



INSTITUTO FEDERAL DA BAHIA
CAMPUS SALVADOR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

MAYARA SOUZA OLIVEIRA

**OBTENÇÃO DE BIOCARVÃO A PARTIR DA MISTURA ENTRE LEUCENA
(*Leucaena leucocephala*) E LICOR PRETO INDUSTRIAL PARA REMOÇÃO DE
CORANTES TÊXTEIS**

Salvador
2024

MAYARA SOUZA OLIVEIRA

**OBTENÇÃO DE BIOCÁRVÃO A PARTIR DA MISTURA ENTRE LEUCENA
(*Leucaena leucocephala*) E LICOR PRETO INDUSTRIAL PARA REMOÇÃO DE
CORANTES TÊXTEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia de Materiais.

Orientador: André Rosa Martins
Coorientador: Cesário Francisco das Virgens

Salvador

2024

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS DO IFBA, COM OS
DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

0482o Oliveira, Mayara Souza

Obtenção de biocarvão a partir da mistura entre leucena (*Leucaena leucocephala*) e licor preto industrial para remoção de corantes têxteis / Mayara Souza Oliveira; orientador André Rosa Martins -- Salvador, 2024.

83 p.

Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais) -- Instituto Federal da Bahia, 2024.

1. Adsorventes. 2. Biomassa. 3. Resíduo industrial. I. Martins, André Rosa, orient. II. TÍTULO.

CDU 66.021.3.081.3



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BAHIA
R. Emídio dos Santos - Bairro Barbalho - CEP 40301-015 - Salvador - BA - www.portal.ifba.edu.br

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS -
PPGEM**

**Obtenção de biocarvão de Leucena (*Leucaena leucocephala*) e licor preto para
remoção de corantes têxteis**

MAYARA SOUZA OLIVEIRA

Produto Gerado: Dissertação

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). **André Rosa Martins** – PPGEM/IFBA

Coorientador(a): Prof(a). Dr(a). **Cesário Francisco das Virgens** – PPGEM/IFBA

Banca Examinadora:

Prof. Dr. **André Rosa Martins**

Orientador do PPGEM – Instituto Federal da Bahia – IFBA

Prof(a). Dr(a). **Luciene Santos Carvalho**

Examinadora Interna ao PPGEM – Instituto Federal da Bahia – IFBA

Profa. Dra. **Flávia Silva Cunha**

Examinadora Externa ao PPGEM – Instituto Federal da Bahia – IFBA

Profa. Dra. **Priscila Ferreira de Oliveira**

Examinadora Externa – Nome da instituição – Sigla da Instituição

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela banca examinadora em
15/08/2024.



Documento assinado eletronicamente por **ANDRE ROSA MARTINS, Professor Efetivo**, em 26/08/2024, às 07:53, conforme decreto nº 8.539/2015.



Documento assinado eletronicamente por **FLAVIA SILVA CUNHA, Professor do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico - Campus Lauro de Freitas**, em 26/08/2024, às 09:56, conforme decreto nº 8.539/2015.



Documento assinado eletronicamente por **LUCIENE SANTOS CARVALHO, Professor Efetivo**, em 26/08/2024, às 15:28, conforme decreto nº 8.539/2015.



Documento assinado eletronicamente por **Priscila Ferreira de Oliveira, Usuário Externo**, em 26/08/2024, às 16:24, conforme decreto nº 8.539/2015.



A autenticidade do documento pode ser conferida no site http://sei.ifba.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&acao_origem=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0 informando o código verificador **3668775** e o código CRC **05A90047**.

*Dedico esta conquista ao meu pai, Roque Santos Oliveira e à
minha família, pela educação, amor incondicional e por
acreditarem em mim.*

*Ao Carlos Eduardo Oliveira de Souza, meu filho e pequeno
companheiro (agora não tão pequeno assim) por ser meu grande
amor e minha fortaleza.*

*Ao meu sobrinho, Jamal Oliveira Duarte, por me ensinar mais uma
vez sobre o amor, sua chegada trouxe renovação.*

*Aos que vieram e aos que virão depois de mim, essa conquista é
nossa.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos **Orixás**, por meu *ori*, pela proteção e pelo amor.

À minha irmã e parceira, **Steffani Souza Oliveira**, obrigada por todo amor, suporte e apoio nas horas difíceis, pelas críticas e conselhos, eu não teria chegado sozinha até aqui se não fosse você!

Ao meu orientador, **Dr. André Rosa Martins**, por acreditar e investir em mim, até mesmo quando eu desacreditei; pelo conhecimento passado, pela dedicação, pela paciência, por enfrentar junto comigo os desafios até a concretização deste trabalho e, principalmente, pela amizade!

Ao meu coorientador, **Dr. Cesário Francisco das Virgens**, por sempre estar à disposição para tirar minhas dúvidas e parcerias.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada (**PGQA**) por abrir as portas dos Laboratórios de Pesquisa Química do Estado Sólido, para que este projeto pudesse ser executado.

À **Tainah Gomes** e ao professor **Dr. Wellington Correia de Carvalho**, do IFBA *campus* Porto Seguro, por toda parceria e suporte durante os momentos em que estive no laboratório do *campus*.

Ao meu amigo **Rafael Frazão**, pela amizade e pela ajuda com árdua coleta das vagens, sua parceria foi muito importante!

Aos colegas do Grupo de Pesquisa em Materiais e Catálise (**GPMAC**): Jéssica Ramos, Paulo Santana, pelas conversas, resenhas, e conhecimento trocado; aos demais, por me acolherem desde o início; e especialmente à Edinilson Camelo (**Dimas**), pela parceria e por sempre me socorrer no lab.

À querida **Dona Antônia**, técnica do laboratório de pesquisa Química do Estado Sólido – UNEB, pelas conversas, pelo carinho e pela colaboração nas análises de TG, FTIR e DRX.

À técnica **Carina Soares**, IFBA *campus* Salvador, pelas análises de MEV.

Ao meu amigo, companheiro de loucuras educacionais e afins, **Dianson Oliveira**, pela amizade, por me suportar todos os dias e por me apoiar sempre.

À **FAPESB** pelo financiamento deste trabalho por meio de concessão de bolsa de Pós-Graduação.

Enfim, a todos que contribuíram de forma direta e indireta para a realização desse trabalho, muito obrigada.

RESUMO

Tendo em vista que a indústria têxtil é uma das que mais produz e contamina corpos hídricos, a conscientização sobre o impacto ambiental da emissão desses efluentes resultou na busca por processos e materiais alternativos para tratar esses resíduos. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo desenvolver materiais a partir da mistura de partes da leucena (*Leucaena leucocephala*) com o licor preto, visando a aplicação em processos adsorptivos para remoção de corantes têxteis. Para isto, partes da leucena (vagem e/ou semente) foram misturadas ao licor preto. Os sólidos foram carbonizados em forno mufla, sob atmosfera inerte. Foram obtidos, também, carvões das biomassas precursoras, a fim de comparação. Os sólidos (precursores e carvões) foram caracterizados por Análise Termogravimétrica, Espectro no Infravermelho com Transformada de Fourier, Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Ponto de Carga Zero e Análise de Espectroscopia Raman com Microscopia Confocal, e avaliados como adsorventes, utilizando-se azul de metileno como molécula modelo. A análise termogravimétrica das biomassas indicou baixa variação na perda de massa para os precursores, na faixa de 400 a 1000 °C, com massa residual variando entre 25-54% até 600 °C. Os espectros de infravermelho confirmaram a presença de diversos grupos funcionais lignocelulósicos da biomassa, bem como sua eliminação após a pirólise. Os difratogramas e espectros Raman confirmam a predominância de carbono amorfo e estrutura desorganizada nos carvões. Os adsorventes obtidos da mistura mostraram-se eficientes na remoção do corante azul de metileno, em soluções com valores de pH acima do ponto de carga zero (7,0-9,0), com remoção entre 87% e 94%, para as amostras da semente e vagem, respectivamente. Os experimentos cinéticos se adequaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, com os materiais apresentando capacidade adsorptiva de 3,64 mg.g⁻¹, para a amostra da semente com licor, e de 4,40 mg.g⁻¹, para a amostra da vagem com licor.

Palavras-Chave: adsorventes; biomassa; resíduo industrial.

ABSTRACT

Considering that the textile industry is one of the industries that produces the most water and pollutes it, awareness of the environmental impact of these effluents has led to the search for alternative processes and materials to treat these residues. In this context, this study aimed to develop materials from the mixture of parts of leucaena (*Leucaena leucocephala*) with black liquor, aiming at their application in adsorptive processes for the removal of textile dyes. For this purpose, parts of leucaena (pod and/or seed) were mixed with black liquor. The solids were carbonized in a muffle furnace under an inert atmosphere. Charcoals from the precursor biomass was also obtained for comparison purposes. The solids (precursors and coals) were characterized by thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared spectrum, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, zero-charge point and Raman spectroscopy analysis with confocal microscopy, and evaluated as adsorbents, using methylene blue as a model molecule. The thermogravimetric analysis of the biomasses indicated low variation in the mass loss for the precursors, in the range of 400 to 1000 °C, with residual mass ranging from 25-54% up to 600 °C. The infrared spectra confirmed the presence of several lignocellulosic functional groups in the biomass, as well as their elimination after pyrolysis. The diffractograms and Raman spectra confirm the predominance of amorphous carbon and disorganized structure in the coals. The adsorbents obtained from the mixture were efficient in removing methylene blue dye in solutions with pH values above the zero charge point (7.0-9.0), with removal between 87% and 94% for the seed and pod samples, respectively. The kinetic experiments best fit the pseudo-second-order kinetic model, with the materials presenting an adsorptive capacity of 3.64 mg.g⁻¹ for the seed sample with liquor and 4.40 mg.g⁻¹ for the pod sample with liquor.

Keywords: adsorbents; biomass; industrial waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável.....	12
Figura 2. Países exportadores mundiais de têxteis – 2022 (milhões de US\$).....	19
Figura 3. Estrutura do grão do carvão ativado.....	22
Figura 4. Exemplos de possíveis fontes de biomassa.....	23
Figura 5. Imagens de diferentes partes da planta de <i>Leucaena leucocephala</i> : a) flores em capítulos globosos; b) inflorescências com brotos jovens; c) folhas (bipinadas); d) vagens; e) sementes.....	25
Figura 6. Principais países produtores de papel em 2021 - em milhões de toneladas.....	28
Figura 7. Principais países produtores de celulose em 2021- em milhões de toneladas.....	29
Figura 8. Planta inteira da <i>Leucaena leucocephala</i> no IFBA campus Porto Seguro, Bahia, Brasil.....	34
Figura 9. Licor preto diluído.....	35
Figura 10. Material precursor impregnado: a) vagem da leucena com licor; b) semente da leucena com licor.....	37
Figura 11. Curvas de TG/DTG da vagem da leucena (sob atmosfera de N ₂ e taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹).....	43
Figura 12. Curva TG/DTG semente da leucena (sob atmosfera de N ₂ e taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹).....	44
Figura 13. Curva TG/DTG licor preto (sob atmosfera de N ₂ e taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹).....	46
Figura 14. Espectros de FTIR das amostras da vagem (<i>L. leucocephala</i>): <i>in natura</i> ; carvão da vagem pura (CVL); e carvão da vagem impregnada com licor preto (CVL-LP).....	48

Figura 15. Espectros de FTIR das amostras da semente (<i>L. leucocephala</i>): <i>in natura</i> ; carvão da semente pura (CSL); e carvão da semente impregnada com licor preto (CSL-LP).....	49
Figura 16. Difractogramas das amostras da vagem (<i>L. leucocephala</i>): carvão da vagem pura (CVL) e carvão da vagem impregnada com licor preto (CVL-LP). [(*) = fase amorfa; (#) = fase grafítica].....	50
Figura 17. Difractogramas das amostras da semente (<i>L. leucocephala</i>): carvão da semente pura (CSL) e carvão da semente impregnada com licor preto (CSL-LP). [(*) = fase amorfa; (#) = fase grafítica].....	51
Figura 18. Espectros Raman para biocarvões obtidos de diferentes partes de leucena: vagem (CVL) e semente (CSL).....	53
Figura 19. Espectros Raman para biocarvões obtidos de diferentes partes de leucena: vagem (CVL) e vagem com licor preto (CVL-LP).....	54
Figura 20. Imagens MEV para amostras da vagem (<i>L. leucocephala</i>): CVL com ampliação de 1000x (a) e 2000x (b); CVL-LP com ampliação de 1000x (c) e 2000x (d).....	55
Figura 21. Imagens MEV para amostras da semente (<i>L. leucocephala</i>): CSL com ampliação de 1000x (a) e 2000x (b); CSL-LP com ampliação de 1000x (c) e 2000x (d).....	56
Figura 22. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) das amostras CVL e CVL-LP (esquerda) e das amostras CSL e CSL-LP (direita) [agitação de 100 rpm; t = 24 h; temperatura ambiente].....	57
Figura 23. Capacidade adsortiva dos biocarvões em função do pH da solução (V = 50 mL; $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; t = 150 min; temperatura ambiente).....	60
Figura 24. Eficiência de remoção do AM pelos biocarvões em função do tempo para diferentes concentrações. (a) CSL-LP; (b) CVL-LP (V = 50 mL; $C_0 = 6 \text{ mg.L}^{-1}$; m = 0,1 g; pH = 9 e 10; temperatura ambiente).....	62
Figura 25. Capacidade adsortiva do biocarvão CSL-LP, em função do tempo, e aplicação aos modelos de PPO e PSO (V = 50 mL; $C_0 = 6 \text{ mg.L}^{-1}$; m = 0,1 g; pH = 10;	

temperatura ambiente).....63

Figura 26. Capacidade adsortiva do biocarvão CSL-LP em função do tempo e aplicação aos modelos de PPO e PSO ($V = 50 \text{ mL}$; $C_0 = 8 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $\text{pH} = 10$; temperatura ambiente).....63

Figura 27. Capacidade adsortiva do biocarvão CSL-LP em função do tempo e aplicação aos modelos de PPO e PSO ($V = 50 \text{ mL}$; $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $\text{pH} = 10$; temperatura ambiente).....64

Figura 28. Capacidade adsortiva do biocarvão CVL-LP em função do tempo e aplicação aos modelos de PPO e PSO ($V = 50 \text{ mL}$; $C_0 = 6 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $\text{pH} = 9$; temperatura ambiente).....65

Figura 29. Capacidade adsortiva do biocarvão CVL-LP em função do tempo e aplicação aos modelos de PPO e PSO ($V = 50 \text{ mL}$; $C_0 = 8 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $\text{pH} = 9$; temperatura ambiente).....65

Figura 30. Capacidade adsortiva do biocarvão CVL-LP em função do tempo e aplicação aos modelos de PPO e PSO ($V = 50 \text{ mL}$; $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $\text{pH} = 9$; temperatura ambiente).....66

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1. Aplicações da <i>Leucaena leucocephala</i>	27
Quadro 2. Composição do licor preto.....	31
Quadro 3. Formas de reaproveitamento e aplicações do licor preto.....	33
Quadro 4. Codificação dos materiais precursores.....	36
Quadro 5. Nomenclatura dos adsorventes obtidos.....	37
Tabela 1. Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura do pico (T_p), temperatura final (T_f) e perdas de massa por evento (I, II e III) para as amostras precursoras.....	45
Tabela 2. Relação das bandas D, G, S e razão da intensidade entre a banda D e G (ID/IG) dos biocarvões.....	55
Tabela 3. Valores de Ponto de Carga Zero.....	58
Tabela 4. Valores de pH dos ensaios.....	59
Tabela 5. Valores de pH ajustado para cada amostra.....	61
Tabela 6. Parâmetros dos modelos de cinética ajustados aos dados experimentais para CSL-LP.....	67
Tabela 7. Parâmetros dos modelos de cinética ajustados aos dados experimentais para CSL-LP.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confecção
- AEA – Agência Europeia do Ambiente
- AM – Azul de Metileno
- ANA – Agência Nacional de Águas e saneamento Básico
- CA – Carvão ativado
- CVL – Carvão da vagem da leucena
- CSL – Carvão da semente da leucena
- CSL-LP – Carvão da semente da leucena impregnada com licor preto
- CVL-LP – Carvão da vagem da leucena impregnada com licor preto
- DRX – Difração de Raios X
- DTG – Termogravimetria Derivada
- FAO – Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
- FFB – Flora e Funga do Brasil
- FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
- IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- ONU – Organização das Nações Unidas
- PCZ – Ponto de Carga Zero
- PNUMA – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
- POA – Processos Oxidativos Avançados
- SL – Semente da leucena
- TG – Análise Termogravimétrica
- UNESCO – Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura
- VL – Vagem da leucena

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo Geral.....	15
2.2. Objetivos específicos.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. Importância e métodos de tratamento de efluentes.....	17
3.2. Indústria Têxtil.....	18
3.2.1. Processos de remoção ou degradação de corantes por materiais carbonáceos.....	21
3.3. As biomassas.....	24
3.3.1. <i>Leucaena leucocephala</i> (Lam.) de Wit. (leucena).....	24
3.3.2. Indústria de Papel e Celulose.....	28
3.3.2.1. Licor Preto.....	29
4. PARTE EXPERIMENTAL	34
4.1. Preparação das amostras.....	34
4.1.1 Coleta e obtenção das biomassas precursoras.....	34
4.1.2 Síntese dos adsorventes.....	36
4.2. Caracterização dos precursores e adsorventes.....	37
4.2.1. Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....	37
4.2.2. Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR).....	38
4.2.3. Difração de Raios X (DRX).....	38
4.2.4. Espectroscopia Raman.....	38
4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
4.3. Avaliação do desempenho dos adsorventes na remoção de corantes.....	40
4.3.1. Efeito do pH.....	40
4.3.2 Efeito da concentração de AM e do tempo de adsorção.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1. Caracterização dos precursores e adsorventes.....	42
5.1.1. Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....	42
5.1.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	47
5.1.3. Difração de Raios X (DRX).....	50
5.1.4. Espectroscopia Raman.....	52
5.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
5.2. Avaliação do desempenho dos adsorventes na remoção de AM.....	59
5.2.1 Efeito do pH.....	59
5.2.2 Efeito da concentração de AM e tempo de adsorção.....	61
6. CONCLUSÕES	69
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

1. INTRODUÇÃO

Em meio a uma crise planetária causada por mudanças climáticas, perda de biodiversidade, poluição e geração de resíduos, percebe-se que o uso desenfreado de recursos naturais segue aumentando e que o caminho para atingir os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030 proposta pelas Nações Unidas (ONU) ainda é longo.

Os ODS são compostos por 17 objetivos e 169 metas, e esses temas vêm sendo incorporados às pesquisas de forma direta ou indireta (Gaertner *et al.*, 2021). Dentre os objetivos propostos (Figura 1), podemos destacar quatro deles: i) ODS 6 - Água potável e saneamento juntamente com o ODS 14 - Vida na água; ii) ODS 12 - Consumo e produção responsáveis; iii) ODS 15 - Vida Terrestre (ONU, 2023).

Figura 1. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável.



Fonte: ONU, 2023.

O ODS 6 tem por objetivo “garantir a disponibilidade e gestão sustentável da água potável e do saneamento para todos” e dentre as metas apresentadas para seu cumprimento, destaca-se a meta 6.3, que visa a melhoria da qualidade da água, com redução da poluição, eliminação de despejo e minimização da liberação de produtos químicos e materiais perigosos, assim como a redução à metade da

quantidade de águas residuais não tratadas. No âmbito da ODS 12, que visa “garantir padrões de consumo e de produção sustentáveis”, a meta norteadora é a 12.5, que prevê a redução da geração de resíduos por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso. No que tange à vida terrestre, o ODS 15 objetiva “proteger, restaurar e promover o uso sustentável dos ecossistemas terrestres, gerir de forma sustentável as florestas, combater a desertificação, travar e reverter a degradação dos solos e a perda da biodiversidade”; sendo assim, dentre as metas propostas, a 15.8 visa implementar medidas para evitar ou reduzir significativamente os impactos causados por espécies exóticas invasoras em ecossistemas terrestres e aquáticos (ONU, 2023).

Nesse contexto, de acordo com a UNESCO (2021), aproximadamente 80% de todas as águas residuais municipais e industriais, em escala global, são lançadas no meio ambiente sem qualquer tratamento prévio, pondo em risco a saúde humana e o ecossistema (Koncagül; Tran; Connor, 2021). Entre os diversos compostos lançados em águas superficiais, destacam-se os corantes, largamente usados, sobretudo, na indústria têxtil. Os impactos causados pelo lançamento desses efluentes têm gerado discussões e pesquisas a respeito da produção de novos materiais e tratamentos adequados a esses resíduos, como biorremediação, filtração, processos oxidativos avançados (POA's), sendo o maior destaque para processos adsorptivos (Marques; Conceição, 2022).

Materiais carbonáceos, como carvão ativado e biocarvões, apresentam resultados eficientes na remoção de corantes e outros poluentes aquáticos, como metais pesados. A ação desses materiais se baseia no fenômeno da adsorção, e isso se deve ao fato de apresentarem propriedades adequadas, como alta área específica, porosidade, e diversos grupos funcionais superficiais. A obtenção dos carvões pode, aliada às ODS, ser realizada a partir de resíduos vegetais, como resíduos agrícolas e florestais. Dessa forma, tanto a utilização, quanto a obtenção desses carvões contribuem de forma sustentável com o meio ambiente (Abatal *et al.*, 2022).

Uma fonte de resíduo florestal destacada no presente trabalho é a leucena (*Leucaena leucocephala*). A leucena é uma espécie exótica originária da América Central que se adaptou facilmente ao Brasil, onde foi introduzida devido ao seu potencial forrageiro (Drumond; Ribaski, 2010). De porte arbustivo, muitas ramificações e alta produção de vagens e sementes, possui como características

biológicas o desenvolvimento rápido e a alta reprodução (Machado; Drummond; Barreto, 2020). Estas características lhe permitem competir com espécies nativas e, em alguns casos, sobrepor-se a elas em seus habitats, apresentando potencial invasor (Machado; Drummond; Barreto, 2020; Mello, 2014); este efeito pode ser observado em várias áreas urbanas no país, inclusive em vários pontos da cidade de Salvador, Bahia, por exemplo. Sendo assim, seus frutos e sementes são resíduos no meio ambiente e podem se tornar uma rica fonte de carvão ativado (Patil; Shrivastava, 2010; Yusuff, 2019).

