

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS LARANJEIRAS DO SUL
CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

CAROLINE PLANSKI MARIA

**ESTUDO DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL DA CASCA DE MANDIOCA COMO
ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

LARANJEIRAS DO SUL

2024

CAROLINE PLANSKI MARIA

**ESTUDO DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL DA CASCA DE MANDIOCA COMO
ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Henrique Fidelis dos Santos

LARANJEIRAS DO SUL

2024

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Maria, Caroline Planski

ESTUDO DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL DA CASCA DE MANDIOCA
COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO /
Caroline Planski Maria. -- 2024.

f.:il.

Orientador: Dr. Gustavo Henrique Fidelis dos Santos

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Bacharelado em Engenharia de Alimentos, Laranjeiras do
Sul, PR, 2024.

1. Cinética de adsorção. 2. Isotermas de adsorção.
3. Modelos de Langmuir e Freundlich. 4. Bioadsorvente.
I. Santos, Gustavo Henrique Fidelis dos, orient. II.
Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

CAROLINE PLANSKI MARIA

**ESTUDO DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL DA CASCA DE MANDIOCA COMO
ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em 08/02/2024.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Gustavo Henrique Fidelis dos Santos – UFFS
Orientador



Prof.^a Dra. Eduarda Molardi Bainy – UFFS
Avaliadora

Documento assinado digitalmente



YASMINE MIGUEL SERAFINI MICHELETTO

Data: 11/03/2024 18:27:57-0300

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

Prof.^a Dra. Yasmine Miguel Serafini Micheletto – UFFS
Avaliadora

Dedico este trabalho a minha mãe, meu tio,
primos e irmãos, que não pouparam esforços
para que eu pudesse concluir meus estudos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a todas as suas manifestações terrestre, aos guias e santos por todo livramento, e à Pachamama por inúmeras curas, conhecimento pessoal e evolução espiritual durante este trabalho e ao longo da vida.

A minha mãe Jacqueline, meu tio Oseas e minha madrinha Juliana por toda ajuda financeira necessária.

Ao meu orientador Gustavo, pela confiança, paciência e ensinamento transmitido ao longo desses 5 anos.

Aos meus irmãos Adolpho, Ana Carla e Mariana, por todo amor e compreensão com nossa família quando estive ausente e me apoiarem nessa jornada.

Aos meus familiares Jeniffer, Roberto, Lucas, Jonathan, Neusa e Ordália, por todo suporte necessário.

Em especial a memória de Carolina, Heloína, Jake, Jackson e Jefferson que não mediram esforços para a minha criação e educação.

Aos amigos que o curso de engenharia de alimentos me proporcionou Géssica, Luan, Dawyson e Gustavo, pelas atividades desenvolvidas e experiências compartilhadas.

Aos amigos que se tornaram minha família Isadora, Luter e Heitor, pela troca de conhecimento sobre a vida e sociedade.

Aos professores do curso de engenharia de alimentos que sempre se mostraram excelentes profissionais.

A Universidade Federal da Fronteira Sul pela oportunidade de conhecer profissionais e pessoas maravilhosas que auxiliaram na minha jornada. Além das bolsas de Iniciação Científica disponibilizadas que me ajudaram direta e indiretamente.

“El hombre es dueño de su destino y su destino es la Tierra, y él mismo la está destruyendo hasta quedar sin destino”

- Frida Kahlo

RESUMO

A água está nas indústrias de alimentos, sendo utilizada direta ou indiretamente nos processos e na transformação de produtos alimentícios. Os corantes são um dos principais contaminantes emitidos por inúmeros efluentes industriais, dentre esses o azul de metileno (AM) é um dos corantes tóxicos em que sua ingestão ou inalação é prejudicial à saúde dos seres humanos e animais. Com o aumento desses contaminantes nas águas, tecnologias vêm sendo estudadas para auxiliar na eliminação ou redução desses elementos e contribuir para soluções ambientais. A adsorção é o fenômeno de separação dos contaminantes do meio líquido (adsorbato) por meio de um sólido (adsorvente). Entretanto, devido ao elevado custo desses adsorventes, se tem a necessidade de estudar novas alternativas viáveis e acessíveis que possam contribuir positivamente nesse processo. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar diferentes resíduos agroindustriais como possíveis materiais bioadsorventes do corante AM, e para o resíduo com a melhor eficiência de remoção estudar o efeito do pH da solução, a cinética de adsorção por meio do ajuste de modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão de Weber-Morris em diferentes temperaturas (35 e 65°C), e o equilíbrio de adsorção por meio do ajuste de modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich em diferentes temperaturas (25, 40, 55, 70°C). O adsorvente casca de mandioca (CM) resultou na maior porcentagem de remoção do corante AM, de aproximadamente 93%. O pH da solução em 6,0 mostrou-se viável de ser utilizado, pois além de apresentar maiores taxas de adsorção, este era o pH inicial da solução, não sendo necessário corrigi-lo com ácido ou base. Pelo estudo da cinética de adsorção, o tempo de equilíbrio em ambas as temperaturas foi de 20 minutos. Os modelos cinéticos ajustaram-se aos dados experimentais e indicaram que a difusão intrapartícula é a etapa limitante do processo. Os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich ajustaram-se aos dados experimentais de equilíbrio. A capacidade máxima de adsorção da CM teve aumento significativo conforme a temperatura do processo era reduzida, sendo que o maior valor encontrado foi de 439 mg g⁻¹ na temperatura de 25°C. A casca de mandioca ainda é um resíduo pouco explorado e os resultados deste estudo mostraram que ela possui bom potencial como material adsorvente, sendo um resíduo viável e de baixo custo energético para remoção do corante azul de metileno.

Palavras-chave: cinética de adsorção; isotermas de adsorção; modelos de Langmuir e Freundlich; bioadsorvente.

ABSTRACT

Water is present in the food industries, being used directly or indirectly in processes and the transformation of food products. Dyes are one of the main contaminants emitted by numerous industrial effluents, among them, methylene blue (MB) is one of the toxic dyes in which ingestion or inhalation is harmful to the health of humans and animals. With the increase of these contaminants in the waters, technologies have been studied to assist in the elimination or reduction of these elements and contribute to environmental solutions. Adsorption is the phenomenon of separating contaminants from the liquid medium (adsorbate) through a solid (adsorbent). However, due to the high cost of these adsorbents, there is a need to study new viable and affordable alternatives that can positively contribute to this process. Thus, the objective of this work was to evaluate different agro-industrial residues as possible bioadsorbent materials for the MB dye, and for the residue with the best removal efficiency, study the effect of solution pH, adsorption kinetics by adjusting pseudo-first-order, pseudo-second-order, Weber-Morris diffusion models at different temperatures (35 and 65°C), and adsorption equilibrium by adjusting Langmuir and Freundlich isotherm models at different temperatures (25, 40, 55, 70°C). The cassava peel (CP) adsorbent resulted in the highest percentage of MB dye removal, approximately 93%. The solution pH at 6.0 proved to be viable for use, as it not only presented higher adsorption rates but was also the initial pH of the solution, making it unnecessary to adjust it with acid or base. According to the adsorption kinetics study, the equilibrium time at both temperatures was 20 minutes. The kinetic models fitted the experimental data and indicated that intraparticle diffusion is the limiting step of the process. The Langmuir and Freundlich isotherm models fit the experimental equilibrium data. The maximum adsorption capacity of CP had a significant increase as the process temperature was reduced, with the highest value found being 439 mg g⁻¹ at a temperature of 25°C. Cassava peel is still a little-explored residue, and the results of this study showed that it has good potential as an adsorbent material, being a viable and low-energy-cost residue for the removal of methylene blue dye.

Keywords: adsorption kinetics; adsorption isotherms; Langmuir and Freundlich models; bioadsorbent.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	METODOLOGIA	15
2.1	OBTENÇÃO DOS ADSORVENTES.....	15
2.2	CURVA DE CALIBRAÇÃO	15
2.3	DETERMINAÇÃO DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL COMO ADSORVENTE.....	16
2.4	AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DE MASSA DE ADSORVENTE.....	17
2.5	AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DO PH DA SOLUÇÃO DE CORANTE.....	17
2.6	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	17
2.7	ISOTERMA DE ADSORÇÃO	18
2.8	ANÁLISE ESTATÍSTICA	19
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	20
3.1	DETERMINAÇÃO DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL COMO ADSORVENTE.....	20
3.2	AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DE MASSA DE ADSORVENTE.....	21
3.3	AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DO PH DA SOLUÇÃO DE CORANTE.....	21
3.4	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	23
3.5	ISOTERMA DE ADSORÇÃO	27
4	CONCLUSÕES.....	31
	REFERÊNCIAS	32
	ANEXO A – Normas da Revista “Brazilian Journal of Development”	38
	ANEXO B – Curva de calibração do corante azul de metileno	39

ESPECIFICAÇÕES DA REVISTA QUE SERÁ ALVO PARA A SUBMISSÃO

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi estruturado como um artigo, seguindo as diretrizes da revista *Brazilian Journal of Development*. As normas da revista, utilizadas como referência para a formatação deste trabalho, estão disponíveis no ANEXO A.

