outras frutas; tornando o processo de bioadsorção bastante promissor (CUNHA e PONTES, 2017; NASCIMENTO, et al., 2014b). Sendo assim, o Brasil tem potencial para se tornar um grande utilizador da bioadsorção no tratamento de efluentes e, desse modo, além de contribuir para um menor desperdício de recursos hídricos no país, poderia também amenizar o problema da disposição dos resíduos gerados pela agroindústria (CUNHA e PONTES, 2017).

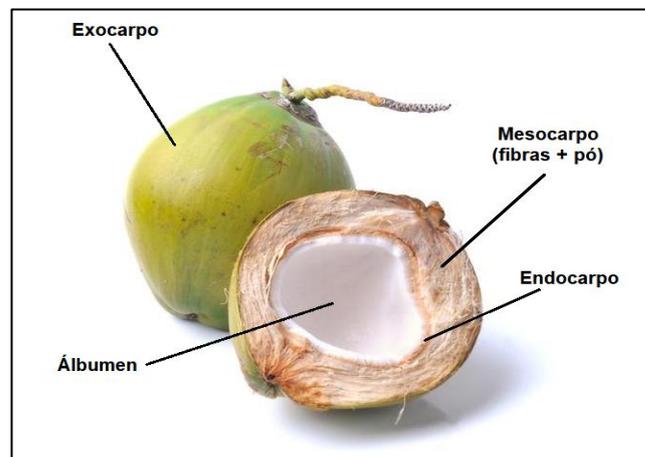
### **2.8.3 Coco da Baía (*Cocos Nucífera* Linn.)**

O coco da baía é também conhecido como coco da praia, coco da índia ou apenas coco, pertence à família botânica Palmae, a ordem Cocos e a espécie *Cocos Nucífera* Linn. É uma palmeira tropical que atinge até 30 metros de altura e folhas de até 3 metros de comprimento. O coco é originário da região asiática, mas é altamente difundido por toda a extensão litorânea do planeta, provavelmente devido ao transporte dos frutos pelas embarcações e pelas correntes marítimas (MAGALHÃES, et al., 2017).

O fruto do coqueiro tem estrutura formada por um interior oco, onde se encontra o álbumen líquido (água de coco), que vai progressivamente se transformando em álbumen sólido (polpa). Este é envolvido por uma sapucaia, o endocarpo (parte mais dura), a que se sucede o mesocarpo (casca), que constitui a

maior parte do fruto, e finalmente um fino exocarpo, uma camada externa, geralmente de cor esverdeada ou amarelada que, com o tempo, torna-se seca e amarronzada (SILVA, 2014). O mesocarpo é uma camada espessa e constituída por uma fração de fibras curtas e longas e outra fração denominada pó, que se apresenta agregada às fibras. Essa camada (casca) representa em torno de 57% do fruto e possui elevada elasticidade e resistência à umidade e altas variações climáticas, sendo formada de lignina e celulose de biodegradação lenta (SILVA, 2014; PAZ, et al., 2017).

Figura 4. Composição estrutural do coco.



Fonte: AUTOR, 2021.

Atualmente, a área mundial colhida com coco é cerca de 12 milhões de hectares, produzindo 61,1 milhões de toneladas do fruto. O maior produtor mundial de coco é a Indonésia, seguida pelas Filipinas, que possui a maior área plantada, e depois pela Índia, terceira em produção e em área plantada. Esses três países são responsáveis por 72,6% da área e 72,8% da produção mundial. O Brasil perdeu uma posição para o Sri Lanka, encontrando-se agora em quinta colocação com apenas 1,7% da área cultivada e 3,8% da produção mundial, entretanto possui a mais elevada produtividade comparada com a daqueles três principais produtores (BRAINER, 2018).

A faixa litorânea do Nordeste e parte da região Norte, devido suas condições climáticas, concentram cerca de 70% da produção brasileira. A região Nordeste também representa cerca de 83% do total da área plantada de coco (SILVA, 2014). Os três primeiros produtores nacionais, nessa ordem, Bahia, Sergipe e Ceará, possuem áreas e produções conjuntas que representam, respectivamente, 57,2% e

49,4% do total nacional, no entanto, Pernambuco, Espírito Santo e Alagoas vêm ganhando participação (BRAINER, 2018).

Aproximadamente 85% da produção brasileira de coco é comercializada como coco seco: a metade é para uso culinário e o restante é industrializado, obtendo-se uma série de produtos como leite, sabão, óleo etc. Cerca de 15% da produção é consumida ainda verde para extração de água que também pode ser industrializada. Dessa forma, tem-se uma quantidade muito elevada de cascas de coco ainda tratadas como resíduo, sendo que na realidade constituem matéria-prima em potencial (PIMENTA, et al, 2015).

O coco verde apresenta facilidade para comercialização, pelo baixo custo e disponibilidade; por isso a presença de muitos vendedores ambulantes em áreas de lazer e recreação. Mas o aumento do consumo aumenta também a possibilidade de impacto ambiental nessas áreas (SILVA, 2014). O acúmulo dos cocos descartados, acrescido da dificuldade de ter seu volume reduzido (por causa da dureza), trazem dificuldades logísticas e ambientais. Mesmo quando transportados para locais de disposição, por causa de seu longo tempo de decomposição (em média 12 anos), formam grandes e persistentes volumes de resíduo e acabam por diminuir o tempo de vida útil dos lixões e dos aterros sanitários (SILVA, 2014; SILVA, L. P. F. R. da., et al., 2018).

Figura 5. Substratos do beneficiamento do coco.



Fonte: AUTOR, 2021.

A fibra que se encontra no mesocarpo, região mais volumosa do coco, está sendo estudada visando seu reaproveitamento, o que poderia minimizar desconfortos na sua disposição em lixões e incluir populações em novas cadeias produtivas (SILVA, 2014)

### **3 METODOLOGIA**

#### **3.1 Prospecção Tecnológica e de Revisão Bibliográfica**

A pesquisa de patentes e de artigos científicos foi realizada a nível mundial nas bases Patent Inspiration e Scopus, respectivamente. Ambas as bases foram acessadas através do Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) a partir do endereço IP da CAPES/UFAL, pela rede CAFe. Todas as buscas foram feitas no modo de pesquisa avançada, com a seleção da opção de procura no título e/ou resumo, utilizando combinações de palavras-chaves referentes ao contexto deste trabalho, tais como “adsorption”, “coconut” e “dye”. Foram utilizados os operadores booleanos “AND” e “OR” para delimitar a busca aos termos usados conjuntamente e para incluir os termos equivalentes, respectivamente. Os resultados da pesquisa foram utilizados para se fazer uma análise acerca da relevância tecnológica e científica da área estudada nos últimos 20 anos. Toda a pesquisa foi realizada em dezembro de 2020.

#### **3.2 Adsorvato**

Os testes de adsorção foram realizados utilizando-se como adsorvato o corante catiônico verde malaquita 99% P.A. ( $C_{23}H_{25}ClN_2$ ; 364,90 g.mol<sup>-1</sup>).

Todas as soluções de corante utilizadas no estudo foram preparadas no momento dos experimentos, utilizando-se água destilada e quantidades determinadas do verde malaquita sólido. Foram preparadas soluções em diversas concentrações, variando de 2 a 100 mg.L<sup>-1</sup>, para os diferentes testes.

#### **3.3 Adsorvente**

Nos estudo da adsorção, foi utilizado como adsorvente a fibra do coco verde obtida das cascas desse fruto, que foram coletadas em barracas de vendedores locais na cidade de Maceió, Alagoas. Primeiramente, os cocos foram lavados com água destilada para remover quaisquer impurezas aderidas, em seguida foram descascados e cortados para separação da parte fibrosa. Concluída a etapa de desfibramento, foi então realizada a secagem em estufa a 40 °C por 15 dias para total remoção da umidade. Após a secagem, as cascas foram trituradas em moinho de facas e em seguida peneiradas para obtenção das partículas com tamanho variando entre 300 e 600 µm. As fibras do coco foram então armazenadas em

sacos plásticos no refrigerador. Para os estudos de adsorção foi utilizado a fibra do coco *in natura*, não tendo sido esta passada por nenhum outro tratamento.

### **3.4 Caracterização do Adsorvente**

O adsorvente foi caracterizado por análise termogravimétrica (TGA/DrTGA) e pela determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ).

#### **3.4.1 Determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )**

Para determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) foi utilizado o método da adição de sólido. A uma série de erlenmeyers de 50 mL foram adicionado 45 mL de água destilada e os valores de pH inicial foram ajustados de 1 a 11 pela adição de HCl ou NaOH  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  e o volume final de cada frasco foi mantido em exatamente 50 mL pela adição de água após o ajuste do pH. Em seguida, 0,5 g de fibra de coco foi adicionado a cada frasco, que foram imediatamente tampados. As suspensões foram agitadas manualmente e permaneceram em equilíbrio por 24 horas com agitação manual intermitente. Após esse período, as amostras foram filtradas e analisadas para determinação do pH final com auxílio de pHmetro de bancada. Os dados obtidos foram utilizados para construção do gráfico do pH final após 24h ( $\text{pH}_{24}$ ) versus pH inicial ( $\text{pH}_0$ ) e determinação do ponto de carga nula.

#### **3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA/DrTGA)**

O procedimento para análise do comportamento térmico da fibra do coco verde foi feito por meio das técnicas de análise de TG e DrTG. A termogravimetria foi realizada em um equipamento com detector do tipo TGA-50, na faixa de temperatura de 20 a  $900^\circ\text{C}$ , em atmosfera de nitrogênio, sob fluxo de  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . A massa da amostra utilizada para a análise foi de 5 mg da biomassa do coco. Todo o procedimento foi realizado em equipamento coletivo presente em laboratório do Instituto de Farmácia da Universidade Federal de Alagoas - UFAL. Os resultados da análise são gerados em forma de pontos e enviados pelo operador ao aluno solicitante. As curvas termogravimétricas são geradas a partir desses dados.

### 3.5 Ensaios de Adsorção

Todos os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEAp) do Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Todos os experimentos para a avaliação cinética, do equilíbrio e da termodinâmica do processo foram realizados utilizando soluções do verde malaquita sem ajuste de pH (pH natural da solução  $\approx 4,5$ ), em batelada e em duplicatas ou triplicatas.

#### 3.5.1 Estudo cinético da adsorção

Os experimentos para o estudo cinético do processo de adsorção foram realizados mantendo-se as soluções sob temperatura e agitação constantes, utilizando-se de banho-maria termostático digital (MQBTC99-20, Microquímica) e de um motor de agitação, respectivamente. Em cada experimento, foi utilizado o volume de 500 mL de solução do corante, no qual foi adicionado 1,0 grama do adsorvente. Para as análises da taxa de adsorção, foram feitas leituras de absorbância, utilizando espectrofotômetro UV-VIS (MultiSpec-1501, Shimadzu), no máximo comprimento de onda de 615 nm e a cada 90 segundos, durante um período de 2 horas, tempo suficiente para que fosse atingido o equilíbrio e não mais observado decréscimo na concentração do corante.