Estudos demonstraram que diferentes partes da leucena, como madeira, folhas, vagens e sementes podem ser usadas como potenciais adsorventes para remoção de metais pesados e dióxido de carbono (Abatal *et al.*, 2022; Ibrahim *et al.*, 2019; Gautam *et al.*, 2023; Raj; Kardam; Srivastava, 2013). Entretanto, não foram encontrados trabalhos que utilizassem essa biomassa no estudo da adsorção de corantes têxteis.

Além de biomassas de origem vegetal, a literatura tem apontado resíduos industriais, a exemplo do licor preto, um resíduo da indústria de celulose e papel, como potencial precursor para adsorventes. Rico em lignina e contendo sais inorgânicos, sua composição contribui para a obtenção de um material carbonáceo com as propriedades necessárias para processos adsorptivos, sejam eles de remoção de corantes, fenóis e outros contaminantes, como sulfeto de hidrogênio (Feng *et al.*, 2021; Kim *et al.*, 2020; Oliveira *et al.*, 2020; Sun *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2016). No entanto, geralmente, os autores utilizam processos de tratamento de custo elevado em algumas etapas, incluindo o emprego de solventes, resultando em resíduos e subprodutos tóxicos (Al-Kaabi *et al.*, 2018; Oliveira *et al.*, 2020).

Recentemente foi reportado o emprego direto do licor preto para a obtenção de carvão ativado, reduzindo os custos com agentes ativadores, denominando o processo de autoativação química (Kim *et al.*, 2020; Oliveira *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2010). Segundo os autores, a ativação é favorecida devido à presença de compostos de sódio (Na) e, em alguns casos, de potássio (K) presentes na composição do licor preto. Kim *et al.* (2020) explicam que os átomos de sódio podem reagir com a superfície de carbono do material, por corrosão, por exemplo, se comportando como “catalisadores”, atacando essa superfície e deixando-a, à medida que a temperatura aumenta. Como resultado, ocorre o aumento da área específica dos carvões.

Sendo assim, é possível gerar benefícios ambientais e econômicos relacionados ao aproveitamento destes resíduos, unindo-os, e reduzindo custos operacionais na etapa de ativação do carvão. Os ODS 12 e 15, anteriormente citados, se alinham à perspectiva deste estudo, que visa à agregação de valor a um resíduo industrial juntamente com uma planta potencialmente invasora e abundantemente disponível, para a produção de materiais adsorventes alternativos, usando técnicas de preparo ambientalmente amigáveis. E não menos importante, que possam ser empregados no tratamento de águas residuais, o que está alinhado à ODS 6. Com isso, se contribui como academia e sociedade civil, com a redução da geração de resíduos e dos impactos da poluição de corpos hídricos.

Portanto, este trabalho estudou o desenvolvimento de adsorventes a partir da mistura da vagem e/ou semente da leucena (*L. leucocephala*) com licor preto, oriundo da indústria de papel e celulose, aproveitando os resíduos inorgânicos presentes nele como agentes ativantes. Além disso, avaliou-se a capacidade adsorptiva dos materiais a partir da remoção do corante Azul de Metileno.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver materiais a partir da mistura de partes da leucena (vagem e/ou semente) com licor preto, visando à aplicação em processos adsorptivos para remoção de corantes têxteis.

2.2. Objetivos específicos

- Produzir adsorventes a partir da *Leucaena leucocephala* e licor preto para remoção de corantes têxteis;
- Determinar as propriedades físico-químicas e estruturais dos precursores e dos sólidos obtidos por pirólise por meio das seguintes técnicas: Análise

Termogravimétrica (TG/DTG), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ});

- Avaliar a capacidade de adsorção dos sólidos obtidos na remoção do corante modelo Azul de Metileno;
- Analisar a influência que a adição do licor preto exerce sobre as propriedades físico-químicas, estruturais e adsorptivas dos materiais obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Importância e métodos de tratamento de efluentes

As águas residuais ou efluentes líquidos são despejos provenientes de diversas atividades ou processos, e podem ser classificados de acordo com a sua origem, podendo ser efluentes domésticos, águas de estabelecimentos comerciais (instituições e hospitais também se enquadram), efluentes agrícolas e efluentes industriais (*United Nations Environment Programme - UNEP, 2023a*). Atualmente, esses resíduos têm se tornado um dos maiores desafios ambientais, pois muitos desses efluentes são lançados no meio ambiente sem tratamento prévio, afetando o ecossistema, a saúde populacional e o desenvolvimento socioeconômico (Kumar *et al.*, 2024; Singh; Chakraborty; Sehgal, 2023; UNEP, 2023a).

Segundo o UNEP (2023a), o manejo inadequado desses resíduos tem ocasionado diversos problemas, como: a degradação dos habitats; contaminação dos corpos receptores e o aumento da temperatura da água, levando a alterações na composição das espécies nativas e desordem nos ecossistemas; a contaminação do solo, afetando a segurança alimentar, pelo uso de águas residuais não tratadas para irrigação agrícola; e o aumento do déficit de abastecimento de água potável (Kumar *et al.*, 2024). Muitos desses poluentes são tóxicos e ambientalmente persistentes (Lobato-Peralta *et al.*, 2021), especialmente em altas concentrações, apresentando efeitos cancerígenos (Reza *et al.*, 2020). Além disso, o excesso de nutrientes nas águas residuais podem causar eutrofização, podendo reduzir os níveis de luz e, conseqüentemente, os níveis de oxigênio, resultando na perda da biodiversidade aquática (UNEP, 2023a).

O *United Nations Environment Programme* ou Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP, 2023a) aponta que, apesar de diversas pesquisas citarem que “mais de 80% das águas residuais são lançadas ao meio ambiente sem serem tratadas ou reutilizadas”, esse número não pode ser comprovado. Isto porque a maioria dos relatórios de progresso baseados na ODS 6, abordam apenas os efluentes urbanos domésticos, enquanto os dados relacionados aos efluentes industriais são apontados por apenas 14 países; nestes casos, cerca de um terço desses resíduos são tratados. O Brasil, por exemplo, não dispõe de dados sistematizados sobre o tratamento de efluentes industriais. No monitoramento mais

recente, realizado pela Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA), em 2021, por exemplo, foram apontados apenas os dados referentes a efluentes domésticos.

Os tipos de poluentes presentes nos efluentes industriais dependem dos tipos de processos que os geram como, por exemplo, produção de energia, processamento de alimentos, produção de papel e celulose, mineração, produção têxtil etc., e podem conter sólidos em suspensão, óleos e graxas, nutrientes, antibióticos, pesticidas, metais pesados e corantes sintéticos (Mukherjee *et al.*, 2022; UNEP, 2023b). Em geral, esses efluentes podem ser tratados por diversos processos, que podem ser físicos, químicos e biológicos, ou uma combinação entre eles. As técnicas convencionais comumente utilizadas são: i) técnicas físicas – floculação/coagulação; filtração por membrana, adsorção; sedimentação; ii) técnicas químicas – ozonização, processos oxidativos avançados (POA's); precipitação; adsorção; iii) técnicas biológicas – lodos ativados; biorremediação, tratamento com microalgas; digestão anaeróbica (Mukherjee *et al.*, 2022; Shabanizadeh; Taghavijeloudar, 2023; Singh; Chakraborty; Sehgal, 2023).

Apesar dos riscos iminentes associados ao descarte desses resíduos, caso não tratados ou tratados indevidamente, há uma falta de comprometimento, transparência e fiscalização dos órgãos competentes, que deixa uma lacuna referente ao quanto desses resíduos são realmente tratados ou reutilizados (UNEP, 2023a), a exemplo daqueles oriundos da indústria têxtil, que é caracterizada por seu elevado consumo de água e, conseqüentemente, um dos maiores produtores de águas residuais (Faria; Órfão; Pereira, 2004; Reza *et al.*, 2020).

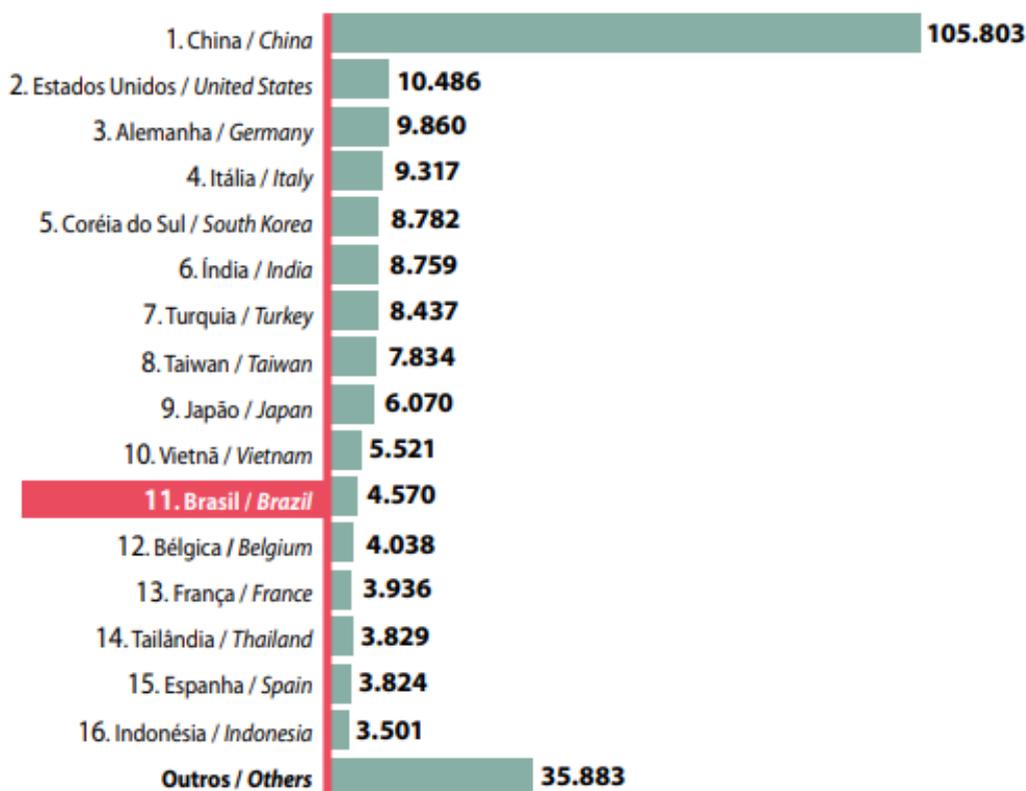
3.2. Indústria Têxtil

O setor têxtil é um dos maiores e mais tradicionais setores industriais, uma vez que está presente no mundo todo. De acordo com a Agência Europeia do Ambiente (AEA, 2024), a produção mundial de fibra têxtil apresentou um aumento de 58 milhões de toneladas, em 2000, para 109 milhões de toneladas, em 2020, com estimativa de que esse número chegue a 145 milhões até 2030. No Brasil, o relatório anual Brasil Têxtil 2023, elaborado pela IEMI - Inteligência de Mercado, em conjunto com a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confecção (ABIT) e o Centro de

Tecnologia da Indústria Química e Têxtil do Senai, por exemplo, aponta uma produção anual de fibra têxtil de 264 mil toneladas no ano de 2022 (IEMI, 2023).

O relatório da IEMI (2023) cita valores referentes à produção desse setor, que arrecadou, em 2022, um montante de R\$193,2 bilhões e a posição do Brasil no ranking de exportadores mundiais (Figura 2). Pode-se ver na imagem que o país ocupa o 11º lugar, e a liderança pertence à China, seguida dos Estados Unidos, Alemanha e Itália; as outras posições são ocupadas por países asiáticos, mostrando o forte poder exportador do continente.

Figura 2. Países exportadores mundiais de têxteis – 2022 (milhões de US\$).



Fonte: IEMI, 2023.

Apesar das informações relevantes sobre economia e produtividade, os processos de produção, como fiação, tecelagem, malharia, beneficiamento e confecção, são apresentados diretamente apenas na versão completa do relatório da IEMI (acesso pago). Dados referentes ao consumo de água e energia,

quantidade de efluentes e resíduos sólidos gerados, assim como responsabilidade ambiental, não são citados.

A crescente modernização da indústria têxtil e a ascensão da moda rápida têm contribuído para o setor se tornar um dos maiores contribuidores da tríplice crise planetária. Segundo a AEA (2024), em escala mundial, a produção têxtil é responsável por cerca de 20% da poluição da água potável decorrente da utilização de produtos para tingimento e acabamento.

No Brasil, a Confederação Nacional da Indústria (CNI) lançou um fascículo sobre o setor têxtil e a sustentabilidade, no ano de 2017. Nele são citados tópicos relacionados à responsabilidade ambiental e aos aspectos regulatórios que podem afetar o setor. Sobre a responsabilidade ambiental, temas como gestão ambiental, emissão de gases de efeito estufa (GEE), energia, resíduos sólidos e uso de água e efluentes são abordados. No entanto, no que se refere a esses dois últimos, a abordagem é rasa e se resume à atenção que o setor deve ter em relação às leis e Resoluções Federais, a fim de identificar, monitorar e acompanhar o uso de água e definir metas para melhor aproveitamento ou reuso desse insumo. A respeito dos aspectos regulatórios, em meio a algumas resoluções e legislações, pode ser mencionada a Resolução Conama nº 357/2005, referente à classificação de corpos de água e condições e padrões de lançamentos de efluentes (CNI, 2017).

Os processos que mais geram efluentes no setor têxtil são os processos de preparação do tecido (purga, desengomagem e alvejamento) e, não menos importante, o processo de tingimento. Portanto, é necessário que esses efluentes estejam em conformidade com os padrões adotados de emissão, para o controle de lançamento nos corpos hídricos (CNI, 2017). Esses efluentes possuem forte coloração, que se deve, geralmente, ao fato de parte dos corantes utilizados no processo de tingimento não se fixarem completamente à fibra dos tecidos (Mahour *et al.*, 2020; Martins *et al.*, 2013). Quando lançados diretamente nos corpos hídricos, acabam gerando sérios problemas ambientais, aumentando a turbidez das águas, impedindo a penetração dos raios solares e, conseqüentemente, dificultando o processo de fotossíntese e afetando o equilíbrio do ecossistema aquático (Dutta *et al.*, 2022).

3.2.1. Processos de remoção ou degradação de corantes por materiais carbonáceos

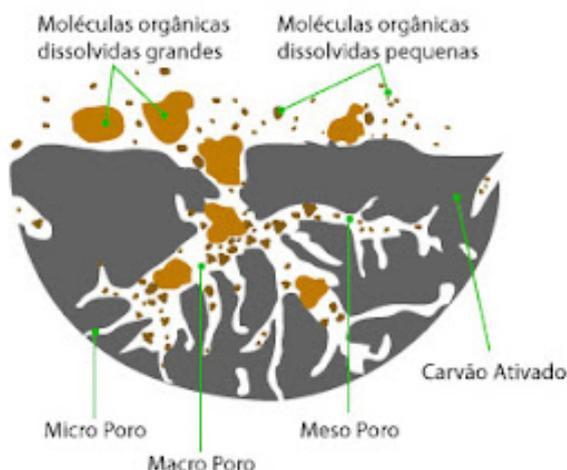
Frente à lacuna de falta de informações a respeito de lançamentos e tratamento desses efluentes, diversas alternativas têm sido estudadas para tratar esses resíduos, como biorremediação, filtração, processos oxidativos avançados (POA's) e processos adsorptivos (Marques; Conceição, 2022). No presente estudo, o destaque será dado a esta última técnica.

A adsorção é um fenômeno físico-químico de transferência de massa de um meio para a superfície de outro. No sistema focado no presente trabalho, consiste na transferência de massa de contaminantes, como os corantes, para uma superfície sólida (adsorvente) (Nascimento *et al.*, 2014). O fenômeno é considerado relativamente simples, quando utilizado enquanto tecnologia, o que possibilita que sua obtenção e aplicação seja de custo relativamente baixo, especialmente quando associado à regeneração do material adsorvente (El maguana *et al.*, 2020). Simultaneamente, através desse mecanismo, os poros do adsorvente podem ser preenchidos pelos contaminantes (Aslam *et al.*, 2023).

O fenômeno de adsorção pode ser de dois tipos: fisissorção (ativação física) e quimissorção (ativação química). A adsorção física é caracterizada pelas interações de Van der Waals entre o adsorvente e o adsorvato. Nesse tipo de interação, a difusão molecular nos poros é proporcional ao quadrado do diâmetro dos poros, e tende a aumentar em função da temperatura e da concentração da espécie a ser adsorvida (Nascimento *et al.*, 2014). Por outro lado, quando há fortes interações, na magnitude de reações químicas, entre grupos funcionais, formando ligações, temos a adsorção química (Lobato-Peralta *et al.*, 2021; Nascimento *et al.*, 2014).

A Figura 3 apresenta, de forma simplificada, o fenômeno da adsorção em fase líquida, num sistema onde o adsorvente é um carvão ativado, por exemplo.

Figura 3. Estrutura do grão do carvão ativado.

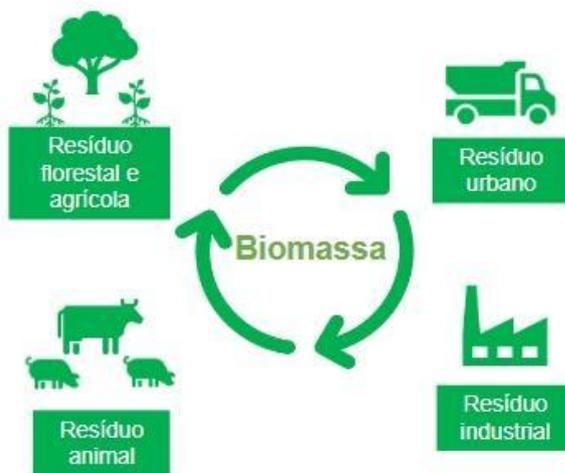


Fonte: Queiroz, 2022.

A adsorção pode ser altamente eficaz para a remoção de corantes presentes em águas residuais. Sua relativa simplicidade, possibilidade de obtenção e aplicação de baixo custo, e possível regeneração do material adsorvente são suas principais vantagens (El maguana *et al.*, 2020). A preocupação e conscientização sobre o estresse hídrico e da emissão desses efluentes resultou na busca por processos e materiais alternativos para tratar esses resíduos.

Dentre eles destacam-se as biomassas, que são materiais orgânicos de diversas origens, que têm sido amplamente utilizados para obtenção de materiais adsorventes. A Figura 4 mostra, de forma simplificada, possíveis fontes de biomassa. De acordo com Cortez, Lora e Gómez (2008), os resíduos agrícolas e florestais podem ser folhas, caules, galhos, palha, serragem etc. Já os resíduos urbanos são aqueles provenientes de domicílios e comércios, como lodos de esgoto. Os autores apontam que resíduos oriundos de beneficiamento industrial, seja qual for o setor, são caracterizados como resíduo industrial, a exemplo do licor preto, resíduo da indústria de papel e celulose. Por fim, os resíduos animais seriam aqueles de origem em atividades biológicas, como os dejetos de bovinos, suínos, dentre outros.

Figura 4. Exemplos de possíveis fontes de biomassa.



Fonte: Autora, 2024

Frente a esse contexto, diversos materiais carbonáceos vêm sendo empregados como adsorventes na remoção de corantes. Martins *et al.* (2013) aplicaram CA a partir de *Pinus sp.* para a adsorção do corante Azul Reativo 5G, e obtiveram capacidade de adsorção máxima de 140,48 mg.g⁻¹. O corante azul de metileno foi removido por carvão ativado obtido de resíduos de papel, no trabalho realizado por Yang *et al.* (2023), em que a capacidade máxima de adsorção foi de 518 mg.g⁻¹. El maguana *et al.* (2020) testou a remoção de alaranjado de metila utilizando carvão ativado preparado com semente de “prickly pear”, cacto do gênero *Opuntia*, obtendo um valor de capacidade de adsorção de 336,12 mg.g⁻¹. Em seus estudos, Lima *et al.* (2020) observaram que 72 mg.g⁻¹ do azul de metileno foi adsorvido por hidrocarvões, preparados a partir de resíduos têxteis.

Vale a pena notar que os materiais de carbono porosos produzidos a partir de biomassa residual têm muitas vantagens, tais como altas áreas superficiais específicas, porosidade ajustável, grupos funcionais superficiais abundantes e matérias-primas disponíveis, baratas e renováveis, que têm recebido muita atenção como adsorventes promissores (El maguana *et al.*, 2020; Lobato-Peralta *et al.*, 2021).