1 INTRODUÇÃO

A água é o principal elemento para o ser vivo, sendo responsável pela manutenção da vida, visto que se encontra em maior quantidade no organismo. Além disso, na indústria de alimentos o consumo de água é fundamental para inúmeras etapas, desde as propriedades rurais de onde vêm as matérias primas, até o próprio processo, como na transferência de calor, na higienização e também na própria produção dos produtos alimentícios (Duek; Fasciolo, 2014; Stepaniack et al., 2020).

Nos últimos anos, indústrias de cosméticos, alimentícias, têxteis e fármacos elevaram significativamente o uso de corantes sintéticos e a produção de grandes efluentes nas águas residuais (Linhares et al., 2023). Conseqüentemente, inúmeras tecnologias vêm sendo estudadas para solucionar essas questões ambientais que impactam diretamente no meio ambiente, como a separação por membrana, coagulação, osmose reversa, oxidação química e adsorção (Jorge; Tavares; Santos, 2015; Morais et al., 2019; Santos, 2019).

Dentre esses métodos químicos, físicos e biológicos, os tratamentos por adsorção apresentam resultados significativos na descoloração das águas, porém possuem elevados custos com materiais e energia. Por isso, muitos resíduos agroindustriais vêm sendo estudados como alternativa de adsorventes para a remoção dos corantes das águas residuais por meio da adsorção, como por exemplo o bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de malte, casca de coco, casca de banana, sabugo de milho (Ariel et al., 2019; Dantas et al., 2020), bagaço de butiá (Pin et al., 2021), massa de maracujá e casca de arroz (Estradioto; Pinto, 2018).

O processo de adsorção se dá pela interação de um adsorbato (elemento presente em uma fase líquida) e um sítio de adsorvente (sólido) em que as moléculas se acumulam na camada interfacial (Duarte-Neto et al., 2014). Algumas condições experimentais devem ser levadas em consideração durante o processo adsorptivo, como pH da solução, temperatura, tempo de contato, agitação e a presença de compostos que disputam o sítio de adsorção (Fukumoto; Kuroda, 2019). Além desses, é importante o conhecimento do comportamento cinético, termodinâmico e as relações de equilíbrio do adsorvente com o adsorbato.

As equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são os modelos cinéticos mais utilizados na adsorção e representam a diferença entre a concentração da fase sólida com a líquida em qualquer tempo de reação (Müller et al., 2019). O modelo de difusão intrapartícula Weber-Morris também fornece informações sobre o mecanismo cinético de adsorção e mostra o comportamento da transferência de massa do adsorbato na fase líquida para

a fase sólida. Geralmente seu modelo é dividido em três fases, a primeira sendo a rápida adsorção na superfície externa, em seguida a difusão na superfície da partícula e a última fase de equilíbrio que possui comportamento mais lento devido à baixa concentração de adsorbato resultando na desaceleração da difusão intrapartícula (Dahri; Kooh; Lim, 2014).

A descrição matemática entre a concentração de adsorbato adsorvido e a concentração do adsorbato na solução é dada pelas isotermas de adsorção. Os ajustes de modelos matemáticos de isotermas fornecem informações sobre a capacidade de adsorção e a força na qual o adsorbato é removido (Mouta et al., 2008). As isotermas de Langmuir e Freundlich são os modelos de isotermas mais ajustadas para o processo de adsorção. O modelo de isoterma de Langmuir se baseia na teoria em que a adsorção é aplicada em superfícies homogêneas, possuindo força de uma camada monomolecular, sua ideia ocorre devido os sítios ativos adaptarem unicamente em uma unidade adsorvida e a energia ser distribuída de maneira igual em todos os sítios. Já o modelo de isoterma de Freundlich ocorre ao contrário, seu ajuste se dá na presença de multicamadas heterogêneas e a distribuição das energias nos sítios ativos acontecem na ordem logarítmica (Melani; Stroher; Stoher, 2021).

O azul de metileno é um corante orgânico, catiônico, possui coloração intensa, solúvel em água e álcool. Na indústria de alimentos a aplicação do corante azul de metileno é feita em embalagens com nanossensores ou popularmente conhecida com embalagens inteligentes (Azeredo et al., 2012). Este corante se não tratado corretamente ao ser lançado no meio ambiente pode influenciar na biota aquática. Além disso, se inalado ou ingerido por seres humanos ou animais pode ser prejudicial à saúde (Bastos et al., 2015; Honorato et al., 2015; Canto; Sousa; Da Cunha, 2022).

O *Psidium cattleianum* Sabine popularmente conhecido como araçá é um fruto silvestre presente em vários estados do país. O araçá pode apresentar uma camada externa (epicarpo) na coloração amarela e vermelha, possui um elevado número de sementes, características físico-química e propriedades interessantes para o consumo humano (Pereira et al., 2018; De Melo; Cavalcante; Amante, 2020). Entretanto, devido ao Brasil seguir no ranking de produção mundial de frutas, um dos problemas que temos é o descarte dos resíduos dessas matérias primas, área ainda pouco explorada para esse fruto (Cabral et al., 2016).

O pinhão (*Araucaria angustifolia*) é uma semente originária da América do Sul consumida na culinária local devido sua grande quantidade de amido e presente quantidades significativas de proteína, lipídio, fibra alimentar e cinza (Daudt et al., 2016). A casca do pinhão é o principal resíduo dessa semente e sua dificuldade na separação torna inviável para as indústrias o que pode gerar grande impacto para o meio ambiente. Dentre as finalidades

alimentícias desse subproduto como a farinha (Cornejo et al., 2014), cerveja (Batista, 2014) e estudos na adsorção de metais (Castro et al., 2018) e corante (Fernandes et al., 2016).

A palhada de soja, devido seu baixo valor nutritivo acaba sendo descartada ou servindo de cobertura de solo para as atividades agrícolas (Mendonça et al., 2015; Lenhani et al., 2018). Outro resíduo agroindustrial pouco explorado na adsorção de corante nas águas, com estudo apenas voltado para a utilização da casca como adsorvente (Takeshita et al., 2020).

Nos últimos anos o Brasil segue entre os quatro principais produtores de milho no mundo sendo um dos três cereais mais plantados (Coelho, 2021). O sabugo do milho é um resíduo agroindustrial que vem sendo explorado como técnica para o processo de adsorção devido a presença de alguns compostos orgânicos e inorgânicos (De Sales et al. 2015; Lima et al., 2017; Souza et al., 2019).

A erva-mate (*Ilex paraguariensis*) é nativa da América do Sul e amplamente utilizada na forma de chá (Stuepp et al., 2016). As folhas e pequenos ramos são os principais produtos utilizados o que acaba gerando números significativo de resíduos agroindustriais (Carvalho et al., 2015). Uma alternativa para a utilização desses resíduos é o aproveitamento como adsorvente na remoção de corante (Veit et al., 2014).

A *Manihot esculenta* popularmente conhecida como mandioca, aipim ou macaxeira dependendo da região do Brasil, é a mais antiga planta cultivada no país. A mandioca está presente no continente americano, africano e asiático. Contudo, possui papel fundamental na América devido sua contribuição para a erradicação da fome em populações mais pobres (Siviero; Lessa; Santos, 2019; Soares et al., 2019).

Os principais produtos oriundos da mandioca são a fabricação da farinha e a extração do amido (fécula). A casca, entrecasca, descarte e farelo são os subprodutos sólidos da sua industrialização (Ferreira et al., 2007; Dourado et al., 2017). Os resíduos gerados acabam impactando no meio ambiente, uma vez que não se tem bem definido seus fins. Devido a grande quantidade de fibras e energia presente na casca de mandioca, sua principal utilização consiste na complementação da pastagem de animais de engorda (Faria et al., 2014). Nos últimos anos, o Brasil segue no ranking entre os quatro principais produtores de mandioca no mundo (Guimarães et al., 2022), e com isso se tem a necessidade de mais estudos na reutilização de seus subprodutos, visto que há um elevado descarte dos mesmos. Neste sentido, a casca de mandioca é um resíduo agroindustrial pouco estudado no processo de adsorção sendo um potencial adsorvente na remoção do corante azul de metileno.

Portanto, o presente trabalho teve como objetivo estudar os resíduos agroindustriais: semente de araquá (SA), casca de pinhão (CP), palhada de soja (PS), sabugo de milho (SM),

casca de mandioca (CM), erva mate palito (EP) e fibra (EF) como potenciais adsorventes para a remoção do corante azul de metileno (AM). Além disso, estudar o comportamento da casca de mandioca como material adsorvente por meio do efeito da massa, influência do pH, cinética e isoterma de adsorção.

2 METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Química Analítica da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), no campus Laranjeiras do Sul - PR.

2.1 OBTENÇÃO DOS ADSORVENTES

A semente de araçá-vermelho (*Psidium cattleianum* Sabine) foi separada da polpa, triturada com o auxílio do moinho de martelo (STAR FT 53 – Fortinox) e seca em estufa (SL – 100 – Estufa de Secagem e Esterilização, SOLAB) com temperatura de aproximadamente 60°C até massa constante, conforme a Figura 1.

Figura 1 – Obtenção da farinha de semente de araçá.



Os demais resíduos agroindustriais como a casca de pinhão (CP), palhada de soja (PS), sabugo de milho (SM), casca de mandioca (CM), erva mate palito (EP) e fibra (EF) foram disponibilizados pelo grupo de pesquisa Biopack & Foodtech LAB, da Universidade Federal da Fronteira Sul, já na forma farinácea.