Para os estudos da cinética da adsorção do verde malaquita sobre a fibra do coco verde, foram observados o efeito de dois principais parâmetros: a temperatura e a concentração inicial das amostras.

(I) efeito da concentração: foi avaliada a eficiência da adsorção, utilizando concentrações iniciais de 2, 5, 10, 15 e 20 mg.L<sup>-1</sup> do adsorvato e mantendo-se temperatura constante de 30°C em cada experimento;

(II) efeito da temperatura: foi avaliado a eficiência da adsorção nas temperaturas de 30, 40, 50 e 70°C, utilizando soluções do corante na concentração de 20 mg.L<sup>-1</sup>.

Todos os testes de cinética de adsorção foram feitos sobre uso de um sistema de fluxo contínuo, utilizando bomba peristáltica (77200-60, Masterflex). A solução foi levada através de uma mangueira de saída com malha (a fim de se evitar

partículas suspensas no fluido em análise) até a cubeta conectada ao espectrofotômetro UV-VIS e retornava ao béquer através de uma mangueira de entrada. A figura 6 ilustra esse sistema utilizado.

Os dados experimentais obtidos foram aplicados aos modelos cinéticos, em suas formas não linearizadas, de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem, a fim de se verificar qual modelo melhor se ajusta ao processo de adsorção estudado.

Figura 6. Aparelhagem utilizada no estudo de adsorção.



Fonte: AUTOR, 2021.

### 3..5.2 Isotermas e termodinâmica da adsorção

Para obtenção das isotermas de adsorção, foram preparadas soluções do corante verde malaquita nas concentrações de 25, 50 e 100 mg.L<sup>-1</sup>. Alíquotas de 10 mL dessas soluções foram misturadas com 0,1 g de fibra de coco. As misturas foram colocadas em agitação constante de 140 rpm em um shaker por 24 horas. O experimento foi repetido em três diferentes temperaturas, 30, 40 e 50°C. Após decorrido o tempo, alíquotas das amostras foram retiradas para leitura no espectrofotômetro UV-VIS.

Os dados experimentais foram tratados em quatro diferentes modelos de isotermas (Langmuir, Freundlich, Tenkim e Dubinin-Radushkevich) para obtenção dos parâmetros de cada modelo e avaliação do melhor ajuste.

Os dados da isoterma que melhor se ajustou ao processo foram utilizados para obtenção dos parâmetros termodinâmicos ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ ), utilizando as equações 11 (Van't Hoff) e 12, descritas no subtópico 2.7 deste trabalho.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Prospecção Tecnológica e de Revisão Bibliográfica

O estudo de patentes e de artigos científicos foi realizado conforme descrito no item 3.1. A pesquisa foi feita a nível mundial e com o objetivo de traçar um panorama geral da inovação tecnológica e das publicações científicas com base na temática deste trabalho. As palavras-chaves e os resultados obtidos da pesquisa em cada uma das bases estudadas estão descritos na tabela 2. Todas as buscas foram feitas em dezembro de 2020 e tendo como base as publicações nos últimos 20 anos.

Tabela 2. Número de publicações de patentes e de artigos científicos obtidos das bases Patent Inspiration e Scopus.

Grupo	Palavras-chave	Patent Inspiration	Scopus
I	Adsorption	209.334	1.145.401
II	(shell OR mesocarp OR fiber OR bagasse) AND coconut	5.131	37.510
III	Adsorption AND (shell OR mesocarp OR fiber OR bagasse) AND coconut	322	17.605
IV	Adsorption AND (shell OR mesocarp OR fiber OR bagasse) AND coconut AND (treat* OR remediation)	90	14.302
V	Adsorption AND (shell OR mesocarp OR fiber OR bagasse) AND coconut AND (treat* OR remediation) AND dye	2	9.013
VI	Adsorption AND (shell OR mesocarp OR fiber OR bagasse) AND coconut AND (treat* OR remediation) AND dye AND malac* AND green	0	2.105

Fonte: AUTOR, 2021.

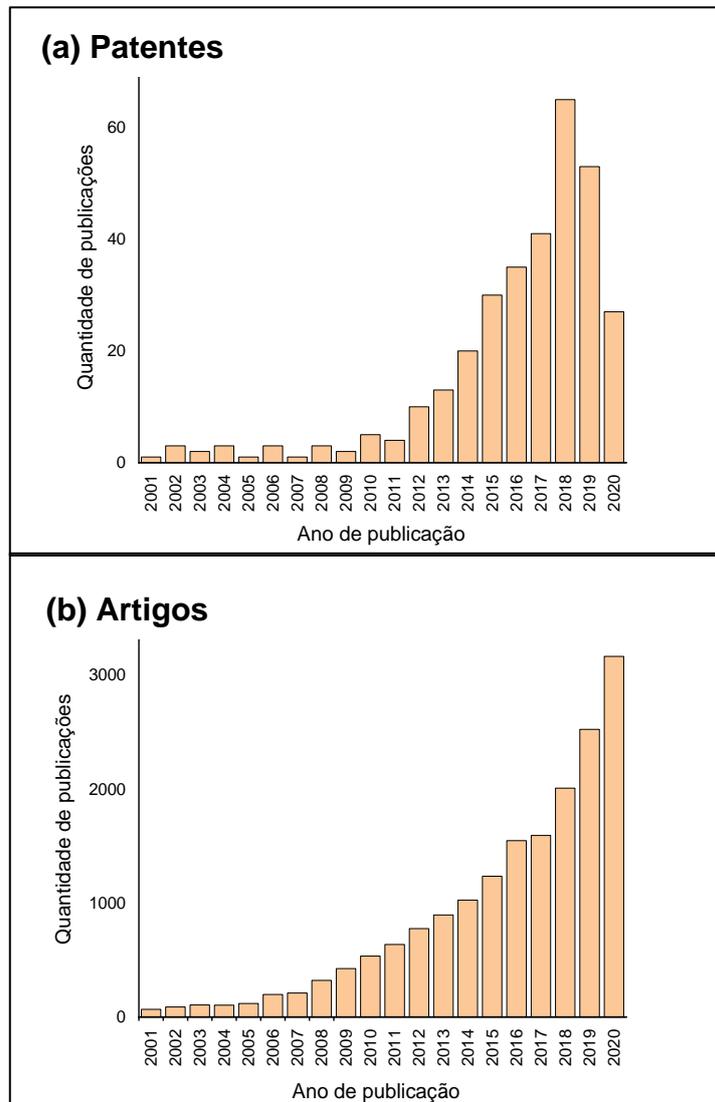
Ao analisar os dados tabela 2, pode-se observar que a busca por anterioridade no tema de adsorção, utilizando a palavra-chave “adsorption”, resultou em mais de 200 mil depósitos de patentes e mais de 1 milhão de publicações de artigos. Esses números bastante expressivos indicam a alta relevância e atualidade do tema na produção tecnológica e científica no mundo. Ao refinar a busca utilizando os termos “(shell OR mesocarp OR fiber OR bagasse) AND coconut”, conjuntamente com “adsorption” (grupo III), a pesquisa recuperou 322 patentes e 17.605 artigos científicos. Esses resultados fornecem importantes informações acerca da relevância tecnológica e científica do processo de adsorção com o uso de biomassa de coco.

Por outro lado, ao refinar a pesquisa do grupo III de palavras-chaves com o acréscimo do termo “(treat\* OR remediation)”, a busca resultou em apenas 90 patentes e 14.302 artigos. E, quando realizada a busca de publicações na área com o uso de verde malaquita - um dos objetos do escopo deste trabalho - acrescentando os termos “dye AND “malac\* AND green” ao grupo IV de palavras-chaves, gerando o grupo VI, o resultado da busca retornou zero publicações de patentes e 2.105 artigos.

A pesquisa do grupo V de palavras-chaves, referente a aplicação do processo de adsorção com uso de biomassa de coco na remediação de corantes, recuperou apenas 2 patentes. E apenas uma delas, intitulada “preparation method and application of polydopamine modified biomass carbon material” - inventores: Wu Lei, Zhang Xiangtai, Wang Zhiqiang, Zhang Yuhui, Si Yang – foi de interesse para esse estudo e está, especificamente, relacionada a invenção de adsorvente a base de materiais carbonáceos, entre eles a casca de coco, modificados por polidopamina, por meio de polimerização oxidativa e uso de dopamina como precursor e com aplicação na remediação de azul de metileno em águas residuais.

Para a análise dos resultados obtidos da pesquisa, tanto de patentes quanto de artigos, foi escolhido o grupo III de palavras-chaves. Para isso, foram construídos gráficos da quantidade de publicações de patentes e de artigos, por ano, nos últimos 20 anos. Os resultados são mostrados nas figuras 7 (a) e b), respectivamente. Também foram analisados os países de origem dessas publicações (tabela 3 e figura 8) e as áreas de concentração das publicações científicas (figura 9).

Figura 7. Patentes (a) e artigos científicos (b) publicados na área de adsorção com utilização de resíduos ou subprodutos do coco no período de 2001 a 2020.



Fonte: AUTOR, 2021.

Verifica-se, a partir da análise dos gráficos 7 (a) e (b), que o número de patentes depositadas e de artigos científicos publicados foi bem maior na última década (2011 a 2020) do que na década anterior (2001 a 2010). Também é possível observar que houve um crescimento exponencial no número de publicações com o passar dos anos em todo o período analisado para a publicação de artigos e nos últimos 10 anos para os depósitos de patentes. Com exceção apenas para os últimos dois anos de publicações de patentes, nos quais ocorreu uma variação dessa tendência, com uma diminuição brusca na quantidade de depósitos observada para o ano de 2020 em comparação com o ano de maior publicação (2018). Isso pode ou não ser consequência da crise mundial causada pela pandemia

de Covid-19, a partir de março de 2020, que afetou inúmeros setores da sociedade, incluindo aqueles relacionados a produção tecnológica e científica.

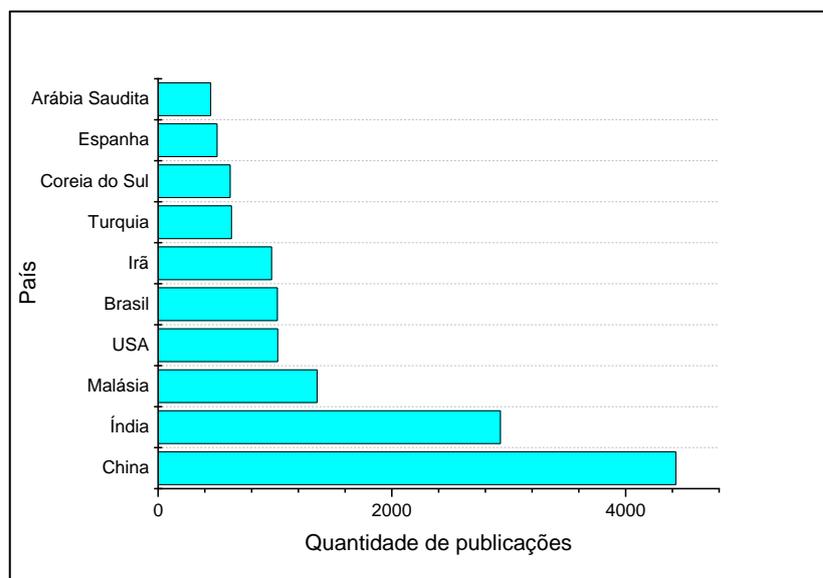
Tabela 3. Países depositantes das patentes do grupo III de palavras-chaves.