3.3. As biomassas

3.3.1. *Leucaena leucocephala* (Lam.) de Wit. (leucena)

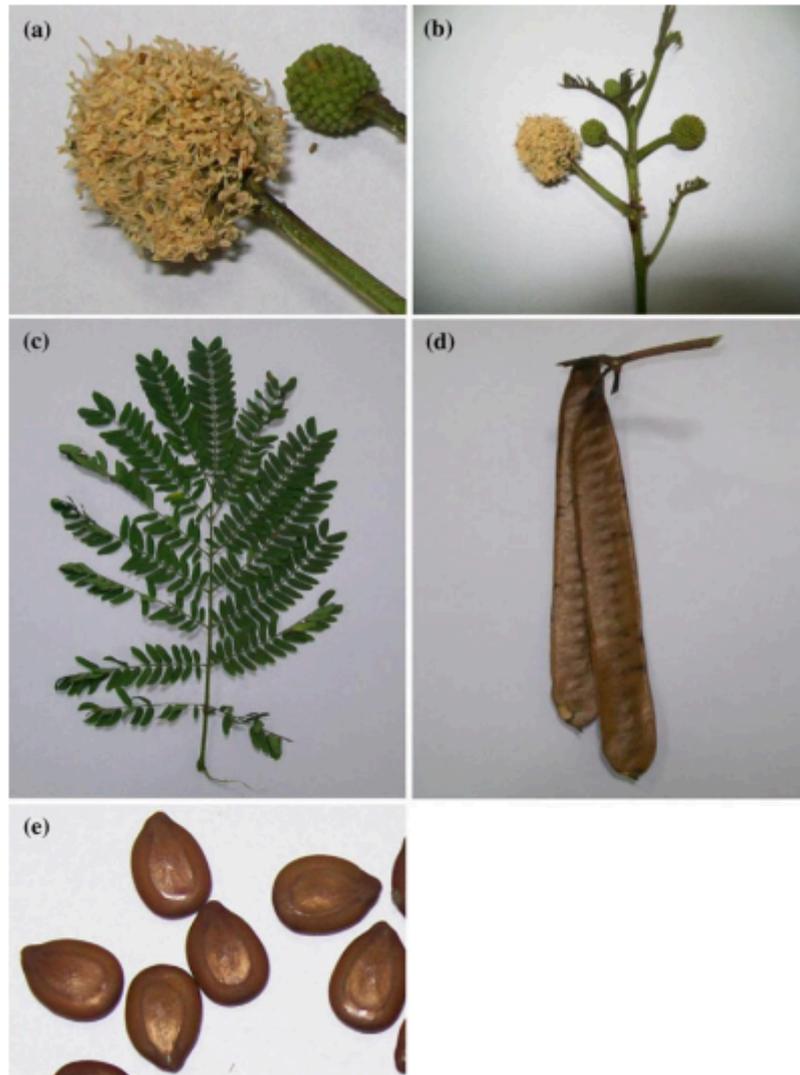
Originário do México e da América Central, o gênero *Leucaena* pertence à família *Leguminosae* (*Fabaceae*), subfamília *Mimosoideae* e tribo *Mimoseae*. Possuindo 22 espécies, a *Leucaena leucocephala* é a mais difundida do gênero, tendo a maior distribuição geográfica e apresentando diversas aplicações em muitas comunidades (Hughes, 1998; Drumond e Ribaski, 2010).

Em sua região nativa, o gênero *Leucaena* (conhecido como “*guaje*”) é utilizado, principalmente, na alimentação humana, com forte predominância entre grupos indígenas. As principais partes comestíveis são seus brotos de folhas e flores, assim como as sementes e vagens imaturas (Casas e Caballero, 1996; Machado, Drummond e Barreto, 2020), que podem ser consumidas frescas, secas, cozidas ou assadas. Zárate (1999) relata, em seu estudo etnobotânico, algumas das preparações culinárias tradicionais desses povos, utilizando as sementes como ingrediente de massas e molhos. Apesar do seu consumo como alimento humano, a propagação da leucena México à fora se deu pela utilização de seus caules e galhos para construção, lenha e carvão, assim como forragem para animais e para conservação do solo.

Adaptada a regiões de clima seco tropical, seu desenvolvimento ótimo exige temperaturas entre 25 e 30 °C, apresentando crescimento rápido e floração durante todo o ano, com maior ocorrência em meses com índice pluviométrico elevado (Machado, 2018).

Em geral, a planta se caracteriza por seu porte arbóreo-arbustivo, com altura entre 5 e 20 m. Apresentando folhas bipinadas, com comprimentos que variam entre 15 a 20 cm, e numerosas flores brancas que se agrupam em capítulos globosos de 1,5 a 3 cm de diâmetro. Seus frutos do tipo vagem, são longos, planos e achatados, podendo chegar a 18 cm de comprimento e 1,5 a 2 cm de largura, que comportam de 15 a 30 sementes elípticas e achatadas, de 6 a 8 mm de comprimento e largura de 3 a 4 mm (Drumond e Ribaski, 2010; Machado, Drummond e Barreto, 2020). Quando maduras, são secas, duras e de coloração marrom brilhante. Tais características morfológicas da espécie são apresentadas na Figura 5.

Figura 5. Imagens de diferentes partes da planta de *Leucaena leucocephala*: a) flores em capítulos globosos; b) inflorescências com brotos jovens; c) folhas (bipinadas); d) vagens; e) sementes.



Fonte: Pandey; Kumar, 2013.

A partir de avaliações agronômicas, foi observado que a espécie possui variedades que diferem morfológicamente em função do porte e da produção de biomassa foliar, podendo ser classificada em três tipos: (i) o tipo “Gigante” ou “Salvador”, com porte arbóreo e crescimento rápido, podendo atingir até 20 m de altura, e produção de poucas sementes, muita madeira e forragem; (ii) o tipo “Peru”, também de porte alto, que pode atingir até 15 m de altura, possui muitos galhos e é reconhecido por sua alta produção de forragem e teor em proteínas; (iii) o terceiro

tipo, o “Comum”, como seu próprio nome diz, foi o mais difundido no período da colonização hispânica, e possui características arbustivas com muitas ramificações e alta produção de sementes. Tais características, e sua facilidade em se estabelecer, contribuem para que apresente potencial invasor (Hughes, 1998; Machado, Drummond e Barreto, 2020).

O sistema “**Flora e Funga do Brasil**”, identificada neste trabalho como FFB, faz parte do programa Refflora/CNPq, que é um herbário virtual com resgates, através de imagens, da flora nacional que constam em herbários estrangeiros. O FFB (2022) é um validador para os nomes atribuídos às imagens do herbário. Em buscas pelo nome *Leucaena leucocephala* foram encontradas informações a respeito de sua ocorrência confirmada em algumas regiões do país e seus respectivos estados (Queiroz, 2022), como: Norte (Acre e Amazonas); Nordeste (Bahia, Ceará, Paraíba, Pernambuco); Centro-Oeste (Distrito Federal e Mato Grosso); Sudeste (Espírito Santos, Minas Gerais, Rio de Janeiro e São Paulo); Sul (Paraná).

Além de dados a respeito das características e distribuição geográfica, o tipo de habitat ocupado pela espécie também é informado. No caso da *Leucaena leucocephala*, a espécie se encontra, majoritariamente, em ambiente antrópico (Queiroz, 2022). De acordo com o sistema FFB (2022), a área antrópica se caracteriza pelo ambiente cuja vegetação nativa foi alterada, perturbada ou destruída, incluindo áreas ruderais (ambiente fortemente perturbado pela ação humana, como cascalheiras, aterros, entulhos etc.), agropecuárias e urbanas.

Em seu levantamento sobre o surgimento da *L. leucocephala* no Brasil, Machado, Drummond e Barreto (2020), evidenciam que a espécie estava presente e amplamente distribuída no país antes mesmo do registro oficial de sua introdução, em 1940. Mello (2014) aponta a propensão de ambientes isolados, como ilhas oceânicas, e sujeitas a distúrbios antrópicos, de serem invadidas por espécies exóticas como a leucena, dando exemplo de sua distribuição e estabelecimento na ilha de Fernando de Noronha. Os pesquisadores afirmam que a atual distribuição geográfica da planta indica que ela continua com forte potencial invasor no Brasil, e isso pode ser notado em diversas ruas e avenidas do país, especialmente porque existem incentivos sociais e técnicos para seu cultivo em propriedades rurais.

Atualmente, frente ao cenário de conscientização sobre os impactos ambientais causados pela emissão de dióxido de carbono, a busca por fontes renováveis de energia, e formas de remediar os impactos causados pela competição de espécies exóticas invasoras em espaços naturais de espécies nativas, o uso de biomassa de resíduos agrícolas e árvores economicamente disponíveis, torna-se uma alternativa sustentável. A abundância da leucena, e sua propriedade em se desenvolver em condições adversas, a torna uma excelente opção para a produção de biogás, bio-óleo, biodiesel, etanol, carvão e carvão ativado (Alemán-Ramirez et al., 2022). Alguns estudos vêm sendo desenvolvidos a respeito do uso de diferentes partes dessa biomassa em processos adsortivos e catalíticos, que podem ser vistos no Quadro 1.

Quadro 1 - Aplicações da *Leucaena leucocephala*.

Biomassa (material precursor)	Tratamento/ Método de ativação	Temperatura (°C)	Área específica (m².g⁻¹)	Aplicação/ Produto	Referência
madeira	NaOH em diferentes proporções	800	175-776	remoção de Cd em soluções	Ibrahim et al. (2019)
vagens	NaOH para remoção de lignina	n/i	n/i	remoção de Cu(II) em soluções	Patil e Shrivastava (2010)
vagens	NaOH em diferentes proporções	550	89,74	remoção de Cr(VI) em soluções	Yusuff (2019)
folhas	metanol para extração de polifenóis	-	-	remoção simultânea de Pb(II) e Cd(II) em soluções	Cimá-Mukul et al. (2019)
madeira	Pirólise catalítica (dolomita e zeólita)	500	-	bio-óleo	Duanguppa ma et al. (2023)
sementes	método solvente (n-hexano)	50	-	biodiesel	Yusuff et al. (2019)

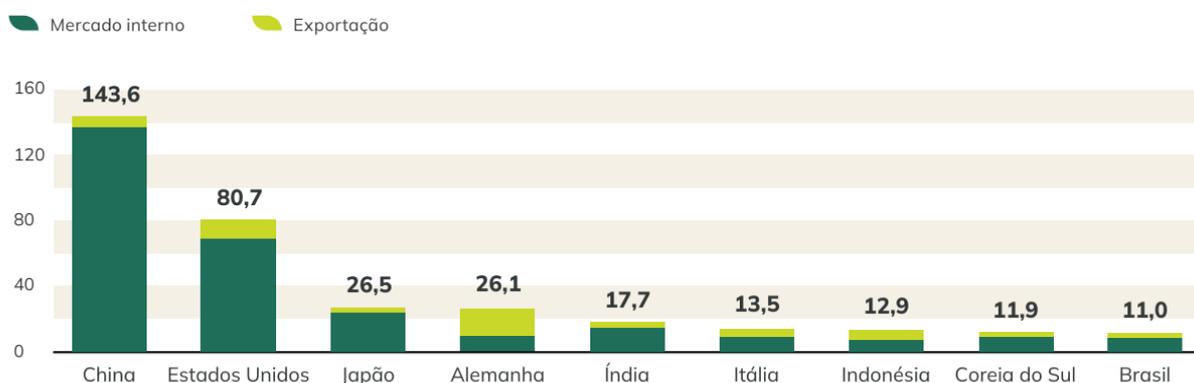
Fonte: Autora, 2024.

3.3.2. Indústria de Papel e Celulose

A indústria de papel e celulose tem se destacado como um dos setores mais crescentes na economia mundial (Feng *et al.*, 2021). Segundo a Indústria Brasileira de Árvores, IBÁ (2022), com base nos dados fornecidos pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), a China domina o setor de produção de papel, com cerca de 143,6 milhões de toneladas, enquanto o Brasil permanece em 9º lugar no ranking, tendo produzido 11,0 milhões de toneladas no ano de 2022. Quando se trata da produção de celulose, o país ocupa o segundo lugar do ranking, com 25 milhões de toneladas produzidas, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, com aproximadamente, 50 milhões de toneladas (IBÁ, 2023).

Os dados de produção de papel e celulose, em milhões de toneladas, dos principais países produtores, em 2021, são mostrados, respectivamente, nas Figuras 6 e 7.

Figura 6. Principais países produtores de papel em 2021 (em milhões de toneladas).

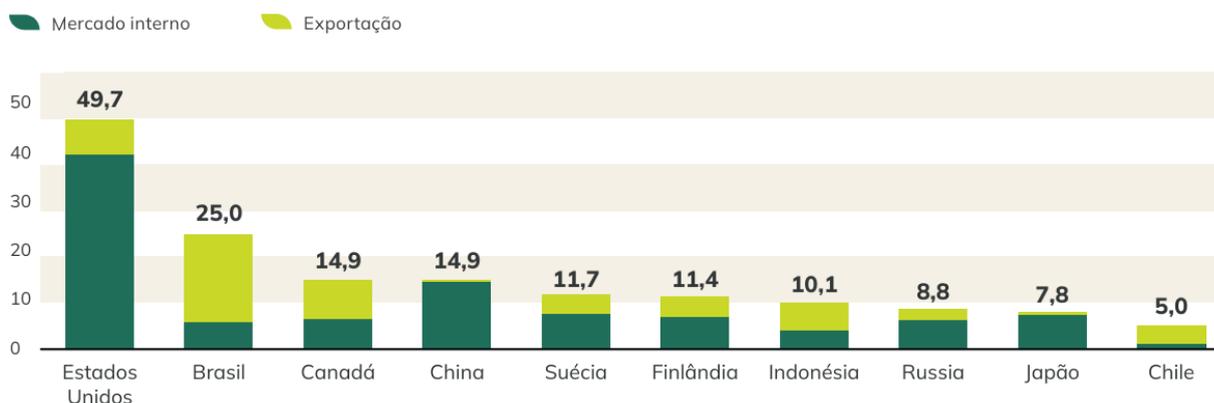


Fonte: IBÁ, 2023.

Apesar do destaque, a indústria utiliza uma elevada quantidade de reagentes químicos, energia e água (Feng *et al.*, 2021). Portanto, é de extrema importância, para a economia e para o meio ambiente, a busca por melhorias na utilização eficiente das matérias-primas e seus processos, bem como nas formas de descarte

e reaproveitamento de resíduos gerados, dando a devida atenção às técnicas ambientalmente amigáveis.

Figura 7. Principais países produtores de celulose em 2021 - em milhões de toneladas.



Fonte: IBÁ, 2023.

O método mais empregado mundialmente para a produção de celulose é o processo Kraft que, de acordo com Pola *et al.* (2022), é aplicado em cerca de 90% das fábricas espalhadas pelo mundo. A preferência por esta técnica se deve, principalmente, à obtenção de fibras mais fortes, à sua aplicabilidade em todas as espécies de madeira e à recuperação dos reagentes gastos (Feng *et al.*, 2021; Morya *et al.*, 2022; Pola *et al.*, 2022). Resumidamente, o processo Kraft consiste no cozimento dos cavacos (madeira cortada em pedaços menores), em uma solução chamada de “licor branco”, composta de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) (Morya *et al.*, 2022) a altas temperaturas (145-170 °C) e pressões (6-7 bar) (Pola *et al.*, 2022). A deslignificação resulta na separação da polpa de celulose dos compostos solubilizados, que constituem a fração líquida conhecida como “licor preto” (Kim *et al.*, 2020; Morya *et al.*, 2022; Pola *et al.*, 2022).

3.3.2.1. Licor Preto

O licor preto é uma solução aquosa complexa de coloração preta escura e de alta viscosidade. A literatura relata que a composição química e as propriedades do

licor dependerão da biomassa empregada (lenhosa ou não lenhosa) e das condições operacionais da etapa de polpação (Morya *et al.*, 2022; Pola *et al.*, 2022).

De modo geral, sua composição orgânica é constituída por lignina, polissacarídeos (resíduos de celulose e hemicelulose) (Bhattacharya, Parthiban e Kunzru, 1986; Chutia *et al.*, 2018; Morya *et al.*, 2022), compostos fenólicos, ácidos graxos e ácidos carboxílicos, enquanto sua fração inorgânica é formada pelos íons de sais solúveis provenientes de reagentes químicos utilizados no cozimento, como: hidróxido de sódio, sulfato de sódio, carbonato de sódio, tiosulfato de sódio e cloreto de sódio (Cardoso, Oliveira e Passos, 2006; Morya *et al.*, 2022; Pola *et al.*, 2022). Segundo Morya *et al.* (2022), o licor preto de eucalipto, por exemplo, contém 40-42% de lignina e apenas 1-2% de celulose. Por outro lado, materiais não lenhosos, como resíduos agrícolas, podem conter 28-32% de lignina e 8-18% de hemicelulose; os demais componentes permanecem quase os mesmos, independente da origem do licor.

Em relação à composição elementar, são apontados cinco elementos predominantes, a saber: carbono (C), oxigênio (O), hidrogênio (H), Sódio (Na) e enxofre (S) (Cardoso, Oliveira e Passos, 2006; Morya *et al.*, 2022). Conforme apresentado no Quadro 2, os percentuais em massa de cada elemento químico presente na massa de sólidos secos (% SS), correspondem à análise elementar do licor preto. Os autores ainda citam que, em muitos casos, o potássio (K) e os íons cloretos (Cl) apresentam-se também em quantidades significativas. Contudo, estes elementos, juntamente com o cálcio (Ca), alumínio (Al), silício (Si) e ferro (Fe), são classificados como Elementos Não Processáveis (NPEs), ou seja, elementos que durante o processo de polpação encontram-se inertes (Cardoso, Oliveira e Passos, 2006).

Estima-se que, na produção de uma tonelada de polpa de celulose, sejam geradas 7 toneladas de licor preto (Kim *et al.*, 2020). Tendo isso em vista, para tornar a operação rentável, o licor gerado é submetido a um processo de recuperação química. Seu alto teor de carbono e materiais dissolvidos lhe garantem um grande potencial energético, sendo processado e preparado para ser queimado como combustível em caldeiras de recuperação (Feng *et al.*, 2021). Em síntese, as caldeiras visam a recuperação dos reagentes químicos empregados, a redução de efluentes e geração de energia elétrica através de vapor superaquecido proveniente de sua combustão. Pola *et al.* (2021) e Morya *et al.* (2022) evidenciaram que, além

da energia gerada, as cinzas são ricas em sulfeto de sódio e carbonato de sódio, que podem ser recuperados por etapas de dissolução, caustificação e filtração, resultando no licor branco regenerado, que poderá ser utilizado novamente na etapa de digestão.

Quadro 2. Composição do licor preto.

Elementos em maiores concentrações			Elementos em menores concentrações		
Elemento	Símbolo	Massa de sólido seco (% SS)	Elemento	Símbolo	ppm
Carbono	C	34 – 39			
Oxigênio	O	33 – 38	Cálcio	Ca	~600
Sódio	Na	17 – 25	Alumínio	Al	~50
Enxofre	S	3 – 7	Silício	Si	~700
Hidrogênio	H	3 – 5	Ferro	Fe	~150
Potássio	K	0,1 – 2	<div style="background-color: #cccccc; width: 20px; height: 10px; display: inline-block; vertical-align: middle;"></div> Elementos Não Processáveis (NPEs)		
Cloro	Cl	0,2 – 2			
Nitrogênio	N	0,002 – 2			

Fonte: adaptado de Cardoso; Oliveira; Passos, 2006.

Apesar das vantagens da recuperação do licor, a operação gera alguns problemas ambientais e operacionais, tais como a formação de depósito e vapores de sais inorgânicos em evaporadores e fornos. Esse depósito pode causar corrosão de equipamentos e redução na eficiência de transferência de calor e geração de energia líquida (Al-Kaabi *et al.*, 2018). No processo de redução, para aumentar a concentração de sólidos no licor preto, e facilitar a combustão, a sua viscosidade é aumentada, dificultando o manuseio do subproduto e elevando as chances de entupimentos das tubulações (Pola *et al.*, 2022). Não menos alarmante, a queima do licor emite gases odoríferos e perigosos, oriundos, principalmente, da liberação de compostos de enxofre.

Frente a esse contexto, diversos estudos foram ou estão sendo desenvolvidos com propostas de tratamentos alternativos e aplicações que agreguem valor a esse

resíduo. O Quadro 3, a seguir, ilustra algumas propostas de reaproveitamento desse subproduto.

Como mostra o Quadro 3, a possibilidade de transformar o licor preto em produtos de valor agregado é promissora. Em sua maioria, as publicações se concentram na preparação de carvões ativados a partir do isolamento da lignina do licor preto (Feng *et al.*, 2021; Palanisamy *et al.*, 2021; Sun *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2023 ; Zhang *et al.*, 2016, Zhao *et al.*, 2023). Contudo, o uso direto deste subproduto para a preparação de CA também foi investigado. A proposta se sustenta na composição do licor preto, rica em compostos de sódio (Na) e, em alguns casos, de potássio (K), que podem reagir com a superfície de carbono do material, por corrosão, por exemplo, se comportando como “catalisadores”, atacando essa superfície e deixando-a à medida que a temperatura aumenta; resultando no aumento da área específica dos carvões (Kim *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2010).

A primeira investigação a respeito da influência da composição do licor preto sobre a ativação de carvões foi feita por Zhao e seus colaboradores (2010), em que o licor preto foi ativado quimicamente com hidróxido de potássio (KOH) sob diferentes condições de preparo: temperatura de carbonização (T_c); temperatura de ativação (T_a); e razão mássica (KOH/carvão). Após estabelecerem os parâmetros, T_c a 600 °C, T_a a 900 °C e razão mássica igual a 2, os autores compararam os CAs obtidos do carvão não lavado e carvão lavado, e notaram que a área específica dos carvões ativados decresceu, de 3089 $m^2.g^{-1}$ para 1245 $m^2.g^{-1}$, respectivamente, com a etapa de lavagem.

Oliveira *et al.* (2020) propuseram o preparo de carvões a partir do uso direto do licor preto, e avaliaram o efeito da temperatura de pirólise, 600-800 °C, sobre as propriedades dos materiais. Os adsorventes produzidos apresentaram baixa área específica, entre 6,0-6,6 $m^2.g^{-1}$. Entretanto, mostraram-se eficientes na remoção do corante Azul de Metileno, variando entre 70% e 85% de remoção. Por outro lado, Kim *et al.* (2020), investigaram a preparação de carvão ativado a partir da autoativação química do licor preto em diferentes condições térmicas (vide Quadro 3), neste caso, os materiais apresentaram áreas específicas entre 718-1591 $m^2.g^{-1}$, com predominância de microporos. Os autores concluíram que a produção de CA a partir do licor preto pode ser obtida por simples tratamento térmico do material precursor e que sua aplicabilidade pode abranger diversas áreas, desde meio ambiente à armazenamento de energia.

Quadro 3. Formas de reaproveitamento e aplicações do licor preto.