2.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

O preparo de 25 mL de solução de corante azul de metileno (AM) (Dinâmica Química Contemporânea LTDA) com concentração de 100 mgL⁻¹ serviu como base para a obtenção das

demais concentrações sendo diluídas posteriormente nas concentrações desejadas. A curva analítica foi realizada com as concentrações de: 0,5, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 100 mg L⁻¹. Foram utilizados balões volumétricos de 10 e 25 mL, conforme a Figura 2. Em seguida, mediu-se as absorvâncias por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis) em 660 nm (Thermo Scientific™ Evolution 201). As leituras de cada concentração foram feitas em sextuplicatas.

Figura 2 – Diferentes concentrações do corante azul de metileno.



2.3 DETERMINAÇÃO DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL COMO ADSORVENTE

Os resíduos agroindustriais semente de araquá (SA), casca de pinhão (CP), palhada de soja (PS), sabugo de milho (SM), casca de mandioca (CM), erva mate palito (EP) e fibra (EF) foram todos utilizados na forma em pó. Em frascos erlenmeyers foram adicionados 3 g de amostra dos adsorventes com 30 mL da solução de corante AM com concentração inicial de 10 mg L⁻¹ e pH 6. A mistura foi colocada sob agitação em uma incubadora com agitação orbital (shaker) (Incubadora Shaker Refrigerada NT 714, Novatecnica) a 25 °C e 100 rpm por 120 minutos. Todas as amostras foram centrifugadas por 10 minutos (5500 rpm; 20°C) para separar o adsorvente da solução, e em seguida foi realizada a análise da concentração do corante AM por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), em comprimento de onda de 660 nm.

A concentração do corante adsorvido (q) foi quantificada utilizando a Eq. (1):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

sendo, C_0 – concentração inicial da solução (mg L^{-1}); C_e – concentração de equilíbrio da solução (mg L^{-1}); V – volume da solução (L); m – massa de adsorvente (g) (Carvalho; Fungaro; Izidoro, 2010).

O percentual removido foi obtido pela diferença de concentração das amostras iniciais e finais. Os testes foram realizados em duplicata.

2.4 AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DE MASSA DE ADSORVENTE

O resíduo de casca de mandioca (CM) foi utilizado para a avaliação da variação de massa com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 g deste adsorvente em 30 mL de solução inicial de corante AM com 10 mg L^{-1} e pH 6. As amostras foram colocadas sob agitação em uma incubadora com agitação orbital (shaker) a 25°C e 100 rpm por 120 minutos. Todas as amostras foram centrifugadas por 10 minutos (5500 rpm; 20°C) para separar o adsorvente da solução, e em seguida realizada a análise da concentração do corante AM por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), em comprimento de onda de 660 nm. Os ensaios foram realizados em duplicata.

2.5 AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO DE CORANTE

Soluções de corante AM com concentração inicial de 10 mg L^{-1} foram ajustadas para os pHs 2, 4, 6, 8 e $10 \pm 0,2$, com o auxílio das soluções de hidróxido de sódio (0,01, 0,1 e 1 M) (Êxodo Científica) e ácido clorídrico (0,01, 0,1 e 1 M) (Dinâmica). A determinação foi realizada utilizando um pHmetro digital previamente calibrado (pHmetro de bancada digital – Meta 210). Para os ensaios foram utilizados 30 mL das soluções já ajustadas e 1 g de CM. A leitura foi realizada por meio da espectroscopia UV/Vis, em 660 nm. Os ensaios foram realizados em duplicata.

2.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para o estudo cinético de adsorção foi adicionado 1 g de casca de mandioca em 30 mL da solução de corante AM com concentração inicial de 10 mg L^{-1} e pH 6. A mistura foi colocada sob agitação em uma incubadora com agitação orbital (shaker) a 35°C e a 65°C em rotação de 100

rpm. Ambas temperaturas foram analisadas em intervalos de 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 60, 120 e 180 minutos. As amostras foram centrifugadas (5500 rpm; 20°C) por 10 minutos para separar o adsorvente da solução, e em seguida realizada a análise da concentração do corante AM por espectroscopia UV/Vis, em 660 nm.

Os modelos cinéticos utilizados foram pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo intrapartícula de Weber-Morris. Suas equações são:

Modelo pseudo-primeira ordem, Eq. (2):

$$q(t) = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

sendo, t – tempo (min); k_1 – constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); q_{eq} – concentração adsorvida de corante por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); $q(t)$ – concentração adsorvida de corante por grama de adsorvente em função do tempo (mg g^{-1}) (Da Silva et al., 2018).

Modelo pseudo-segunda ordem, Eq. (3):

$$q(t) = \frac{q_{eq}^2 k_2 t}{1 + q_{eq} k_2 t} \quad (3)$$

sendo, k_2 – constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) (Da Silva et al., 2018).

Modelo Weber-Morris, Eq. (4):

$$q(t) = K_d t^{0,5} + C \quad (4)$$

sendo, K_d – coeficiente de difusão ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$); C – constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}) (Da Silva et al., 2018).

2.7 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

No estudo de equilíbrio de adsorção, os ensaios foram realizados nas concentrações do corante de 10, 20, 30, 60, 80, 100, 120 e 140 mg L^{-1} . Em frascos erlenmeyers foram adicionados 30 mL da solução de corante e 0,05 g de casca de mandioca. Cada amostra foi colocada sob agitação em shaker a 100 rpm durante 120 minutos. Os ensaios de equilíbrio foram conduzidos

nas temperaturas de 25, 40, 55 e 70°C. Após cada ensaio, as amostras foram centrifugadas para separar o adsorvente da solução, e a análise da concentração de corante AM foi realizada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), em comprimento de onda de 660 nm.

A avaliação do equilíbrio de adsorção foi realizada a partir do ajuste matemático e avaliação das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Modelo de Langmuir Eq. (5):

$$q(t) = \frac{q_{max}K_L C(t)}{1 + K_L C(t)} \quad (5)$$

sendo, $q(t)$ – concentração adsorvida de corante por grama de adsorvente em função do tempo (mg g^{-1}); $C(t)$ – concentração de corante em solução em função do tempo (mg L^{-1}); q_{max} – capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_L – constante de Langmuir (L mg^{-1}); (Da Silva et al., 2018).

Modelo de Freundlich Eq. (6):

$$q(t) = K_F C(t)^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

sendo, K_F – constante de Freundlich (L g^{-1}); n – parâmetro de afinidade do adsorvente pelo soluto (adimensional) (Da Silva et al., 2018)..

2.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O teste de significância Tukey foi aplicado para avaliar a diferença significativa entre as porcentagens de remoção e a capacidade máxima de remoção. O software utilizado foi o STATISTICA 10 (Statsoft Inc., Tulsa, EUA), sendo as diferenças estatisticamente significativas quando $p < 0,05$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 DETERMINAÇÃO DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL COMO ADSORVENTE

A curva de calibração do corante azul de metileno ajustou-se bem segundo o coeficiente de determinação (R^2) de 0,9981, mostrando eficiência nos dados em concentração máxima trabalhada de 25 mg L⁻¹ (Anexo B).

A Tabela 1 apresenta a concentração do corante AM (10 mg L⁻¹) adsorvido (q) pelos resíduos agroindustriais testados como adsorventes, calculada utilizando a Eq. (1).

Tabela 1 – Concentração do corante adsorvido pelos resíduos agroindustriais, sendo q a capacidade máxima de remoção.

Adsorvente	q (mg g ⁻¹)	Remoção (%)
CM	0,135 ± 0,001 ^a	93,9 ± 0,9 ^a
SA	0,109 ± 0,002 ^b	84,5 ± 1,3 ^b
SM	0,093 ± 0,005 ^c	70,6 ± 3,8 ^c
CP	0,092 ± 0,002 ^c	69,8 ± 1,5 ^c
EP	0,091 ± 0,004 ^c	65,4 ± 3,1 ^c
PS	0,077 ± 0,008 ^d	56,3 ± 5,8 ^d
EF	0,073 ± 0,002 ^d	53,5 ± 1,6 ^d

Pela Tabela 1, pode-se observar que a casca de mandioca (CM) apresentou diferença significativa dos demais resíduos, mostrando melhor resultado para a concentração de AM removido com 0,135 mg g⁻¹ e ultrapassou 90% de corante removido. A semente de araçá (SA) foi o segundo resíduo que exibiu bons resultados com 0,109 mg g⁻¹ para a concentração de corante AM removido e 84% de remoção, apresentando diferença significativa dos demais. O sabugo de milho (SM), a casca de pinhão (CP) e a erva mate palito (EP) não apresentaram diferenças significativas entre si, tanto na concentração de corante removido quanto em seu percentual de remoção. Por fim, a erva mate fibra (EF) e a palhada de soja (PS) não tiveram bons resultados se comparadas com os outros materiais, e também não apresentaram diferenças significativas entre si.

3.2 AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DE MASSA DE ADSORVENTE

Após a escolha da casca de mandioca como melhor resíduo agroindustrial a ser utilizado dentre os testados, foi avaliado o efeito da variação de sua massa para observar seu comportamento de remoção do corante AM, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 – Variação de massa da casca de mandioca na remoção do azul de metileno, sendo q a capacidade máxima de remoção.

