



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

## **TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

# **AVALIAÇÃO DE ADSORVENTES PREPARADOS A PARTIR DE SEMENTES DE GRAVIOLA NA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS**

MARINA NUNES DOS SANTOS SILVA

Recife-PE

2023

MARINA NUNES DOS SANTOS SILVA

**AVALIAÇÃO DE ADSORVENTES PREPARADOS A PARTIR DE SEMENTES DE  
GRAVIOLA NA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a  
Coordenação do Curso de Graduação em  
Engenharia Química da Universidade Federal  
de Pernambuco, como requisito parcial à  
obtenção do grau Bacharel em Engenharia  
Química.

Orientadora: Profa Dra. Marta Maria Menezes  
Bezerra Duarte

Recife-PE  
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Silva, Marina Nunes dos Santos.

Avaliação de adsorventes preparados a partir de sementes de graviola na  
remoção de corantes têxteis / Marina Nunes dos Santos Silva. - Recife, 2023.  
68 : il., tab.

Orientador(a): Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de  
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química -  
Bacharelado, 2023.

Inclui referências, apêndices.

1. Adsorção. 2. Azul reativo BF-5G. 3. Bioadsorvente. 4. Vermelho direto  
227 . I. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra. (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

MARINA NUNES DOS SANTOS SILVA

**AVALIAÇÃO DE ADSORVENTES PREPARADOS A PARTIR DE SEMENTES DE  
GRAVIOLA NA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Coordenação do Curso de Graduação em  
Engenharia Química da Universidade Federal  
de Pernambuco, como requisito parcial para a  
obtenção do título de Bacharel em Engenharia  
Química.

Aprovado em:

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Maria Marta Menezes Bezerra Duarte (Orientadora)

Universidade Federal de Pernambuco

---

Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa (Examinadora Interna)

Universidade Federal de Pernambuco

---

Dra. Natália Ferreira Campos (Examinadora Externa)

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais e familiares por todo incentivo e apoio ao longo de toda a minha trajetória na graduação.

A minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marta Duarte por sua competência e profissionalismo bem como toda a dedicação, suporte, conselhos, conhecimentos compartilhados e paciência.

A Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Daniella Napoleão por todo suporte, paciência e ensinamentos passados.

Ao Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), pela oportunidade e disponibilidade de equipamentos e materiais para realização da minha pesquisa.

Aos integrantes do LEAQ que me aguentaram por tanto tempo e me ajudaram, fornecendo sempre apoio, conselhos e bons momentos. Em especial à Beatriz Ribeiro, Carolaine Silva, Giovanna Guedes e Raissa Freitas pelo acompanhamento e auxílio durante os experimentos.

Ao Prof. Dr. Luciano Almeida pela orientação durante a disciplina.

Ao Laboratório de Micro Reatores Aplicados à Indústria Química da UFPE pela realização da adsorção/dessorção de nitrogênio utilizando os métodos de BET e BJH. Ao Laboratório de Combustível no LITPEG – UFPE, pela realização dos espectros da região do infravermelho por transformada de Fourier. Ao Laboratório de Processos Catalíticos por disponibilizar o uso dos equipamentos (moinho de facas e do pHmetro) e seus integrantes pelo acompanhamento durante o uso, em especial ao meu amigo Paulo Farias.

Ao professor Dr. Jorge Cavalcanti e ao Pesquisador Visitante Dr. Jean Santos pela doação de carvão comercial usado na pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Apoio ao Desenvolvimento – UFPE (FADE-UFPE) e ao Núcleo de Química Analítica Avançada de Pernambuco - NUQAAPE (FACEPE, processo APQ-0346-1.06/14) pelo apoio financeiro.

## RESUMO

O crescimento da produção industrial levou a um aumento na geração de resíduos, o que resultou em diversas consequências ambientais, como o descarte inadequado de biomassas agroindustriais. Uma das formas para amenizar este problema é o reaproveitamento dos resíduos na produção de adsorventes para remoção de contaminantes do meio aquoso. Dentre esses contaminantes, os corantes sintéticos merecem destaque devido ao impacto ambiental causado quando não tratados corretamente, que colocam em risco o ecossistema e a vida da população. Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar adsorventes produzidos a partir de sementes de graviola (*in natura* (IN), carbonizado (NC), ativado quimicamente (CA), tratado termicamente com ácido à 80°C (NTA), carbonizado tratado com ácido (CTA) e carbonizado tratado com base (CTB)) para remoção dos corantes azul reativo BF-5G (AR) e do vermelho direto 227 (VD) em busca de um sistema adsorvente/adsorvato adequado a partir de teste preliminar. Durante o estudo foram definidas as condições de operação, avaliada a evolução cinética, realizado o estudo de equilíbrio da adsorção e, por fim, foi investigado a possibilidade de regeneração do adsorvente empregando a remoção do adsorvato por meio de dessorção ou da degradação através de processos oxidativos avançados. Dentre os adsorventes testados, o CA obteve melhores resultados principalmente na remoção do corante AR, sendo esse o sistema selecionado. Foi observado um aumento na superfície e do volume dos poros e uma diminuição em seu diâmetro após a ativação, além de uma maior quantidade de grupos funcionais oxigenados ácidos em sua superfície, que favorecem a adsorção. O material apresentou  $pH_{Pcz}$  igual a 2,4. As condições que apresentaram uma maior eficiência para o processo em pH igual a 6 foram: granulometria inferior a 0,090 mm, velocidade de agitação igual a 200 rpm, relação massa de adsorvente por volume de solução igual a  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . O estudo cinético realizado após definição dessas condições operacionais teve duração de 5 h, no qual o sistema atingiu o equilíbrio em 4 h. Foi observado um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem em ambos os comprimentos de onda avaliados, indicando que o processo depende da quantidade de espécies químicas adsorvidas na superfície do adsorvente bem como da quantidade adsorvida ao atingir o equilíbrio. Além disso, foi possível determinar que o processo é limitado por duas ou mais etapas, conforme os modelos de Weber-Morris e Boyd. No estudo de equilíbrio o modelo que melhor representou os dados foi o de Freundlich com  $n$  igual a 2,08 em 313 nm e 2,53 em 602 nm, indicando que a adsorção ocorre em multicamadas e a superfície do adsorvente é heterogênea. Dentre os métodos regeneração do adsorvente, a dessorção obteve melhor resultado quando foi utilizado  $\text{HNO}_3$ , com remoção no segundo ciclo de 51,1% em 313 nm e 48,8% em 602 nm. Dentre os processos oxidativos avançados avaliados para regeneração do CA, o que promoveu maior remoção no segundo ciclo foi o Fenton com 38,6% em 313 nm e 38,3% em 602 nm. No entanto, a fotólise se mostrou uma alternativa mais viável, pois dispensa o uso de catalisador e peróxido de hidrogênio, alcançando um percentual de remoção de 33,1% em 313 nm e 32,1% em 602 nm. Diante do exposto, CA mostrou ser um adsorvente com potencial técnico para remoção do corante AR em meio aquoso.