Tratamento	Parâmetros operacionais	Produto	Aplicação	Referência
carbonatação	reator de vidro, temperatura e pressão ambientes	-	captura de CO ₂	Leventaki <i>et al.</i> (2023)
uso direto	600 °C < T _c e T _a < 900 °C, ativação com KOH	carvão ativado	-	Zhao <i>et al.</i> (2010)
precipitação hidrotérmica	600 °C < T < 1000 °C, ativação a vapor em leito fluidizado	carvão ativado	remoção de fenóis	Sun <i>et al.</i> (2016)
precipitação hidrotérmica	500 °C < T < 1000 °C, ativação a vapor em leito fluidizado	carvão ativado	remoção de sulfureto de hidrogênio (H ₂ S)	Zhang <i>et al.</i> (2016)
neutralização por H ₂ SO ₄	síntese hidrotérmica, T = 200 °C	carvão ativado	supercapacitor	Palanisamy <i>et al.</i> (2021)
uso direto	600 °C < T < 800 °C, pirólise em forno mufla	carvão ativado	remoção de Azul de Metileno	Oliveira <i>et al.</i> (2020)
uso direto	700 °C < T < 900 °C, pirólise em forno tubular	carvão ativado	teste padrão de adsorção de iodo	Kim <i>et al.</i> (2020)
precipitação (Lignina Kraft comercial não purificada)	ativação por H ₃ PO ₄ , combustão a 350 °C	carvão ativado	remoção de Azul de Metileno	Feng <i>et al.</i> (2021)
precipitação ácida	ativação química (ZnCl ₂ e KOH), T = 800 °C método <i>template</i> (BMC e MgO), T= 600°C	materiais porosos a base de carbono	captura de CO ₂	Zhao <i>et al.</i> (2023)

T_c: temperatura de carbonização; T_a: temperatura de ativação.

Fonte: autora, 2024.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Preparação das amostras

4.1.1 Coleta e obtenção das biomassas precursoras

Neste estudo foram empregadas biomassas de origem vegetal e industrial. Os frutos da *Leucaena leucocephala* (Figura 8), foram coletados em estado máximo de maturação. A preferência foi dada aos frutos caídos, pois a dispersão das sementes ocorre principalmente por gravidade (barocoria) e esse banco de sementes no solo pode permanecer viável por longos períodos (Global Invasive Species Database, 2022).

A coleta da leguminosa foi realizada no Instituto Federal da Bahia *campus* Porto Seguro (16°25'57.9"S 39°05'43.4"W). Após a coleta, as vagens foram debulhadas manualmente e as sementes separadas para posterior tratamento.

Figura 8. Árvore da *Leucaena leucocephala* no IFBA *campus* Porto Seguro, Bahia, Brasil.



Fonte: Autora, 2024.

As vagens foram submetidas a duas lavagens: uma individual, em água corrente para remoção de sujidades associadas ao contato com o ar e o solo (poeira, terra etc.); outra geral, com água destilada para remoção de possíveis impurezas remanescentes. O material, devidamente higienizado, foi seco em estufa a 105 °C por 6 h. Para as sementes, a etapa de lavagem consistiu na passagem de água corrente e submersão em banho contendo água destilada por 30 min; após esse período a água foi escoada e as sementes submetidas à secagem em estufa com circulação de ar a 105 °C por 24 h. Seguindo a etapa de pré-tratamento, as partes da leucena, vagem e semente, foram trituradas em liquidificador doméstico; peneiradas entre 20-60 mesh; e acondicionadas em recipientes plásticos para uso futuro.

O licor preto, resíduo industrial oriundo do processo de tratamento químico do eucalipto, foi obtido por meio de doação da Veracel Celulose S/A, situada na cidade de Eunápolis, Bahia (16°05'21.5"S 39°24'28.9"W). Devido à alta densidade do licor adquirido, foi necessária a adição de uma pequena quantidade de água, cerca de 50 mL, a 60 °C, para facilitar o manuseio do material. A Figura 9 mostra o aspecto do licor, após a diluição.

Figura 9. Licor preto diluído.



Fonte: Autora, 2023.

As amostras pré-tratadas foram codificadas de acordo com o Quadro 4:

Quadro 4. Codificação dos materiais precursores.

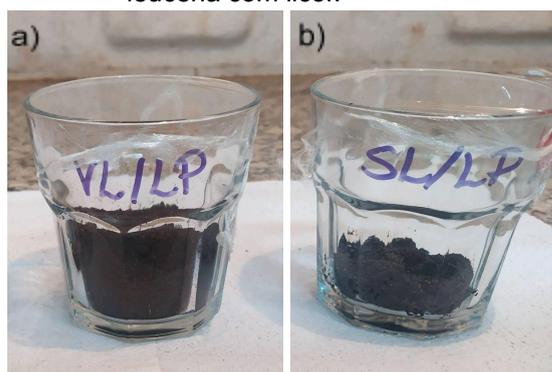
Código	Descrição
VL	Vagem da leucena (<i>Leucaena leucocephala</i>)
SL	Semente da leucena (<i>Leucaena leucocephala</i>)
LP	Licor preto

Fonte: Autora, 2024.

4.1.2 Síntese dos adsorventes

Para a obtenção dos adsorventes, impregnou-se as amostras vegetais (VL e SL) com o resíduo industrial (LP) numa razão mássica de 1:1, como mostra a Figura 10. As misturas foram feitas manualmente, enquanto eram aquecidas sobre uma placa de aquecimento, a 60 °C, onde permaneceram por um período de 4 h. Os materiais impregnados foram levados à estufa com circulação de ar, a 105 °C, onde permaneceram por 24 h.

Figura 10. Material precursor impregnado: a) vagem da leucena com licor; b) semente da leucena com licor.



Fonte: Autora, 2023.

Em seguida, os sólidos obtidos foram colocados em um reator de quartzo do tipo U e pirolisados em forno tipo mufla (Vulcan 3-550), sob atmosfera de nitrogênio (N₂), com fluxo de 60 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, até atingir a temperatura de 600 °C, com tempo de residência de 30 min. Após o tratamento

térmico, as amostras foram submetidas a uma lavagem com água destilada até pH \approx 7, para a remoção do agente ativante e desobstrução dos poros. Os adsorventes obtidos foram levados à estufa para secagem, a 105 °C por 24 h e, após esse período, foram resfriadas e armazenadas em frascos plásticos. O mesmo procedimento de pirólise e lavagem ocorreu para amostras de referência com a biomassa vegetal, sem impregnação com licor. Os sólidos obtidos foram renomeados de acordo com o Quadro 5.

Quadro 5. Nomenclatura dos adsorventes obtidos.

Código	Descrição
CVL	carvão da vagem da leucena (<i>Leucaena leucocephala</i>)
CVL-LP	carvão da vagem da leucena impregnada com licor preto
CSL	carvão da semente da leucena (<i>Leucaena leucocephala</i>)
CSL-LP	carvão da semente da leucena impregnada com licor preto

Fonte: Autora, 2024.

4.2. Caracterização dos precursores e adsorventes

4.2.1. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A fim de verificar a variação de massa das amostras, em função da temperatura, e a estabilidade térmica dos precursores, foi empregada a termogravimetria (TG) e sua primeira derivada (DTG), utilizando um termoanalisador TG/DTA - Shimadzu, modelo DTG-60H. Para esta análise utilizou-se a biomassa *in natura* (VL e SL), nas seguintes condições: faixa de temperatura de 25 a 1000 °C; taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹; atmosfera de nitrogênio (N₂); e vazão constante de 50 mL.min⁻¹.

4.2.2. Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Para a identificação dos grupos funcionais ativos nos adsorventes obtidos, foram realizadas análises por espectroscopia no infravermelho, em um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), modelo Spectrum TWO - PerkinElmer, com acessório de refletância total atenuada horizontal (UATR), empregando um cristal de diamante/seleneto de zinco (ZnSe). Todos os espectros foram obtidos na faixa de 450 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras.

4.2.3. Difração de Raios X (DRX)

A estrutura dos materiais foi estudada por difração de raios X (DRX), sendo as análises realizadas em um difratômetro modelo XRD 6000 - SHIMADZU, operando nas seguintes condições: variação angular (2θ) de 10-80°; radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$; voltagem de 40 kV; corrente de 30 mA; e velocidade de exposição de $2^\circ.\text{min}^{-1}$. A caracterização estrutural das amostras foi realizada pela identificação das fases cristalinas presentes, por meio da comparação com espectros publicados por outros autores.

4.2.4. Espectroscopia Raman

A identificação das diferentes formas cristalinas e amorfas dos materiais foi realizada pela técnica de espectroscopia de espalhamento Raman. As análises de Espectroscopia Raman com Microscopia Confocal foram obtidas utilizando-se um microscópio Quanta 200 FEG. Os sólidos foram dispostos em fitas de carbono, previamente fixadas sobre o porta amostra. Todas as amostras foram metalizadas com ouro. A tensão de aceleração utilizada foi de 10 kV.

4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica superficial dos materiais adsorventes foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo VEGA3 - TESCAN, equipado com um detector de elétrons secundários (SE), e com tensão de aceleração de 15 kV. Para melhorar a condutividade, as amostras foram recobertas por um filme de ouro (Au), empregando um metalizador.

4.2.6. Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) é o valor de pH em que a adsorção de íons determinantes de potencial (H⁺ e OH⁻) é igual, possibilitando aferir sobre a natureza aniônica ou catiônica da superfície do adsorvente. O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos adsorventes foi determinado adaptando-se o método empregado por Abatal *et al.* (2020). Em erlenmeyers contendo 10 mg do adsorvente foram adicionados 20 mL de solução de NaCl (0,1 mol.L⁻¹) com valores de pH variados (2-12). O pH para cada sistema foi ajustado com soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio a 0,1 mol.L⁻¹. Os erlenmeyers foram levados a uma incubadora com agitação orbital (Solab), onde permaneceram por 24 h, sob agitação constante de 100 rpm, a temperatura ambiente. Após o tempo de permanência, os materiais foram filtrados e o pH final das soluções medido. A variação do pH foi calculada a partir da Equação 1. Por fim, o PCZ foi obtido a partir do gráfico de variação do pH (ΔpH) em função do pH_{inicial}, na interseção da curva com o eixo pH_{inicial}.

$$\Delta pH = pH_f - pH_i \quad (1)$$

Em que:

- ΔpH é a variação do pH;
- pH_f é o pH final medido; e
- pH_i é o pH inicial.

4.3. Avaliação do desempenho dos adsorventes na remoção de corantes

Para a avaliação do desempenho dos sólidos como adsorventes, foram realizados testes utilizando o corante catiônico Azul de Metileno (AM) como efluente sintético, devido à sua economia, eficiência e por suas diferentes espécies (monômeros, dímeros, agregados e espécies protonadas) aparecerem em regiões distintas do espectro (Soares, 2014).

Os efeitos do pH do meio, da concentração inicial de AM e do tempo de contato na capacidade de adsorção do corante foram investigados.

4.3.1. Efeito do pH

Foram adicionados 100 mg do material adsorvente a diferentes erlenmeyers contendo 50 mL de solução de AM (10 mg.L^{-1}), com valores de pH determinados. Com base nos resultados de PCZ, o pH de cada solução foi ajustado, com soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, para os seguintes valores: pH 6-10, para CVL e CSL; e pH 7-11, para CVL-LP e CSL-LP. Em seguida, os erlenmeyers foram levados a uma incubadora com agitação orbital (Solab), operando em temperatura ambiente sob agitação constante de 100 rpm, onde permaneceram por 150 min. Após o tempo de contato, cada amostra foi centrifugada a 1500 rpm, por 10 min e decantada. A concentração de AM não adsorvido foi monitorada por espectrofotometria no visível, usando um equipamento Kasuaki, modelo IL-226-BI, ajustado para o comprimento de onda de máxima absorção do corante (664 nm). A quantidade de azul de metileno adsorvido, em mg.g^{-1} , foi calculada pelo balanço de massa, conforme a Equação 2:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Em que:

- q é a capacidade adsortiva (mg.g^{-1});
- C_0 é a concentração inicial do azul de metileno (mg.L^{-1});
- C é a concentração do azul de metileno ao final de cada teste (mg.L^{-1});

- V é o volume da solução (mL); e
- m é a massa do adsorvente (mg).

4.3.2 Efeito da concentração de AM e do tempo de adsorção

Além da influência do pH, também foi avaliada a capacidade de adsorção das amostras CVL-LP e CSL-LP, quando em contato com soluções de diferentes concentrações do AM. Neste caso, devido aos desempenhos apresentados, foram realizados ensaios com concentrações menores que 10 mg.L^{-1} de AM.

Os experimentos foram conduzidos colocando-se 50 mL de soluções com distintas concentrações iniciais de AM ($C_0 = 6, 8$ e 10 mg.L^{-1}), em contato com 100 mg dos sólidos, mantendo-se o sistema sob agitação magnética constante. Nesta etapa, todos os testes ocorreram à temperatura ambiente e as soluções tiveram os pH ajustados para valores de 9 e 10, para CVL-LP e CSL-LP, respectivamente, com base nos resultados do ensaio anterior. A adsorção foi monitorada pela retirada de alíquotas de 3,0 mL, coletadas do mesmo sistema, a cada intervalo de tempo ($t = 5, 15, 30, 60, 90, 120$ e 150 min), que foram centrifugadas para a separação do adsorvente. A concentração da solução sobrenadante foi monitorada por espectrofotometria na região do visível.

O estudo cinético de adsorção dos materiais carbonáceos, em diferentes concentrações do corante AM, foi realizado aplicando-se as equações não linearizadas dos modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 3), proposto por Lagergren, em 1898 (Lima et al., 2020; Yusuff, 2019), e de pseudo-segunda ordem (Equação 4), proposto por Ho e McKay (1999), como segue:

$$q_t = q_{eq} \left(1 - e^{-k_1 t} \right) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t \cdot q_{eq}^2 \cdot k_2}{1 + t \cdot k_2 \cdot q_{eq}} \quad (4)$$

Em que:

- q_t e q_{eq} são as capacidades adsorptivas em função do tempo t e no equilíbrio (mg.g^{-1}), respectivamente;
- k_1 constante de taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1});
- e k_2 são as velocidades específicas de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos precursores e adsorventes

5.1.1. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

As amostras de vagem e semente de leucena apresentaram perfis de TG e DTG similares, que são típicos de materiais celulósicos, como mostram as Figura 11 e 12, respectivamente. Neste caso, as curvas são caracterizadas por três principais eventos de degradação: o primeiro (evento I: 30-200 °C) representa a perda de massa por eliminação de água e compostos voláteis; a degradação dos compostos orgânicos como hemicelulose, celulose e frações da lignina podem ser observadas na pirólise ativa (evento II 200-450 °C); o terceiro e último estágio, também chamado de pirólise passiva (evento III: >450 °C), está associado à degradação das frações mais termorresistentes, como a lignina remanescente, que abrange uma faixa térmica mais ampla.

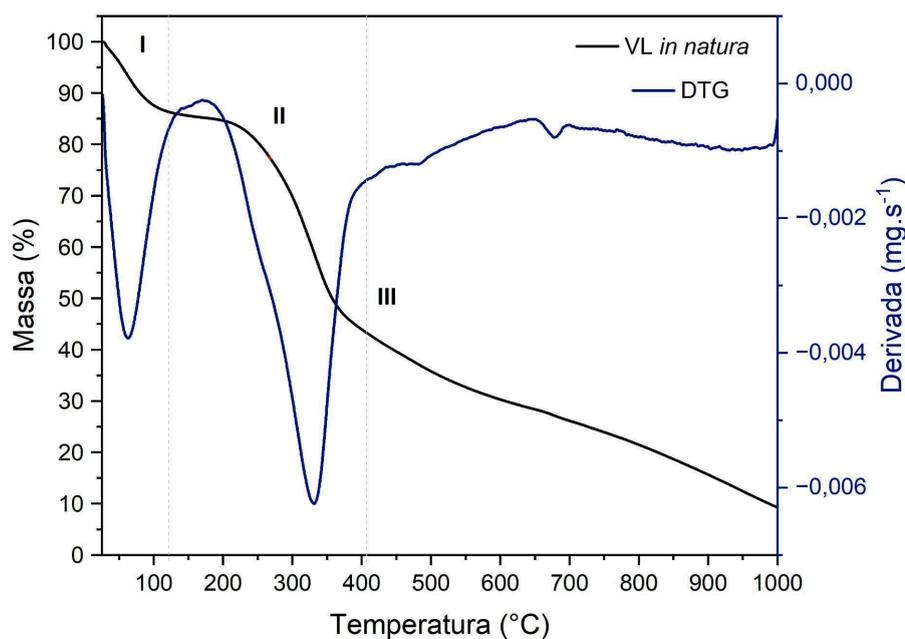
Durante o estágio de pirólise ativa (200-450 °C), ocorre a quebra das ligações glicosídicas instáveis (Zhang *et al.*, 2022), e com o aumento da temperatura, as ligações C-C e C-O, oriundas dos componentes lignocelulósicos, também são clivadas. Além disso, produtos gasosos (CO_2 , CO, CH_4 , entre outros) são formados devido a reações de desmetoxilação, desmetilação e descarboxilação (Carvalho *et al.*, 2020; Fernandes *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2022). No último estágio, a pirólise passiva (>450 °C), os heteroátomos são eliminados lentamente, resultando na formação de pequenos compostos moleculares como alcenos, alquilas e produtos aromáticos, seguidos pela eliminação de gases (CO_2 , CO, CH_4 , entre outros) em

menor quantidade. Ainda neste estágio, ocorre a formação de coque, a partir da decomposição lenta e carbonização dos resíduos da lignina, e a polimerização dos materiais voláteis. O coque, quando preparado a baixas temperaturas, é geralmente chamado de carbono amorfo, que é aparentemente diferente do carbono duro (obtido sob temperatura de carbonização $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Zhang *et al.*, 2022).

Quando comparado aos perfis da biomassa vegetal, o perfil de degradação do licor preto se diferencia, apresentando quatro eventos principais. Os dados referentes às perdas de massa são apresentados na Tabela 1, de acordo com os eventos identificados nas Figuras 11 e 12 (marcações I, II e III) e 13 (marcações I, II, III e IV).

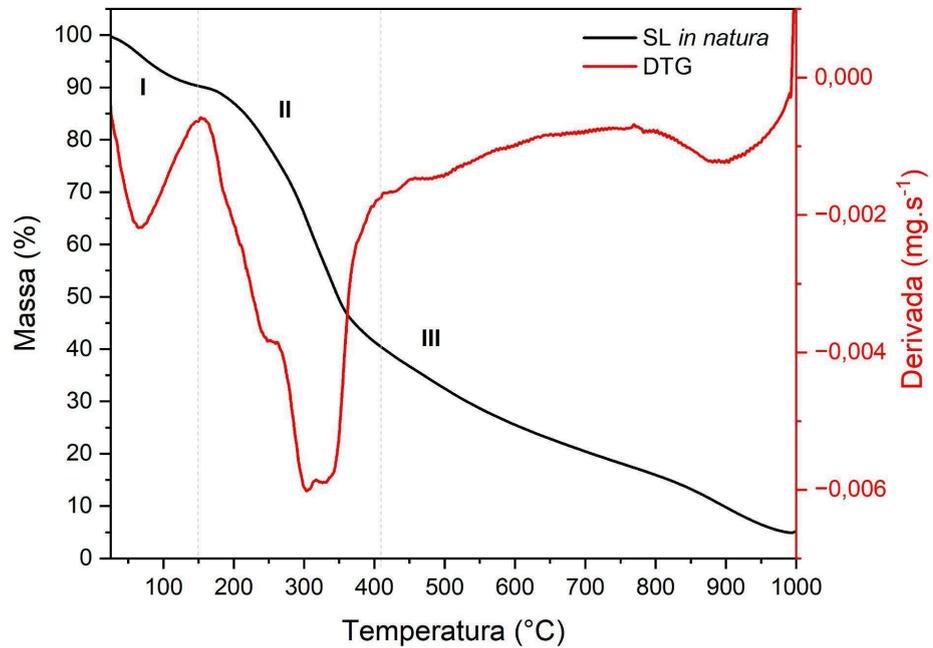
O primeiro estágio de degradação (evento I), que representa a liberação de compostos voláteis e eliminação de água livre contida nas amostras (Zhang *et al.*, 2022), ocorreu em temperaturas inferiores a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Observa-se que os valores tanto de temperatura inicial (T_i) quanto de temperatura do pico (T_p) são próximos para as amostras VL e SL com perda de massa variando entre 9 e 13%, como apresentado na Tabela 1.

Figura 11. Curvas de TG/DTG da vagem da leucena (sob atmosfera de N_2 e taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).



Fonte: Autora, 2024.

Figura 12. Curvas de TG/DTG da semente da leucena (sob atmosfera de N₂ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹).



Fonte: Autora, 2024.

A pirólise ativa, segunda região (evento II), é o principal estágio de degradação dos materiais, o que refletiu em 43,0% de perda de massa de para VL e 50,1% para SL. Tais perdas referem-se à liberação de compostos voláteis e à degradação da hemicelulose (250-300 °C), decomposição da celulose (300-350 °C) e frações da lignina (200-400 °C) (Carrier *et al.*, 2011; Carvalho *et al.*, 2020; Dutta *et al.*, 2022). Com auxílio dos perfis de DTG, observa-se o momento em que a decomposição acontece, com um pico único em 331 °C para a vagem (VL). Por outro lado, para a amostra da semente (SL), o evento ocorre em momentos distintos, com ombros em 248,2 °C, 304,6 °C e o pico principal em 332,8 °C. De acordo com Chen *et al.* (2015), o ombro em temperaturas mais baixas, para a amostra SL, corresponde à decomposição da hemicelulose residual e da lignina; já o principal pico da curva DTG, geralmente, corresponde à degradação da celulose. A Tabela 1 também mostra que as T_i, T_p e T_f (temperatura final) são diferentes para cada parte da biomassa, o que podemos atribuir à forte ligação entre os componentes lignocelulósicos em cada uma delas (Chen *et al.*, 2015).

Tabela 1. Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura do pico (T_p), temperatura final (T_f) e perdas de massa por evento (I, II e III) para as amostras precursoras.