Massa de adsorvente (g)	q (mg g ⁻¹)	Remoção (%)
1	0,365 ± 0,001 ^a	96,3 ± 1,3 ^a
2	0,172 ± 0,006 ^b	96,5 ± 1,3 ^a
3	0,114 ± 0,002 ^c	94,9 ± 1,5 ^a
4	0,086 ± 0,001 ^d	90,8 ± 0,8 ^b
5	0,067 ± 0,001 ^e	88,2 ± 1,7 ^b
6	0,053 ± 0,002 ^f	83,7 ± 3,8 ^c

Na mesma coluna, médias com letras diferentes sobrescritas indicam diferenças significativas ($p < 0,05$)

Pela Tabela 2, nota-se que houve diferença significativa na remoção do corante AM entre os diferentes ensaios variando as massas do adsorvente. O ensaio utilizando apenas 1 g da CM apresentou melhor remoção do corante em água com 0,365 mg g⁻¹. Entretanto, em relação ao percentual removido, os ensaios com massas 1, 2 e 3 g de adsorvente não se diferenciaram entre si. Por esse motivo, a utilização da menor quantidade de resíduo foi uma opção mais viável para a continuação dos experimentos.

3.3 AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO DE CORANTE

Os ensaios para avaliar o efeito da variação do pH da solução do corante AM foram realizados após definição da massa de adsorvente que apresentasse melhor eficiência na adsorção (Tabela 2). Na Tabela 3 a seguir é apresentado os resultados obtidos para a concentração de corante adsorvido e porcentagem de remoção de corante para cada pH testado.

Tabela 3 – Variação de pH da solução inicial na remoção do azul de metileno, sendo q a capacidade máxima de remoção.

pH da solução	q (mg g⁻¹)	Remoção (%)
2	0,238 ± 0,004 ^b	90,7 ± 1,5 ^a
4	0,246 ± 0,001 ^a	91,2 ± 0,4 ^a
6	0,244 ± 0,002 ^a	91,6 ± 0,8 ^a
8	0,224 ± 0,002 ^c	85,9 ± 0,7 ^b
10	0,228 ± 0,003 ^c	86,8 ± 1,1 ^b

Na mesma coluna, médias com letras diferentes sobrescritas indicam diferenças significativas ($p < 0,05$)

Observa-se pela Tabela 3, que a remoção do corante em pH 2 se diferenciou estatisticamente dos demais. Ademais, os pHs mais alcalinos (8 e 10) não se diferenciaram entre si. Contudo, os pHs 4 e 6 também não se diferenciaram entre si, e foram os ensaios em que ocorreu a maior adsorção do corante. Além disso, é possível analisar que as melhores percentagens de remoção ficaram entre os pHs 2, 4 e 6 não havendo diferença significativa. A partir destes resultados foi definido trabalhar com a solução em pH 6, pois além de resultar em maior concentração adsorvida (q) e maior porcentagem de corante removido, este era aproximadamente o pH inicial da solução de corante ao ser preparada a 25°C, logo ao se trabalhar com este pH não haveria necessidade de sua correção com NaOH e HCl.

Outros trabalhos têm realizado a avaliação do efeito do pH da solução de corante ao se estudar resíduos agroindustriais como possíveis materiais adsorventes. Leal et al. (2012), realizaram o estudo do potencial de adsorção do corante AM utilizando como adsorvente o resíduo de babaçu, analisando a influência do pH da solução, e observaram houve uma maior taxa de remoção em pH 7 quando comparado ao pH 4. Ferreira et al. (2019), estudaram a influência do pH na remoção do corante AM utilizando diversos resíduos agroindustriais, como por exemplo, a casca da castanha do Pará, e observaram que em valores de pH neutro (aproximadamente pH 7) houve maiores porcentagens de remoção. Honorato et al. (2015), também estudaram a capacidade de adsorção do corante AM nos resíduos da palha de milho e da bainha do palmito pupunha constataram que com o aumento do pH da solução, a adsorção aumentou para ambos os resíduos até pH 7. Em pH mais baixo houve menor adsorção do corante devido, possivelmente, à maior concentração de íons H⁺ livres em solução, que são preferencialmente adsorvidos inibindo, assim, a adsorção do corante. Logo, é possível observar nestes trabalhos, assim como neste estudo, que é mais eficiente realizar a adsorção em pH neutro, entre 6 e 7.

3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Na Figura 3, é possível observar o estudo cinético de adsorção do corante azul de metileno com concentração inicial de 10 mg L^{-1} em 35°C e na Figura 4 em 65°C . A concentração adsorvida (q) foi calculada pela Eq. (1). Ambas as temperaturas foram estudadas utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, com o auxílio das Eq. (2) e Eq. (3), respectivamente.

Além desses, o modelo Weber-Morris foi estudado utilizando a Eq. (4), ilustrado na Figura 5 em 35°C e na Figura 6 em 65°C . Os valores dos parâmetros estimados a partir desses modelos se encontra na Tabela 4.

Figura 3 – Cinética de adsorção do corante AM em 35°C , com o estudo dos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

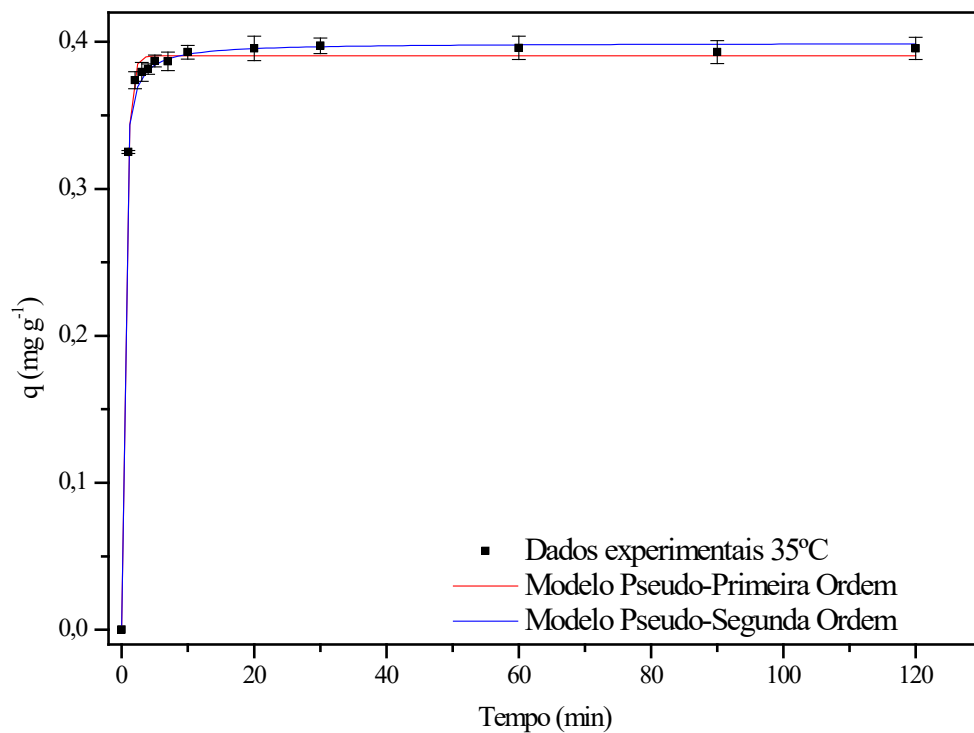
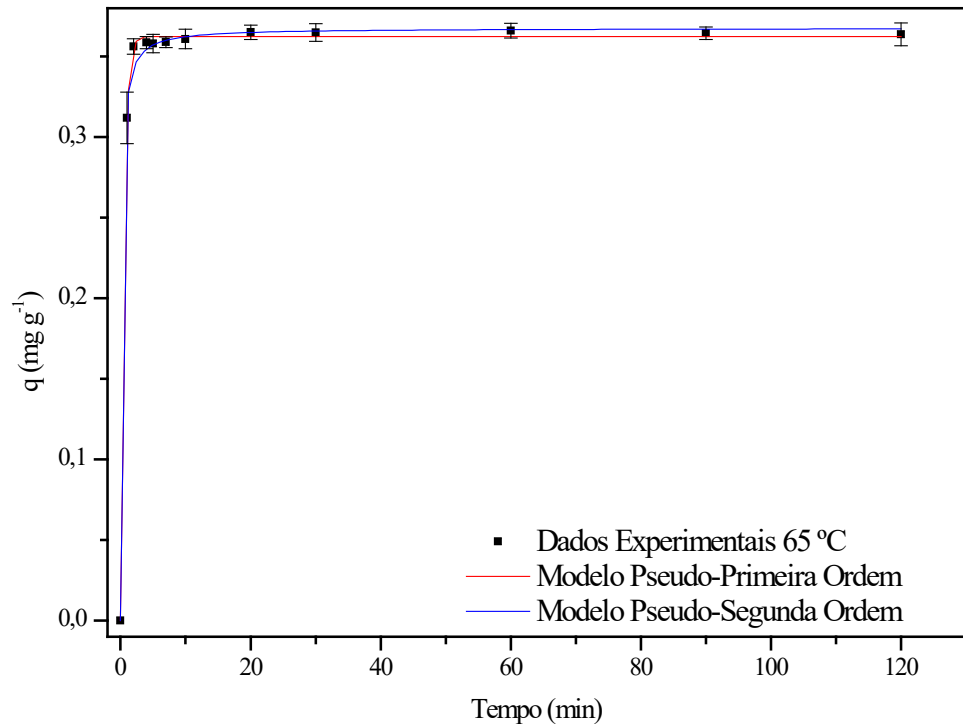


Figura 4 – Cinética de adsorção do corante AM em 65°C, com o estudo dos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.