**Palavras-chave:** Adsorção; Azul reativo BF-5G; Bioadsorvente; Vermelho direto 227

## ABSTRACT

The growth of industrial production led to an increase in waste generation, which resulted in several environmental consequences, such as the improper disposal of agro-industrial biomass. One of the ways to alleviate this problem is the reuse of waste in the production of adsorbents to remove contaminants from the aqueous medium. Among these contaminants, synthetic dyes deserve to be highlighted due to the environmental impact caused when not treated correctly, which endanger the ecosystem and the life of the population. Given the above, this work aimed to evaluate adsorbents produced from soursop seeds (*in natura* (IN), carbonized (NC), chemically activated (CA), heat treated with acid at 80°C (NTA), carbonized treated with acid (CTA) and carbonized treated with base (CTB)) for removal of the dyes reactive blue BF-5G (AR) and direct red 227 (VD) in search of a suitable adsorbent/adsorbate system from a preliminary test. During the study, the operating conditions were defined, the kinetic evolution was evaluated, the adsorption equilibrium study was carried out, and finally, the possibility of regeneration of the adsorbent was investigated using the removal of the adsorbate through desorption or degradation through processes advanced oxidants. Among the adsorbents tested, CA obtained better results mainly in the removal of the AR dye, which was the selected system. An increase in the surface and volume of the pores and a decrease in their diameter after activation were observed, in addition to a greater amount of acidic oxygenated functional groups on their surface, which favor adsorption. The material presented pH<sub>PCZ</sub> equal to 2,4. The conditions that showed greater efficiency for the process at pH equal to 6 were: granulometry less than 0,090 mm, agitation speed equal to 200 rpm, mass ratio of adsorbent per volume of solution equal to 2 g·L<sup>-1</sup>. The kinetic study carried out after defining these operational conditions lasted 5 h, in which the system reached equilibrium in 4 h. A better fit to the pseudo-second order model was observed at both evaluated wavelengths, indicating that the process depends on the amount of chemical species adsorbed on the surface of the adsorbent as well as the amount adsorbed upon reaching equilibrium. In addition, it was possible to determine that the process is limited by two or more steps, according to the models of Weber-Morris and Boyd. In the equilibrium study, the model that best represented the data was the Freundlich model with n equal to 2,08 at 313 nm and 2,53 at 602 nm, indicating that adsorption occurs in multilayers and the surface of the adsorbent is heterogeneous. Among the adsorbent regeneration methods, desorption obtained the best result when HNO<sub>3</sub>, was used with removal in the second cycle of 51,1% at 313 nm and 48,8% at 602 nm. Among the advanced oxidative processes evaluated for CA regeneration, the one that promoted greater removal in the second cycle was Fenton with 38,6% at 313 nm and 38,3% at 602 nm. However, photolysis proved to be a more viable alternative, as it dispenses with the use of catalyst and hydrogen peroxide, reaching a removal percentage of 33,1% at 313 nm and 32,1% at 602 nm. Given the above, CA proved to be an adsorbent with technical potential for removing the AR dye in aqueous media.

**Keywords:** Adsorption; Reactive blue BF-5G; Biosorbent; Direct red 227;

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 –</b> Estrutura química dos corantes. A- Vermelho direto 227 (VD) e B- Azul reativo BF-5G (AR) .....	16
<b>Figura 2 –</b> Exemplos de possíveis forma de isotermas de adsorção.....	18
<b>Figura 3 –</b> Tipos de isotermas para sistemas sólido/gás conforme IUPAC.....	19
<b>Figura 4 –</b> Tipos de isotermas do sistema sólido-líquido proposto por Giles <i>et al.</i> (1960).....	20
<b>Figura 5 –</b> Exemplo da aplicação do modelo de Weber-Morris apresentando multilinearidade .....	23
<b>Figura 6 –</b> Espectro UV/Vis das soluções monocomponente e binária dos corantes VD e AR na faixa de varredura de 190 a 800 nm.....	36
<b>Figura 7 –</b> Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o adsorvente CA .....	39
<b>Figura 8 –</b> Espectro FT-IR do material <i>in natura</i> (IN) e carvão ativado (CA).....	41
<b>Figura 9 –</b> pH de ponto de carga zero para o adsorvente <i>in natura</i> (IN) e o carvão ativado (CA).....	42
<b>Figura 10 –</b> Influência da relação massa do adsorvente e volume da solução no processo adsortivo do corante AR pelo CA. A) 313 nm e B) 602 nm. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH = 6; V.A = 100 rpm; T = $28 \pm 1^\circ\text{C}$ e $t = 2 \text{ h}$ .....	45
<b>Figura 11 –</b> Evolução cinética do processo adsortivo do corante AR pelo CA. A) 313 nm e B) 602 nm. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH = 6; m/V = 2 g·L <sup>-1</sup> ; V.A. = 200 rpm e T = $28 \pm 1^\circ\text{C}$ .....	47
<b>Figura 12 –</b> Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris para adsorção do corante AR pelo CA. A) 313 nm e B) 602 nm.....	49
<b>Figura 13 –</b> Modelo de Boyd para adsorção do corante AR pelo CA. A) 313 nm e B) 602 nm.....	51
<b>Figura 14 –</b> Isotermas de equilíbrio de adsorção para o corante AR pelo CA. A) 313 nm e B) 602 nm. Condições: pH = 6; m/V = 2 g·L <sup>-1</sup> ; V.A. = 200 rpm; T = $28 \pm 1^\circ\text{C}$ , $t = 4 \text{ h}$ e $C_0 = 5 \text{ a } 800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	52

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 –</b>	Parâmetros das curvas analíticas para quantificação da mistura dos corantes VD e AR.....	37
<b>Tabela 2 –</b>	Capacidade adsorptiva e percentual de remoção para adsorventes preparados a partir da semente de graviola. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada corante; pH = 6; m/V = 4 g·L <sup>-1</sup> ; V.A = 100 rpm; T = 28 ± 1°C e t = 2 h.....	38
<b>Tabela 3 –</b>	Estudo do efeito competitivo dos corantes pelos sítios do adsorvente CA. Condições: $C_0 = 50$ e 100 mg·L <sup>-1</sup> sistema mono e $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada para o sistema binário, pH = 6; m/V = 4 g·L <sup>-1</sup> ; V.A = 100 rpm; T = 28 ± 1°C e t = 2 h.....	38
<b>Tabela 4 –</b>	Valores da área superficial específica, diâmetro médio e volume dos poros dos adsorventes <i>in natura</i> (IN) e carvão ativado (CA).....	40
<b>Tabela 5 –</b>	Quantidade de grupos ácidos e básicos na superfície dos adsorventes IN e CA pelo método de titulação de Boehm.....	43
<b>Tabela 6 –</b>	Avaliação do efeito da granulometria no processo adsorptivo do corante AR pelo CA. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH = 6; m/V = 4 g·L <sup>-1</sup> ; V.A = 100 rpm; T = 28 ± 1°C; t = 2 h.....	43
<b>Tabela 7 –</b>	Efeito da velocidade de agitação sobre o processo adsorptivo do corante AR pelo CA. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH = 6; m/V = 2 g·L <sup>-1</sup> ; T = 28 ± 1°C e t = 2 h.....	46
<b>Tabela 8 –</b>	Parâmetros dos modelos cinéticos para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	48
<b>Tabela 9 –</b>	Parâmetros cinéticos para o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris para adsorção do corante AR pelo CA.....	50
<b>Tabela 10 –</b>	Parâmetros dos modelos de equilíbrio de Langmuir e Freundlich para o processo adsorptivo do corante AR utilizando CA.....	53
<b>Tabela 11 –</b>	Capacidade adsorptiva e percentual de remoção dos carvões comerciais C-147, C-1012, e AC-150 comparados com CA para remoção do corante AR. Condição da adsorção: $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH = 6; m/V = 2 g·L <sup>-1</sup> ; V.A. = 200 rpm; T = 28 ± 1°C, t = 4 h.....	54
<b>Tabela 12 –</b>	Comparação de características dos adsorventes C-1012 e CA.....	54
<b>Tabela 13 –</b>	Percentual de adsorção e dessorção do corante AR pelo CA. Condição da adsorção: $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH = 6; m/V = 2 g·L <sup>-1</sup> ; V.A. = 200 rpm; T = 28 ± 1°C, t = 4 h. Condição dessorção: V.A. = 200 rpm; T = 28 ± 1°C, t = 2 h e volume do eluente = 17,8 mL .....	55
<b>Tabela 14 –</b>	Percentual de adsorção do corante AR e peróxido residual no ciclo adsorção/degradação utilizando CA como adsorvente e diferentes processos oxidativos avançados. Condição da adsorção: $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH = 6; m/V = 2 g·L <sup>-1</sup> ; V.A. = 200 rpm; T = 28 ± 1°C, t = 4 h. Condição degradação: m = 0,2 g; V = 20 mL; CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 100 mg·L <sup>-1</sup> ; C <sub>Ferro</sub> = 3 mg·L <sup>-1</sup> ; t = 1 h.....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AR	Corante azul reativo BF-5G
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Banet, Joyner e Halenda
CA	Adsorvente ativado quimicamente
CNNPA	Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
CTA	Adsorvente carbonizado tratado com ácido
CTB	Adsorvente carbonizado tratado com base
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FT-IR	Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier
<i>IN</i>	Adsorvente <i>in natura</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
<i>IUPAC</i>	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LEAQ	Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade
LITPEG	Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia
NC	Adsorvente carbonizado
NTA	Adsorvente <i>in natura</i> tratado termicamente com ácido à 80°C
pH <sub>PCZ</sub>	pH de ponto de carga zero
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UV/Vis	Ultravioleta/visível
VD	Corante vermelho direto 227