Biomassa	Evento	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	Perda de massa por evento (%)	% Massa residual (600 °C)	% Massa residual (1000 °C)
VL (vagem)	I	30,60	62,00	120,5	13,65		
	II	120,5	331,8	406,2	42,97	30,31	8,880
	III	408,0	677,7	1000	33,89		
SL (semente)	I	32,30	67,70 248,2	150,4	9,060		
	II	150,4	304,6 332,8	412,0	50,10	25,48	5,010
	III	412,0	895,5	1000	34,91		
LP (licor preto)	I	26,50	45,00	109,1	16,22		
	II	109,1	135,2 273,5	250,0	15,08	54,27	37,43
	III	250,0	311,5 754,1	723,6	19,84		
	IV	723,6	805,9	1000	12,30		

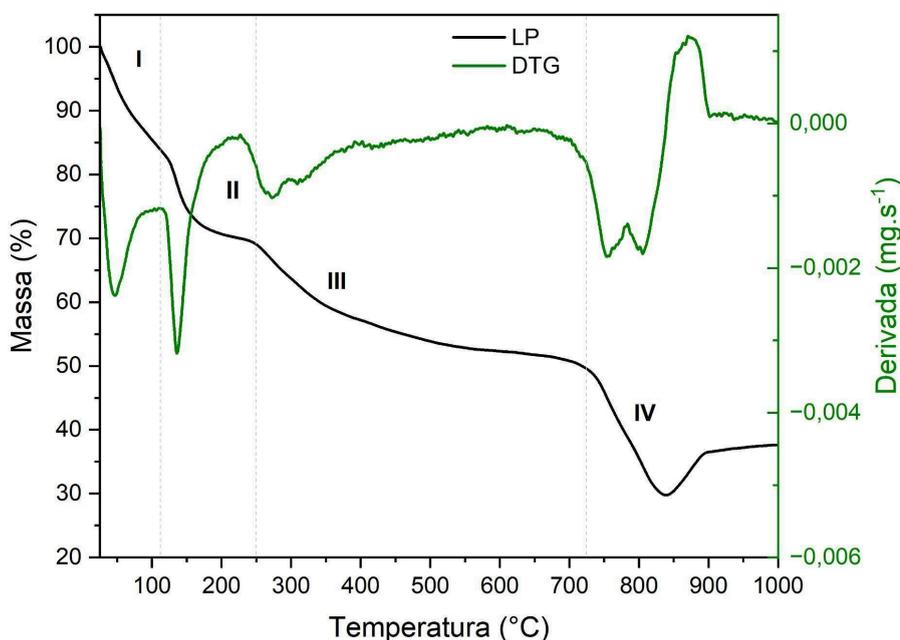
Fonte: Autora, 2024.

No terceiro momento (evento III) ocorre a pirólise passiva (Dutta *et al.*, 2022), caracterizada por perdas de massa menos acentuadas, devido à presença de materiais mais termorresistentes, como a lignina, que, de acordo com a literatura, se decompõe numa faixa térmica de 200-500 °C (Carrier *et al.*, 2011; Fernandes *et al.*, 2013). Neste evento, as perdas de massa também se assemelham, variando entre

33-35% para VL e SL. Acima da faixa de temperatura de degradação da lignina (>500 °C) observa-se uma perda de massa gradual até a temperatura final da análise (1000 °C), a qual Carvalho *et al.* (2020) denominaram de estágio “pseudoestacionário”. Contudo, nota-se que há uma curva mais acentuada no perfil de TG para a amostra SL, em torno de 900 °C, resultando numa massa residual 3% menor que para a amostra VL.

A Figura 13 apresenta as curvas de TG/DTG do precursor LP (licor preto). Por ser um resíduo de composição complexa e dependente do seu processo de obtenção, o licor preto apresenta um perfil de degradação térmica bastante particular. Diferente das biomassas vegetais, o perfil de decomposição térmica da amostra LP apresenta quatro principais eventos. Neste caso, as duas primeiras etapas (evento I e II) estão associadas à desidratação e liberação de voláteis, com T_p em 45 °C e 135 °C, respectivamente, resultando em 16,2% (etapa I) e 15,1% (etapa II) de perda de massa do material.

Figura 13. Curvas de TG/DTG do licor preto (sob atmosfera de N₂ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹).



Fonte: Autora, 2024.

Analisando o perfil DTG da amostra LP, observa-se, na etapa III, ombros em 273 °C e em 311 °C, que podem estar relacionados à degradação da hemicelulose e lignina. Na faixa de temperatura que representaria a pirólise passiva (>450 °C), nota-se uma fase “pseudoestacionária”, com uma perda gradativa de massa (19,84%) até 723 °C, aproximadamente (Oliveira *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2022). O evento IV (723-1000 °C) apresenta um perfil diferente, mas já relatado na literatura (Kim *et al.*, 2020; Oliveira *et al.*, 2020), em que há uma perda de massa significativa de 19%, no intervalo entre 724-845 °C, com T_p em 754 °C, o que pode estar associado à decomposição dos componentes inorgânicos (Bhattacharya; Parthiban; Kunzru, 1986; Cheng; Wu; Li, 2015). Com o aumento da temperatura, no entanto, ocorre um ganho de massa, resultante da reação da amostra com os gases presentes na atmosfera do ensaio, revertendo a perda de massa do estágio para 12%.

Com base na perda de massa e na estabilidade térmica dos precursores, notou-se que há comportamento semelhante a outras biomassas lignocelulósicas. No caso do licor, seu comportamento “atípico” se deve à sua complexa composição, rica em sais inorgânicos. As massas residuais entre 25-54% até 600 °C, foram fatores determinantes para a temperatura de pirólise. Sendo assim, os materiais VL e SL, bem como suas respectivas misturas com o licor preto (VL-LP e SL-LP), foram submetidas a tratamento térmico a 600°C durante a preparação dos adsorventes.

5.1.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

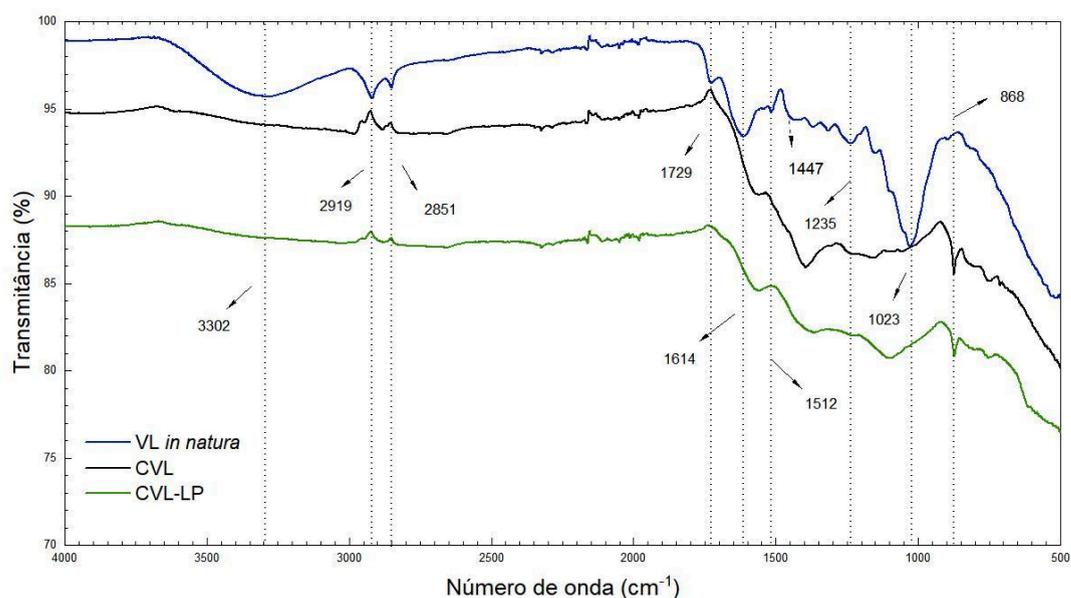
Os espectros de infravermelho das amostras precursoras e dos seus respectivos carvões são apresentados nas Figuras 14 e 15. Observa-se uma semelhança nos perfis das amostras *in natura*, confirmando, portanto, a composição lignocelulósica dos materiais prevista nos estudos de TG e DTG.

Os espectros (Figuras 14 e 15) mostram bandas em 3302 cm^{-1} e 3280 cm^{-1} , associadas, respectivamente, a vibrações de grupos –OH, que podem estar relacionadas a grupos fenóis, álcoois e grupos carboxílicos, assim como a presença de umidade contida nas biomassas (Abatal *et al.*, 2022; Oliveira *et al.*, 2020). As bandas em torno de 3000-2860 cm^{-1} , para as duas biomassas, são atribuídas a vibrações simétricas e assimétricas de estiramento CH em alifáticos (–CH, –CH₂,

-CH₃) e são reportadas na literatura relacionada à biomassa vegetal (Brewer *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2016; Yusoff *et al.*, 2019). A banda em 1729 cm⁻¹ no espectro da VL representa vibrações C=O originadas das estruturas acetil e ácido carboxílico característicos da hemicelulose, e para a amostra SL esse pico aparece com menor intensidade em 1740 cm⁻¹ (Abatal *et al.*, 2022; Akcay; Ceylan; Arslan, 2023; Cimá-Mukul *et al.*, 2019).

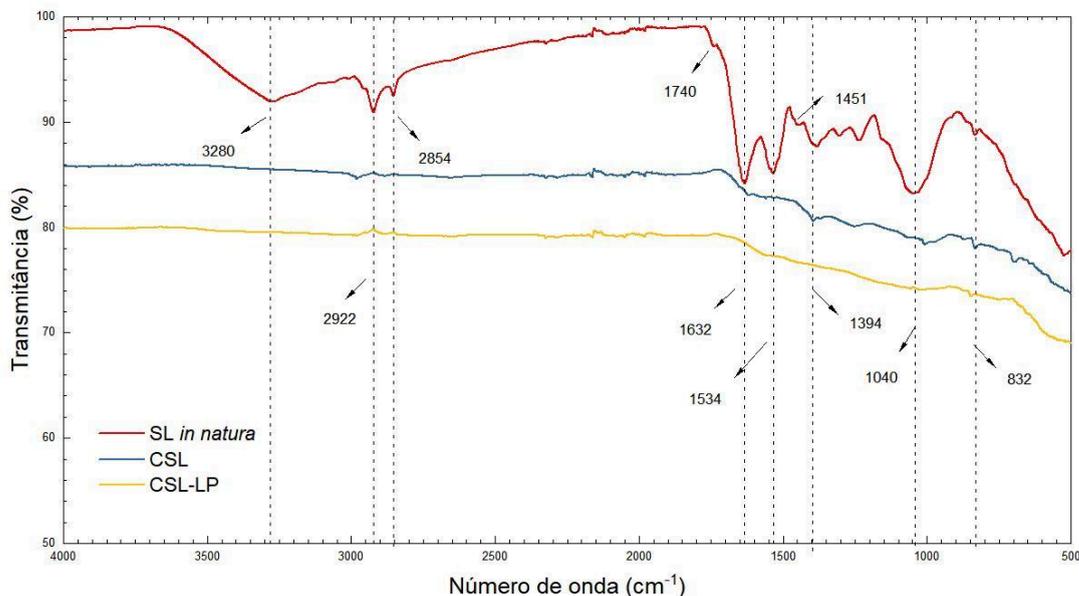
Em materiais lignocelulósicos, as absorções mais frequentes referentes à lignina aparecem em regiões acima de 1600 cm⁻¹, 1510 cm⁻¹ e 1460 cm⁻¹ (Akcay; Ceylan; Arslan, 2023; Braz, 2014), e são atribuídas a vibrações do anel aromático associado a estiramentos de grupos C=O e deformações -CH assimétricas, respectivamente. No espectro da vagem da leucena (VL) observa-se essas bandas em 1614 cm⁻¹, 1512 cm⁻¹ e 1451 cm⁻¹; no espectro da semente da leucena (SL) foram nítidas as bandas em 1632 cm⁻¹, 1534 cm⁻¹ e 1451 cm⁻¹. Estes estiramentos podem ser causados, também, pelas presença de ácidos e ésteres graxos, aldeídos e cetonas presentes na biomassa (Jiang; Sheng; Jiang, 2019), e que são bem mais evidentes na amostra SL devido ao seu caráter lipídico (Alemán-Ramirez *et al.*, 2022).

Figura 14. Espectros de FTIR das amostras da vagem (*L. leucocephala*): *in natura*; carvão da vagem pura (CVL); e carvão da vagem impregnada com licor preto (CVL-LP).



Fonte: Autora, 2024.

Figura 15. Espectros de FTIR das amostras da semente (*L. leucocephala*): *in natura*; carvão da semente pura (CSL); e carvão da semente impregnada com licor preto (CSL-LP).



Fonte: Autora, 2024.

Vibrações associadas a estiramentos C–O em estruturas de lignina e hemicelulose foram registradas pelas bandas em 1235 cm^{-1} e 1236 cm^{-1} para VL e SL, respectivamente (Abatal *et al.*, 2022; Cimá-Mukul *et al.*, 2019). Um ombro em torno de $1150\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$, seguido por um pico a $1030\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ correspondentes a estiramentos C–O–C e C–O (e possivelmente C–N) de ligações glicosídicas componentes da celulose e hemicelulose, respectivamente, também foram observados nos dois espectros (Akçay; Ceylan; Arslan, 2023; Santos *et al.*, 2023). O pequeno ombro que aparece em 868 cm^{-1} , para VL, e a 832 cm^{-1} , no espectro SL, podem ser atribuídos a estiramentos C–O de compostos fenólicos (Zhang *et al.*, 2016).

Observa-se que, somente com os espectros de infravermelho, não é possível diferenciar as biomassas vegetais uma da outra, confirmando seus constituintes lignocelulósicos. Entretanto, como observado nas análises de TG/DTG, a vagem e a semente apresentam estruturas complexas e com propriedades físico-químicas diferentes, como comportamento térmico e temperaturas iniciais de decomposição.

Comparando-se os espectros das biomassas *in natura* com seus respectivos carvões (Figuras 14 e 15), observa-se que o tratamento térmico, assim como a ativação com o licor preto, causou o deslocamento e redução na intensidade das

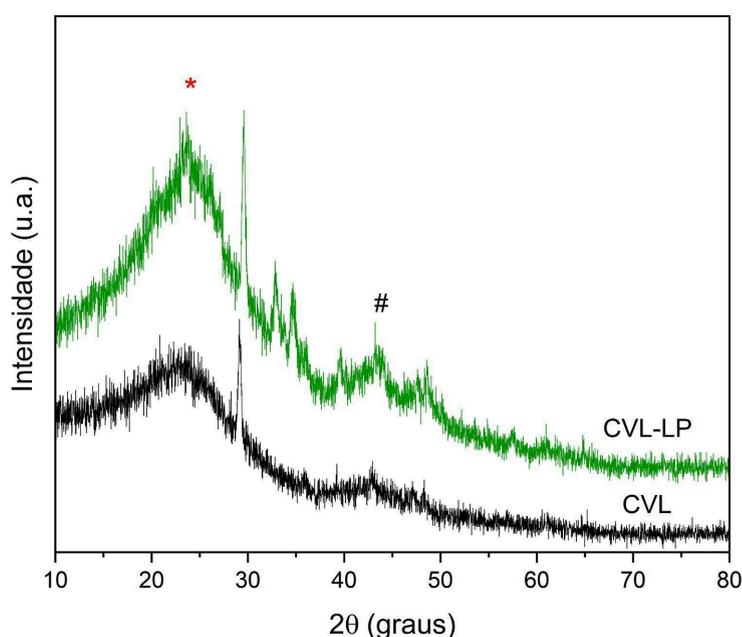
bandas características dos grupos funcionais existentes na superfície dos materiais, o fenômeno é mais evidente nas amostras obtidas a partir da semente (Figura 15).

Resultados semelhantes foram reportados por Ibrahim *et al.* (2021), para carvões ativados a partir da biomassa da *L. leucocephala*, utilizando NaOH como agente ativante e carbonizados a diferentes temperaturas (700-800 °C). De acordo com os pesquisadores, além do tratamento térmico, o processo de ativação quebra muitas ligações que compõem espécies alifáticas e aromáticas presentes no precursor lignocelulósico, fazendo assim com que se reduza o número de grupos funcionais nos carvões.

5.1.3. Difração de Raios X (DRX)

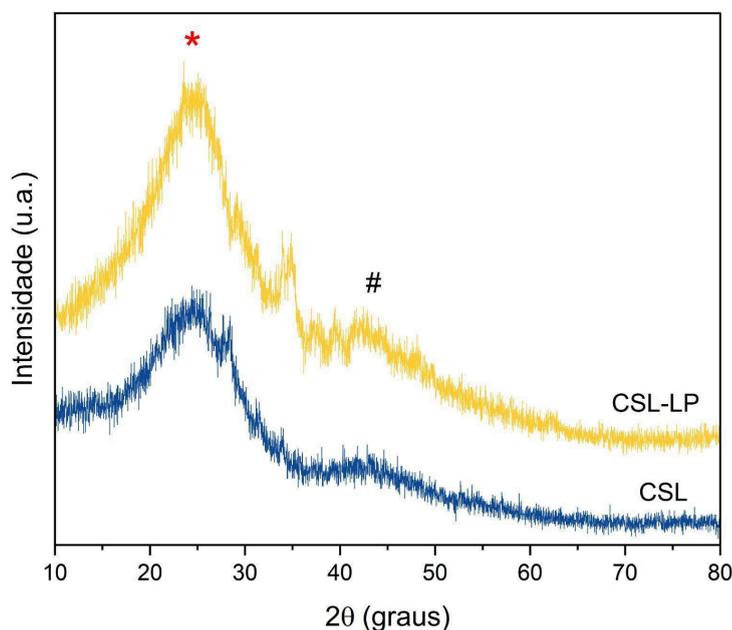
A estrutura dos carvões obtidos foi investigada por difração de raios X. Os perfis de difração das amostras da vagem, CVL e CVL-LP, e da semente da leucena, CSL e CSL-LP, são mostrados nas Figuras 16 e 17.

Figura 16. Difratomogramas das amostras da vagem (*L. leucocephala*): carvão da vagem pura (CVL) e carvão da vagem impregnada com licor preto (CVL-LP). [(*) = fase amorfa; (#) = fase grafitica].



Fonte: Autora, 2024.

Figura 17. Difratogramas das amostras da semente (*L. leucocephala*): carvão da semente pura (CSL) e carvão da semente impregnada com licor preto (CSL-LP). [(*) = fase amorfa; (#) = fase gráfica].



Fonte: Autora, 2024.

Os resultados de difração mostram que todas as amostras apresentam predominância de caráter amorfo, principalmente para aquelas obtidas da semente (CSL e CSL-LP). Por outro lado, os difratogramas não são iguais, indicando diferenças dos arranjos químicos do carvão por influência de cada parte da biomassa que o originou (Braz, 2014).

De acordo com a literatura, quando se trata de carvões oriundos de biomassa, a análise de DRX pode ser eficiente para detecção de cristalinidade da celulose, quando preparados a temperaturas inferiores a 300 °C. De modo geral, a celulose apresenta um halo amorfo entre $2\theta = 15-18^\circ$ e uma região referente à parte cristalina, entre $2\theta = 20-26^\circ$ (Braz, 2014; Ma *et al.*, 2018; Soares, 2014). Acima desta temperatura (300-900°), a intensidade dos picos diminui, indicando a destruição estrutural da celulose, sendo a biomassa convertida em um biocarvão poroso-desordenado, com formação de estrutura amorfa e aparecimento de carbono gráfico com baixas intensidades (Ma *et al.*, 2018; Yoo *et al.*, 2018).

Nos padrões de DRX dos materiais obtidos, tanto da vagem quanto da semente, foi identificado um pico largo entre $2\theta = 23-25^\circ$. Nessa região, em que apareceriam picos relacionados à presença de celulose cristalina, observou-se um

pico largo, indicativo da estrutura amorfa dos carvões. Isso confirma que houve a degradação da celulose após a pirólise, como foi identificado pela análise termogravimétrica.

Um pico de baixa intensidade, próximo a $2\theta = 43^\circ$, apresentado em todos os perfis, é atribuído por alguns autores à parte grafitica turboestrática dos materiais carbonáceos. Aljumialy e Mokaya (2020) identificaram esse pico para carvões ativados obtidos a partir de biomassa ativada com oxalato de potássio. Em outro estudo, Mashhadimoslem *et al.* (2022) identificaram o pico em $2\theta = 42^\circ$ para carvão ativado granular, modificado com cloreto de zinco ($ZnCl_2$). Santos *et al.* (2023) também reportaram a fase grafitica em $2\theta = 45^\circ$ para biocarvões à base do endocarpo de açaí.

Os difratogramas das amostras CVL-LP e CSL-LP podem indicar que a adição do licor preto às biomassas vegetais afeta levemente a estrutura dos carvões, apresentando alguns picos que podem estar relacionados à presença de resíduos inorgânicos oriundos da composição do licor, ou fases mais cristalinas do carvão. Para a primeira opção, pode-se inferir que a quantidade desses resíduos é relativamente baixa, de modo que não foram identificadas fases relacionadas a essas substâncias no espectro de FTIR. Isto sugere, também, que a etapa de lavagem realizada, a fim de retirar impurezas e desobstruir os poros, foi eficiente.

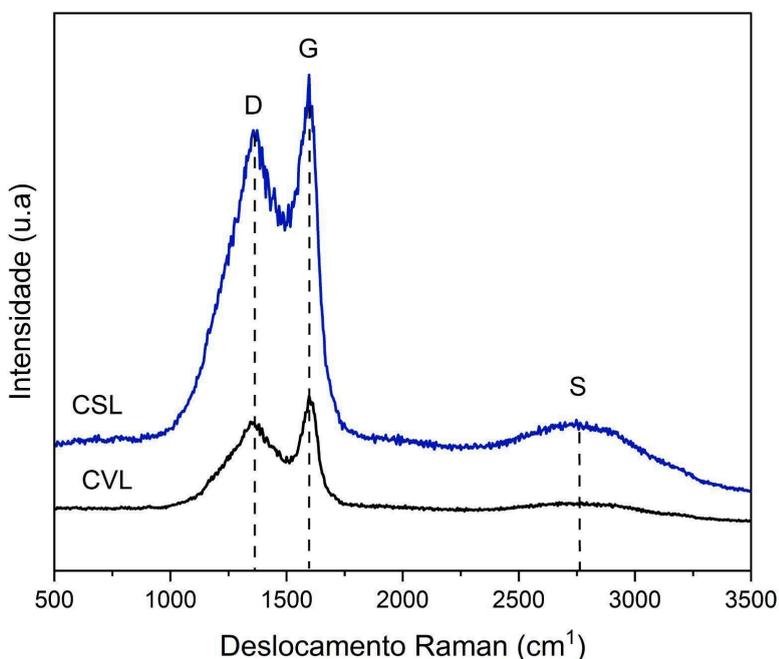
5.1.4. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman obtidos para os biocarvões CSL, CVL e CVL-LP são apresentados nas Figuras 18 e 19. Esta técnica pode ajudar a determinar quantitativamente defeitos estruturais e desordem nos biocarvões (Jiang; Sheng; Jiang, 2019). A caracterização foi realizada apenas para as três amostras devido à quantidade de massa disponível para os testes.