País	Número de patentes
China	302
Japão	8
Coreia do Sul	3
Rússia	3
USA	2
Outros	4

Fonte: AUTOR, 2021.

Ao observar os países depositantes das patentes, fica evidente que o país que mais desenvolve e protege o conhecimento tecnológico nessa área de estudo é a China, com um enorme destaque em relação aos outros países, uma vez que sozinha é responsável por 302 dos 322 depósitos aplicados nos últimos 20 anos.

Figura 8. Os dez países que mais publicaram artigos científicos referentes ao grupo III de palavras-chaves nos últimos 20 anos.



Fonte: AUTOR, 2021.

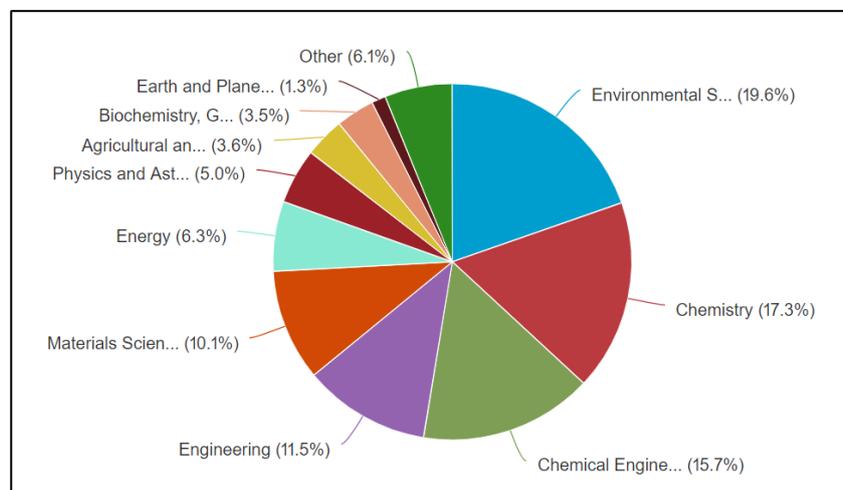
A China também é líder da produção científica na área estudada (figura 8). O país sozinho produziu 1/4 do total das publicações, o equivalente a 4.430 dos 17.605

artigos publicados. Em seguida vem a Índia com 2.929 publicações e a Malásia com 1.361. Esses três países juntos compreendem quase 50% de todas as publicações, evidenciando o domínio dos países asiáticos nesse campo do conhecimento.

Com relação ao Brasil, este ocupa a quinta posição com 1.020 publicações, logo abaixo dos Estados Unidos com 1.023 publicações. Os outros países, Irã, Turquia, Coreia do Sul, Espanha e Arábia Saudita publicaram 971, 628, 617, 505 e 450 artigos, respectivamente. Juntos, esses dez países correspondem a cerca de 80% de todas as publicações na área.

A busca por anterioridade também evidenciou que o domínio científico na temática de adsorção com uso de biomassa do coco é direcionado principalmente nas áreas de ciência ambiental (19,6%), química (17,3%), engenharia química (15,7%), engenharia (11,5%) e ciência dos materiais (10,1%), conforme ilustrado na figura 9.

Figura 9. Distribuição do resultado da busca referente as áreas de domínio científico no grupo III de palavras-chaves.



Fonte: Base Scopus, 2021.

## 4.2 Caracterização do Adsorvente

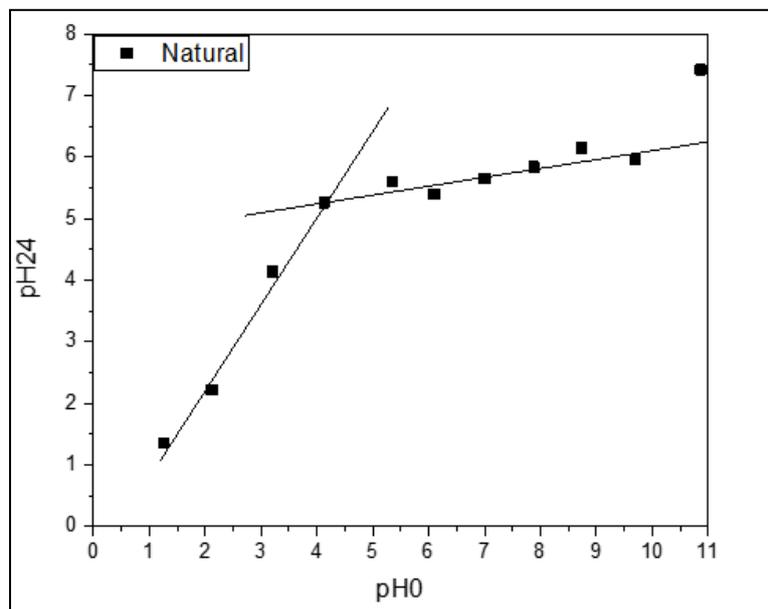
### 4.2.1 Determinação do ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>)

A determinação do ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) é uma caracterização importante para materiais sólidos adsorventes, pois permite obter o valor requerido para que a carga líquida da superfície do adsorvente seja nula. Trata-se de uma

medida conveniente da tendência de uma superfície em se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH. Para valores de pH inferiores ao  $pH_{pcz}$ , a carga superficial é positiva e a adsorção de compostos aniônicos é favorecida. Por outro lado, para valores de pH superiores ao  $pH_{pcz}$  a carga superficial líquida torna-se negativa e a adsorção de compostos catiônicos é favorecida (SILVA, J. E. da., et al., 2018; DEOLIN, et al., 2013).

O  $pH_{pcz}$  corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão (DEOLIN, et al., 2013; GIACOMNI, et al., 2017). A figura 10 apresenta a relação entre o pH inicial ( $pH_0$ ) e o pH final ( $pH_{24}$ ) das soluções. O  $pH_{pcz}$  foi calculado a partir da média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final. O valor do ponto de carga zero encontrado para a fibra de coco natural foi de 5,29.

Figura 10. Obtenção do ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ) da fibra de coco natural.



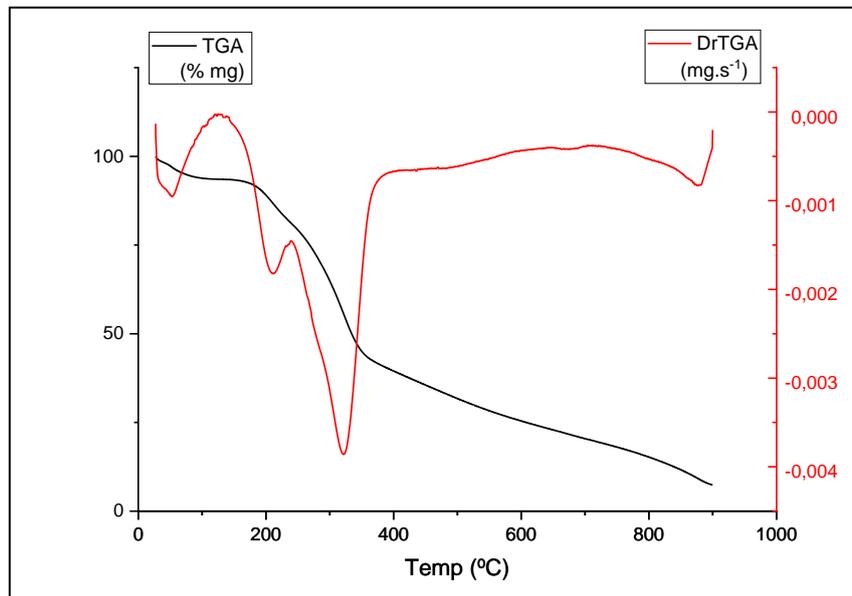
Fonte: AUTOR, 2021.

#### 4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA/DrTGA)

A análise térmica foi realizada com o objetivo de conhecer o perfil termogravimétrico da fibra de coco *in natura* e, assim, identificar as perdas de massa e as transições térmicas ocorridas durante a decomposição do material, bem como os componentes desprendidos da amostra durante o processo de pirólise, por meio

da identificação das bandas relativas aos espectros (TGA/DrTGA). As curvas de TGA e de sua primeira derivada DrTGA estão apresentadas na figura 11.

Figura 11. Curva de TGA e de DrTGA da fibra de coco *in natura*.



Fonte: AUTOR, 2021

Observando a figura 11, verifica-se que o material tem a tendência de diminuir a massa sistematicamente com a temperatura. Pode ser observado através da curva de TGA três eventos de perda de massa em etapas bem definidas. Este comportamento é típico da degradação térmica de materiais lignocelulósicos. Os três eventos em geral são descritos na literatura como: (I) perda da água adsorvida fisicamente na superfície do material (II) Perda de massa relacionada a decomposição de hemicelulose e celulose e (III) perda de massa contínua e lenta associada a decomposição da lignina, culminando, ao final do processo, com a formação de carvão e cinzas (RAMBO, et al., 2015). Nesse estudo, os intervalos para esses eventos obtidos da análise da curva de TGA foram 30-100°C, 160-360°C e 361-900°C, respectivamente. Contudo, para a obtenção mais precisa do número de etapas de decomposição térmica e dos intervalos em que elas acontecem é necessária uma análise auxiliar da curva de DrTGA.

A curva de DrTGA apresentou quatro eventos de perda massa, marcadamente nos intervalos de 30-120°C, 140-240°C, 241-400°C e 401-900°C. Os respectivos eventos e perdas de massa relacionados a cada um desses intervalos de temperatura estão descritos na tabela 4.

Tabela 4. Intervalos de temperatura e perdas de massa referentes a análise termogravimétrica da fibra de coco *in natura*.

Eventos	Ocorrência	$\Delta T$ (°C)	Perda de Massa (%)
I	Perda da umidade	30 – 120	6,4
II	Decomposição da hemicelulose	140-240	13
III	Degradação da celulose e da lignina	241-400	41,4
IV	Degradação da lignina e formação de compostos carbonáceos e cinzas	401-900	32

Fonte: AUTOR, 2021.

Como mostrado na tabela 4, o intervalo de 30-120°C corresponde a perda de água livre na superfície do material. Os dois intervalos seguintes correspondem a eventos sucessivos de decomposição da matéria orgânica; a partir de 140°C começa a decomposição da hemicelulose, com a temperatura de 240°C no final do primeiro intervalo indicando o término da decomposição da hemicelulose e começo da degradação da celulose e da lignina a partir de 241°C até 400°C. A última etapa acima de 400°C até a temperatura final de 900°C indica a degradação final da lignina, com formação de carbono fixo e cinzas. A perda de massa total ao final da análise em 900°C foi de 92,8%, apresentando um teor de cinzas de 7,2%. Esses resultados são similares aos reportados por vários autores em seus estudos termogravimétricos de biomassas lignocelulósicas.