## LISTA DE SIMBOLOS

$\%E$	%	Percentual de dessorção
$\%R$	%	Percentual de remoção
$B_t$	-	Coeficiente de Boyd
$C$	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Constante relacionada com a resistência à difusão
$C_0$	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Concentração inicial de corante
$C_e$	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Concentração do adsorvato no equilíbrio
$C_f$	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Concentração final de corante
$C_{fad}$	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Concentração final da solução contendo corante na adsorção
$C_{fdes}$	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Concentração final de corante no eluente
$C_{iad}$	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Concentração inicial da solução contendo corante na adsorção
$\text{CV}\%$	%	Coeficiente de variação percentual
$k_1$	$\text{min}^{-1}$	Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem
$k_2$	$\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem
$K_F$	$\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-n}$	Constante de capacidade de adsorção de Freundlich
$K_L$	$\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	Constante de interação adsorvato/adsorvente de Langmuir
$K_{WM}$	$\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{0,5}$	Coeficiente de difusão intrapartícula de Weber-Morris
$\text{LD}$	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Limite de detecção
$\text{LQ}$	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Limite de quantificação
$m$	G	Massa do adsorvente
$\text{m/V}$	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Relação massa de adsorvente por volume de solução
$m_{ad}$	G	Massa de adsorvente utilizada na adsorção
$m_{des}$	G	Massa de adsorvente utilizada na dessorção
$n$	-	Constante relacionada à heterogeneidade do modelo de Freundlich
$N_b$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Concentração do titulante
$q$	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Capacidade adsortiva
$q_{cal}$	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Capacidade adsortiva obtida a partir dos cálculos do modelo
$q_e$	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Capacidade adsorvida no equilíbrio
$q_{exp}$	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Capacidade adsortiva no equilíbrio obtida dos dados experimentais
$q_m$	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Capacidade adsortiva máxima
$q_t$	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Capacidade adsorvida no tempo t
$r$	-	Coeficiente de correlação
$R^2$	-	Coeficiente de determinação
$t$	Min	Tempo de contato entre adsorvato e adsorvente
$T$	$^{\circ}\text{C}$	Temperatura
$V$	L	Volume da solução
V.A.	Rpm	Velocidade de agitação
$V_{ad}$	mL	Volume da solução contendo o corante utilizado na adsorção
$V_{al}$	mL	Volume da alíquota filtrada
$V_{am}$	mL	Volume do titulante gasto para titular amostras em branco
$V_b$	mL	Volume do titulante gasto para titular amostras filtradas
$V_{des}$	mL	Volume de eluente utilizado na dessorção
$V_T$	mL	Volume do reagente
$w$	-	Número de experimentos
$X_{grupos}$	$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	Concentração dos grupos funcionais
$\lambda$	Nm	Comprimento de onda
$\chi^2$	-	Valor linear de chi quadrado

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>15</b>
2.1	CORANTES .....	15
2.2	ADSORÇÃO .....	17
2.3	BIOADSORVENTE .....	24
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>28</b>
3.1	QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES .....	28
3.2	PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES .....	28
3.3	SELEÇÃO DO ADSORVENTE E DO CORANTE .....	29
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO E DE SEU PRECURSOR.....	30
<b>3.4.1</b>	<b>Adsorção/dessorção de nitrogênio .....</b>	<b>30</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier .....</b>	<b>31</b>
<b>3.4.3</b>	<b>pH do ponto de carga zero .....</b>	<b>31</b>
<b>3.4.4</b>	<b>Titulação de Boehm .....</b>	<b>31</b>
3.5	DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO .....	32
<b>3.5.1</b>	<b>Influência da granulometria do adsorvente no processo adsortivo .....</b>	<b>32</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Influência da relação massa do adsorvente e volume da solução no processo adsortivo .....</b>	<b>32</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Influência da velocidade de agitação no processo adsortivo .....</b>	<b>33</b>
3.6	ESTUDO DA EVOLUÇÃO CINÉTICA .....	33
3.7	ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO .....	34
3.8	COMPARAÇÃO COM CARVÃO COMERCIAL .....	34
3.9	REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE .....	34
<b>3.9.1</b>	<b>Dessorção .....</b>	<b>34</b>
<b>3.9.2</b>	<b>Processos oxidativos avançados .....</b>	<b>35</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>36</b>
4.1	QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES .....	36
4.2	SELEÇÃO DO ADSORVENTE E DO CORANTE .....	37

<b>4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO E SEU PRECURSOR .....</b>	<b>39</b>
<b>4.3.1 Adsorção/dessorção de nitrogênio .....</b>	<b>39</b>
<b>4.3.2 Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier .....</b>	<b>40</b>
<b>4.3.3 pH do ponto de carga zero .....</b>	<b>42</b>
<b>4.3.4 Titulação de Boehm .....</b>	<b>42</b>
<b>4.4 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO .....</b>	<b>43</b>
<b>4.4.1 Influência da granulometria do adsorvente no processo adsortivo .....</b>	<b>43</b>
<b>4.4.2 Influência da relação massa do adsorvente e volume da solução no processo adsortivo .....</b>	<b>44</b>
<b>4.4.3 Influência da velocidade de agitação no processo adsortivo .....</b>	<b>46</b>
<b>4.5 ESTUDO DA EVOLUÇÃO CINÉTICA .....</b>	<b>47</b>
<b>4.6 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>51</b>
<b>4.7 COMPARAÇÃO COM CARVÃO COMERCIAL .....</b>	<b>53</b>
<b>4.8 REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE .....</b>	<b>55</b>
<b>4.8.1 Dessorção .....</b>	<b>55</b>
<b>4.8.2 Processos oxidativos avançados .....</b>	<b>56</b>
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>60</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos 20 anos ocorreu um aumento significativo da população mundial o que, por consequência, gerou uma maior necessidade na produção de bens e consumos. Para atender essa demanda, as indústrias utilizam recursos que ocasionam diversos impactos ambientais, como poluição e escassez de água. A demanda de água requerida na indústria depende do processo produtivo e das tecnologias empregadas. Por exemplo, o setor têxtil está entre as indústrias que mais consomem água, sendo também uma das que mais produzem efluentes (LUO *et al.* 2023).

Com objetivo de tingir e manter a cor nos tecidos, é muito comum que a indústria têxtil empregue diversos tipos de produtos químicos, como por exemplo detergentes, resinas, umectantes e corantes, tornando seu efluente mais difícil de degradar biologicamente. Dentre estes contaminantes, os corantes merecem destaque, pois a depender do processo e matéria-prima a ser tingida, utiliza-se altas concentrações, gerando efluentes coloridos (FERREIRA; FRACACIO, 2023).

De acordo com Guilherme *et al.* (2021), cerca de 20% do corante utilizado nos processos de fixação de cor às fibras são liberadas para os efluentes. Estes quando não são tratados de forma eficiente e descartados em corpo receptor podem provocar prejuízo ao meio ambiente. A presença dessas substâncias no corpo hídrico impede que a luz penetre, causando alterações na atividade de fotossíntese, diminuindo a quantidade de oxigênio disponível no meio aquático, e resultando em efeitos nocivos a fauna e flora aquática (ALMEIDA *et al.* 2016; BENJELLOUN *et al* 2021).

Visando minimizar este efeito, alguns processos de tratamentos vêm sendo aplicados para remoção dos corantes dos efluentes como, oxidação, filtração por membrana, biodegradação, coagulação/flocação química, e adsorção. Dentre estes processos, a adsorção se destaca por ser considerada simples, e versátil, além de possibilitar a reutilização do adsorvente. A versatilidade da adsorção deve-se principalmente à grande variedade de adsorventes que podem ser empregados, sendo o mais comum o carvão ativado, devido a sua eficiência e baixo custo. Geralmente, os carvões ativados comercializados são derivados de madeira, por esta razão, busca-se cada vez mais adsorventes, que sejam eficientes, de fontes renováveis de baixo valor agregado como é o caso dos resíduos agroindustriais, possibilitando sua reintegração na cadeia produtiva (CHAVES; CARVALHO; OLIVEIRA, 2022).