Para materiais carbonáceos, como os biocarvões, os espectros Raman apresentam região de primeira ordem ($1100-1800\text{ cm}^{-1}$), com bandas características que se localizam em torno de 1350 cm^{-1} (banda D) e em 1590 cm^{-1} (banda G) (Xu *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2023). Em alguns casos, há materiais que apresentam região de segunda ordem ($2200-3400\text{ cm}^{-1}$), denominada de banda S ou G' (Weselucha-Birczynska; Babel; Jurewicz, 2012; Yu *et al.*, 2019).

A banda D é atribuída à vibração de anel, por átomos de carbono com hibridação sp^3 , e reflete a estrutura desordenada e defeitos da matriz de carbono. A banda G é causada pelo estiramento de ligações C=C do tipo sp^2 na estrutura do anel da estrutura grafitica. As figuras, 18 e 19, mostram uma banda em torno de $1346-1355\text{ cm}^{-1}$ (banda D) e outra banda em 1596 cm^{-1} (banda G) para todas as amostras.

Figura 18. Espectros Raman para biocarvões obtidos de diferentes partes de leucena: vagem (CVL) e semente (CSL).

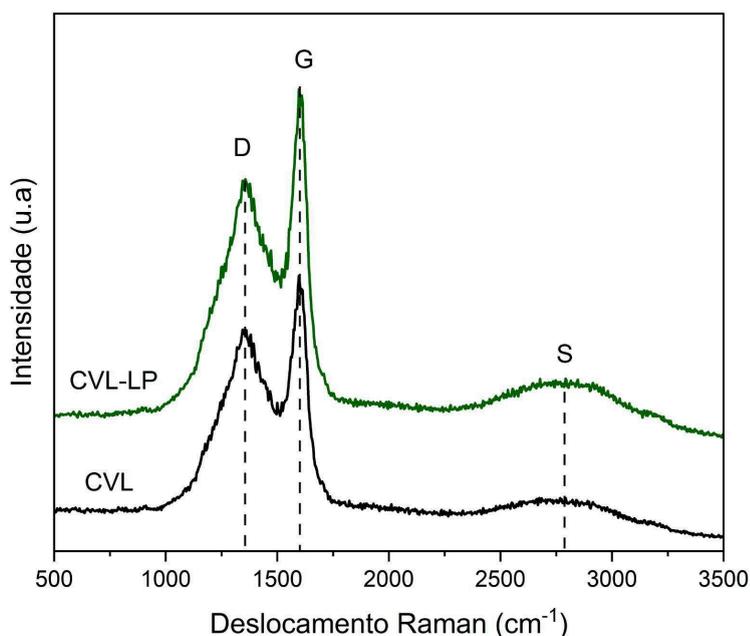


Fonte: Autora, 2024.

A banda de segunda ordem (S ou G'), que aparece, principalmente, em 2700 cm^{-1} , divide-se em duas bandas quando aparece em grafite bem cristalizado. A presença da banda larga, entre $2760-2790\text{ cm}^{-1}$, apresentada pelos três espectros (Figuras 18 e 19), pode ser atribuída ao caráter amorfo dos materiais (Weselucha-Birczynska; Babel; Jurewicz, 2012; Yu *et al.*, 2019). Dessa forma, a presença das bandas D, G e S, pode indicar que todos os carvões apresentam rede grafitica, com perfil desordenado (Weselucha-Birczynska; Babel; Jurewicz, 2012;

Zhao *et al.*, 2023), o que está de acordo com as análises de DRX, que indicaram perfis amorfos com picos reduzidos relacionados à estrutura gráfica.

Figura 19. Espectros Raman para biocarvões obtidos da vagem de leucena: vagem (CVL) e vagem com licor preto (CVL-LP).



Fonte: Autora, 2024.

Resultados semelhantes aos encontrados neste estudo foram reportados por Weselucha-Birczynska, Babel e Jurewicz (2012), que investigaram os espectros Raman de CA obtidos da casca de coco e semente de tamarindo, e confirmaram que todos os materiais apresentaram perfis semelhantes, com bandas de segunda ordem proeminentes para os espectros da semente de tamarindo (2700 cm^{-1}). Zhao *et al.* (2023) avaliaram o grau de desordem de adsorventes preparados a partir da lignina do licor preto ativados por diferentes reagentes, e verificaram a presença das bandas D (1346 cm^{-1}) e G (1588 cm^{-1}).

Na Tabela 2, a seguir, são apresentadas as localizações dessas bandas para os diferentes carvões propostos, além da razão da intensidade entre as bandas D e G (I_D/I_G). Os valores de I_D/I_G para CSL, CVL e CVL-LP são semelhantes, sendo 0,90, 0,88 e 0,86, respectivamente. Essa razão pode ser usada para estimar os defeitos na estrutura cristalina dos materiais, ou seja, quanto maior o valor de I_D/I_G ,

maior será o grau de desordem das estruturas de carbono (Yu *et al.*, 2019; Zhao *et al.*, 2023).

Para as três amostras, os resultados dão indícios de que não há diferença no grau de desordem dos materiais, mesmo com a adição do licor preto, no caso da amostra CVL-LP, quando comparada à amostra CVL.

Tabela 2. Relação das bandas D, G, S e razão da intensidade entre a banda D e G (I_D/I_G) dos biocarvões.

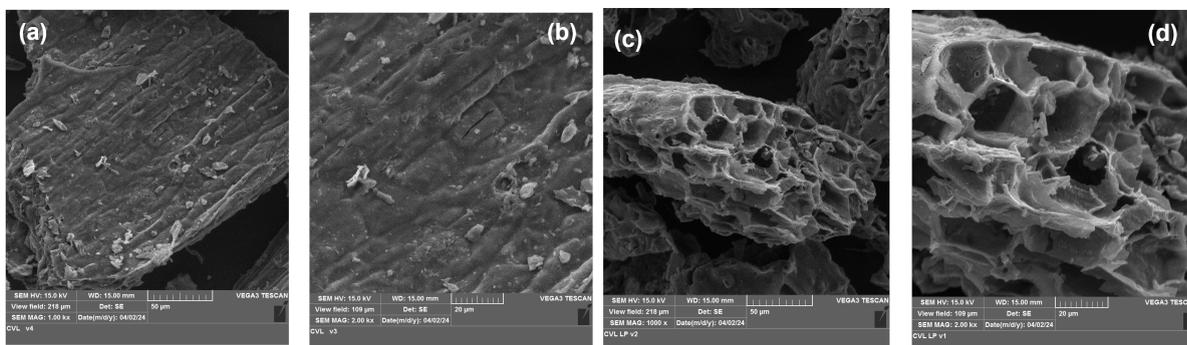
Amostra	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	Banda S (cm^{-1})	I_D/I_G
CSL	1355	1596	2764	0,90
CVL	1346	1596	2785	0,88
CVL-LP	1350	1596	2785	0,86

Fonte: Autora, 2024.

5.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos adsorventes foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MEV do CVL e CVL-LP, assim como do CSL e CSL-LP são mostradas nas Figuras 20 e 21, respectivamente.

Figura 20 - Imagens MEV para amostras da vagem (*L. leucocephala*): CVL com ampliação de 1000x (a) e 2000x (b); CVL-LP com ampliação de 1000x (c) e 2000x (d).

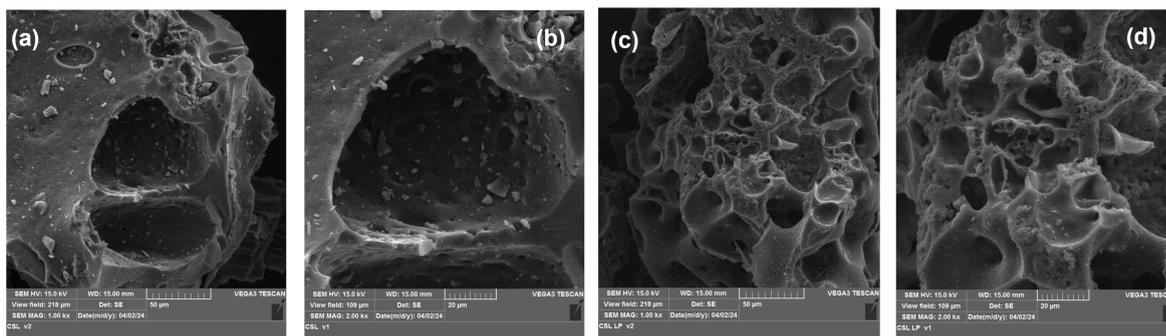


Fonte: Autora, 2024.

Na Figura 20(a, b) observa-se que a superfície do biocarvão obtido da vagem (CVL), apresenta aparência rugosa, com aspecto fibroso e pouquíssima presença de poros. Por outro lado, a imagem obtida para o sólido com a adição do licor, amostra CVL-LP (Figura 20 (c, d)), apresenta superfície com irregularidades mais evidentes, expondo cavidades de tamanhos variados.

Diferente do biocarvão obtido da vagem da leucena, a imagem de MEV do carvão da semente (CSL), Figura 21(a, b), apresenta superfície mais porosa comparada à do carvão da CVL, e algumas cavidades, de tamanhos variados, com baixa profundidade. Entretanto, seu análogo (Figura 21(c,d)), após o contato com os agentes desidratantes presentes no licor preto, exibiu uma superfície com diversas cavidades e poros.

Figura 21. Imagens MEV para amostras da semente (*L. leucocephala*): CSL com ampliação de 1000x (a) e 2000x (b); CSL-LP com ampliação de 1000x (c) e 2000x (d).



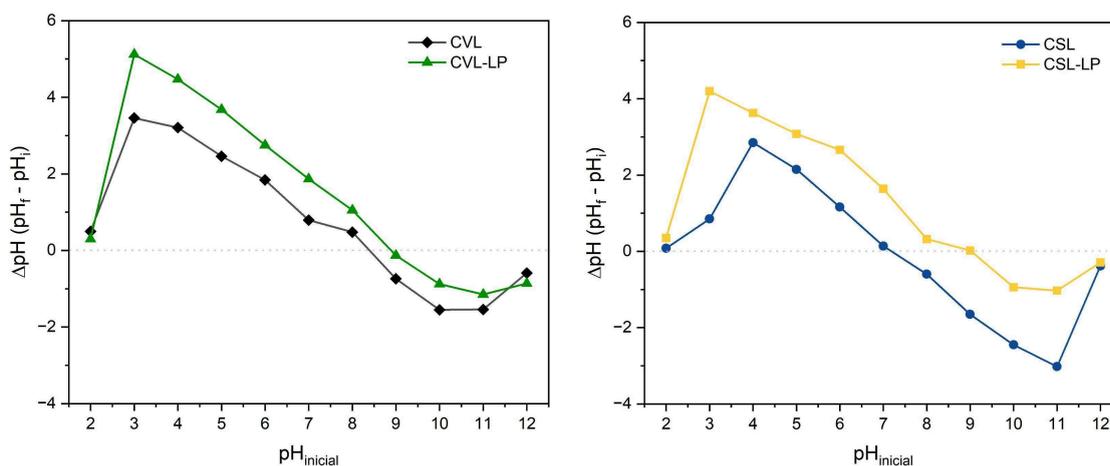
Fonte: Autora, 2024.

De forma geral, o aumento dos poros e cavidades é favorecido pela liberação dos compostos voláteis e gases durante o tratamento térmico (Brewer *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2020; Santos *et al.*, 2023). Além disso, é evidente o aumento de irregularidades nas amostras impregnadas com LP, formadas a partir da interação entre as duas biomassas (vegetal:industrial) e dos agentes inorgânicos presentes no licor.

5.1.6. Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

Com o intuito de analisar a tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH de uma solução à qual foi exposta, realizou-se o teste de ponto de carga zero (pH_{PCZ}), que é o valor de pH em que a carga superficial do carvão é zero, ou seja, eletricamente neutra. Em $pH > pH_{PCZ}$, a superfície do adsorvente possui carga líquida negativa, enquanto em $pH < pH_{PCZ}$ a carga superficial líquida é positiva (Martins et al., 2013). Analisando a Figura 22, observa-se que a variação do pH decresce com o aumento do pH inicial.

Figura 22. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) das amostras CVL e CVL-LP (esquerda) e das amostras CSL e CSL-LP (direita) [agitação de 100 rpm; t = 24 h; temperatura ambiente].



Fonte: Autora, 2024.

Pode-se notar que o pH_{pcz} para os biocarvões está na faixa de 7,0-9,0, como mostra a Tabela 3, e que há um aumento do pH_{pcz} com a adição do licor. Segundo Oliveira *et al.* (2020), o aumento do caráter alcalino dos carvões se deve à influência do caráter básico do licor preto. Em seu trabalho, os pesquisadores obtiveram valores de pH_{pcz} próximos de 10, para carvões obtidos a partir do licor preto pirolisado a diferentes temperaturas (600-800 °C), um pouco acima dos valores obtidos no presente estudo, para CVL-LP e CSL-LP. Pode-se inferir que a etapa de lavagem foi um processo determinante para essa redução do ponto de carga zero.

Tabela 3. Valores de Ponto de Carga Zero.

Amostra	pH_{PCZ}
CVL	8,36
CVL-LP	8,88
CSL	7,18
CSL-LP	8,98

Fonte: Autora, 2024.

Resultado semelhante aos encontrados neste estudo foi reportado por Martins *et al.* (2013), com pH_{pcz} igual a 8,10 um para carvão ativado comercial (fabricado a partir de *Pinus sp.*). O adsorvente foi aplicado na remoção do corante Azul Reativo 5G em diferentes valores de pH (2-8). Kelm *et al.* (2019) obtiveram pH_{pcz} igual a 9,8 para biocarvão produzido por gaseificação de cavacos de madeira, para remoção de corante Indosol Black. Por outro lado, Yusuff (2019) obteve pH_{pcz} igual a 5,2 para carvão ativado à base de vagem da leucena, apesar de utilizar NaOH como agente ativante, não há menção à etapa posterior de lavagem. Em outro estudo, feito por Mahour *et al.* (2020), um biossorvente obtido a partir de um composto de sementes de *Moringa oleifera* e *Leucaena leucocephala* apresentou carga superficial líquida em pH 6,2.

Por ser um fenômeno de superfície, a interação adsorvente/adsorvato sofre influência de forças eletrostáticas, de atração ou repulsão, que favorecem, ou não, o processo adsorptivo. Sugere-se que a adsorção de moléculas catiônicas seja favorecida em valores de pH superiores ao pH_{pcz}, enquanto a adsorção de moléculas aniônicas seja favorecida em valores inferiores ao pH_{pcz} (Martins *et al.*, 2013; Yusuff, 2019).

Os grupos funcionais presentes nas superfícies dos carvões, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, indicados pelos resultados de FTIR, podem ser protonados ou desprotonados com a variação do pH (Mahour 2020; Martins *et al.*, 2013). Sendo assim, com base nos valores do pH_{PCZ}, foram determinadas faixas de valores de pH para cada carvão, a fim de ajustar o melhor meio reacional na remoção dos corantes, como será mostrado a seguir.

5.2. Avaliação do desempenho dos adsorventes na remoção de AM

5.2.1 Efeito do pH

O pH pode causar alterações nas cargas de superfície e, assim, influenciar o grau de protonação dos grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes (Mahour 2020; Martins et al., 2013). Dessa forma, foi verificada a influência do pH da solução de azul de metileno sobre a capacidade adsorptiva dos biocarvões. O pH do meio foi ajustado com base nos resultados do pH_{pcz} , conforme a Tabela 4.

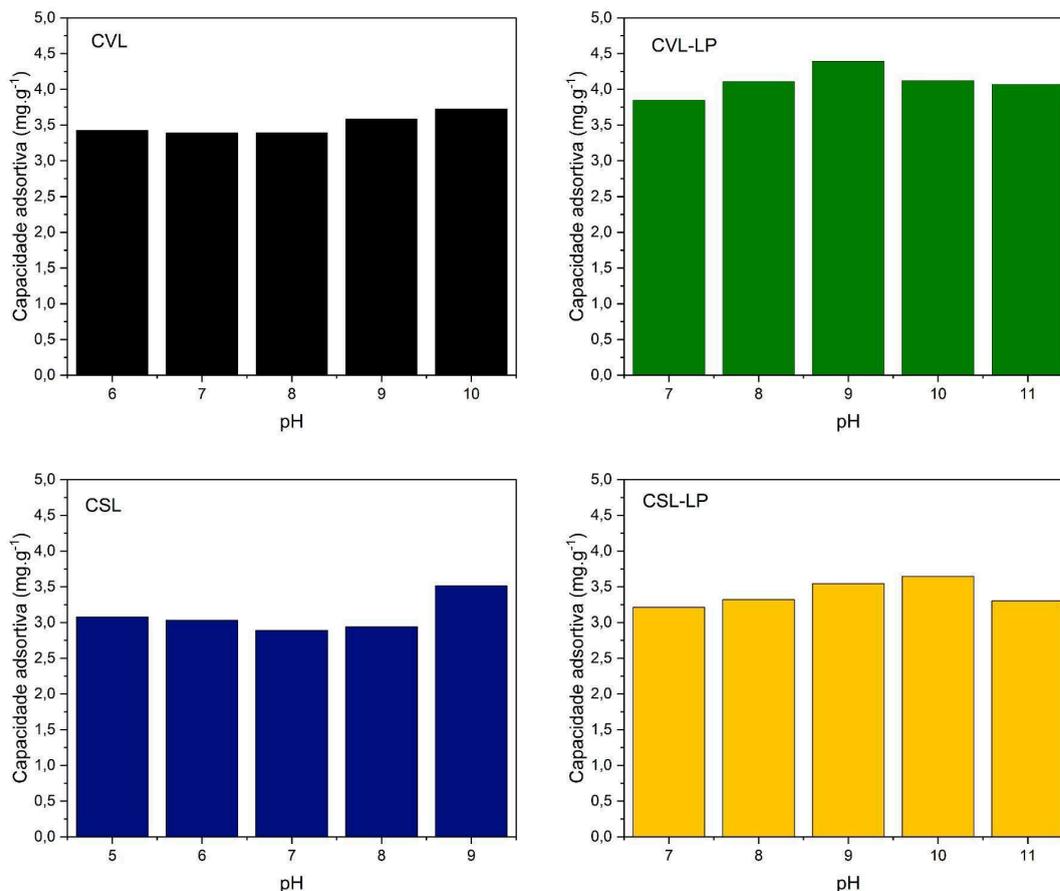
Tabela 4. Valores de pH dos ensaios.

Amostra	pH_{pcz}	pH do ensaio
CVL	8,36	6-10
CVL-LP	8,88	7-11
CSL	7,18	5-9
CSL-LP	8,98	7-11

Fonte: Autora, 2024.

A Figura 23 mostra a capacidade de adsorção do azul de metileno pelos biocarvões obtidos da pirólise da vagem, da semente e das suas respectivas misturas com o licor preto. Verificou-se que não há um padrão de linearidade nos resultados, como era esperado. Contudo, a capacidade de adsorver o azul de metileno da solução aumentou quando os valores de pH foram maiores que o ponto de carga zero (pH_{pcz}). Isso está coerente com o fato de que valores de $pH > pH_{pcz}$ favorecem a interação adsorvente/adsorvato, com a formação de carga líquida negativa na superfície adsorvente (Martins et al., 2013; Yusuff, 2019), já que a molécula de AM é catiônica.

Figura 23. Capacidade adsorptiva dos biocarvões em função do pH da solução ($V = 50 \text{ mL}$; $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $t = 150 \text{ min}$; temperatura ambiente).



Fonte: Autora, 2024.

De forma geral, os valores de adsorção em meio levemente ácido ou neutro, foram menores quando comparados com a adsorção em meio básico. Analisando os resultados do CSL, observa-se que em pH 5 o biocarvão adsorve $3,07 \text{ mg.g}^{-1}$ e atinge sua capacidade máxima em pH igual a 9, adsorvendo $3,51 \text{ mg.g}^{-1}$ do corante. De forma semelhante, a amostra CSL-LP, adsorve $3,21 \text{ mg.g}^{-1}$, em pH igual a 7, e atingiu sua capacidade máxima de $3,64 \text{ mg.g}^{-1}$, em pH 10.

Para as amostras produzidas a partir da vagem da leucena, observa-se maiores valores de adsorção. A linearidade apresentada por CVL não é observada para CVL-LP, que em $\text{pH} > 10$ decresce sua capacidade adsorptiva. A adsorção do corante pelo biocarvão CVL variou de $3,42 \text{ mg.g}^{-1}$ para $3,72 \text{ mg.g}^{-1}$, em pH 6 e 10, respectivamente. Os maiores valores de adsorção foram resultantes da amostra CVL-LP, que apresentou capacidade máxima de $4,40 \text{ mg.g}^{-1}$ em pH igual a 9.

O aumento da adsorção em valores de pH elevados pode estar associado aos grupos carboxílicos desprotonados, presentes na superfície dos carvões, que interagem com as cargas positivamente carregadas do corante. Em pH mais baixo, o número de íons positivos aumenta, o que desfavorece a remoção do corante catiônico; neste caso, ele precisa competir com o excesso de íons H⁺ pelos sítios de ativos (Ahmad *et al.*, 2021). Lima *et al.* (2020) e Ahmad *et al.* (2021), encontraram resultados semelhantes para a adsorção de AM em pH alto, para hidrocarvão a partir de resíduo têxtil e carvão ativado à base da casca de amendoim, respectivamente.

Observa-se, de maneira geral, que todos os materiais se mostram eficientes na remoção do AM, com valores de quantidade adsorvida próximos, no entanto, levemente maiores, para os materiais impregnados com o licor preto (LP). Portanto, os estudos de adsorção subsequentes foram realizados para as amostras CVL-LP e CSL-LP. O pH da solução foi ajustado conforme a Tabela 5.