Rambo *et al.* (2015), ao estudarem o comportamento térmico de dez diferentes biomassas lignocelulósicas, entre elas, a fibra de coco, também observaram para todas as matrizes uma perda de massa contínua e lenta acima de 400°C, atribuída a degradação da lignina.

Corradini *et al.* (2009), em seus estudos térmicos da fibra de coco verde a partir de diferentes cultivares, relataram um intervalo de perda de água das amostras de 25 a 120°C e a degradação térmica dos componentes da fibra em uma faixa de temperatura entre 200 a 550°C, com perda de massa final média de 91,15% e teor de cinzas a 650°C em média 2,64% para os diferentes cultivares estudados. Resultados bastante semelhantes aos obtidos no presente trabalho.

Monteiro *et al.* (2017), estudando resíduos de madeira e de casca de coco verde, relataram um intervalo de temperatura de 150 a 447°C para os eventos principais de degradação dos componentes das fibras e o último evento acima de 447°C até 1000 foi atribuído a degradação final das matrizes lignocelulósicas. Ou seja, resultados bastante similares aos obtidos no presente trabalho.

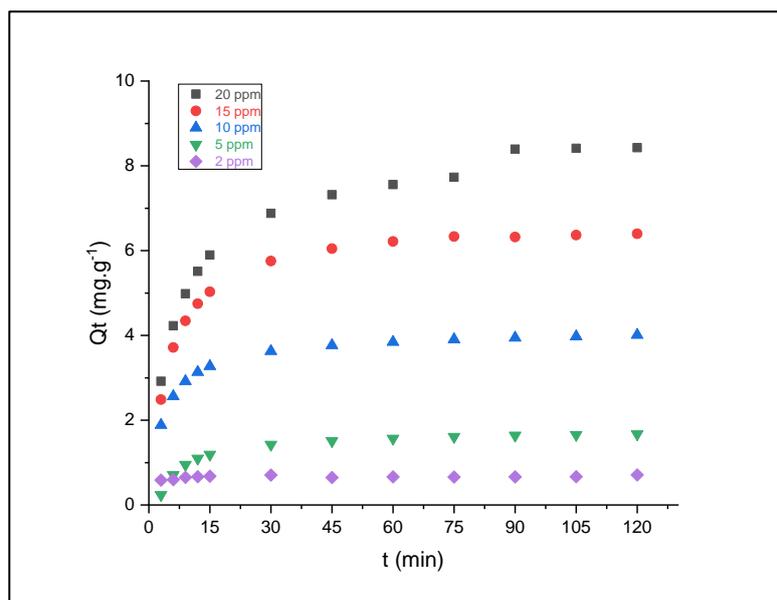
### 4.3 Estudo Cinético da Adsorção

O estudo cinético foi feito como descrito no item 3.5.1. No estudo em questão, procurou-se analisar a cinética de adsorção do verde malaquita sobre a fibra do coco verde levando-se em consideração a influência dos fatores temperatura e concentração inicial da solução. Modificações nesses fatores podem resultar em variações significativas na eficiência da adsorção, sendo úteis para identificar condições ótimas para aplicabilidade do processo.

#### 4.3.1. Efeito da concentração

A figura 12 apresenta as quantidades máximas adsorvidas em função do tempo de contato na adsorção do verde malaquita (VM) sobre a fibra de coco (FC). As análises foram feitas para amostras com diferentes concentrações iniciais variando no intervalo de 2 a 20 mg.L<sup>-1</sup> à temperatura constante de 30°C.

Figura 12. Avaliação da quantidade adsorvida do VM sobre FC em função do tempo a partir de diferentes concentrações.



Fonte: AUTOR, 2021.

A partir da análise do gráfico é possível notar que as curvas das análises nas diferentes concentrações apresentam praticamente o mesmo comportamento. A taxa de adsorção é rápida no tempo inicial (0-15 minutos) e vai diminuindo gradualmente até atingir um tempo de equilíbrio, período a partir do qual o efeito do tempo de contato adicional sobre a quantidade de adsorção torna-se insignificante. A rápida adsorção nos primeiros 15 minutos pode ser atribuída a uma maior disponibilidade de sítios desocupados no adsorvente no estágio inicial da adsorção (SILVA, J. E. da., et al., 2018; ALJEBOREE, et al., 2014). Foi observado uma adsorção do analito entre 47 e 68% já nos primeiros 15 min de contato com a fibra.

Os estudos cinéticos apresentaram diferentes tempos de equilíbrio para as diferentes concentrações, seus valores aproximados estão descritos na tabela 5.

Tabela 5. Tempos de equilíbrio de adsorção do corante verde malaquita sobre a fibra de coco para diferentes concentrações iniciais.

Concentração inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	t <sub>eq</sub> (min)
2	15
5	60
10	60
15	75
20	90

Fonte: AUTOR, 2021.

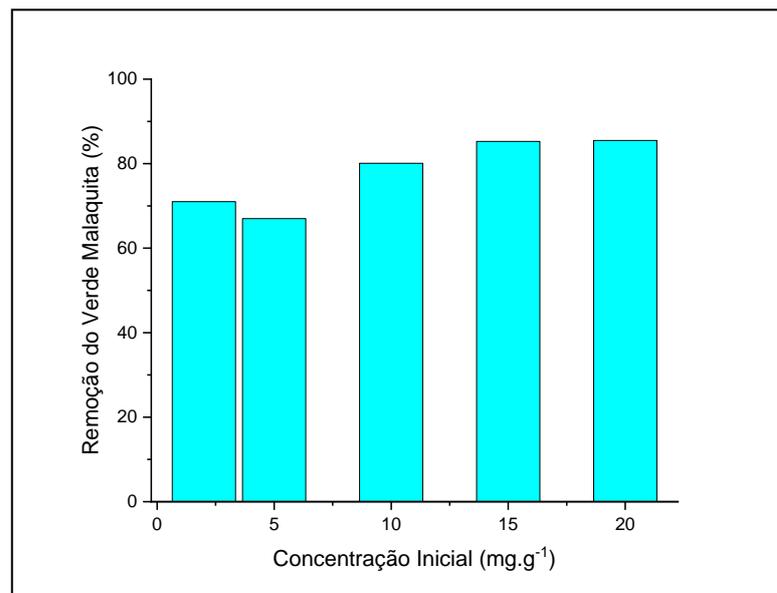
Observando os dados apresentados é possível verificar que o aumento da concentração causou um decréscimo na velocidade de adsorção, aumentando o tempo necessário para se atingir o equilíbrio; sendo de apenas 15 min para a concentração de 2 ppm, de 60 min para as concentrações de 5 e 10 ppm, de 75 min para a concentração de 15 ppm e de 90 min para a mais alta concentração de 20 ppm. Esse efeito da concentração sobre a velocidade de adsorção pode ser devido, provavelmente, a circunstância de que, em concentrações mais elevadas, as moléculas de corante se depositam na superfície adsorvente e logo necessitam de um rearranjo para que a superfície possa receber mais moléculas, o que significa uma maior competição por sítios ativos. Além dessa competição, podem ocorrer

interações entre as moléculas de corante na solução com formação de aglomerados, diminuindo a mobilidade em direção a superfície do adsorvente (SILVA, 2005).

Também foi observado a partir dos resultados experimentais da figura 12 que a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da concentração inicial. De acordo com a literatura, esse comportamento já era esperado e tem como causa provável a alta força motriz da transferência de massa nas mais altas concentrações iniciais de corante (ETIM, et al., 2012; YAGUB, et al., 2014).

Um comparativo da quantidade percentual adsorvida do verde malaquita sobre a fibra de coco nas diferentes concentrações iniciais do corante pode ser visto na figura 13.

Figura 13. Porcentagem de remoção do verde malaquita sobre a fibra de coco para diferentes concentrações iniciais.



Fonte: AUTOR, 2021.

Em geral, a porcentagem de remoção de corante decresce com o aumento da concentração inicial, o que pode ser devido à saturação dos sítios ativos na superfície adsorvente. Em outras palavras, a concentração residual de moléculas de corante será maior para mais altas concentrações iniciais (YAGUB, et al., 2014; ETIM, et al., 2012). Entretanto, de acordo com os resultados apresentados na figura 12, o percentual de remoção do verde malaquita aumentou com o aumento da concentração inicial, o que indica que provavelmente a máxima saturação da fibra não foi alcançada no intervalo de concentração estudado (2 a 20 mg.L<sup>-1</sup>). As

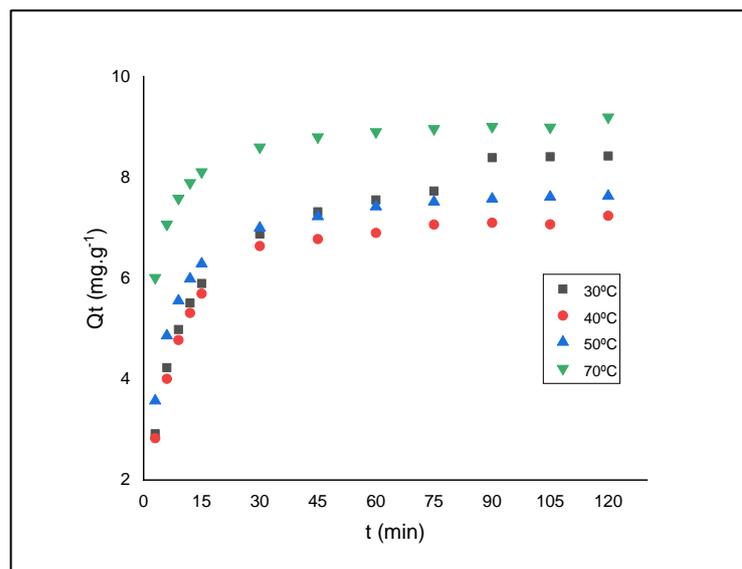
máximas porcentagens de remoção foram superiores a 60% para todas as concentrações estudadas. O máximo percentual de remoção obtido foi de 85,5% na concentração de 20 mg.L<sup>-1</sup>.

Merci, et al. (2019), ao estudarem o efeito de diferentes parâmetros na adsorção de azul brilhante remazol pelas fibras de cana de açúcar e coco verde, em condições semelhantes às aplicadas nesse trabalho, também observaram que um aumento na concentração inicial provocou um aumento na capacidade dessas fibras em adsorver o corante. A máxima porcentagem de remoção obtida em seus estudos foi de 90,5%; resultado muito próximo ao obtido no presente trabalho.

#### 4.3.2 Efeito da temperatura

A temperatura é um dos parâmetros que mais influenciam nas relações de equilíbrio, uma vez que afeta a agitação das moléculas do sistema, interferindo também nas forças de atração e repulsão entre o adsorvato e o adsorvente. A variação desse parâmetro pode causar, de modo geral, uma mudança na capacidade de adsorção do adsorvente e variações na velocidade com que o equilíbrio é alcançado (MARIN, et al., 2015; YAGUG, et al., 2014). Os resultados experimentais do estudo cinético em diferentes temperaturas para a adsorção do verde malaquita sobre a fibra de coco é apresentado graficamente na figura 14.