Dentre os resíduos aqueles oriundos de processos agroindustriais merecem destaque, pois conforme Darcie *et al.* (2021) estes resíduos possuem uma estrutura porosa contendo

grupos funcionais tais como, hidroxila e carboxila provenientes das estruturas como celulose, lignina e hemicelulose. Estes grupos funcionais são fundamentais para o processo de adsorção. Sendo assim, segundo Wu et al. (2019) e Zhao et al. (2020) esses resíduos podem ser empregados na produção de carvões.

Dentre os resíduos agroindustriais utilizados como precursores na preparação de adsorvente para remoção de corantes, reporta-se palha de arroz (SAGON et al. 2018), palha de milho (CHEN et al. 2019), casca de noz (LIU et al. 2019), bagaço de malte (SILVA; ZANUTTO; PIETROBELLINI, 2019), casca de amendoim (FERNANDEZ; MURGUÍA, 2020), casca de mandioca (SILVA et al. 2022), resíduos de pinha e de madeira (MAHAJAN; JASPAL; MALVIYA, 2023).

Diante do exposto o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial do adsorvente produzido a partir da semente de graviola em remover os corantes têxteis azul reativo BF-5G e vermelho direto 227 de meio aquoso, como uma alternativa sustentável. Para tal, foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- Preparar adsorventes a partir de sementes de graviola (*in natura* (IN), carbonizado (NC), ativado quimicamente (CA), carbonizado tratado com ácido (CTA) e tratado com base (CTB), e *in natura* tratado termicamente com ácido à 80°C (NTA);
- Selecionar o adsorvente que apresente maior capacidade adsorptiva e percentual de remoção a partir do teste preliminar;
- Caracterizar o adsorvente selecionado e o seu precursor pelos métodos de adsorção/dessorção de nitrogênio, espectrofotometrias na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), pH de ponto de carga zero e titulação de Boehm;
- Avaliar e selecionar o sistema adsorvente/adsorvato;
- Definir as condições de operação avaliando a influência da granulometria, relação massa de adsorvente/ volume de solução e velocidade de agitação;
- Realizar o estudo cinético de adsorção com ajuste dos modelos;
- Realizar o estudo de equilíbrio adsorptivo com ajuste dos modelos;
- Comparar o adsorvente selecionado com carvões comerciais;
- Avaliar a possibilidade de regeneração de adsorvente via dessorção e processos oxidativos avançados.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEORICA

A poluição e escassez dos recursos hídricos é um tema recorrente quando se fala de preservação ambiental. Este cenário ocorre principalmente pelo descarte indevido de esgotos domésticos e de efluentes indústrias, uma vez que podem conter poluentes tóxicos e resistentes aos tratamentos convencionais (MACHADO; SOUZA; SILVA, 2022).

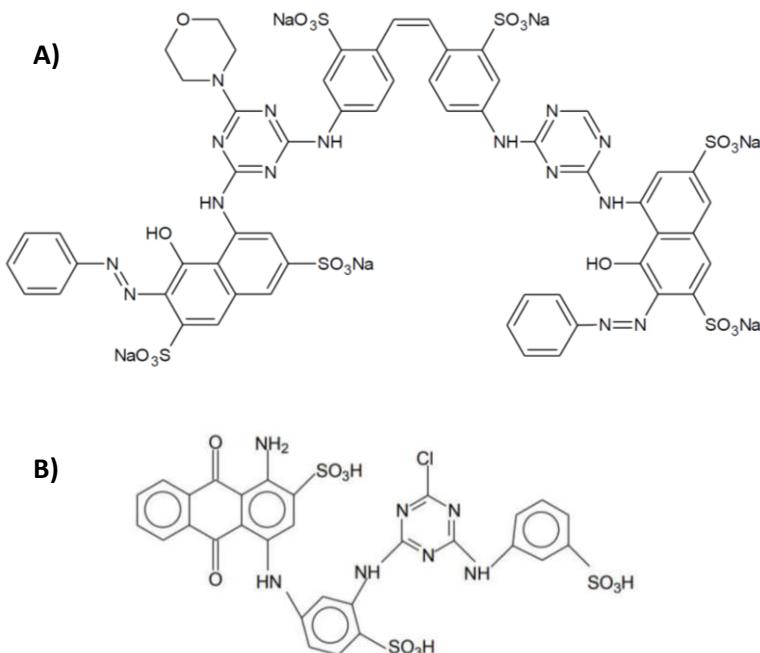
Dentre as várias industriais produtoras de efluentes, uma que merece destaque é a têxtil, devido à grande demanda por itens de vestuários e bens variados, é um segmento que vem se expandindo cada vez mais ao longo dos anos. A indústria têxtil, de uma forma geral, possui um consumo excessivo de água e geração de volumes elevados de efluentes que possuem alta carga orgânica, entre outras características potencialmente prejudiciais ao meio ambiente (LELLIS *et al.* 2019). Dentre as substâncias utilizadas por este setor os corantes merecem destaque devido ao alto índice de problemas causados ao meio ambiente como a diminuição de oxigênio em meios aquáticos e a presença de metais e aromáticos em sua composição (RECK; PAIXÃO, 2016; RANINGA *et al.* 2023).

### 2.1 CORANTES

Os corantes são substâncias químicas que podem ser naturais ou sintéticos e tem por objetivo conferir cor a diversos tipos de substratos. Os naturais são produzidos a partir de vegetais e animais e são normalmente empregados no setor alimentício, enquanto os sintéticos são obtidos a partir de sínteses orgânicas, conforme a Resolução nº 44/77 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA), são aplicados para diversos fins. Sua estrutura é composta por dois grupos principais: o grupo cromóforo responsável pela cor, e o grupo funcional que possibilita a fixação nas fibras do tecido (ZANONI; YAMANAKA, 2016; BRASIL, 1977).

Os corantes podem ser classificados ainda de acordo com sua estrutura química (cromóforo), tais como azo (-N=N-), nitro (-NO<sub>2</sub>), e carbolina (-CO-), sendo responsáveis por conferir a cor que absorve a luz solar (região do ultravioleta e visível). Além disso, também podem ser diferenciados pelo método responsável pela fixação e intensificação da cor, devido à presença de grupos auxocromos como carboxilas (-COOH), aminas (-NH<sub>2</sub>), ácidos sulfônicos (-SO<sub>3</sub>H), hidroxilas (-OH), entre outros (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). A Figura 1 apresenta a estrutura química de dois corantes utilizados neste trabalho.

**Figura 1** – Estrutura química dos corantes. A- Vermelho direto 227 (VD) e B- Azul reativo BF-5G (AR).



Fonte: Adaptado de SANTANA (2021); BARBOSA; RODRIGUES (2019), respectivamente.

Como pode ser visto na Figura 1A, o corante VD possui grupos azo (-N=N-) responsáveis por conferir cor além de grupos auxocromos como -SO<sub>3</sub>Na e hidroxilas (-OH), responsáveis pela fixação à fibra. Na Figura 1B, poder ser observado a presença de grupos cromóforos azo (-N=N-) e carbonila (-CO-), e de auxocromos como ácidos sulfônicos (-SO<sub>3</sub>H), -OH e aminas (-NH<sub>2</sub>).

A solubilidade do corante é um fator que interfere diretamente na forma como o mesmo será fixado à fibra, sendo também uma forma de classificação. Segundo Tkaczyk, Mitrowska e Posyniak (2020), são classificados em insolúveis e solúveis:

#### Corantes insolúveis:

- Dispersos: sofrem hidrólise durante o tingimento precipitando sobre as fibras de celulose ou hidrofóbicas. São aplicados a fibras como acetato de celulose, nylon, polyestes e poliacrilonitrila;
- Corantes de enxofre: necessitam ser reduzidos em banho de ditionito de sódio para torna-lhes solúvel, sendo aplicados em fibras celulósicas.

#### Corantes solúveis:

- Ácidos: são do tipo aniónico e possuem de um a três grupos ionizáveis (grupos sulfônicos) que durante o tingimento se ligam a fibra devido a interações iônicas. São aplicados em fibras proteicas (lã e seda) ou fibras de poliamida sintética;

- Básicos: assim como os ácidos, se ligam a fibra por meio de interações iônicas, porém elas são feitas devido a sítios de carga positiva (cátions). É aplicado a fibras proteicas e fibras acrílicas;
- Diretos: liga-se a fibra devido a interações de van der Waals, sendo essa ligação favorecida com uso de eletrólitos. É aplicado fibras de celulose como o algodão;
- Reativos: liga-se a fibra por meio da formação de ligações covalentes com os grupos funcionais da fibra. Sendo aplicado a algodão, lã, seda e poliamida.