Pelas Figuras 3 e 4, nota-se que em ambas as temperaturas até 20 minutos houve uma elevada taxa de adsorção do corante azul de metileno, por conta da maior área superficial e sítios ativos disponíveis na casca de mandioca. A partir deste tempo até 120 minutos (tempo final do processo), não foi observado variação na concentração, indicando que a remoção do corante atingiu o equilíbrio em 20 minutos nas duas temperaturas. Leal et al. (2012), também realizaram o estudo da cinética de adsorção do corante AM utilizando como adsorvente o resíduo de babaçu, e observaram que o equilíbrio de adsorção foi atingido após 30 minutos com remoção de aproximadamente 88%. No trabalho de Ferreira et al. (2019), o tempo de equilíbrio foi de 15 minutos para adsorção do corante AM utilizando a casca da castanha do Pará. Honorato et al. (2015), observaram que o equilíbrio de adsorção do corante AM começou a ser atingido para os resíduos palha de milho e da bainha do palmito pupunha a partir de 240 minutos. Logo, a rápida adsorção e o alcance do equilíbrio em curto período de tempo pela casca de mandioca demonstraram a eficiência deste resíduo como material adsorvente.

Na Figura 5, pode-se observar que o processo é controlado por três etapas de transferência de massa na temperatura de 35°C. A etapa I possui uma maior inclinação devido a difusão extrapartícula, sendo nitidamente uma etapa mais rápida. Como consequência, a etapa posterior (Etapa II) se dá de maneira mais lenta se comparada com a inicial, pois representa o efeito da difusão ocorrendo na superfície da partícula. Por fim, a Etapa III ocorre ainda mais lentamente e representa a difusão intrapartícula, última fase de equilíbrio que ocorre lentamente devido ao baixo gradiente de concentração, que é a força motriz da transferência de massa. Contudo, na Figura 6, em uma temperatura mais elevada (65°C) o processo é controlado apenas por duas etapas de transferência de massa, a difusão extrapartícula (Etapa I) e a difusão intrapartícula (Etapa II), em que também se nota que o sistema atingiu seu estado de equilíbrio na etapa final. Estes resultados mostraram que o aumento da temperatura de adsorção, apesar de não influenciar no tempo de equilíbrio (20 minutos), causou impacto nas etapas de transferência de massa envolvidas no processo, sendo que em temperatura maior, não ocorreu a difusão na superfície da partícula. Este resultado pode estar associado ao maior grau de agitação das moléculas por conta da maior temperatura, que aceleram os mecanismos de adsorção.

Figura 5 – Modelo Weber-Morris para a adsorção do corante AM em 35°C.

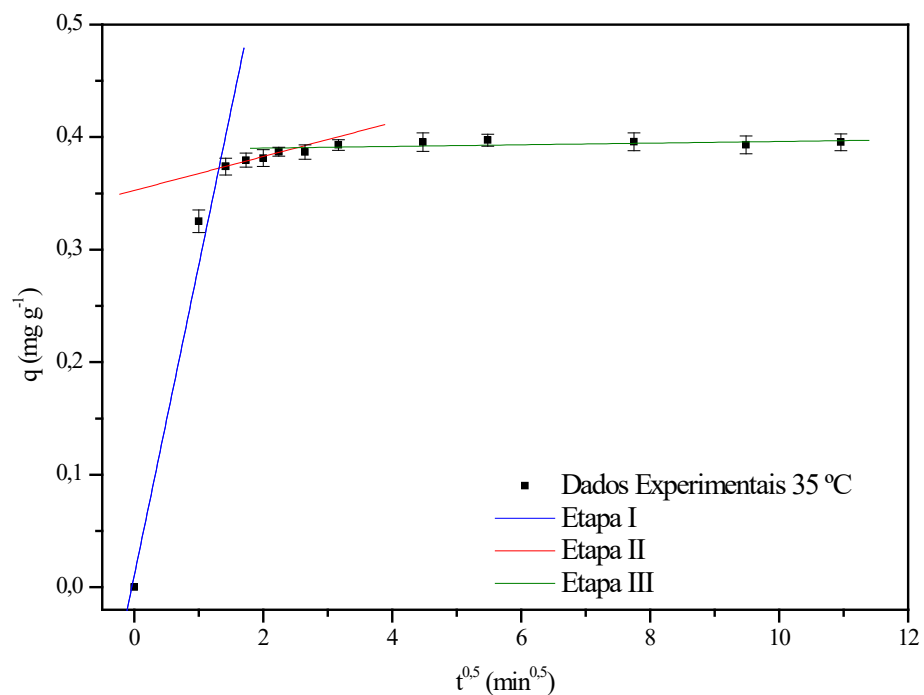


Figura 6 – Modelo Weber-Morris para a adsorção do corante AM em 65°C.

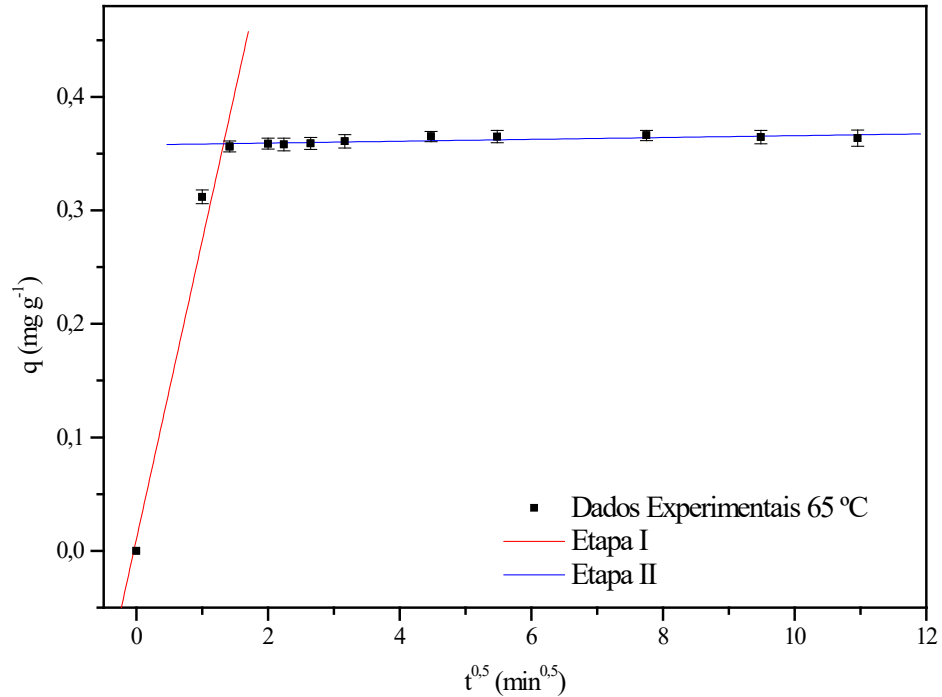


Tabela 4 – Parâmetros dos modelos cinéticos da adsorção do AM pela CM.

Modelos	Parâmetros (35 °C)			Parâmetros (65 °C)		
pseudo-primeira ordem	q_{eq} (mg g ⁻¹)	0,391 ± 0,002		q_{eq} (mg g ⁻¹)	0,362 ± 0,001	
	k_1 (min ⁻¹)	1,75 ± 0,08		k_1 (min ⁻¹)	1,98 ± 0,06	
	R^2	0,997		R^2	0,999	
pseudo-segunda ordem	q_{eq} (mg g ⁻¹)	0,399 ± 0,002		q_{eq} (mg g ⁻¹)	0,368 ± 0,002	
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	12,80 ± 1,15		k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	18,61 ± 2,60	
	R^2	0,999		R^2	0,997	
Weber-Morris		Etapa I	Etapa II	Etapa III	Etapa I	Etapa II
	C (mg g ⁻¹)	0,011 ± 0,001	0,353 ± 0,004	0,389 ± 0,002	0,007 ± 0,001	0,358 ± 0,001
	K_d (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,28 ± 0,05	0,015 ± 0,002	0,0007 ± 0,0001	0,36 ± 0,05	0,0008 ± 0,0001
	R^2	0,943	0,948	0,999	0,940	0,995

Estes resultados observados pelo ajuste do modelo de Weber-Morris estão de acordo com os parâmetros ajustados pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Pela Tabela 4, observa-se que a constante cinética do modelo de pseudo-

primeira ordem (k_1) foi de $1,75 \text{ min}^{-1}$ na temperatura de 35°C , aumentando para $1,98 \text{ min}^{-1}$ na temperatura de 65°C . Para o modelo de pseudo-segunda ordem, a constante cinética (k_2) teve um valor de $18,61 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ na temperatura de 65°C e um valor de $12,80 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ na temperatura de 35°C . Logo, comparando as constantes cinéticas das duas temperaturas, observa-se que a cinética de adsorção foi mais rápida na temperatura de 65°C , ou seja, o aumento da temperatura resultou em um processo mais rápido.