Figura 14. Avaliação da quantidade adsorvida do VM sobre FC em função do tempo a partir de diferentes temperaturas.



Fonte: AUTOR, 2021.

É possível observar a partir do gráfico que as curvas cinéticas apresentaram praticamente o mesmo comportamento nas diferentes condições estudadas. Assim como no estudo do efeito da concentração inicial, aqui também se observa uma taxa de adsorção rápida nos primeiros 15 minutos de tempo de contato. Após esse período inicial, a adsorção vai diminuindo gradativamente até alcançar valores praticamente constantes, momento em que é alcançado o equilíbrio.

As porcentagens de remoção variaram entre 56 e 82% nos primeiros 15 minutos de contato entre o analito e o adsorvente, evidenciando a boa eficiência do processo já no estágio inicial. Os tempos de equilíbrio variaram para as diferentes temperaturas estudadas. Também pode ser observado na figura 14 que o aumento da temperatura provocou um conseqüente aumento na capacidade máxima de adsorção no equilíbrio para todas as amostras. A tabela 6 e a figura 15 mostram os tempos de equilíbrio e as máximas capacidades de adsorção percentuais para as diferentes temperaturas analisadas, respectivamente.

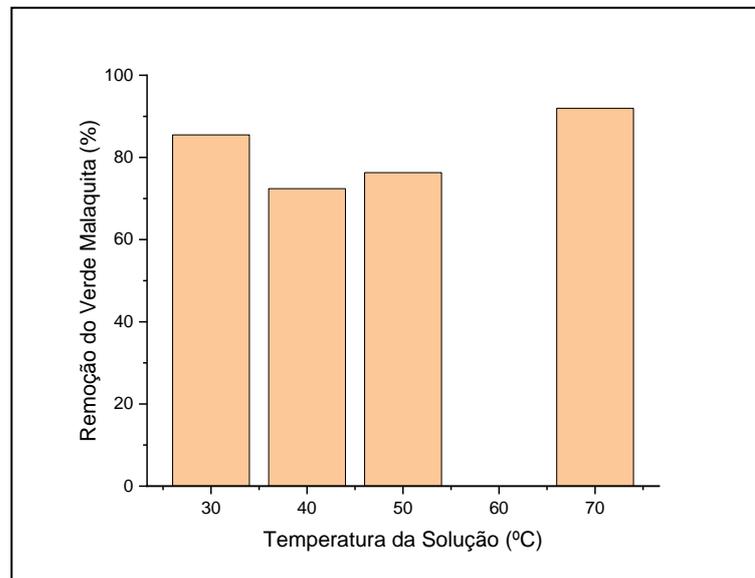
Tabela 6. Tempos de equilíbrio de adsorção do corante verde malaquita sobre a fibra de coco para diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	t <sub>eq</sub> (min)
30	90
40	75
50	75
70	60

Fonte: AUTOR, 2021.

Analisando os dados apresentados, foi verificado que o aumento da temperatura causou um aumento na velocidade de adsorção, diminuindo o tempo para se atingir o equilíbrio; sendo de 90 min para a análise em temperatura de 30°C, de 75 min para as temperaturas de 40 e 50°C e de apenas 60 min para a maior temperatura estudada de 70°C. De acordo com a literatura, o decréscimo no tempo de equilíbrio provocado pela elevação da temperatura é provável reflexo do aumento no grau de agitação e conseqüente maior mobilidade das moléculas.

Figura 15. Remoção percentual do verde malaquita sobre a fibra de coco no equilíbrio para diferentes temperaturas.



Fonte: AUTOR, 2021.

Analisando os dados do gráfico, é possível verificar que, na faixa de temperatura e condições estudadas nesse trabalho, para temperaturas acima de 40°C, um aumento nesse parâmetro resultou em um aumento na quantidade de corante adsorvido. Entre 40°C e 70°C o aumento foi de quase 20% na capacidade de adsorção. Por outro lado, quando a temperatura é diminuída para 30°C, um aumento na capacidade de adsorção também é observado.

O aumento na capacidade de adsorção com o aumento da temperatura significa que a elevação desse parâmetro favoreceu uma maior afinidade entre o analito e a superfície adsorvente, tal comportamento é característico de um processo endotérmico. Esse comportamento pode ser resultado de um aumento na mobilidade das moléculas de corante e no número de sítios ativos disponíveis para adsorção com o aumento da temperatura (YAGUB, et al., 2014).

O percentual de remoção mostrou-se bastante significativo, sendo superior a 70% em todas as condições estudadas. A maior capacidade de adsorção foi obtida na temperatura mais elevada, resultando em uma máxima remoção de 91,95%. Dessa forma, dentre as temperaturas estudadas, a temperatura de 70°C foi considerada a condição ótima para o processo. Entretanto, na temperatura mais baixa (30°C), o percentual de remoção também foi bastante expressivo, resultando

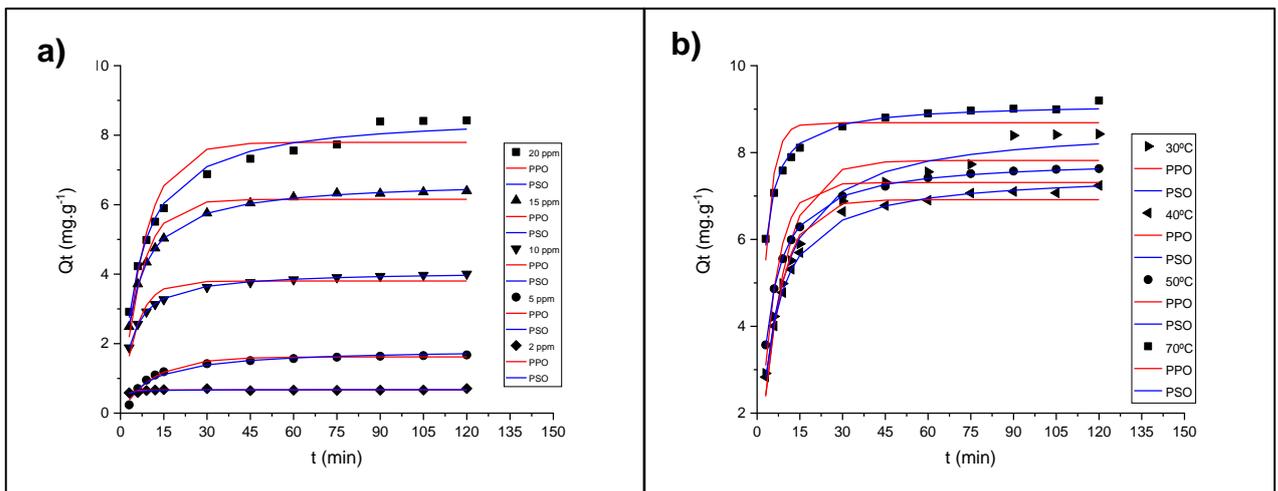
em 85,5% de remoção. Esse valor é próximo àquele obtido na temperatura mais alta, indicando que uma temperatura próxima à temperatura ambiente é eficiente na remoção do verde malaquita utilizando fibra de coco verde *in natura*.

Boa eficiência para adsorção em temperatura ambiente (25°C) ou em temperaturas próximas a ela é um resultado importante, pois trabalhar com o adsorvente nessas condições é bem mais vantajoso para uma indústria do que em temperaturas elevadas, uma vez que significaria uma redução ou a total extinção dos gastos necessários com energia e equipamentos para aquecer o fluido durante o seu tratamento (LIMA, et al., 2017).

#### 4.3.3 Modelos cinéticos

A figura 16 apresenta as curvas ajustadas dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (PPO) e de pseudo segunda ordem (PSO) aos dados obtidos experimentalmente nas diferentes condições de concentração inicial e de temperatura da solução.

Figura 16. Gráficos dos modelos cinéticos de PPO e PSO não lineares da adsorção de VM sobre FC para (a) diferentes concentrações e b) diferentes temperaturas.



Fonte: AUTOR, 2021.

Esses gráficos correspondem as análises por regressão não linear obtidos por meio da equação 01, para o modelo de PPO, e da equação 02, para o modelo de PSO. Observando os gráficos, é possível verificar, claramente, que o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais para o processo de adsorção do verde malaquita sobre a fibra de coco foi o modelo de PSO.

Através da análise gráfica é possível ter uma noção do modelo que melhor se ajusta aos dados obtidos experimentalmente, porém para se ter uma conclusão acerca do processo é necessário analisar os parâmetros obtidos pelos diferentes modelos (ALMEIDA, 2014).

As tabelas 7 e 8 apresentam os parâmetros obtidos por cada modelo cinético para as diferentes condições de concentração inicial e de temperaturas estudadas, respectivamente. Dessa forma, a partir da análise dos dados apresentados em ambas as tabelas, é possível observar que os valores da função erro Qui-quadrado ( $\chi^2$ ) foram bem menores para o modelo de PSO não linear que aqueles resultantes da regressão não linear do modelo de PPO. Além disso, os valores calculados de máxima adsorção no equilíbrio ( $Q_{e,calc}$ ) para o modelo de PSO foram mais próximos dos valores obtidos experimentalmente ( $Q_{e,exp}$ ) do que os valores de  $Q_e$  calculados a partir do modelo de PPO. Os menores valores do erro associado e a maior correlação entre os valores de  $Q_e$  calculados e os experimentais confirmam o melhor ajuste do modelo de PSO para esse estudo. O melhor ajuste do processo de adsorção à cinética de pseudo 2ª ordem prevê uma quimissorção.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos da adsorção de VM sobre FC obtidos através dos modelos não lineares de PPO e PSO para diferentes concentrações.

		<b>C<sub>o</sub> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	2	5	10	15	20
		<b>Q<sub>e,exp</sub> (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	0,71	1,67	4,00	6,39	8,43
<b>PPO Não Linear</b>	<b>Q<sub>e,calc</sub> (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	0,66	1,62	3,80	6,15	7,79	
	<b>k<sub>1</sub></b>	0,6459	0,0872	0,1879	0,1463	0,1221	
	<b>χ<sup>2</sup></b>	0,0113	0,0711	0,1295	0,1546	0,4825	
<b>PSO Não Linear</b>	<b>Q<sub>e,calc</sub> (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	0,68	1,85	4,08	6,70	8,61	
	<b>k<sub>2</sub></b>	2,8178	0,0542	0,0684	0,0302	0,0182	
	<b>χ<sup>2</sup></b>	0,0079	0,1066	0,0014	0,0023	0,0759	

Fonte: AUTOR, 2021.

Tabela 8. Parâmetros cinéticos da adsorção de VM sobre FC obtidos através dos modelos não lineares de PPO e PSO para diferentes temperaturas.