A preferência por corantes artificiais no setor têxtil é devida as suas características como estabilidade de luz, alto grau de fixação e resistência ao processo de lavagem. Quando os efluentes da indústria têxtil são descartados sem o devido tratamento, podem provocar a modificação do ecossistema aquático e pôr em risco a vida da população, uma vez que os corantes podem apresentar caráter tóxico provocando vômitos, diarreias e dermatites e em alguns casos serem mutagênico e cancerígeno (HUNGER, 2003; YADAV *et al.* 2023).

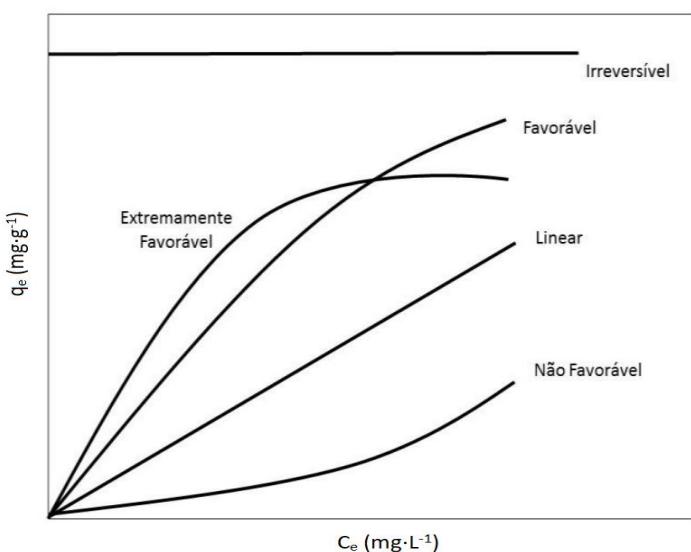
Devido à grande variedade de grupos funcionais que os corantes apresentam em conjunto com o uso de outros aditivos químicos para facilitar o processo de tintura, tornam o efluente têxtil difícil de tratar, sendo necessário o uso de métodos específicos a depender das substâncias envolvidas (SILVA *et al.* 2018). Diferentes técnicas são empregadas para o tratamento de efluentes contendo corantes como: membranas (ZHU *et al.* 2023), processos oxidativos (HOANG *et al.* 2022), tratamentos biológicos (KUMAR; THAKUR; CHAUDHARI, 2022), coagulação/flocação química (IHADDADEN *et al.* 2022), adsorção (QULATEIN; YILMAZ, 2023). Todos os métodos possuem vantagem e desvantagens, no entanto a adsorção se destaca por ser de fácil operação, eficiente e por poder utilizar resíduo para tratar outro resíduo (ALI *et al.* 2021).

## 2.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de massa entre as duas fases envolvidas, em que a substância a ser adsorvida presente na fase líquida é denominada adsorvato e a superfície sólida no qual ocorre o processo a adsorção é chamada de adsorvente. Esse fenômeno pode ser de natureza física (fisissorção), devido a forças de interação molecular envolvendo dipolos permanentes ou induzidos como a atração de van der Waals, ou pode ser de natureza química (quimissorção) em que há a formação de ligações químicas entre a superfície adsorvente e o adsorvato (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

O estudo das condições de equilíbrio do processo adsorptivo permite avaliar a capacidade de um material de remover o adsorvato do meio líquido e concentrá-lo em sua superfície. Essas condições são obtidas através das isotermas de adsorção, construídas a partir de equações matemáticas que expressam a relação de equilíbrio entre a capacidade adsorptiva ( $q_e$ , em  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) em relação a concentração do adsorvato em solução após o equilíbrio ( $C_e$ ) dado em  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , em uma determinada temperatura constante (NASCIMENTO *et al.* 2020). Por meio da análise das isotermas obtém-se informações importantes a respeito dos mecanismos de adsorção, como mostrado na Figura 2.

**Figura 2** – Exemplos de possíveis formas de isotermas de adsorção.

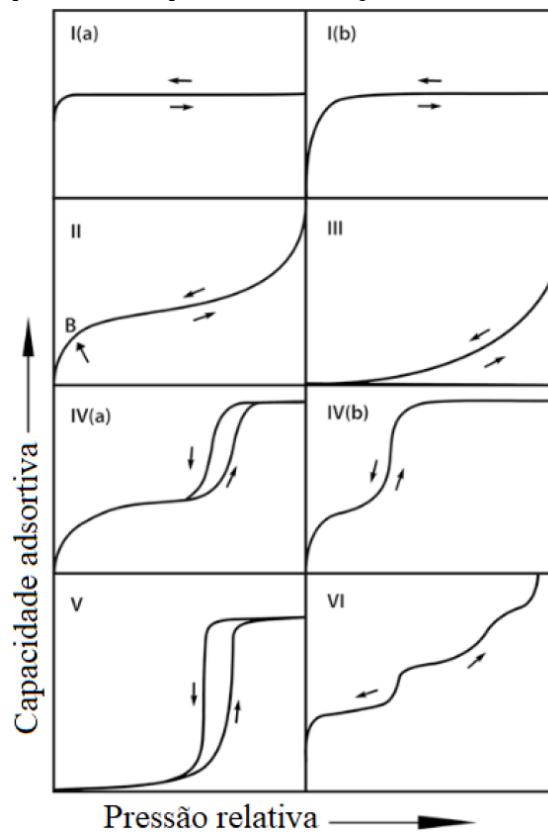


Fonte: Adaptado de MCCABE *et al.* (2005).

Na isoterma linear, Figura 2, considera-se que a quantidade de soluto retido é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na solução. Na isoterma favorável a relação de massa retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, enquanto nas isotermas irreversível e desfavorável essa relação é baixa e independe da concentração de equilíbrio na fase líquida.

Para sistemas de adsorção de gás em sólidos, classifica-se as isotermas conforme International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (THOMMES *et al.* 2015), e estão apresentadas na Figura 3.

**Figura 3 – Tipos de isotermas para sistemas sólido/gás conforme IUPAC.**



Fonte: Adaptado de THOMMES *et al.* (2015).

Na Figura 3, o tipo I está associado a sólidos microporosos no qual ocorrem de forma reversível e em monocamada. Sendo tipo I(a) com poros inferiores a 1 nm e I(b) a microporos mais largos e até mesoporos (diâmetro médio entre 2 e 50 nm) com largura de 2,5 nm.

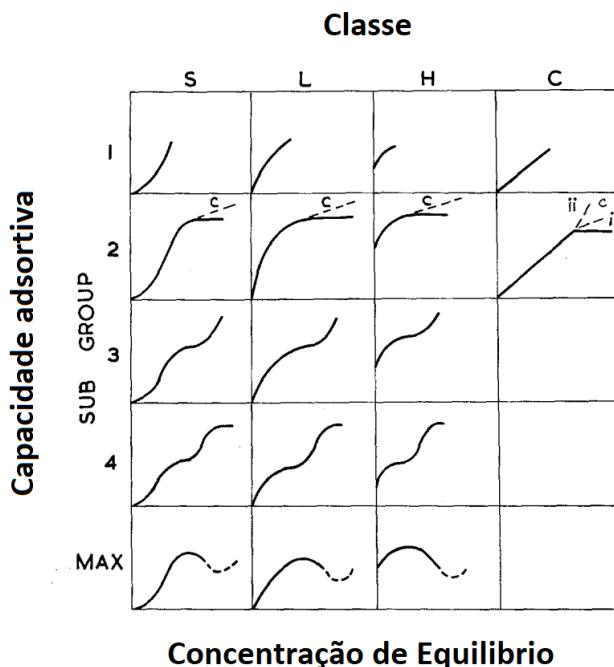
O tipo II refere-se a materiais não porosos ou macroporos (diâmetro médio superior a 50 nm), podendo ocorrer formação tanto mono como multicamada, no qual B representa a passagem da monocamada para multicamada. O tipo III também ocorrem em sólidos não poroso ou macroporo, porém sem a formação de monocamada.

O tipo IV corresponde a sólido mesoposoros, na IV(a) ocorre em materiais com diâmetro superior a 4 nm com apresentação do fenômeno de histerese com condensação capilar e IV(b) para aqueles com diâmetro inferior a 4 nm. Esses tipos de isotermas são reversíveis e são fortemente influenciadas pela interação adsorvente-adsorvato.