Jorge; Tavares; Santos (2015) também realizaram o estudo da cinética de adsorção do corante AM utilizando bagaço de cana de açúcar, e encontraram como constantes cinéticas $k_1 = 0,44 \text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 0,09 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. No trabalho de Alfredo et al. (2015), as constantes cinéticas de adsorção do corante AM utilizando como adsorvente casca de batata foram de $k_1 = 0,8 \text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 0,67 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Honorato et al. (2015), encontraram como constantes cinéticas para o resíduo de palha de milho e da bainha do palmito pupunha os valores de $k_1 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 0,04 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e $k_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 0,16 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Logo, os resultados da cinética de adsorção encontrados neste trabalho mostram que a casca de mandioca tem bom potencial como material adsorvente.

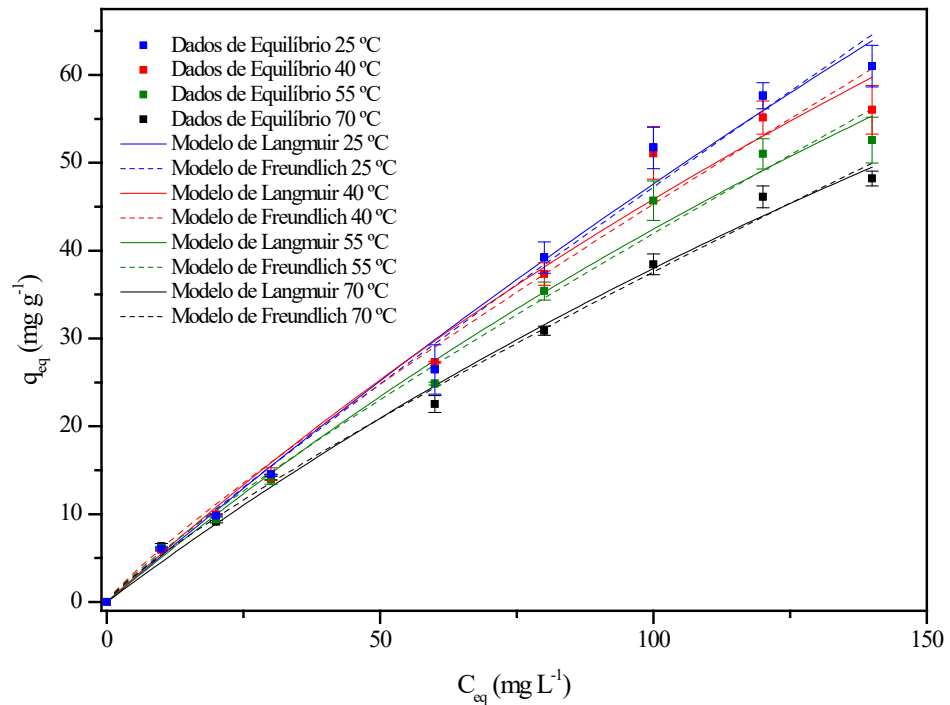
Pela Tabela 4, ao analisar o parâmetro C obtido pelo ajuste do modelo Weber-Morris é possível observar que a etapa limitante do processo de adsorção foi a difusão intrapartícula. Neste modelo difusivo, o parâmetro C representa a espessura da camada limite de cada etapa. Em ambas as temperaturas, a etapa inicial (difusão extrapartícula) tendeu a zero e os valores das etapas finais (difusão intrapartícula) foram de $0,389$ e $0,358 \text{ mg g}^{-1}$ para 35 e 65°C , respectivamente.

Além da espessura da camada limite o modelo apresenta a velocidade de difusão que as etapas possuíram, representadas pela constante de difusão (K_d). Os valores na etapa de difusão extrapartícula foram maiores do que na difusão intrapartícula, devido ao processo ter sido mais lento na etapa final. Logo, estes resultados indicaram que a difusão intrapartícula foi a etapa limitante do processo para as duas temperaturas.

3.5 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

O estudo de equilíbrio de adsorção foi realizado em quatro temperaturas para analisar sua variação e efeito no processo. Os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais de equilíbrio por meio das Eq. (5) e Eq. (6), respectivamente. As curvas de equilíbrio estão presentes na Figura 7.

Figura 7 – Equilíbrio de adsorção do corante AM ajustadas pelas isotermas de Langmuir e Freundlich.



Pela Figura 7, nota-se que em todas as temperaturas o comportamento de equilíbrio de adsorção foi semelhante. Conforme o aumento na concentração de corante, a adsorção ocorreu com menor intensidade de remoção. Este comportamento pode ser justificado pelo aumento na concentração do corante AM resultar em maior saturação dos sítios ativos do adsorvente.

Tabela 5 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção do corante AM pelo biossorvente CM.

Modelos	Parâmetros	Temperatura (°C)			
		25	40	55	70
Isoterma de Langmuir	q_{\max} (mg g ⁻¹)	439 ± 6	244 ± 9	228 ± 8	205 ± 6
	K_L (L mg ⁻¹)	0,0012 ± 0,0001	0,0023 ± 0,0001	0,0031 ± 0,0001	0,0038 ± 0,002
	R^2	0,989	0,984	0,989	0,993
Isoterma de Freundlich	K_F (L g ⁻¹)	0,66 ± 0,02	0,82 ± 0,03	0,88 ± 0,02	0,92 ± 0,02
	1/n	0,92 ± 0,02	0,87 ± 0,01	0,84 ± 0,01	0,80 ± 0,02
	R^2	0,984	0,974	0,983	0,991

Na Tabela 5, observa-se que ambos os modelos de isoterma ajustaram-se bem aos dados experimentais de equilíbrio nas quatro temperaturas estudadas. É possível considerar que não há diferença entre os R^2 do modelo de Langmuir e do modelo de Freundlich para cada temperatura. Segundo Nascimento et al. (2014), o modelo de Langmuir parte do pressuposto que a adsorção ocorre em monocamada e que a distribuição do adsorbato na superfície do adsorvente é homogênea. Já no modelo de Freundlich, a adsorção pode se dar em multicamadas e a distribuição do adsorbato se dá em superfícies heterogêneas. Segundo Oliveira; Coelho, Melo (2018), a constante $1/n$ está relacionada a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Esta constante tem valor entre 0 e 1, e quanto mais próxima de zero, mais heterogênea é a superfície do adsorvente. Pelos valores da constante $1/n$ (Tabela 5) pode-se observar que os valores deram próximos de 1, o que poderia indicar que a superfície da casca de mandioca tende a ser mais homogênea, e poderia explicar o porquê o ajuste aos dois modelos de isotermas foram bons.

No modelo de Freundlich, a constante K_F representa uma medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente (Oliveira; Coelho; Melo, 2018). Observando os valores da constante K_F presentes na Tabela 5, na temperatura de 70°C foi encontrada a maior capacidade de adsorção da casca de mandioca, ou seja, com o aumento da temperatura houve mais facilidade do corante AM ser adsorvido pela CM.

Já no modelo de isoterma de Langmuir, observa-se que a capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) foi maior na temperatura de 25°C , e que este parâmetro foi diminuindo com o aumento da temperatura do processo. Uma possível justificativa para este comportamento seria a degradação dos sítios ativos da casca de mandioca com o aumento da temperatura. Além disso, nesta faixa de temperatura é possível considerar que o processo de adsorção foi endotérmico.

A constante de Langmuir (K_L) é definida como uma constante de equilíbrio de adsorção que está relacionada com a energia de ligação entre o adsorvente e o adsorbato (Leandro-Silva et al., 2020). Pela Tabela 5, é possível observar que conforme o aumento da temperatura do processo se teve um aumento proporcional na constante de Langmuir. Este comportamento, também observado para a constante K_F , pode estar associado ao maior grau de agitação molecular favorecer a interação/ligação entre a molécula do corante AM e os sítios ativos da casca de mandioca.

Por fim, o parâmetro q_{\max} relacionado a capacidade máxima de adsorção do adsorvente é muito usado para comparar a eficiência entre diferentes adsorventes. Os valores de q_{\max} obtidos pelo modelo de Langmuir para a casca de mandioca refletem sua elevada capacidade adsorptiva em relação a outros resíduos agroindustriais reportados na literatura, tais como, bainha

do palmito pupunha ($q_{\max} = 51 \text{ mg g}^{-1}$) e palha de milho ($q_{\max} = 103 \text{ mg g}^{-1}$) reportados por Honorato et al. (2015); casca de batata ($q_{\max} = 49 \text{ mg g}^{-1}$) reportado por Alfredo et al. (2015); bagaço de cana-de-açúcar ($q_{\max} = 68 \text{ mg g}^{-1}$) reportado por Jorge; Tavares; Santos (2015) e fibra de coco ($q_{\max} = 105 \text{ mg g}^{-1}$) reportado por (Oliveira; Coelho; Melo, 2018). Logo, os valores encontrados para o parâmetro q_{\max} em todas as temperaturas estudadas indicam a boa eficiência de remoção do corante AM utilizando o resíduo agroindustrial de casca de mandioca.