		T (°C)	30	40	50	70
		<b>Q<sub>e,exp</sub> (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	8,43	7,24	7,64	9,19
<b>PPO Não Linear</b>	<b>Q<sub>e,calc</sub> (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	7,81	6,91	7,31	8,68	
	<b>k<sub>1</sub></b>	0,1213	0,1433	0,1835	0,3361	
	<b>χ<sup>2</sup></b>	0,5064	0,1675	0,2353	0,2774	
<b>PSO Não Linear</b>	<b>Q<sub>e,calc</sub> (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	8,64	7,53	7,86	9,13	
	<b>k<sub>2</sub></b>	0,0182	0,0262	0,0346	0,0654	
	<b>χ<sup>2</sup></b>	0,0759	0,0111	0,0012	0,0141	

Fonte: AUTOR, 2021

Outro importante parâmetro para o entendimento do processo de adsorção é o valor da constante cinética. Como o modelo de pseudo segunda ordem demonstrou ser o mais adequado para explicar o mecanismo da adsorção, apenas os valores de  $k_2$  possuem significado físico para esse estudo.

Observando os valores de  $k_2$  descritos na tabela 7 é possível verificar que eles decrescem com o aumento da concentração; uma vez que a constante cinética está diretamente ligada à taxa de adsorção, menores valores de  $k_2$  para concentrações mais altas indicam diminuição na velocidade da adsorção e, portanto, um maior tempo necessário para se alcançar o equilíbrio. Esse resultado está de acordo com as análises feitas no item 4.3.1 desse trabalho.

Por outro lado, ao se observar os valores de  $k_2$  contidos na tabela 8, é possível verificar que o aumento da temperatura causou uma elevação nesse parâmetro. Ou seja, isso significa que houve um aumento na velocidade de adsorção e, portanto, menores tempos de equilíbrio fazem-se necessários em temperaturas mais altas. Esse resultado está de acordo com as análises feitas no item 4.3.2.

#### 4.4 Isotermas de Equilíbrio do Processo de Adsorção

Tabela 09. Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção de verde malaquita sobre fibra de coco *in natura*.

Temperatura (°C)	30	40	50
<i>Langmuir</i>			
Q <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	6,41	10,12	8,22
K <sub>L</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	0,2778	0,2585	0,2908
R <sub>L</sub>	0,37 – 0,18	0,78 – 0,19	0,72 – 0,12
$\chi^2$	3,0781	0,0336	0,0148
<i>Freundlich</i>			
K <sub>F</sub> (mg.g <sup>-1</sup> .(mg.L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup> )	0,1817	2,4495	2,3939
n	0,72	2,26	2,84
$\chi^2$	0,1073	0,0280	0,0725
<i>Temkin</i>			
B (J.mol <sup>-1</sup> )	415,87	1228,43	1606,25
K <sub>T</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	0,2240	2,7093	3,1648
$\chi^2$	0,0171	0,0451	0,0002
<i>Dubinin-Radushkevich</i>			
Q <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	8,31	8,19	7,31
K <sub>D-R</sub> (kJ <sup>2</sup> .mol <sup>-2</sup> )	0,00016	0,00014	0,00012
E (kJ.mol <sup>-1</sup> )	55,05	60,63	64,02
$\chi^2$	0,4895	0,3622	0,2012

Fonte: Autor, 2021.

A tabela acima contém os parâmetros obtidos por regressão não linear de quatro diferentes modelos de isotermas: Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich. Considerando os valores da função erro qui-quadrado ( $\chi^2$ ), todos os modelos, exceto o modelo de isoterma de Langmuir, apresentaram ajuste razoável em todas as três temperaturas estudadas. No entanto, dentre as quatro isotermas aplicadas, a isoterma de Temkin foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais em todas as diferentes condições de temperatura.

O ajuste aos dados experimentais por mais de uma isoterma de adsorção é um acontecimento comum e podem ser encontrados diversos relatos desse fato na literatura (ETIM, et al., 2012). Por ser o modelo com os menores valores de erro

associado, a isoterma de Temkin é a que melhor descreve o processo de adsorção desse trabalho, porém as outras isotermas podem oferecer importantes informações complementares ao entendimento do processo de adsorção.

O modelo de isoterma de Langmuir, apesar dos valores do fator de separação  $R_L$  estarem entre 0 e 1, indicando isoterma favorável para todas as três diferentes temperaturas estudadas, apresentou bom ajuste apenas para as temperaturas de 40 e 50°C ( $\chi^2 < 0,04$ ), porém na temperatura de 30°C essa isoterma não se ajustou tão bem aos dados experimentais ( $\chi^2 > 3$ ). Esse modelo prevê uma adsorção em monocamada com sítios energeticamente homogêneos, características de processos de adsorção química, que demandam maior seletividade na adsorção (FERREIRA, et al., 2018). A máxima capacidade de adsorção na saturação ( $Q_m$ ) foi 10,12 mg.g<sup>-1</sup> obtida na temperatura de 40°C. Em relação aos valores da constante de afinidade ( $K_L$ ), estes demonstraram não ter nenhuma relação aparente com a temperatura, uma vez que permaneceram praticamente inalterados frente as mudanças no valor dessa variável do sistema.

Por sua vez, a isoterma de Freundlich apresentou bom ajuste aos dados experimentais com  $\chi^2 < 0,11$  nas três temperaturas estudadas. No entanto, ao observar os valores do parâmetro  $n$ , que está relacionado a intensidade da adsorção, os resultados mostram  $n > 1$  apenas para as temperaturas mais altas, enquanto que para a temperatura de 30°C o resultado é  $n < 1$ , caracterizando isoterma desfavorável nessa temperatura. A constante  $K_F$ , que está relacionada a capacidade de adsorção, aumenta drasticamente com a variação de 30 para 40°C, porém de 40 para 50°C o aumento na temperatura não influi no valor de  $K_F$ , que permanece praticamente inalterado, impossibilitando uma correlação adequada desses dois parâmetros. A isoterma de Freundlich presume sistemas com superfícies heterogêneas, nos quais ocorre adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas de adsorvato. Esse modelo também assume que a energia de adsorção decresce exponencialmente a medida que os centros de sorção são preenchidos (DOTTO, et al., 2011; ETIM, et al., 2012).

A isoterma de Temkin, como já mencionado anteriormente, foi a que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. Esse modelo resultou em valores de  $\chi^2 < 0,05$  para as três diferentes condições de temperatura. O melhor

ajuste a esse modelo indica que o processo de adsorção do verde malaquita sobre a fibra de coco verde ocorre com a formação de uma monocamada e que o calor de adsorção de todas as moléculas decresce linearmente (e não exponencialmente) com a cobertura, devido as interações entre as moléculas de adsorvato e os centros de sorção. Além disso, esse modelo de isoterma presume que a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação (ETIM, et al., 2012; ALJEBOREE, et al., 2014).

O modelo de Temkin, por estar associado a um processo de adsorção homogêneo, se assemelha ao modelo de isoterma de Langmuir (SOUZA, 2013). A constante B ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) é um parâmetro relacionado com a energia de adsorção e a constante de equilíbrio de ligação  $K_T$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) está relacionada à afinidade entre o adsorvato e a superfície adsorvente e à intensidade da adsorção. Pode ser observado, através dos dados da tabela 09, que os valores desses dois parâmetros aumentaram com o aumento da temperatura, o que indica endotermicidade do processo. Além disso, os altos valores de B ( $485,27 - 1606,25 \text{ J.mol}^{-1}$ ) indicam que o processo se trata de uma quimissorção.

Ao contrário dos modelos anteriores, a constante de equilíbrio  $K_T$  de Temkin apresentou evidente e regular correlação com a temperatura, portanto, esse parâmetro foi o escolhido para a obtenção, posterior, dos resultados referentes a termodinâmica do processo.

Por fim, a isoterma de Dubinin-Radushkevich apresentou um erro associado  $\chi^2 < 0,50$  para todas as condições de temperatura avaliadas, o que significa um ajuste bastante razoável, embora inferior àqueles obtidos para os modelos de Temkin e Freundlich. Esse modelo de isoterma também é similar ao modelo de Langmuir, porém não assume superfície homogênea ou energia potencial constante (FÁVERE, et al., 2010).

A isoterma de D-R foi aplicada com o objetivo de distinguir a natureza da adsorção química ou física para o sistema adsorvente-adsorvato. De acordo com os resultados da tabela 10, os valores da energia média de adsorção (E) variaram entre 55 e 65  $\text{kJ.mol}^{-1}$ , ou seja, valores superiores a 8  $\text{kJ.mol}^{-1}$ , indicando que o processo de adsorção é químico. Esse resultado corrobora com aquele observado anteriormente pelos parâmetros da isoterma de Temkin. A máxima capacidade de

adsorção  $Q_m$  para esse modelo foi de  $8,31 \text{ mg.g}^{-1}$  na temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , resultado inferior ao obtido pelo modelo de Langmuir ( $10,12 \text{ mg.g}^{-1}$ ).

Os valores de  $Q_m$  obtidos pelo modelo de Langmuir são muito úteis para comparação da capacidade de adsorção de adsorvatos específicos por diferentes adsorventes. O valor da capacidade máxima de adsorção na monocamada obtido no presente estudo está dentro da variação de valores reportados na literatura para diferentes materiais bioadsorventes derivados da biomassa de resíduos agrícolas, como listado na tabela 6.

Tabela 10. Máximas capacidades de adsorção de diferentes biomassas de resíduos agrícolas utilizados na remoção do corante sintético verde malaquita.

ADSORVENTE	$Q_m \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	REFERÊNCIA
Carvão ativado da casca do coco	27,44	UMA, et al., 2013.
Casca de arroz com ativação básica	17,98	AZEVEDO, et al., 2019.
Semente de caqui	14,11	FREITAS, et al., 2013.
Carvão ativado da casca de noz	11,76	HAJIALIGOL e MASOUM, 2019.
Mesocarpo do coco verde	10,12	Este estudo.
Bagaço de cana de açúcar	4,87	KHATTRI e SINGH, 1999.

Fonte: AUTOR, 2021.

Ao comparar os valores da máxima capacidade de adsorção listados na tabela acima, pode ser observado que o mesocarpo do coco utilizado nesse trabalho apresentou  $Q_m$  igual a  $10,12 \text{ mg.g}^{-1}$ , valor superior apenas ao obtido para o bagaço de cana de açúcar ( $4,87 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Apesar do adsorvente utilizado no presente estudo apresentar valor de  $Q_m$  inferior a maioria dos demais adsorventes da tabela 6, é importante ressaltar que o mesocarpo do coco não passou por nenhum tratamento (ativação térmica ou química) e que as capacidades de adsorção podem variar a depender das condições aplicadas no processo (pH da solução, tempo de agitação, dosagem do adsorvente, entre outros). Aliado a isso, tem o fato de que os valores de  $Q_m$  não são tão distantes assim e poderiam ser facilmente alcançados ao se aumentar a quantidade do adsorvente. Todos esses fatores demonstram que o

mesocarpo do coco verde natural é um adsorvente de baixo custo significativamente eficiente na adsorção do corante verde malaquita.

#### 4.5 Parâmetros Termodinâmicos do Processo de Adsorção

O comportamento termodinâmico da adsorção do verde malaquita sobre a fibra de coco verde *in natura* foi avaliado através dos valores da variação de entalpia e da variação de entropia do sistema obtidos por meio da regressão linear do gráfico de Van't Hoff (não mostrado) e, também, através dos valores da variação da energia livre de Gibbs do sistema obtidos pela utilização da equação 12. Foram utilizados os valores da constante de equilíbrio de Temkin (tabela 09) para a obtenção desses parâmetros, que se encontram descritos na tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de verde malaquita sobre fibra de coco verde em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
303	3,77			
313	-2,36	110,09	354,11	0,794
323	-3,12			

Fonte: Autor, 2021.