Tabela 5. Valores de pH de ensaio.

Amostra	pH
CVL-LP	9
CSL-LP	10

Fonte: Autora, 2024.

5.2.2 Efeito da concentração de AM e tempo de adsorção

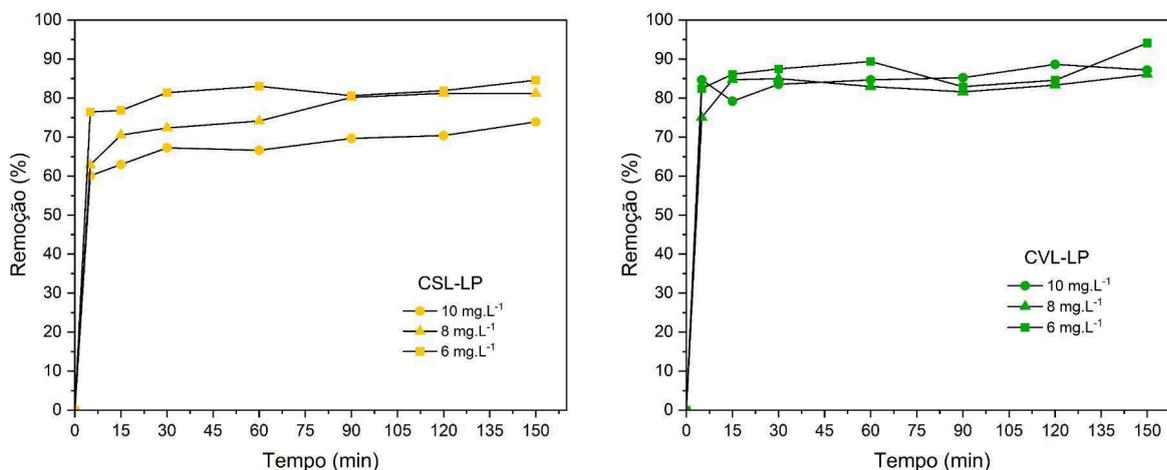
As eficiências de remoção e as quantidades do AM adsorvidos, pelos biocarvões CSL-LP e CVL-LP, foram investigadas para diferentes concentrações iniciais: 6, 8 e 10 mg.L⁻¹ em função do tempo, entre 0 e 150 min.

A Figura 24 mostra que, em todos os casos, a remoção rápida do AM ocorre nos primeiros 5 min da interação, tornando-se mais lenta nos estágios seguintes. Esse comportamento se deve à disponibilidade inicial de todos os sítios ativos para a adsorção (Martins *et al.*, 2013; Yusuff, 2019). Sendo assim, a remoção se torna difícil à medida em que diminuem esses sítios e as forças repulsivas aumentam (Martins *et al.*, 2013).

Avaliando a remoção de 6 mg.L^{-1} do corante pelo biocarvão CSL-LP (Figura 24(a)), com o aumento do tempo de contato, de 5 para 150 min, a eficiência foi de 76,40% para 84,55%. Em mais altas concentrações, no mesmo intervalo de tempo, a remoção foi de 62,85% para 81,20%, e de 60,08% para 73,88%, em meio a 8 e 10 mg.L^{-1} do AM, respectivamente.

Para CVL-LP (Figura 24(b)), em meio a 6 mg.L^{-1} do AM, a variação foi de 82,41% para 94,08%. Em 8 e 10 mg.L^{-1} do AM, a eficiência de remoção foi de 75,02% para 86,03% e de 84,65% para 87,17%. Observa-se, tanto para CVL-LP, quanto para CSL-LP, uma diminuição na descoloração com o aumento da concentração de AM. Isto pode ser associado à saturação dos sítios ativos presentes na superfície dos materiais adsorventes (Penha; Moura; Paz, 2021).

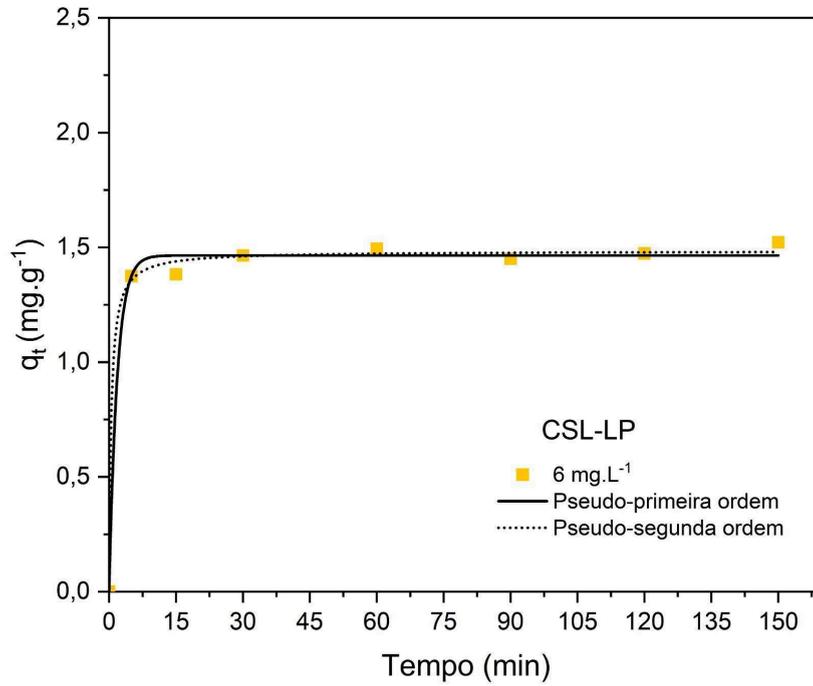
Figura 24. Eficiência de remoção do AM pelos biocarvões em função do tempo para diferentes concentrações. (a) CSL-LP; (b) CVL-LP ($V = 50 \text{ mL}$; $C_0 = 6 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $\text{pH} = 9$ e 10 ; temperatura ambiente).



Fonte: Autora, 2024.

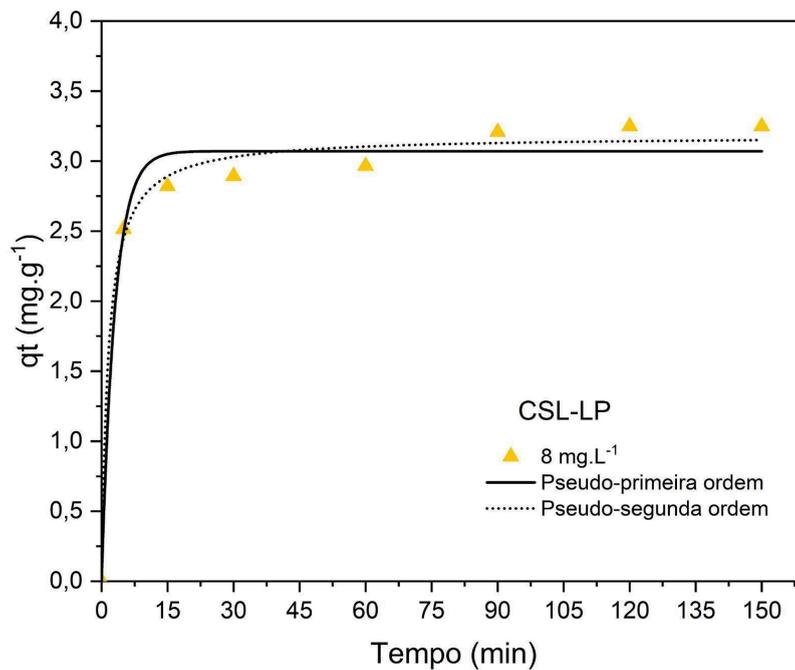
A análise da cinética foi realizada nas três concentrações iniciais de AM iguais a 6, 8 e 10 mg.L^{-1} foram investigadas através das equações de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO). Os gráficos com os modelos não linearizados foram traçados com o auxílio do *software* Origin 2024. Para a adsorção em CSL-LP são mostrados nas Figuras 25-27, e nas Figuras 28-30 para a amostra CVL-LP.

Figura 25. Capacidade adsortiva do biocarvão CSL-LP, em função do tempo, e aplicação aos modelos de PPO e PSO ($V = 50 \text{ mL}$; $C_0 = 6 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $\text{pH} = 10$; temperatura ambiente).



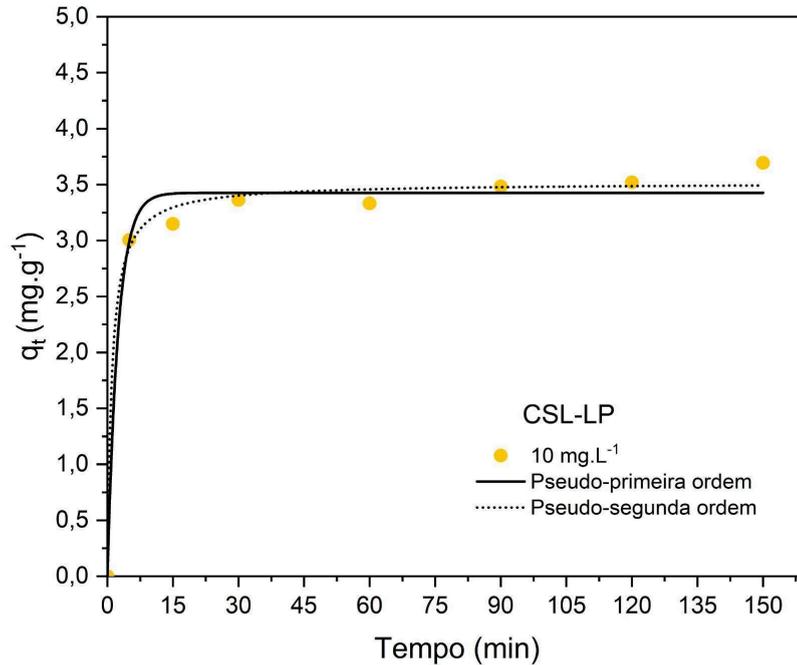
Fonte: Autora, 2024.

Figura 26. Capacidade adsortiva do biocarvão CSL-LP, em função do tempo, e aplicação aos modelos de PPO e PSO ($V = 50 \text{ mL}$; $C_0 = 8 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $\text{pH} = 10$; temperatura ambiente).



Fonte: Autora, 2024.

Figura 27. Capacidade adsortiva do biocarvão CSL-LP, em função do tempo, e aplicação aos modelos de PPO e PSO ($V = 50 \text{ mL}$; $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $\text{pH} = 10$; temperatura ambiente).

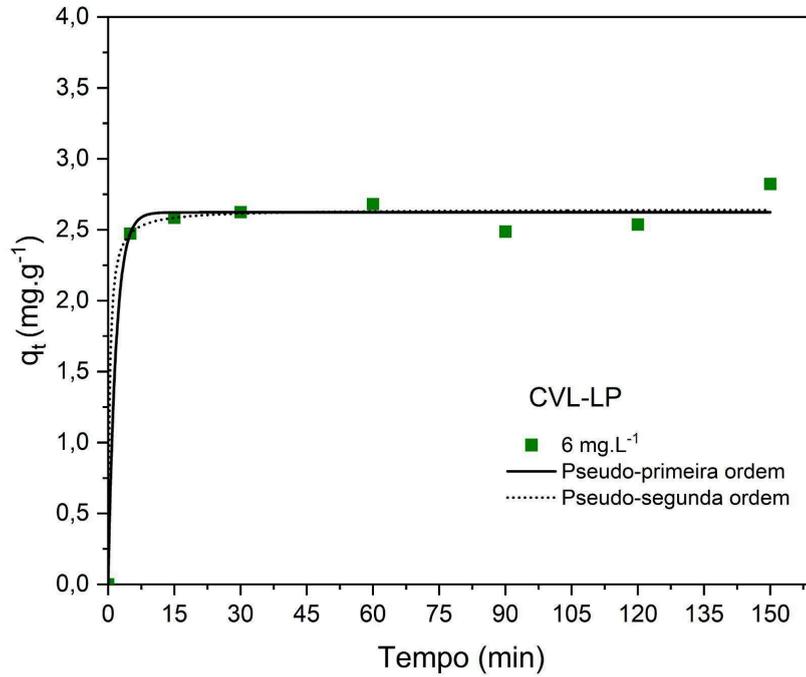


Fonte: Autora, 2024.

Para a amostra CSL-LP (Figuras 25-27), as curvas experimentais apontam que foi necessário um tempo de, aproximadamente, 30 min, para que os sistemas atingissem o equilíbrio de adsorção, não havendo aumento relevante na quantidade adsorvida, após esse período. Identificou-se que a quantidade retida foi de 3,2-3,4 mg.g^{-1} para uma concentração inicial de 8 e 10 mg.L^{-1} , respectivamente, e igual a 1,49 mg.g^{-1} quando se utilizou uma solução de 6 mg.L^{-1} do AM.

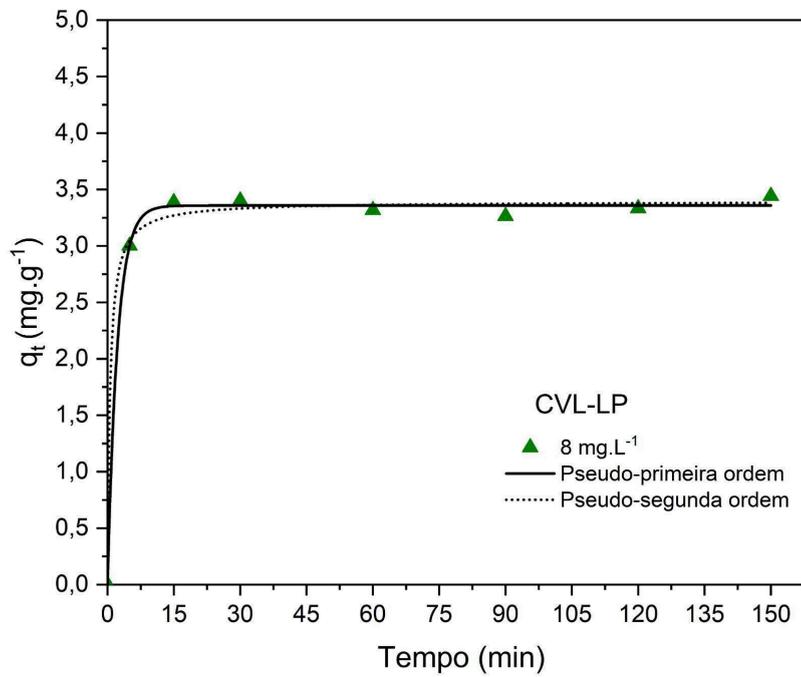
Assim como para a amostra CSL-LP, a amostra CVL-LP (Figuras 28-30) atingiu o equilíbrio de adsorção a partir dos 30 min de contato com as soluções de AM de concentrações iniciais 6 e 8 mg.L^{-1} , e capacidades de adsorção iguais a 2,62 e 3,40 mg.g^{-1} , respectivamente. Diferente do biocarvão CSL-LP, que não apresentou variação significativa da capacidade de adsorção com o aumento da concentração de 8 para 10 mg.L^{-1} , a amostra CVL-LP teve um aumento de 0,832 mg.g^{-1} , em relação às mesmas concentrações.

Figura 28. Capacidade adsortiva do biocarvão CVL-LP, em função do tempo, e aplicação aos modelos de PPO e PSO ($V = 50 \text{ mL}$; $C_0 = 6 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $\text{pH} = 9$; temperatura ambiente).



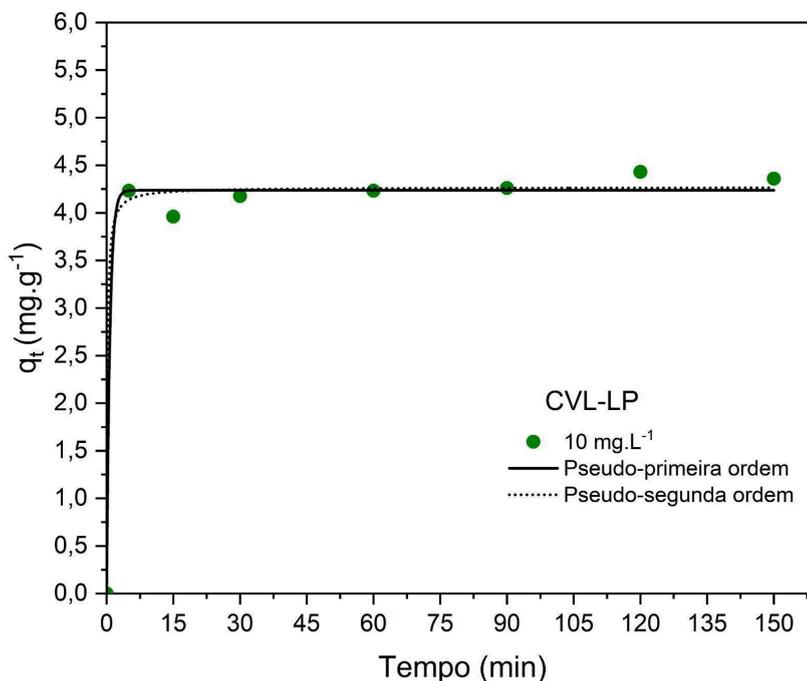
Fonte: Autora, 2024.

Figura 29. Capacidade adsortiva do biocarvão CVL-LP, em função do tempo, e aplicação aos modelos de PPO e PSO ($V = 50 \text{ mL}$; $C_0 = 8 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $\text{pH} = 9$; temperatura ambiente).



Fonte: Autora, 2024.

Figura 30. Capacidade adsortiva do biocarvão CVL-LP, em função do tempo, e aplicação aos modelos de PPO e PSO ($V = 50 \text{ mL}$; $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $\text{pH} = 9$; temperatura ambiente).



Fonte: Autora, 2024.

Resultados semelhantes aos apresentados no presente estudo foram observados por Sari *et al.* (2017), que analisaram a adsorção do corante azul de metileno em diferentes concentrações, por CA produzido a partir do lodo do licor preto. Nos referidos ensaios, a adsorção atingiu o equilíbrio após 90 min de contato. Outros autores apontam tempos de equilíbrio muito maiores. Ahmad *et al.* (2021), por exemplo, relataram que, em baixas concentrações (25 mg.L^{-1}), 6 h são o tempo requerido para o CA, à base de casca de amendoim, atingir o equilíbrio. As quantidades adsorvidas por esses materiais não foram comparadas aqui, devido às elevadas concentrações iniciais empregadas, que foram muito maiores que as utilizadas no presente estudo.

As Tabelas 6 e 7 apresentam os parâmetros cinéticos calculados para os modelos PPO e PSO, para os carvões CSL-LP e CVL-LP, respectivamente. Pelos gráficos anteriores, fica perceptível a aproximação dos dois modelos aos dados experimentais. O fator de escolha do modelo de melhor ajuste, foi pelo coeficiente de correlação (R^2).

Observa-se que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou valores para R^2 mais próximos de 1, e que os valores de q_e calculados se aproximaram melhor

dos valores experimentais para os dois carvões, sugerindo que o modelo é mais representativo da adsorção de AM em CVL-LP e CSL-LP. Conforme a Tabela 8, para CSL-LP os coeficientes de correlação R^2 foram de 0,996, 0,990 e 0,991. Para CVL-LP, de acordo com a Tabela 9, os coeficientes R^2 foram 0,989, 0,995 e 0,992, respectivamente, para as concentrações iniciais de 6-10 mg.L⁻¹.

O modelo indica que o processo de adsorção pode ser controlado por quimissorção (adsorção química), envolvendo forças de valência por meio de compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato, elucidando, no presente estudo, a lei geral de taxa para reação química (Lima *et al.*, 2021; Sari *et al.*, 2017; Yusuff, 2019).

Os resultados cinéticos aqui apresentados podem ter um valor significativo para a aplicação desses biocarvões na remoção de poluentes, elucidando que partes do fruto da leucena, agregados ao licor preto, podem ser precursores de materiais adsorventes de baixo custo.

Tabela 6. Parâmetros dos modelos de cinética ajustados aos dados experimentais para CSL-LP.

Modelo	Parâmetros cinéticos	C ₀ AM (mg.L ⁻¹)		
		6	8	10
Experimental	q _e (mg.g ⁻¹)	1,494	3,206	3,483
	k ₁ (min ⁻¹)	0,556	0,332	0,412
Pseudo-primeira ordem	q _e (mg.g ⁻¹)	1,465	3,070	3,426
	R ²	0,994	0,978	0,983
Pseudo-segunda ordem	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	1,434	0,209	0,284
	q _e (mg.g ⁻¹)	1,484	3,181	3,515
	R ²	0,996	0,990	0,991

Fonte: Autora, 2024

Tabela 7. Parâmetros dos modelos de cinética ajustados aos dados experimentais para CSL-LP.

Modelo	Parâmetros cinéticos	C ₀ AM (mg.L ⁻¹)		
		6	8	10
Experimental	q _e (mg.g ⁻¹)	2,624	3,400	4,232
	k ₁ (min ⁻¹)	0,155	0,448	1,399
Pseudo-primeira ordem	q _e (mg.g ⁻¹)	2,622	3,357	4,236
	R ²	0,988	0,997	0,991
Pseudo-segunda ordem	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	1,083	0,5179	1,478
	q _e (mg.g ⁻¹)	2,644	3,394	4,268
	R ²	0,989	0,995	0,992

Fonte: Autora, 2024.

6. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho confirmaram ser possível desenvolver adsorventes do tipo carvão a partir da mistura de partes *Leucaena leucocephala*, vagem e semente, ativos na remoção de corantes têxteis.

As propriedades físico-químicas avaliadas por espectroscopia na região de infravermelho, difração de raio X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e ponto de carga zero (pH_{pcz}) variaram, entre os carvões obtidos das diferentes partes da leucena, bem como em função da mistura ou não com licor preto.

Todos os carvões apresentam estrutura predominantemente amorfa, característica da estrutura grafitica turboestrática de materiais carbonáceos, o que pode ser atribuído à degradação dos principais constituintes lignocelulósicos, quando pirolisados a temperaturas médias (300-900 °C). Essa estrutura desordenada pode ser confirmada com os resultados apresentados nos espectros Raman, que exibiram as bandas D e G, com razões de intensidade (I_D/I_G) entre 0,8-0,9.