4 CONCLUSÕES

A casca de mandioca se destacou entre os seis resíduos agroindustriais com a melhor concentração de corante removido em 93%. A utilização de pouca quantidade de material adsorvente, além de mostrar eficiência na remoção o torna viável com a utilização de apenas 1 g da CM. O sistema não necessitou da correção de pH, pois o melhor desempenho se teve em pHs neutro (pH 6) e em temperatura ambiente (25°C). O estudo cinético mostrou um bom ajuste para os modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem nas duas temperaturas trabalhadas. O ajuste do modelo Weber-Morris ocorreu para as temperaturas de 35 e 65°C e resultou na difusão intrapartícula nas duas temperaturas, sendo essa etapa limitante do processo.

Nas isotermas de adsorção, os modelos de Langmuir e Freunlich ajustaram-se bem aos dados de equilíbrio para todas as temperaturas testadas. A menor temperatura (25°C) estudada mostrou maior capacidade máxima de adsorção, logo, trabalhando nesta temperatura não há a necessidade de gastos energéticos, ou seja, a adsorção em 25°C resultou em maior valor de q_{\max} e possui menor custos comparada com as demais, sendo ainda mais viável. Por fim, a casca de mandioca apresentou-se como um potencial material adsorvente, com custos reduzidos no processo, contribuindo na agregação de valor ao resíduo agroindustrial e, ao mesmo tempo, reduzindo impactos ambientais causados.

REFERÊNCIAS

- ALFREDO, Ana Priscila C.; GONÇALVES, Gilberto C.; LOBO, Viviane S.; MONTANHER, Silvana 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, 2015. Disponível em: <<https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/606/647>>
- ARRIEL, Luiz Fernando Pereira; COSTA, Fabíola Melazo Amorim Silva; SEOLATTO, Araceli Aparecida; FREITAS, Fernanda Ferreira. Adsorção do corante reativo azul BF-5G em bagaço de malte bruto e lavado. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 10, p. 18496-18503, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.34117/bjdv5n10-102>>
- AZEREDO, Henriette Monteiro Cordeiro de, MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli, FURTADO, Roselayne Ferro, ROSA, Morsyleide de Freitas. Aplicação da nanotecnologia em embalagens de alimentos. In: Azeredo, Henriette Monteiro Cordeiro de. (Org). **Fundamentos de Estabilidade de Alimentos**. 2. ed. rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2012, 289- 326. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Nedio-Wurlitzer-2/publication/259054710_Fundamentos_de_estabilidade_de_alimentos/links/5702434108aee995dde986a7/Fundamentos-de-estabilidade-de-alimentos.pdf#page=287>
- BASTOS, A.; CORREIA, P. S.; DE LIMA, S. G.; PEREIRA, A. R.; YOKOYAMA, L.; ALHADEFF, E. M. Aplicação de *Horseradish peroxidase* imobilizada na descoloração de azul de metileno. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 7995-8002, 2015. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Lidia-Yokoyama-2/publication/300654725_APLICACAO_DE_HORSERADISH_PEROXIDASE_IMOBILIZADA_NA_DESCOLORACAO_DE_AZUL_DE_METILENO/links/574cda0508aec988526a255c/APLICACAO-DE-HORSERADISH-PEROXIDASE-IMOBILIZADA-NA-DESCOLORACAO-DE-AZUL-DE-METILENO.pdf>
- BATISTA, Raquel de Almeida. **Produção e avaliação sensorial de cerveja com pinhão (*Araucaria angustifolia*)**. 2014. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. Disponível em: <<https://doi.org/10.11606/D.97.2014.tde-24032015-160430>>
- CANTO, Andressa Emanuelle; SOUSA, Arley de Brito Magalhães; DA CUNHA, Renata Nepomunuceno. Caracterização físico-química de resíduos agroindustriais para uso em adsorção de azul de metileno. **Anais do CENAR**, v. 4, p. 66-66, 2022. Disponível em: <<https://anais.unipam.edu.br/index.php/cenar/article/view/2553/381>>
- CARVALHO, Amelia Guimarães et al. Efeito da adição de resíduos de poda da erva-mate em painéis aglomerados. **Revista Árvore**, v. 39, p. 209-214, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0100-67622015000100020>
- CARVALHO, Terezinha Elizabeth Mendes de; FUNGARO, Denise Alves; IZIDORO, Juliana de Carvalho. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, p. 358-363, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000200023>>

CASTRO, Egon Simão Chiquito de et al. Aplicação do farelo da casca de pinhão na remoção de metais traço e corantes de amostras de água. 2018. Disponível em: <<http://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/2955>>

COÊLHO, Jackson Dantas. Milho: produção e mercados. 2021. Disponível em: <<s1dspp01.dmz.bnb:8443/s482-dspace/handle/123456789/1115>>

CORNEJO, F. E. P. et al. Descascamento e secagem de pinhão (*Araucaria angustifolia*) para a obtenção de farinha. 2014. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/1003217/1/CT2064.pdf>>

DA SILVA, José Eduardo et al. Estudo de cinética e equilíbrio de adsorção empregando a casca do coco modificada quimicamente para a remoção de Pb (II) de banho sintético. **Rev. Virtual Quim**, v. 10, n. 5, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20180086>

DAHRI, Muhammad Khairud; KOOH, Muhammad Raziq Rahimi; LIM, Linda BL. Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1434-1444, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.008>>

DANTAS, Sandra Cristina; TEIXEIRA, Gustavo Fernandes; FERRARI, Júlia Galvani; RUY, Leticia Motta; TRINDADE, Renata Soares; CARMELLO, Victória de Oliveira. Adsorção do corante verde de malaquita utilizando casca de banana e sabugo de milho como adsorvente. **Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação**, v. 5, n. 2, p. 124-139, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.18554/rbcti.v5i2.3839>>

DAUDT, Renata Moschini et al. Comparative study on properties of edible films based on pinhão (*Araucaria angustifolia*) starch and flour. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 279-287, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.03.040>>

DE MELO, Denise Wibelinger; CAVALCANTE, Bianca D.'arck Melo; AMANTE, Edna Regina. Caracterização do araçá vermelho (*Psidium Cattleianum* Sabine) liofilizado em pó. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 29868-29875, 2020. Disponível em: <<https://10.34117/bjdv6n5-442>>

DE SALES, Priscila F. et al. Produção, caracterização e aplicação do carvão ativado obtido a partir do sabugo de milho: a busca pelo reaproveitamento de um resíduo agroindustrial. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1174-1188, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150066>>

DOURADO, Daisy Parente; MACEDO, Deny Alves; TONANI, Flavia Lucila; MURAISHI, Cid Tacaoca. Caracterização bromatológica e classificação da casca da mandioca como fonte para alimentação animal. **Revista Integralização Universitária**, n. 16, 2017. Disponível em: <<https://to.catolica.edu.br/revistas/index.php?journal=riu&page=article&op=view&path%5B%5D=143&path%5B%5D=77>>

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais**

e **Processos**, v. 9, n. 1, p. 51-59, 2014. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/429/308>>

DUEK, Alicia Elena; FASCIOLO, Graciela Elena. Uso industrial del agua en Mendoza, Argentina: coeficientes para la industria alimenticia. **Tecnología y ciencias del agua**, v. 5, n. 3, p. 51-62, 2014. Disponível em: <<https://www.scielo.org.mx/pdf/tca/v5n3/v5n3a4.pdf>>

ESTRADIOTO, Juliana Davoglio; PINTO, Flávia Santos Twardowski. Adsorção de corante têxtil a partir de resíduos agroindustriais do Litoral Norte gaúcho. In: **6º Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica (SICT)**. 2018. Disponível em: <<https://eventos.ifrs.edu.br/index.php/Salao/SICT2017/paper/viewFile/2835/1217>>

FARIA, P. B.; PINTO, A. M. G.; COSTA, S. F.; TEIXEIRA, J. T.; ROMITTI, F. D.; CARVALHO, P.; SILVA, J. N. Efeito da casca de mandioca sobre a qualidade da carne e parâmetros ruminais de ovinos. **Archivos de zootecnia**, v. 63, n. 243, p. 437-448, 2014. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.4321/S0004-05922014000300005>>

FERNANDES, Gerson Avelino et al. Utilização de técnicas de planejamento experimental na obtenção de carvão de pinhão (*Araucaria angustifolia*) para a adsorção de corante de azul de metileno. **Revista Ciência e Engenharia**, Uberlândia, v. 25, n. 1, p. 105-111, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.14393/19834071.2016.30636>>

FERREIRA, Geane Dias Gonçalves; OLIVEIRA, Ronaldo Lopes; CARDOSO, Elyzabeth Cruz; MAGALHÃES, André Luiz Rodrigues; BRITO, Elieldo Lameira. Valor Nutritivo de Co-produtos da Mandioca. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, v.8, n.4, p. 364-374, 2007. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Goncalves-Dias/publication/285106157_valor_nutritivo_de_co-produtos_da_mandioca/links/5a1d80cda6fdcc0af326e307/Valor-nutritivo-de-co-produtos-da-mandioca.pdf>

FERREIRA, Thais Christine Amoedo; WERLE, Tais; DA ROCHA, Isabela Garcia; POLLI, Vania Regina Gabbi; COLLAZZO, Gabriela Carvalho. Utilização de resíduos agroindustriais como adsorvente de baixo custo para remoção do azul de metileno. **8º Fórum Internacional Ecoinnovar**, Santa Maria/RS, 2019. Disponível em: <<https://ecoinovar.submissao.com.br/8ecoinovar/anais/arquivos/299.pdf>>