O tipo V ocorre em micro e mesoporos e possuem interação adsorvente-adsorvato de baixa intensidade. Por fim, o tipo VI está relacionado a adsorventes com superfícies não porosas e uniformes.

Para descrever o processo adsortivo de sistemas líquidos/sólidos Giles *et al.* (1960) propuseram uma classificação dividida em quatro principais grupos (L, H, F e C), conforme a Figura 4.

**Figura 4** – Tipos de isotermas do sistema sólido-líquido proposto por Giles *et al.* (1960).



Fonte: Adaptado de GILES *et al.* (1960).

As formas observadas na Figura 4, são baseadas na interação entre adsorvato e o adsorvente, na qual:

- Classe S (*Sigmoidal*): ocorrem quando a interação entre as moléculas do adsorvato é mais forte do que adsorvente com o adsorvato/solução, e é caracterizada por uma curva voltada para cima.
- Classe L (*Langmuir*): corresponde à uma interação forte, e possui uma curva inicial voltada para baixo.
- Classe H (*High*): possui uma interação muito forte, que faz a curva inicial ter um comportamento vertical.
- Classe C (*Constant*): apresenta um comportamento proporcional a quantidade de soluto adsorvida, até o ponto de saturação onde admite um comportamento constante.

Também foi proposto a classificação em cinco subgrupos (1, 2, 3, 4 e MAX) que baseado no comportamento da adsorção durante sua saturação, sendo (1) correspondente ao estado de não saturação, (2) a saturação ocorre em monocamada, (3) a saturação ocorre em

multicamadas, (4) saturação total em multicamada, e (MAX) quando a superfície do adsorvente repele o adsorvato (GILES *et al.* 1960).

Existem diversos modelos de isotermas propostas para descrever os dados de equilíbrio de adsorção, dentre os mais utilizados para descrever a remoção de contaminantes de águas residuais estão dos modelos de Langmuir e Freundlich (OYMAK; DURAL, 2023).

O modelo de Langmuir, representada pela Equação 1 baseia-se nas seguintes hipóteses: a superfície de adsorvente é homogênea e existe um número finito de sítios idênticos, o processo de adsorção ocorre em monocamada, e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO *et al.* 2014).

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (1)$$

sendo:  $q_e$  é a capacidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $q_m$  é a capacidade adsorptiva máxima ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de interação adsorvato/adsorvente de Langmuir ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ), e  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

O modelo de Freundlich, representado pela Equação 2, pode ser aplicado em sistemas não ideias, no qual tem-se superfícies heterogêneas e a adsorção pode ocorrer em multicamadas (FREUNDLICH, 1906 *apud* BEN-ALI *et al.* 2017).

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (2)$$

sendo:  $K_F$  é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-n}$ ), e  $n$  é a constante relacionada à heterogeneidade, é o fator empírico e adimensional que indica quão favorável é o processo, sendo que valores acima de 1 são desfavoráveis.

Durante o processo de adsorção, a remoção do poluente da fase líquida acontece devido à atuação de diferentes mecanismos de transferência de massa, sendo eles: a difusão do soluto da fase líquida até a interface sólido-líquido, que ocorre devido a diferença de concentração entre a solução e a superfície do sólido; a difusão na superfície, no qual as moléculas são transportadas ao longo da superfície ao poro; e a difusão do soluto no interior dos poros até chegar aos sítios ativos, onde é adsorvido (NASCIMENTO *et al.* 2014).

Através do estudo cinético é possível conhecer as etapas controladoras da adsorção. Dentro os modelos propostos, os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem são os mais frequentemente usados, porém nem sempre o mecanismo de adsorção pode ser

determinado por eles e, portanto, os modelos de difusão intrapartícula devem ser empregados, tais como o modelo de Weber-Morris e de Boyd (NASCIMENTO *et al.* 2020).

Proposto por Lagergren (1898), o modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 3) baseia-se na capacidade de adsorção do sólido. É comumente utilizado para descrever o processo de adsorção em sistemas sólido-líquido, no qual considera-se que a velocidade de ocupação do sólido é proporcional ao número de sítios ativos vazios. Já o modelo de pseudo-segunda ordem (Equação 4) é aplicado nos casos em que as forças motrizes não são lineares, o que significa que a velocidade depende tanto da quantidade de espécies químicas adsorvidas na superfície do adsorvente quanto da quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (HO, 2006).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \quad (3)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

sendo:  $k_1$  a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente (min) e  $q_t$  a capacidade adsorptiva no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

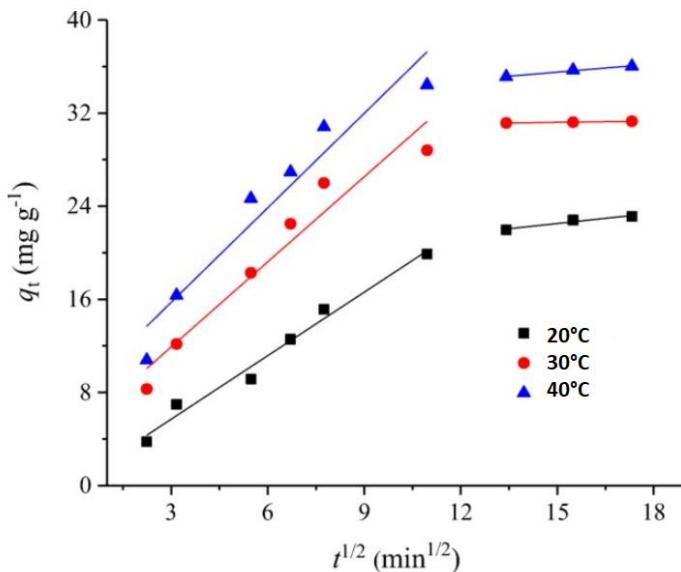
De acordo com Weber e Morris (1963), o fator determinante da velocidade baseia-se na difusão intrapartícula, de modo que a difusão do adsorvato no líquido para o sítio ativo ocorrem simultaneamente, e a remoção do adsorvato varia em função da raiz quadrada do tempo, como expressa pela Equação 5.

$$q_t = K_{WM} \times t^{0,5} + C \quad (5)$$

sendo:  $K_{WM}$  o coeficiente de difusão intrapartícula de Weber-Morris ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{0,5}$ ) e  $C$  uma constante relacionada com a resistência à difusão ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

O valor de  $K_{WM}$  pode ser obtido através do gráfico  $q_t$  versus  $t^{0,5}$ . O modelo sugere que quando a difusão intrapartícula é a etapa limitante, resulta em um gráfico linear passando através da origem, logo  $C$  é igual a zero. No entanto, em alguns casos, o sistema é afetado por múltiplos fenômenos, levando a uma multilinearidade conforme mostra a Figura 5.

**Figura 5** – Exemplo da aplicação do modelo de Weber-Morris apresentando multilinearidade.



Fonte: Adaptado de ARYEE *et al.* 2020.

É possível notar na Figura 5 uma diminuição na inclinação ( $K_{WM}$ ) com o passar do tempo, no qual a linha mais inclinada representa a adsorção da superfície externa. A segunda linha representa a fase final de equilíbrio, onde a difusão intrapartícula torna-se menos eficaz, devido à baixa concentração de soluto na solução (FU *et al.* 2015; ARYEE *et al.* 2020).

Outra forma de estudar a adsorção é aplicando o modelo criado por Boyd *et al.* (1947), descrito pela Equação 6, que permite distinguir se o processo de adsorção é limitado pela etapa de difusão no filme ou pela difusão intrapartícula. Para isso, pressupõe-se que a concentração do adsorvato na solução determina o mecanismo da cinética.

$$B_t = -0,4977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \quad (6)$$

sendo:  $B_t$  o coeficiente de Boyd.

A determinação do mecanismo está relacionada com o comportamento do gráfico  $B_t$  versus  $t$ . Caso a reta passe pela origem a etapa limitante é a difusão intrapartícula, do contrário, conclui-se que a etapa limitante se trata do transporte externo.