Os estudos de adsorção mostraram um aumento, pouco significativo, na capacidade de adsorção do azul de metileno à medida que o pH da solução foi aumentado. Todavia, o desempenho foi melhor em valores de pH > pH_{pcz}, o que favorece a adsorção de espécies catiônicas, como o azul de metileno. Os dados cinéticos experimentais ajustaram-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo o compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato. Os materiais se mostraram eficazes na remoção do azul de metileno, com capacidade adsortiva de 3,64 mg.g⁻¹ (73,88%) para o carvão obtido da mistura da semente com licor e 4,40 mg.g⁻¹ (84,55%) para o carvão obtido da vagem com licor, chegando a 94,08%, em baixas concentrações.

Diante do exposto, conclui-se que a mistura do licor preto com partes da leucena, sementes e vagem, possuem potencial para a produção de adsorventes a partir de materiais alternativos ativos na remoção de corantes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABATAL, M. et al. **Carbonaceous material obtained from bark biomass as adsorbent of phenolic compounds from aqueous solutions**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, n. 103784, p. 1-10, 2020. (<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103784>)

ABATAL, M. et al. **Effect of alkali treatment on the removal of Co(II) ions by *Leucaena leucocephala* biomass**. Journal of Molecular Liquids, v. 367, n. 120419, p. 1-10, 2022. (<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120419>)

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO (Brasil). **ODS 6 no Brasil : visão da ANA sobre os indicadores / Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico**. – 2. ed. – Brasília :p. 112, ISBN: 978-65-88101-25-4, ANA, 2022.

AGÊNCIA EUROPEIA DO AMBIENTE (AEA). **O impacto da produção e dos resíduos têxteis no ambiente** (infografias). Artigo 20201208STO93327, p. 1-7, 2020 (atualizado em 2024). Disponível em: <<https://www.europarl.europa.eu/topics/pt/article/20201208STO93327/o-impacto-da-producao-e-dos-residuos-texteis-no-ambiente>> Acesso em: 19-05-2024.

AHMAD, M. A. et al. **Adsorption of methylene blue from aqueous solution by peanut shell based activated carbon**. Materials Today: Proceedings, v. 47, p. 1246–1251, 2021. (<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.789>)

AKCAY, CEYLAN E ARSLAN **Production of oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*) from some waste lignocellulosic materials and FTIR characterization of structural changes**

ALEMÁN-RAMIREZ, J. L. et al. **A review on bioenergetic applications of *Leucaena leucocephala***. Industrial Crops and Products, v. 182, n. 114847, p. 1-12, 2022. (<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114847>)

ALJUMIALY, A. M.; MOKAY, R. **Porous carbons from sustainable sources and mild activation for targeted high-performance CO₂ capture and storage**. Materials Advances, v. 1, p. 3270-3280, 2020. (<https://doi.org/10.1039/d0ma00449a>)

AL-KAABI, Z. et al. **Beneficiation of renewable industrial wastes from paper and pulp processing**. AIMS Energy, v. 6, n. 5, p. 880-907, 2018. (<https://doi.org/10.3934/ENERGY.2018.5.880>)

ALMEIDA, M. A. et al. **Desenvolvimento de carvão ativado a partir de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na adsorção de ácido orgânico**. Brazilian Journal of Animal and Environmental Research, v.4, n.3, p. 2955-2965, 2021. (<https://doi.org/10.34188/bjaerv4n3-015>)

ASLAM, A. A. et al. **Cellulose-based adsorbent materials for water remediation: Harnessing their potential in heavy metals and dyes removal**. Journal of Cleaner Production, v. 42, n. 138555, p. 1-16, 2023. (<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138555>)

BHATTACHARYA, P. K.; PARTHIBAN, V.; KUNZRU, D. **Pyrolysis of black liquor solids**. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, v. 25, n. 2, p. 420–426, 1986. (<https://doi.org/10.1021/i200033a012>)

BRAZ, C. E. M. **Caracterização de biomassa lignocelulósica para uso em processos térmicos de geração de energia**. 2014. 117 páginas. (Dissertação Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara, 2014.

BREWER, C. E. et al. **Characterization of Biochar from Fast Pyrolysis and Gasification Systems**. Environmental Progress & Sustainable Energy, v. 28, n. 3, p. 386-396, 2009. (<http://doi.org/10.1002/ep.10378>)

CASAS, A.; CABALLERO, J. **Traditional Management and Morphological Variation in *Leucaena esculenta* (Fabaceae: Mimosoideae) in the Mixtec Region of Guerrero, Mexico**. Economic Botany, v. 50, n. 2, p. 167-181, 1996.

CAO, X; HARRIS, W. **Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation**. Bioresource Technology, v. 101, p. 5222–5228, 2010. (<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.052>)

CARDOSO, M.; OLIVEIRA, E. D.; PASSOS, M. L. **Licor negro de eucalipto kraft proveniente de indústrias brasileiras: características químicas, físicas e seu processamento na unidade de recuperação**. O papel, p. 57-70, 2006. Disponível em: <https://newspulpaper.com/licor-negro-de-eucalipto-kraft-da-industria-brasileira/>. Acesso em 30-05-2024.

CARRIER, M. et al. **Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass**. Biomass and Bioenergy, v. 35, p. 298-307, 2011. (<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.067>)

CARVALHO, M. S. et al. **Prediction of alkaline treatment effect on the slow pyrolysis of the *Pachira aquatica* Aubl. fruit bark using artificial neural networks**. Braz. J. of Develop., v.6, n.10, p. 79686-79704, 2020. (<https://doi.org/10.34117/bjdv6n10-409>)

CHEN, Z. et al. **Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis**. Bioresource Technology, v. 192, p. 441-450, 2015. (<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.062>)

CHENG, H.; WU, S.; LI, X. **Comparison of the oxidative pyrolysis behaviors of black liquor solids, alkali lignin and enzymatic hydrolysis/mild acidolysis lignin**. RSC Adv., 2015. (<http://doi.org/10.1039/C5RA15455C>)

CHUTIA, S. et al. **Pyrolysis of Dried Black Liquor Solids and Characterization of the Bio-Char and Bio-Oil**. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 11, p. 23193–23202, 2018. (<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.11.050>)

CIMÁ-MUKUL, C. A. et al. **Eco-Efficient Biosorbent Based on *Leucaena leucocephala* Residues for the Simultaneous Removal of Pb(II) and Cd(II) Ions from Water System: Sorption and Mechanism**. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, v. 2019, ID 2814047, p. 1-13, 2019. (<https://doi.org/10.1155/2019/2814047>)

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA (CNI). **O setor têxtil e de confecção e os desafios da sustentabilidade**. Confederação Nacional da Indústria, Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) – Brasília : CNI, p. 102, 2017.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008. ISBN: 978-85-268-0783-9.

DRUMOND, M. A.; RIBASKI, J. **Identificação da espécie Origem e distribuição geográfica *Leucaena leucocephala*: leguminosa de uso múltiplo para o semiárido brasileiro**. Comunicado Técnico (Embrapa Florestas, ISSN 1517-5030, Colombo, PR/Embrapa Semiárido, ISSN 1808-9984, Petrolina, PE, Dezembro, 2010), 2010.

DUANGUPPAMA, K. et al. **Integrated catalytic pyrolysis and catalytic upgrading of *Leucaena leucocephala* over natural catalysts**. *Journal of the Energy Institute*, v. 106, n. 101155, p. 1-8, 2023. (<https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.101155>)

DUTTA, S. K. et al. **Removal of toxic methyl orange by a cost-free and eco-friendly adsorbent: Mechanism, phytotoxicity, thermodynamics, and kinetics**. *South African Journal of Chemical Engineering*, v.40, p. 195-208, 2022. (<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.03.006>)

EL MAGUANA et al. **Activated Carbon for Dyes Removal: Modeling and Understanding the Adsorption Process**. *Journal of Chemistry*, v. 2020, n. 2096834, p. 1-9, 2020. (<https://doi.org/10.1155/2020/2096834>)

FENG, J.; ZHU, H.; XU, Y.; JIANG, J.; PAN, H. **Preparation and characterization of high-performance activated carbon from papermaking black-liquor at low temperature**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 159, n. 105292, p. 1-10, 2021. (<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105292>)

FERNANDES, E. R. K. et al. **Caracterização termoquímica de folhas de bananeira como fonte potencial de energia**. *Conversão e Gestão de Energia*, v. 75, p. 603-608, 2013. (<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.08.008>)

FLORA E FUNGA DO BRASIL. **Jardim Botânico do Rio de Janeiro**. Disponível em: < <http://floradobrasil.jbrj.gov.br/> >. Acesso em: 22-10-2022.

GAERTNER, E.; OLIVEIRA, R ; LIMONT, M.; FERNANDES, V. **Alinhamento de Pesquisas Científicas com os ODS da Agenda 2030: um Recorte Territorial**. *Fronteiras: Journal of Social, Technological and Environmental Science*, v. 10, n. 2, p. 26-45, 2021. (<https://doi.org/10.21664/2238-8869.2021v10i2.p26-45>)

GAUTAM, et al. **An environmentally friendly synthesis method of activated carbons based on subabul (*Leucaena leucocephala*) sawdust waste for CO₂ adsorption**. *Journal of Cleaner Production*, v. 412, n. 137406, p. 1-16, 2023. (<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137406>)

GLOBAL INVASIVE SPECIES DATABASE (2022) **Perfil da espécie: *Leucaena leucocephala***. Disponível em: <http://www.iucngisd.org/gisd/speciesname/Leucaena+leucocephala>. Acesso em: 22-10-2022.

HO, Y.S.; MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes**. *Process Biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999. ([https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5))

HUGHES, C. E. ***Leucaena: Manual de Recursos Genéticos***. Tropical Forest Papers, 37. University of Oxford, 1998. (<http://www.ox.ac.uk/>)

HUSSAIN, S.; PRAJITH, A.; DWIVEDI, P. B. **Preparation, characterization and evaluation of adsorptive potencial o waste tea based activated carbon**. In: 7th National Symposium on Engineering Final Year Projects. Trabalhos publicados, 2017.

INTELIGÊNCIA DE MERCADO (IEMI). **Versão Resenha do Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira/Relatório anual Brasil Têxtil 2023**. São Paulo, v. 23, nº 23, p. 1-90, 2023.

IBRAHIM, W. M. H. W. *et al.* **Powdered activated carbon prepared from *Leucaena leucocephala* biomass for cadmium removal in water purification process**. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, v. 26, n. 1, p. 30-40, 2019. (<https://doi.org/10.1080/25765299.2018.1533203>)

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Relatório anual Ibá 2023**. Disponível em: <https://iba.org/publicacoes/>. Acesso em: 15-05-2024.

JIANG, S.; SHENG, G.; JIANG, H. **Advances in the Characterization Methods of Biomass Pyrolysis Products**. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, v. 7, n. 15, p. 12639–12655, 2019. (<http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00868>)

KELM, M. A. P. *et al.* **Removal of azo dye from water via adsorption on biochar produced by the gasification of wood wastes**. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 28558–28573, 2019. (<https://doi.org/10.1007/s11356-018-3833-x>)

KIM, Y. J. *et al.* **Preparation and characterization of black liquor-derived activated carbon by self-chemical activation**. *Carbon Letters*. v. 30, p. 115-121, 2020. (<https://doi.org/10.1007/s42823-020-00132-2>)

KONCAGÜL, E.; TRAN, M.; CONNOR, R. **Relatório mundial das Nações Unidas sobre desenvolvimento dos recursos hídricos 2021: o valor da água; fatos e dados**. UNESCO. Paris, 2021.

(https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000375751_por.locale=en)

KUMAR, R. *et al.* **Phycoremediation of potentially toxic elements for agricultural and industrial wastewater treatment: Recent advances, challenges, and future prospects**. *Desalination and Water Treatment*, v. 319, n. 100505, 2024.

(<https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100505>)

LEVENTAKI, E. *et al.* **Experimental evaluation of black liquor carbonation for carbon dioxide capture**. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 72, n. 102516, 2023.

(<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102516>)

MA, Q. *et al.* **Physicochemical properties of biochar derived from anaerobically digested dairy manure**. *Waste Management*, v. 79, p. 729–734, 2018.

(<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.023>)

MACHADO, M. T. S. **A espécie *Leucaena leucocephala* (Lam.) de Wit. no Parque Nacional de Brasília, DF: implicações ambientais de uma espécie exótica invasora**. 2018. 200 páginas. (Tese de Doutorado em Desenvolvimento Sustentável) – Centro de Desenvolvimento Sustentável, Universidade de Brasília (UnB), Brasília, 2018.

MACHADO, M. T. S.; DRUMMOND, J. A.; BARRETO, C. G. ***Leucaena leucocephala* (Lam.) de wit in Brazil: History of an invasive plant**. *Estudos Ibero-Americanos*, Porto Alegre, v. 46, n. 1, p. 1-20, 2020.

(<http://dx.doi.org/10.15448/1980-864X.2020.1.33976>)

MAHOUR, *et al.* **Carboxyl appended polymerized seed composite with controlled structural properties for enhanced heavy metal capture**. *Separation and Purification Technology*, v. 284, n. 120247, p. 1-12, 2020.

(<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120247>)

MARDHIAH, H. H. *et al.* **Investigation of carbon-based solid acid catalyst from *Jatropha curcas* biomass in biodiesel production**. *Energy Conversion and Management*, v. 147, p. 10-17, 2017.

(<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.038>)

MARQUES, C. F.; CONCEIÇÃO, V. M. **Alternativas Tecnológicas de Tratamento de Efluentes Têxteis: Uma Revisão Bibliométrica**. *Revista Internacional de Ciências*, v. 12, n. 3, p. 194-212, 2022. (<https://doi.org/10.12957/ric.2022.65119>)

MARTINS, T. D. *et al.* **Reactive Blue 5G Adsorption onto Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium**. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 58, n. 1, p. 106–114, 2013. ([dx.doi.org/10.1021/je300946j](https://doi.org/10.1021/je300946j))

MASHHADISMOSLEM, H. et al. **Adsorption Equilibrium, Thermodynamic, and Kinetic Study of O₂/N₂/CO₂ on Functionalized Granular Activated Carbon.** *ACS Omega*, v. 7, p. 18409–18426, 2022. (<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00673>)

MELLO, T. J. **Invasão biológica em ilhas oceânicas: o caso de *Leucaena leucocephala* (Leguminosae) em Fernando de Noronha.** 2014. 96 páginas. (Dissertação de Mestrado em Ciências) – Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2014.

MORYA, R. et al. **Recent advances in black liquor valorization.** *Bioresource Technology*, v. 350, n.126916, p. 1-11, 2022. (<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126916>)

MUKHERJEE, A. et al. **Synthesis of Biochar From Lignocellulosic Biomass for Diverse Industrial Applications and Energy Harvesting: Effects of Pyrolysis Conditions on the Physicochemical Properties of Biochar.** *Frontier in Materials*, v. 9, n. 870184, p.1-23, 2022. (<https://doi.org/10.3389/fmats.2022.870184>)

NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL (ONU). **Objetivo de Desenvolvimento Sustentável.** Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 15-12-2023.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. ISBN: 978-85-7485-186-0

OLIVEIRA, M. et al. **Adsorbents obtained from black liquor residues: synthesis, characterization, and evaluation in the removal of textile dyes.** *Scientia Plena*, v. 16, n.12, p. 1-11, 2020. (<https://doi.org/10.14808/sci.plena.2020.124201>)

PALANISAMY, S. **Synthesis of activated carbon from black liquor for the application of supercapacitor.** *J Mater Sci: Mater Electron*, v. 32, p. 25175–25187, 2021. (<https://doi.org/10.1007/s10854-021-06974-4>)

PATIL, A. K.; SHRIVASTAVA, V. S. **Removal of Cu(II) Ions by *Leucaena Leucocephala* (Subabul) Seed Pods from Aqueous Solutions.** *Journal of Chemistry*, v. 7, n. S1, S377-S385, 2010. (<https://doi.org/10.1155/2010/314961>)

PENHA, A. V. S.; MOURA, K. O.; PAZ, G. L. **Tratamentos de águas residuais: uma revisão sobre a adsorção do corante Preto de Amido 10B.** *Rev. Virtual Quim.*, v. 13, n. 2, p. 581-592, 2021. (<https://doi.org/10.21577/1984-6835.20210010>)

POLA, L. et al. **Kraft black liquor as a renewable source of value-added chemicals.** *Chemical Engineering Journal*, v. 448, n. 137728, 2022. (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137728>)

QUEIROZ, R.T. *Leucaena in Flora e Funga do Brasil.* Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://floradobrasil.jbrj.gov.br/FB23050>>. Acesso em: 23-10-2022.

RAJ, K. R.; KARDAM, A; SRIVASTAVA, S. **PEI modified *Leucaena leucocephala* seed powder, a potential biosorbent for the decontamination of arsenic species from water bodies: bioremediation.** Appl Water Sci, v. 3, p. 327–333, 2013. (<https://doi.org/10.1007/s13201-012-0057-y>)

RAZAK, N. H. A. et al. **Characterized raw *Leucaena leucocephala* pod (LLP) as biosorbent produced high adsorption of Pb(II) ions in a synthetic aqueous solution.** Research Square, preprint (versions 1), 2022. (<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1495714/v1>)

REZA, M. S. et al. **Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review.** Arab Journal of Basic and Applied Sciences, , v. 27, n. 1, p. 208–238, 2020. (<https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1766799>)

SANTOS, R. K. S. et al. **Removal of chloroquine from the aqueous solution by adsorption onto açai-based biochars: Kinetics, thermodynamics, and phytotoxicity.** Journal of Molecular Liquids, v. 383, n. 122162, p. 2-9, 2023. (<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122162>)

SARI, A. A. *et al.* **Mechanism, adsorption kinetics and applications of carbonaceous adsorbents derived from black liquor sludge.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, p. 1-8, 2017. (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.008>)

SHABANIZADEH, H.; TAGHAVIJELOUDAR, M. **A sustainable approach for industrial wastewater treatment using pomegranate seeds in flocculation-coagulation process: Optimization of COD and turbidity removal by response surface methodology (RSM).** Journal of Water Process Engineering, v. 53, n. 1036512023, 2023. (<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103651>)

SINGH, B.J.; CHAKRABORTY, A.; SEHGAL, R. **A systematic review of industrial wastewater management: Evaluating challenges and enablers.** Journal of Environmental Management, v. 348, n. 119230, p. 1-34, 2023. (<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119230>)

SOARES, L. A. **Síntese, ativação e caracterização de carvão obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar e avaliação da capacidade de adsorção.** (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

SUKYAI, P. *et al.* **Effect of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse on whey protein isolate-based films.** Food Research International, v 107, p. 528–535, 2018. (<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.02.052>)

SUN, Y. et al. **Optimization of the preparation of activated carbon from steam activated cornstraw black liquor for phenol removal.** Asia-Pac. J. Chem. Eng., v. 11, p. 594–602, 2016. (<https://doi.org/10.1002/apj.1983>)

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). **Wastewater – Turning Problem to Solution**. A UNEP Rapid Response Assessment. Nairobi, 2023a. (<https://doi.org/10.59117/20.500.11822/43142>)

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). **Sustainability and Circularity in the Textile Value Chain - A Global Roadmap**. Paris, p. 1-81, ISBN: 978-92-807-4034-9, 2023b.

WESEŁUCHA-BIRCZYNSKA, A.; BABEL, K.; JUREWICZ, K. 2012. **Carbonaceous materials for hydrogen storage investigated by 2D Raman correlation spectroscopy**. *Vibrational Spectroscopy*, v. 60, p. 206–211, 2012. (<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.01.008>)

XU, J. *et al.* **Raman spectroscopy of biochar from the pyrolysis of three typical Chinese biomasses: A novel method for rapidly evaluating the biochar property**. *Energy*, v. 202, n. 117644, p. 1-10, 2020. (<https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117644>)

YANG, M. *et al.* **Porous carbon derived from waste corrugated paper with KOH-NaOH mixture and its adsorption property for methylene blue**. *Carbon Letters*, v. 33, p. 1205-1215, 2023. (<https://doi.org/10.1007/s42823-023-00503-5>)

YOO, S. *et al.* **Graphitization Behavior of Loblolly Pine Wood investigated by *in situ* High Temperature X-ray Diffraction**. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, Just Accepted Manuscript, p.1-39, 2018. (<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01446>)

YU, Z. *et al.* **Effect of Ammonium Bicarbonate on Intercalation and Exfoliation of Graphite Materials**. *Journal of Nanomaterials*, v. 2019, ID 5290496, p. 1-8, 2019. (<https://doi.org/10.1155/2019/5290496>)

YUSOFF, M. E. M. *et al.* **Adsorption of Heavy Metal Ions by Oil Palm Decanter Cake Activated Carbon**. *Makara Journal of Technology*, v. 23, n. 2, p. 59-64, 2019. (<https://doi.org/10.7454/mst.v23i2.37602019>)

YUSUFF, A. S. **Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Leucaena leucocephala* seed pod activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies**. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, v. 26, n. 1, p. 89-102, 2019. (<https://doi.org/10.1080/25765299.2019.1567656>)

ZÁRATE, S. **Ethnobotany and domestication process of *Leucaena* in Mexico**. *Journal of Ethnobiology*, v. 19, n. 1, p. 1-23, 1999.

ZHANG, J. P. *et al.* **Preparation of steam activated carbon from black liquor by flue gas precipitation and its performance in hydrogen sulfide removal: Experimental and simulation works**. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 59, p. 395-404, 2016. (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.09.005>)

ZHANG, W. *et al.* **Lignin derived carbon materials: current status and future trends.** Carbon Research, v. 1, n. 14, p. 1-39, 2022.
(<https://doi.org/10.1007/s44246-022-00009-1>)

ZHAO, J. *et al.* **Preparation of porous carbon materials from black liquor lignin and its utilization as CO₂ adsorbents.** Journal of the Energy Institute, v. 107, n. 101179, p. 1-9, 2023. (<https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101179>)

ZHAO, X-Y. *et al.* **High Surface Area Activated Carbon Prepared from Black Liquor in the Presence of High Alkali Metal Content.** Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 43, n. 12, p. 1029–1034, 2010.
(<https://doi.org/10.1252/jcej.10we170>)