FUKUMOTO, Amanda Alcaide Francisco; KURODA, Emília Kiyomi. Seleção de carvões ativados para adsorção de microcistinas. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, p. 295-304, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1413-41522019183445>>

GUIMARÃES, Denílson Lopes Ferreira; Da SILVA, Romário Nunes; ANDRADE, Horasa Maria Lima da Silva; De ANDRADE, Luciano Pires. Cadeia produtiva da mandioca no território brasileiro inovações e tecnologias uma revisão sistemática da literatura: uma revisão sistemática da literatura. **Diversitas Journal**, v. 7, n. 1, p. 0017-0025, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.48017/dj.v7i1.2009>>

HONORATO, Andressa C. et al. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, p. 705-710, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n7p705-710>>

JORGE, Isabella Ribeiro; TAVARES, Fernanda Peres; SANTOS, Kássia G. dos. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 491-500, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.5151/ENEMP2015-LE-730>>

LEAL, Paulo Vitor Brandão; GREGÓRIO, Airton Messias; OTONI, Emiret; SILVA, Paulo Roberto; KRAUSER, Maike de Oliveira; HOLZBACH, Juliana Cristina. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. **Journal Of Biotechnology And Biodiversity**, v. 3, n. 4, p. 166-171, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.20873/jbb.uft.cemaf.v3n4.leal>>

LEANDRO-SILVA, Emerson; PIPI, Angelo Ricardo Favaro; MAGDALENA, Aroldo Geraldo; PIACENTI-SILVA, Marina. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso. **Revista Matéria**, v. 25, n. 2, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1517-707620200002.1056>>

LENHANI, Gabriel Caroline et al. EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CELULOSE DE PALHADA DE SOJA, 2018. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/344286001_EXTRACAO_E_CARACTERIZACAO_DE_CELULOSE_DE_PALHADA_DE_SOJA>

LIMA, Diana Ramos et al. Adsorção do corante verde malaquita utilizando palha de milho modificada por ultrassom. 2017. Disponível em: <<http://repositorio.ufsm.br/handle/1/13842>>

LINHARES, Helísia Pessoa; RIBEIRO, Jackson Anderson Sena; SOUSA, Emanuel Jessé Rodrigues; De LIMA, Fábio Farias; BUARQUE, Hugo Leonardo de Brito; ELOI, Waleska Martins; SILVA, Gloria Maria Marinho; ARAÚJO, Rinaldo dos Santos. Remoção de corante vermelho ácido em solução aquosa via processo Fenton. **Águas Subterrâneas**, v. 37, n. 1, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.14295/ras.v37i1.30203>>

MELANI, Leticia Bittencourt; STRÖHER, Gylles Ricardo; STRÖHER, Gisely Luzia. Estudo comparativo das Isotermas de Langmuir e Freundlich em carvão de casca de coco verde com carvão comercial ativado. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 3, p. 22840-22851, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.34117/bjdv7n3-142>>

MENDONÇA, Veridiana Zocoler de et al. Liberação de nutrientes da palhada de forrageiras consorciadas com milho e sucessão com soja. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, p. 183-193, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/01000683rbc20150666>>

MORAIS, Rayssa de Medeiros; SANTANA, Gregório Mateus; LELIS, Roberto Carlos Costa; SCHUELER, Maria Vanessa Egger; MORBECK, Fernanda Lago; PAES, Juarez Benigno. Produção de carvão ativado a partir de *Eucalyptus dunnii* para adsorção de corante azul de metileno. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 10, n. 1, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v10n1p78-87>>

MOUTA, Ernesto Rinaldi; MELO; Wanderley José; SOARES, Marcio Roberto; ALLEONI, Luis Reynaldo Ferracciú; CASAGRANDE, José Carlos. Adsorção de selênio em Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1033-1041, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-06832008000300012>>

MÜLLER, Laura Cecilia; ALVES, Alcione Aparecida de Almeida; MONDARDO, Renata Iza; SENS, Maurício Luiz. Adsorção do azul de metileno em serragem de *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, p. 687-695, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1413-41522019160344>>

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira; LIMA, Ari Clecius Alves; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Editora Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC)**, Fortaleza/CE, 256 p., 2014. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>>

OLIVEIRA, Fabiano Mendonça de; COELHO, Luciana Melo; MELO, Edmar Isaías de. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1517-707620180004.0557>>

PEREIRA, Elisa dos Santos et al. Frutos de *Psidium Cattleianum*: Uma revisão sobre sua composição e bioatividade. **Química de Alimentos**, v. 258, pág. 95-103, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.03.024>>

PIN, Clarissa Ferreira; PRESTES, Ethielle Bordignon de Carvalho; MESQUITA, Valéria Rondon; LIMA, Diana Ramos; MORAIS, Marcilio Machado; ALMEIDA, André Ricardo Felkl; ROSSETO, Vanessa; RODRIGUES, Luciana Machado. Uso do Bagaço de Butiá no Tratamento de Efluentes para a Remoção de Corante. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 4, n. 1, p. 798-812, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.34188/bjaerv4n1-066>>

SANTOS, Daniela Kelly. **Remoção do corante violeta de metila por adsorção em nanotubos de titanato de hidrogênio: estudo teórico-experimental**. 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Disponível em: <<http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/4383>>

SIVIERO, Amauri; LESSA, Lauro Saraiva; SANTOS, Rosana Cavalcante dos. Variedades de mandioca do Acre. *In*: SIVIERO, Amauri.; SANTOS Rosana Cavalcante dos; MATTAR Eduardo Pacca Luna (org.). **Conservação e tecnologias para desenvolvimento agrícola e florestal do Acre**, 1 ed. Rio Branco: IFAC, p. 519-466, 2019. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/210803/1/26959.pdf>>

SOARES, Maurício Robério Silva; JOSÉ, Alcebiades Rebouças São; NUNES, Renan Thiago Carneiro; SILVA, Ricardo de Andrade; CAETANO, Ana Paula Oliveira; OLIVEIRA, Denise Soares; NOLASCO, Cláudio de Azevedo; RAMPAZZO, Mariana Costa. Períodos de interferência de plantas infestantes na cultura da mandioca, submetida ou não à adubação NPK, em Vitória da Conquista-Ba. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 42, n. 1, p. 237-247, 2019. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/210803/1/26959.pdf>>

SOUZA, Evandro Francisco Ferreira da Silva.; SOUZA, Ewerton Ferreira da Silva; SILVA, Leonardo Duarte Batista da; RESENDE, Carolina Guedes Fioravante; NASCENTES, Alexandre Lioi. Avaliação da capacidade adsorptiva do sabugo de milho triturado / Assessment of the adsorptive capacity of shrimped corncob. **Brazilian Journal of Animal and**

Environmental Research, [S. l.], v. 2, n. 4, p. 1174–1190, 2019. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BJAER/article/view/2574>

STEPANIACK, Luana; BARANOSKI, Keli Cristina Wegermann; SORANSO, Flávio Miguel Cancelier; SCHMITZ, Edineia Paula Sartori; STARIKOFF, Karina Ramirez. Avaliação da qualidade da água utilizada na produção de alimentos. **Revista Ciência em Extensão**, v. 16, p. 198-208, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.23901/1670-4605.2020v16p198-208>>

STUEPP, Carlos André et al. Indução de brotações epicórmicas por meio de anelamento e decepa em erva-mate. **Ciência Florestal**, v. 26, p. 1009-1022, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.5902/19805098242>>

TAKESHITA, Vanessa. et al. Isotermas de Adsorção de Diuron e Hexazinone em Água Potável Utilizando Quatro Resíduos Agroindustriais. **Planta Daninha**, v. 38, p. e020216260, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-83582020380100013>>

VEIT, Márcia T. et al. Utilização do resíduo de erva-mate como material adsorvente do corante azul de metileno. **Eclética Química**, v. 39, p. 227-243, 2014. Disponível em: <<https://www.redalyc.org/pdf/429/42955127017.pdf>>

ANEXO A – Normas da Revista “*Brazilian Journal of Development*”

Lista de Verificação para Preparação da Submissão:

- O arquivo da submissão estar em formato Microsoft Word, OpenOffice ou RTF;
- URLs para as referências informadas quando possível;
- O texto estar em espaço simples; fonte 12 pontos; emprega itálico em vez de sublinhado (exceto em endereços URL); as figuras e tabelas estão inseridas no texto, não no final do documento na forma de anexos;
- A BJD aceita apenas artigos originais, não publicados em outras revistas. Artigos apresentados em eventos são aceitos, desde que essa informação seja disponibilizada pelos autores.

As regras para formatação e preparação de originais são:

- Máximo de 20 páginas e 8 autores;
- Fonte Times New Roman, tamanho 12, espaçamento entre linhas de 1,5;
- Figuras, Gráficos e Tabelas devem aparecer junto ao texto, editáveis, em fonte 10, tanto para o conteúdo quanto para o título (que deve aparecer logo acima do elemento gráfico) e fonte (que deve aparecer logo abaixo do elemento gráfico);
- Título em português e inglês, no início do arquivo, com fonte 14;
- Resumo e abstract, juntamente com palavras-chave e keywords, com espaçamento simples, logo abaixo do título;
- O arquivo enviado não deve conter a identificação dos autores.

ANEXO B – Curva de calibração do corante azul de metileno