Dependendo das condições operacionais é possível que a etapa controladora sofra alterações, visto que o próprio processo adsortivo é afetado por diversos parâmetros e propriedades termodinâmicos e até mesmo a natureza do adsorvente. A eficiência do processo adsortivo está especialmente ligado as características do adsorvente empregado, tais como, porosidade, área superficial, e estrutura química. Por apresentar essas propriedades, o carvão ativado é comumente utilizado em processos adsortivos. Sendo assim, busca-se cada vez mais

fontes alternativas de material precursor para obtenção de adsorventes, como por exemplo os resíduos agroindustriais (SANTANA, 2020; DING *et al.* 2023; SHARMA *et al.* 2022).

## 2.3 BIOADSORVENTE

De acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) (2022) o Brasil é considerado um dos grandes potenciais agrícolas do mundo, e o terceiro maior produtor de frutas, voltado principalmente para abastecimento interno. Porém, a larga produção agroindustrial traz como consequência grandes quantidades de resíduos gerados, o que dificulta seu armazenamento e logística, como no caso das sementes de graviola. Por possuírem pouco valor agregado, é comum que esses materiais sejam descartados de forma inadequada, trazendo danos ao meio ambiente (DUQUE-ACEVEDO *et al.* 2022).

Segundo Nascimento *et al.* (2014), esses resíduos são ricos em macrocomponentes (celulose, hemicelulose e lignina) capazes de remover diversos tipos de contaminantes como metais e corantes em meios aquosos. Os mesmos autores, ressaltam que os usos de pré-tratamentos na biomassa tendem a melhorar a capacidade adsorptiva devido a: redução do tamanho e cristalinidade da fibra celulósica e quebra de ligações que ocorrem durante o processo físico como a moagem; e pela modificação e introdução por meio de tratamentos químicos de grupos na superfície dos materiais responsáveis pela remoção dos contaminantes.

Pesquisas utilizando resíduos agroindustriais para remover corantes em soluções aquosas vem sendo realizadas, como por exemplo: flor de coco (KAMATH; NAYAKM; SAGAR, 2021), *Terminalia catappa* L (amêndoa africana) (JABAR *et al.* 2022), cascas de laranja e de limão (RAMUTSHATSHA-MAKHWEDZHA *et al.* 2022), e cascas de moringa (RAJI *et al.* 2023).

Kamath, Nayakm e Sagar (2021) estudaram a remoção do corante cristal violeta utilizando a flor de coco ativada com dois diferentes ácidos, o clorídrico (HCl) e o fosfórico ( $H_3PO_4$ ). Após a coleta, as flores foram lavadas em água destilada e secas a 100°C por 5 h e peneirada ( $< 400 \mu m$ ). Em seguida, 20 g do material peneirado foi então impregnado com HCl (1 mol·L<sup>-1</sup>) por 3 h, filtrado, lavado com água destilada e carbonizado em mufla por 1 h a 300°C, obtendo-se flores de coco ativado por ácido clorídrico (HCFS). Para o adsorvente de flores de coco ativado por ácido fosfórico (PCFS), 20 g do material peneirado foi impregnado com o mesmo ácido (85%) por 3 h, filtrado, lavado com água destilada e carbonizado em mufla por 5 h a 120°C. Para realização dos estudos cinéticos e de equilíbrio utilizou-se 50 mL da solução com concentração de 10-60 mg·L<sup>-1</sup>, pH entre 4-10, massa de adsorvente de 0,1 a 0,6 g, e agitação de 250 rpm. Foi observado que ambos os adsorventes tiveram melhor ajuste ao modelo

cinético de pseudo-segunda ordem e ao modelo de Langmuir com tempo de equilíbrio de 40 minutos. Foi obtido um  $q$  de 35,2 e 52,4 mg·g<sup>-1</sup> para o HCFS e PCFS, respectivamente.

Jabar *et al.* (2022) realizaram um estudo de adsorção do corante azul de metileno utilizando um carvão de amêndoas africanas ativado com ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). O material *in natura* foi inicialmente lavado com água destilada, seco a 110°C durante 2 h e depois moído até atingir uma granulometria inferior a 2 mm. Posteriormente, adicionou-se H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ao sólido moído na proporção de 1:4 (massa de adsorvente (g) por volume de ácido (mL)), sob agitação e temperatura entre 80 e 85°C durante 3 h, seguido de 20 h sem agitação. Em seguida, material foi submetido ao processo de pirólise a 700°C por 1 h, sob atmosfera inerte, com vazão de nitrogênio de 200 mL·min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 5°C·min<sup>-1</sup>, lavado com hidróxido de sódio (NaOH 0,1 mol·L<sup>-1</sup>) por 30 minutos, e com água destilada até atingir pH 7 e seco em estufa a 110°C até que não houvesse mais umidade e peneirado na faixa de 50 a 60 µm. Os ensaios em batelada para determinação das condições de trabalho foram conduzidos utilizando uma solução de concentração entre 1-60 mg·L<sup>-1</sup>, massa de adsorvente de 0,005-0,03 g, agitadas em 150 rpm por 1-70 minutos a 25°C em pH 2-12. Dentre os modelos cinéticos, o de pseudo-primeira ordem foi o que melhor descreveu o conjunto de dados experimentais com R<sup>2</sup> de 0,995,  $q_e$  igual a 246,8 mg·g<sup>-1</sup> e  $k_1$  igual a 0,18 min<sup>-1</sup>. Durante o estudo de equilíbrio observou-se que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados com R<sup>2</sup> de 0,984,  $K_F$  de 248,05 e  $n$  igual a 4,8.

O estudo realizado por Ramutshatsha-Makhwedzha *et al.* (2022) avaliou o potencial de remoção dos corantes laranja de metila (MO) e azul de metileno (MB) utilizando uma mistura de cascas de laranja e limão na produção de um bioadsorvente. As cascas obtidas foram lavadas com água desionizada e secas separadamente em forno a 110°C por 24 h, e depois pulverizadas na faixa de 200 a 400 µm. Igual quantidade de cascas de laranja e limão foram misturadas e homogeneizadas com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) e secas por 24 h em forno a 110°C. Por fim, o material foi pirolisado a 600°C em forno por 3 h, lavado com água destilada e seco a 110°C. Os ensaios de adsorção monocomponentes foram conduzidos utilizando 50 mL de solução com concentração de 50-200 mg·L<sup>-1</sup>, pH 2-10, massa de adsorvente de 0,01-0,8 e tempo de contato de 5-180 min. Durante os estudos cinético e de equilíbrio observou-se que para ambos os corantes os dados foram bem ajustados pelos modelos de pseudo-segunda ordem e de Langmuir. Foi obtido um  $q$  de 38,0 e 33,0 mg·g<sup>-1</sup> para o MO e MB, respectivamente.

Raji *et al.* (2023) investigaram o processo de adsorção do corante cristal violeta utilizando resíduos de moringa ativados por H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Cascas da moringa foram inicialmente lavadas, secas a 60°C e cortadas. Em seguida, foram carbonizadas em forno a pressão atmosférica, sob deficiência de oxigênio durante 5 a 10 minutos nas temperaturas de 700, 800

e 900°C. Os carvões foram impregnados com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em diferentes proporções de ácido/massa (1:0,5; 1:1; 1:2; 1:3) por 3 h a 25°C, seguido por lavagem com água destilada, filtração e secagem em estufa por a 50°C por 24 h. Os ensaios adsorptivos foram realizados com concentração inicial de 500-1000 mg·L<sup>-1</sup>, durante 5-160 min a 25°C, pH entre 2 e 10, m/V entre 1 e 25 g·L<sup>-1</sup>, sob agitação de 100 a 700 rpm durante 3 h. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que descreveu melhor os dados experimentais com R<sup>2</sup> superior a 0,98 e q<sub>e</sub> igual 190, 347 e 419 mg·g<sup>-1</sup> nas concentrações de 250, 500 e 750 mg·L<sup>-1</sup>, respectivamente. No estudo de equilíbrio o modelo de Langmuir foi que teve melhor ajuste com R<sup>2</sup> de 0,99 e q de 469,55 mg·g<sup>-1</sup>.

De acordo com Hanafiah *et al.* (2022), a semente de graviola possui grupos funcionais que atuam no mecanismo de ligação com o adsorvato, tais como: hidroxilas, aminas, ácidos carboxílicos e anéis aromáticos; oriundos de componentes químicos como lignina e celulose, podendo ser utilizado na remoção de corantes, conforme o estudo realizado por Chadir *et al.* (2015).