Na tabela acima, é possível observar que os valores de  $\Delta G$  apresentaram-se negativos apenas nas temperaturas de 40 e 50°C, indicando que a adsorção foi um processo espontâneo e favorável nessas temperaturas. Porém, para a temperatura de 30°C, o valor de  $\Delta G$  mostrou-se positivo, indicando que nessa temperatura o processo de adsorção é desfavorável e não espontâneo. Além disso, pode ser observado que os valores de  $\Delta G$  decrescem em função do aumento da temperatura, o que significa que a adsorção é mais espontânea (ocorre mais facilmente) em temperaturas mais elevadas.

A variação da entalpia nos intervalos de 20 – 40 kJ.mol<sup>-1</sup> e de 80 – 400 kJ indicam fisissorção e quimissorção, respectivamente (ETIM, et al., 2012). Para esse estudo, o valor da variação de entalpia (110,09 kJ.mol<sup>-1</sup>) está dentro do intervalo característico do mecanismo de quimissorção. Além disso, o valor positivo de  $\Delta H$  confirma a natureza endotérmica do processo. Esses resultados corroboram com aqueles já previstos pelo estudo das isotermas de equilíbrio e pelo estudo da cinética da adsorção.

O valor positivo de  $\Delta S$ , por sua vez, indica que o grau de desordem na interface sólido-líquido aumentou durante o processo de adsorção. Os valores positivos de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  sugerem que a entropia contribuiu mais que a entalpia na obtenção de valores negativos de  $\Delta G$ .

## 5 CONCLUSÃO

Através dos estudos de prospecção, foi possível concluir que o método de adsorção utilizando materiais de baixo custo é uma linha de pesquisa atual e ainda muito recente, cujo interesse aumentou exponencialmente e de forma significativa nos últimos dez anos. Além disso, ao observar o número de publicações, a China é o país que mais se destacou, sendo o líder em pesquisas e geração de patentes nesse campo do conhecimento. O Brasil, por sua vez, demonstrou ser escasso em relação à geração de propriedade intelectual nesse ramo de pesquisa; contudo, o país apresenta um enorme potencial para inovar nessa área, visto que possui uma intensa atividade agroindustrial.

Já em relação aos estudos de adsorção, foi possível concluir que a fibra de coco *in natura* demonstrou ótimo desempenho como bioadsorvente para a remediação do corante sintético verde malaquita, apresentando uma máxima capacidade de adsorção de 91,95%. Concluiu-se também que o processo de adsorção se mostrou mais eficiente com a elevação da temperatura, variação essa que resultou no aumento de ambas a capacidade e a velocidade da adsorção e reduziu o tempo necessário para o equilíbrio ser atingido. O modelo que melhor se ajustou ao processo de adsorção estudado foi o modelo cinético de pseudo segunda ordem. Já em relação as isotermas de equilíbrio, o modelo que apresentou o melhor ajuste foi o de Tenkim e, dessa forma, pôde-se concluir que a adsorção ocorre com a formação de uma monocamada, em superfície homogênea e com uma distribuição uniforme de energias de ligação. Já em relação aos parâmetros termodinâmicos, estes confirmaram se tratar de um processo endotérmico e de natureza química. Por sua vez, a máxima capacidade de adsorção na saturação obtida pela isoterma de Langmuir foi de 10,12 mg.g<sup>-1</sup>, resultado equiparável ao de vários outros adsorventes alternativos de baixo custo.

Portanto, os estudos de adsorção mostraram que a fibra do coco verde *in natura* possui um grande potencial em sua aplicação como adsorvente alternativo para a remoção do corante verde malaquita de soluções aquosas, pois apresentou boa eficiência em todas as condições utilizadas nesse estudo, além das vantagens de ser um material de baixo custo e abundante na natureza.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. A. S. N.; NOLASCO, M. E. A.; SOUZA, M. R. M. de; CARVALHO, J. V de S. Análise de adsorção das fibras do mesocarpo do coco, bagaço de cana-de-açúcar e bucha vegetal para tratamento de efluentes. *In: CONGRESSO DE INTERDISCIPLINARIDADE DO NORDESTE FLUMINENSE – CONINF II*, 10, 2017, Rio de Janeiro. **Anais [eletrônico]**. Rio de Janeiro: Instituto Federal Fluminense Campus Itaperuna do RJ, 2017.
- ALFREDO, A. P. C.; GONÇALVES, G. C.; LOBO, V. S.; MONTANHER, S. F. Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistemas em batelada e coluna de leito fixo. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1909-1920, jul., 2015.
- ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of chemistry**, v. 10, p. 3381-3393, feb., 2014.
- ALMEIDA, E. J. R.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. A indústria têxtil no Brasil: uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. **Conexão Água – MPF**, n.1, p. 1-18, jul., 2016.
- ALMEIDA, F. T. R. Adsorção de cátions metálicos e aniões em solução aquosa usando novos materiais bifuncionalizados a partir da celulose e da quitosana. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2014.
- ALVES, F. C. Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.
- AZEVEDO, R. N. A. de; LINHARES JUNIOR, F. E.; RODRIGUES, T. H. S.; GONDIM, D. R. Estudo da remoção do corante verde malaquita g por adsorção utilizando carbono ativado. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA – LIX*, 11, 2019. **[Anais eletrônico]**. CBQ, 2019.
- AZIZIAN, S.; ERIS, S.; WILSON, L. D. Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution. **Chemical Physics**, v. 513, p. 99-104, jun., 2018.
- BERGAMASKI, K. **Físico-química de superfícies** – aula 8. Documento eletrônico. Disponível em <<https://docplayer.com.br/72429702-Aula-8-fisico-quimica-de-superficies-kleber-bergamaski.html>> Acesso em 25/11/2020.
- BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. *In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION – III*, 3, 2011, São Paulo. **ANAIS [eletrônico]**. São Paulo: Universidade Paulista, 2011.
- BRAINER, M. S. de C. P. Produção de coco: o Nordeste é destaque nacional. **Caderno Setorial ETENE**, v. 3, n. 61, p. 1-25, dez., 2018.
- CAMARA, A. S. Adsorção de cromo (VI) em leito fixo utilizando partículas de areia recobertas com quitosana. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG. Rio Grande – RS, 2014.

CARVALHO, T. E. M. de; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. de C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358-363, jan., 2010.

COELHO, G. F.; GONÇALVES JÚNIOR, A. C.; SOUZA, R. F. B. de.; 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**, v. 3, n. especial, p. 291-317, 2014.

CORRADINI, E.; ROSA, M. de F.; MACEDO, B. P. de.; PALADIN, P. D.; MATTOSO, L. H. C. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 31, n. 3, p. 837-846, set., 2009.

CUNHA, J. V. M.; PONTES, P. P. Utilização de pó de casca de coco como bioadsorvente para remoção dos corantes vermelho congo e azul direto de efluentes. *In*: CONGRESSO ABES/FENASAN 2017 – ABES I, 10, 2017, São Paulo. **ANAIS [eletrônico]**. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária, 2017.

DANTAS FILHO, A. do N.; AROUCHA, E. M. M.; LIMA LEITE, R. H. de.; SANTOS, F. K. G. dos. Evaluation of adsorptive potential of coconut mesocarp in the removal of reactive red dye 195 in aqueous effluents. **Revista Matéria**, v. 25, n. 4, mar., 2020.

DENG, D.; LIN, Q.; LI, H.; HUANG, Z.; KUANG, Y.; CHEN, H.; KONG, J. Rapid detection of malachite green residues in fish using a surface-enhanced Raman scattering-active glass fiber paper prepared by in situ reduction method. **Talanta**, v. 200, p. 272-278, mar., 2019.

DEOLIN, M. H. da S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. de. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. *In*: ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA – EPCC VIII, 10, 2013, Maringá. **Anais [eletrônico]**. Maringá: Centro Universitário CESUMAR, 2013.

DIEL RAMBO, M. K.; DIEL RAMBO, M. C.; RODRIGUES, K. J. C.; ALMEIDA, G. P. A. Estudo de análise termogravimétrica de diferentes biomassas lignocelulósicas utilizando a análise por componentes principais. **Ciência e Natura**, v. 37, n. 3, p. 862-868, set.-dez., 2015.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. de A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarela tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, mai., 2011.

ESTADO de MINAS. No Brasil nada do coco é descartado e tudo é aproveitado. **Estado de Minas**, Belo horizonte, abr., 2018. Disponível em <[https://www.em.com.br/app/noticia/internacional/2018/04/20/interna\\_internacional,953053/no-brasil-nada-do-coco-e-descartado-e-tudo-e-aproveitado.shtml](https://www.em.com.br/app/noticia/internacional/2018/04/20/interna_internacional,953053/no-brasil-nada-do-coco-e-descartado-e-tudo-e-aproveitado.shtml)> Acesso em: 25/11/2020.

ETIM, U. J.; UMOREN, S. A.; EDUOK, U. M. Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, p. 67-76, oct., 2012.

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. da. Cloreto de N-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorventes de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1476-1481, ago., 2010.

FERREIRA, I. F.; COSTA, V. H. C. da.; SANTOS, J. B. dos.; ASSIS, G. C. de. Remoção do corante azul de metileno por adsorção em bagaço de coco (*Cocos Nucifera* L.). **Ciências Exatas e Tecnológicas – Alagoas**, v. 5, n. 2, p. 339-348, mai., 2019.

FERREIRA, R. C.; LIMA, H. H. C. de; COUTO JUNIOR, O. M.; ARROYO, P. A.; CARVALHO, K. Q. de; BARROS, M. A. S. D. de. Utilização de carvão ativado de dendê *in natura* e funcionalizado em meio ácido na adsorção de paracetamol. **Revista Matéria**, v. 23, n. 1, 2018.

FREITAS, V. O. de; SILVEIRA, M. B.; PAVAN, F. A. Semente de caquí (*Diospyros kaki* L.) um novo e eficiente biossorventes para remoção do corante verde malaquita de solução aquosa. *In: ANAIS DO SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO – II, 2, 2013. [Anais eletrônico]. UNIPAMPA, 2013.*

GIACOMINI, F.; MENEGAZZO, M. A. B.; SILVA, M. G. da.; SILVA, A. B. da.; BARROS, M. A. S. D. de. Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. **Revista Matéria**, v. 22, n. 2, 2017.

GUIMARÃES, V. G. Adsorção-dessorção de partículas neutras em sistemas com superfícies não idênticas. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2015.

GUO, X.; WANG, J. Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. **Journal of Molecular Liquids**, v. 296, p. 1-8, sept., 2019.

HAJIALIGOL, S. e MASOUM, S. Optimization of biosorption potential of nano biomass derived from walnut shell for the removal of malachite green from liquids solution: experimental design approaches. **Journal of Molecular Liquids**, v. 286, mai., 2019.

JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS – ENEMP XXXVII, 10, 2015, São Carlos. Anais [eletrônico]. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2015.*

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

KHATTRI, S. D. e SINGH, M. K. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. **Adsorption Science & Technology**, v. 17, n. 4, p. 269-282, 1999.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. de.; DÚRAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan.-fev., 2002.

KWAN, P. P.; BANERJEE, S.; SCHARIFF, M.; YUSOFF, F. M. Persistence of malachite green and leucomalachite green in red tilapia (*Oreochromis hybrid*) exposed to different treatment regimens. **Food Control**, v. 108, p. 1-6, sept., 2019.

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

LI, Y.; LI, Q.; WU, C.; LUO, X.; YU, X.; CHEN, M. The inappropriate application of the regression Langmuir  $Q_m$  for adsorption capacity comparison. **Science of the Total Environment**, v. 699, n. 134222, p. 1-10, 2020.

LIMA, L. C. da C. Isotermas de adsorção no estudo do comportamento de cobre e chumbo em solos originais e tratados para remoção de matéria orgânica. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília – UNB. Brasília, 2013.

LIMA, R. C. A.; ZAPELÃO, K.; PARLADORE, D. F. S.; ANSCHAU, A. Efeito da temperatura na adsorção de azul de metileno usando bagaço de malte *in natura*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA – COBEQ IC XII, 7, 2017, São Paulo. **Anais [eletrônico]**. São Paulo: Universidade Federal de São Carlos, 2017.

MA, R.; FANG, W.; ZHANG, H.; SUN, J.; SU, H.; CHEN, T.; HU, K. Transcriptome analysis of zebra fish (*Danio rerio*) eggs following treatment with malachite green. **Aquaculture**, v. 514, p. 1-9, sept., 2019.

MACEDO, K. R.; LIMA, C. K. M. de.; SILVA FILHO, L. F. Métodos de tratamento de efluentes gerados pela indústria têxtil: uma revisão bibliográfica. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Universidade Federal Rural do Semiárido. Mossoró, 2019.

MAGALHÃES, T. N. C. B. B.; SILVA, J. R. S. da.; GALVÃO, C. de C.; SANTOS, M. A. S. dos. Conjuntura de mercado do coco da baía (*cocos nucifera L.*) na região amazônica, com ênfase no estado do Pará. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DAS CIÊNCIAS AGRÁRIAS – PDVagro 2017 – COINTER II, 12, 2017, Natal. **Anais [eletrônico]**. Natal: Instituto Federal do Rio Grande do Norte e Instituto Internacional Despertando Vocações, 2017.

MARCO, C. de.; FERRARINI, F.; BONETTO, L. R.; CARLI, L. N.; GIOVANELA, M. Adsorção do corante verde malaquita em meio aquoso utilizando um compósito ferromagnético. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL – ABES XXVIII, 10, 2015, Rio de Janeiro. **Anais [eletrônico]**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2015.

MARIN, P.; BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, S. P. D. de.; PASSAIA, N.; FIGUEIREDO, L. S. Avaliação do efeito da temperatura, pH e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5G. **Engevista**, v. 17, n. 1, p. 59-68, mar., 2015.

MERCI, A.; REZENDE, M. I.; CONSTATINO, L. V.; OBARA DOI, S. M. Avaliação de diferentes fatores na remoção de remazol brilliant blue de soluções aquosas por adsorção em fibras de cana de açúcar e coco verde. **Revista Matéria**, v. 24, n. 3, fev., 2019.

MKRTCHYAN, E.; BURAKOV, A.; BURAKOVA, I. The adsorption of malachite green on graphene nanocomposites: a study on kinetics under dynamic conditions. **Materials Today: Proceedings**, v. 11, p. 404-409, 2019.

MONTEIRO, M. S.; FARIAS, R. F. de.; CHAVES, J. A. P.; SANTANA, S. A.; SILVA, H. A. S.; BEZERRA, C. W. B. Wood (*Bagassa guianensis* Aubl) and green coconut mesocarp (*Cocos nucifera*) residues as textile dye removers (Remazol Red and Remazol Brilliant Violet). **Journal of Environmental Management**, v. 204, p. 23-30, aug., 2017.

MULLER, L. C.; ALVES, A. A. de A.; MONDARDO, R. I.; SENS, M. L. Adsorção do azul de metileno em serragem de *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 24, n. 4, p. 687-695, jul./ago., 2019.

NASCIMENTO, R. F. do.; LIMA, A. C. A. de.; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014a.

NASCIMENTO, R. F. do.; SOUSA NETO, V. de O.; MELO, D. de Q.; SOUSA, F. W. de.; CAVALCANTE, R. M. **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014b.

NATH, J.; BAG, S.; BERA, D.; RAY, L. Biotreatment of malachite green from aqueous solution and simulated textile effluent by growing cells (batch mode) and activated sludge system. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 8, p. 172-178, 2019.

NOROOZI, B.; SORIAL, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: a review. **Journal Environmental Sciences**, v. 25, n. 3, p. 419-429, 2018.

OLIVEIRA, F. M. de.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. de. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, fev., 2018.

PAVITHRA, K. G.; KUMAR, P. S.; JAIKUMAR, V.; RAJAN, P. S. Removal of colorants from wastewater: a review on sources and treatment strategies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 75, p. 1-19, mar., 2019.

PAZ, E. C. da S.; PEDROZA, M. M.; OLIVEIRA, L. R. A. de.; PAZ, R. R. de S. Alternativa de exploração sustentável dos resíduos do coco verde para a produção de energia. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 6, n. 2, p. 318-345, jan.-mar., 2017.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl<sub>3</sub> como agente ativante. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, jul., 2008.

PIMENTA, A. S.; SANTOS, R. C. dos.; CARNEIRO, A. C. de O.; CASTRO, R. V. O. Utilização de resíduos de coco (*Cocos nucifera*) carbonizado para a produção de briquetes. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 1, p. 137-144, jan.-mar., 2015, Santa Maria.

PIMENTEL, J. G.; MACIEL, W. L. S.; SILVA, N. M. da.; ARAÚJO, R. V.; VELOSO, C. M.; BONOMO, R. C. F. Estudo adsorptivo do corante alaranjado de metila em carvões ativados obtidos a partir de resíduos da agroindústria. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS – ENEMP XXXVII*, 10, 2015, São Carlos. **Anais [eletrônico]**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2015.

QU, W.; YUAN, T.; YIN, G.; XU, S.; ZHANG, Q.; SU, H. Effect of properties of activated carbon on malachite green adsorption. **Fuel**, v. 249, p. 45-53, mar., 2019.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 70-80, 2010.

RIPARI, J. L.; KUREK, A. P.; PEZZIN, A. P. T.; MEDEIROS, S. H. W. Análise preliminar de folhas de bananeira em pó como bioadsorvente de cobalto. *In: CONGRESSO NACIONAL DE SANEAMENTO E MEIO AMBIENTE & FEIRA NACIONAL DE SANEAMENTO E MEIO AMBIENTE – XXX*, 9, 2019, São Paulo. **[Anais eletrônico]**. São Paulo: Associação dos Engenheiros da Sabesp – AESABESP, 2019.

ROCHA, O. R. S. da.; NASCIMENTO, G. E. do.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, jun., 2012.

ROSA, I. A.; RODRIGUES, M. C. de M.; PAULO, S de F. Remoção de azul de metileno em biocarvões de casca de arroz e de bagaço de cana-de-açúcar. **Sustentare**, v. 3, n. 1, p. 64-74, jan.-jul., 2019.

SÁ, F. P. de.; NUNES, L. M.; BORGES, E. C de L. Tratamento de efluentes de indústria alimentícia com o uso de hidrocalumita como adsorvente. **Revista Técnica**, v. 1, n. 1, p. 101-117, 2016.

SALAMAT, S.; HADAVIFAR, M.; REZAEI, H. Preparation of nanochitosan-STP from shrimp shell and its application in removing of malachite green from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, aug., 2019.

SANTANA, M. D. F.; RODRIGUES, L. dos S. I.; AMARAL, T. S. do.; PINHEIRO, Y. G. Fenoloxidase e biodegradação do corante têxtil azul brilhante de remazol R (RBBR) para três espécies de macrofungos coletadas na Amazônia. **SaBios - Revista de Saúde e Biotecnologia**, v. 11, n. 2, p. 53-60, mai.-ago., 2016.

SANTOS, K. K. A. dos.; SANTOS, A. P.; QUEIROZ, C. G. de.; SILVA, A. C. M.; MATTEDI, S. Estudo da cinética de adsorção de petróleo utilizando fibra de cana-brava *in natura*. *In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – CONEPETRO III*, 8, 2018, Salvador. **Anais [eletrônico]**. Salvador: Realize Eventos Científicos & Editora, 2018.

SHARMA, Y. C.; UMA, S. N. Removal of a cationic dye from wastewaters by adsorption on activated carbon developed from coconut coir. **Energy Fuels**, v. 23, n. 6, p. 2983–2988, may, 2009.

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. de A.; ANDRADE, S.; YAMAMOTO, J. K. Remoção de  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 1989-1994, 2009.

SILVA, A. C. da. Reaproveitamento da casca de coco verde. **Revista Monografias Ambientais**, v. 13, n. 5, p. 4077-4086, dez., 2014.

SILVA, A. T. da. Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

SILVA, J. E. da.; RODRIGUES, F. I. L.; PACÍFICO, S. N.; SANTIAGO, L. F.; MUNIZ, C. R.; SARAIVA, G. D.; NASCIMENTO, R. F.; SOUZA NETO, V. O. Estudo de cinética e equilíbrio de adsorção empregando a casca do coco modificada quimicamente para remoção de  $Pb(II)$  de banho sintético. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5, no prelo, nov., 2018.

SILVA, L. P. F. R. da.; SILVA, S. do N.; SILVA, E. V. da.; ALVES, G. S.; QUEIROZ, A. J. de M. Caracterização de farinha de mesocarpo de coco verde. *In*: CONGRESSO TÉCNICO CIENTÍFICO DA ENGENHARIA E DA AGRONOMIA – CONTECC, 8, 2018, Maceió. **Anais [eletrônico]**. Maceió: 75ª SOEA, 2018.

SILVEIRA NETA, J. de J. da.; da SILVA, C. J.; MOREIRA, G. C.; REIS, C.; REIS, E. L. Remoção dos corantes Reactive Blue 21 e Direct Red 80 utilizando resíduos de sementes de *Mabea fistulifera* Mart. Como biossorvente. **Revista Ambiente e Água – An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 7, n. 1, p. 104-119, abr., 2012.

SOUZA, N. K. Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2013.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 337-346, 2008.

TONIOLLO, M.; ZANCAN, N. P.; WUST, C. Indústria têxtil: sustentabilidade, impactos e minimização. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL – VI, 11, 2015, Porto Alegre. **Anais [eletrônico]**. Porto Alegre: Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais -IBEAS, 2015.

UMA; BANERJEE, S.; SHARMA, Y. C. Equilibrium and kinetic studies for removal of malachite green from aqueous solution by a low cost activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 1099-1105, 2013.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P. de.; SILVA FILHO, E. C. da.; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babaçu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272-1278, 2009.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: uma revisão. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, apr., 2014.