Chadir *et al.* (2015) avaliaram a semente de graviola ativada com HCl para a adsorção do corante catiônico rodamina B em solução aquosa. As sementes foram inicialmente lavadas com água, secas a temperatura ambiente e trituradas e secas em estufa a 60°C por 40 h e depois moídas. Em seguida, 30 g do pó resultante foi então ativado via imersão em 120 mL de HCl (0,01 mol·L<sup>-1</sup>) por 2 h, lavado com água destila e seco a temperatura ambiente. O estudo de equilíbrio foi realizado utilizando condições de trabalhos definidas através de ensaios, no qual obteve-se pH igual a 4, concentração inicial de 5-700 mg·L<sup>-1</sup>, relação massa de adsorvente por volume de solução de 5 g·L<sup>-1</sup>, velocidade de agitação de 100 rpm, por 1 h a 27 ± 1°C. Observou-se que o tempo para que o sistema atingisse o equilíbrio foi de 3 h, não sendo realizado o estudo cinético. Foi observado que o modelo de Langmuir foi o que melhor se adequou ao processo adsorptivo com R<sup>2</sup> de 0,9009, obtendo-se valor de q de 43,48 mg·g<sup>-1</sup>.

A *Annona muricata*, comumente conhecida como graviola, é uma fruta tropical nativa da América Central e dos vales do Peru. Esta fruta pertencente à família Annonaceae tem sido muito apreciada devido aos seus abundantes componentes nutricionais importantes para a saúde humana. A fruta ganhou popularidade por seu suprimento abundante de nutrientes essenciais que sustentam a saúde humana. É particularmente notável por conter substâncias naturais com propriedades anti-inflamatórias e anticancerígenas (CHANG *et al.* 2018; SANUSI; BAKAR, 2018; DING *et al.* 2023).

De acordo com o último censo agropecuário realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (2017), o Brasil produziu mais de 7,5 milhões de frutos de

graviola. A região Nordeste foi responsável pela maior parte da produção, com a Bahia liderando com 59,6% e Pernambuco com 19,1%. Alagoas e Rio Grande do Norte ficaram atrás com 7,7% e 2,5% de participação, respectivamente. Os 11,1% restantes foram aportados por outros estados.

O peso do fruto é distribuído entre seus componentes da seguinte forma: 29,8% de casca, 50,4% de polpa, 5,2% de semente e 14,6% de fibras. Esta fruta de alto rendimento produz centenas de toneladas de sementes (MESQUITA *et al.* 2021; CASTRO *et al.* 1984). Embora não possa ser usado para consumo devido à presença de certos alcalóides, esse composto pode ser efetivamente utilizado na criação de inseticidas, na obtenção de óleo vegetal e como adsorvente para remoção de poluentes (SILVA, 2017; PINTO; SILVA, 1994; MESQUITA *et al.* 2021; SANTOS, 2021).

### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo está descrita a metodologias para quantificação dos corantes aniônicos vermelho direto 227 (VD) (Figura 1A) e azul reativo BF – 5G (AR) (Figura 1B). A seguir, estão descritos os processos de preparação e seleção dos adsorventes, caracterização do adsorvente selecionado e de seu precursor, a determinação das condições de operação, estudo da evolução cinética, e do equilíbrio de adsorção, comparação do adsorvente selecionado a carvões comerciais e a avaliação da possibilidade de regeneração do adsorvente.

#### 3.1 QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES

Inicialmente a matriz empregada no estudo consistiu em uma solução aquosa contendo os corantes têxteis vermelho direto 227 (VD) e azul reativo BF – 5G (AR). O comprimento de onda ( $\lambda$ ) associado ao grupo cromóforo da mistura dos corantes foi determinado a partir de análises em espectrofotômetro de ultravioleta/visível (UV/Vis) (TermoScientific, Genesys 10S UV-Vis) realizadas no LEAQ. Para tal, foram preparadas uma solução dos corantes separados na concentração de  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e uma solução da mistura de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (contendo  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de cada), que foram submetidas a uma varredura espectral na faixa de comprimento de onda de 190 a 800 nm.

Após esta etapa, foi preparada uma solução estoque de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para os sistemas monocomponentes e binário, a partir da qual foram realizadas diluições para construção da curva analítica para cada  $\lambda$  selecionado. As curvas foram construídas utilizando a faixa de concentração de 1 a  $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e  $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Com objetivo de garantir a confiabilidade do método empregado, foram determinados os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), coeficiente de variação percentual (CV%) e o coeficiente correlação ( $r$ ) conforme Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) (2020).

#### 3.2 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os adsorventes foram preparados a partir de sementes de graviolas provenientes do descarte de produção de uma indústria de polpas de frutas congeladas pertencente à região metropolitana do Recife, Pernambuco, Brasil. Os adsorventes preparados foram: *in natura* (IN), carbonizado (NC), ativado quimicamente (CA), *in natura* tratado termicamente com ácido à 80°C (NTA), carbonizado tratado com ácido (CTA) e carbonizado tratado com base (CTB).

As sementes de graviola foram inicialmente lavadas em água corrente, a 105°C em estufa (Marca Splabor,) por 24 h, trituradas em moinho de facas (Marca: CIENLAB; modelo:

CE-430). Em seguida, foram lavadas com água destilada, e secas em estufa por 24 h a 60°C, os resíduos assim tratados foram denominados *in natura* (*IN*).

Frações de 20 g do *IN* foram carbonizadas em atmosfera com oxigênio limitado (atmosfera do forno) em mufla (Marca Quimis) em rampa de aquecimento de 10°C·min<sup>-1</sup>. Permanecendo a 100°C por 30 minutos, 200°C por 1 h e 350°C por 1 h, este adsorvente foi chamado de carbonizado (NC).

O processo de ativação ácida foi realizado utilizando ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%, marca Vetec), no qual foi adicionado ao *IN* na proporção 5:3 (massa (g) do adsorvente/ volume (mL) de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e homogeneizado manualmente com auxílio de bastão de vidro. Em seguida, a mistura foi disposta em materiais refratários e levada a mufla. A carbonização seguiu o mesmo protocolo utilizado na produção do NC. Após atingir a temperatura ambiente, o material foi lavado com solução de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub> 1%, Fmaia, 100% de pureza), para remoção do ácido residual, até a solução atingir pH entre 6 e 7. Em seguida, o carvão foi lavado com água destilada para remover resíduos de matéria orgânica e mineral, e então seco em estufa à 105°C por 24 h, conforme Clark (2010). Esse material foi denominado CA. Para a produção do NTA todas as etapas foram iguais ao CA, exceto que neste caso o tratamento térmico por 2,5h foi a 80°C e em estufa.

Para a obtenção do CTA e CTB, o adsorvente NC permaneceu em contato com a agente da ativação por 24 h em temperatura ambiente de 28 ± 1°C. Após este tempo, o material foi filtrado, lavado com água destilada até atingir pH entre 6 e 7, e em seguida seco em estufa à 70°C por 24 h. Para o CTA foram adicionados 10 mL ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%, marca Vetec) à 1 g do adsorvente NC, já para o CTB 6 g do adsorvente NC, foi colocado em 100 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH, 5 mol·L<sup>-1</sup>).

Os adsorventes preparados foram peneirados em peneiras de Tyler conforme Silva *et al.* (2018). Posteriormente, foram armazenados em recipientes plásticos até sua utilização.

### 3.3 SELEÇÃO DO ADSORVENTE E DO CORANTE

Visando selecionar o adsorvente que apresentasse maior eficiência no processo adsortivo foram realizados ensaios utilizando 0,1 g de cada adsorvente na granulometria de 0,090 mm em 25 mL da solução binária (50 mg·L<sup>-1</sup> de cada corante). Os ensaios foram realizados em triplicata sob agitação de 100 rpm por 2 h, no pH da solução igual a 6 e temperatura (T) de 28 ± 1°C, conforme Farnane *et al.* (2017). Posteriormente as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo de faixa azul (marca UNIFIL), e quantificados

utilizando espectrofotometria UV/Vis. Os pH das amostras foram medidos antes e após o ensaio. Foram realizados ensaios em branco.

A seleção do adsorvente foi feita a partir dos valores do percentual de remoção (%R) (Equação 7) e das capacidades adsortivas, calculadas pela Equação 8:

$$\%R = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (7)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \times V}{m} \quad (8)$$

sendo:  $q$  a capacidade adsorptiva ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $C_0$  e  $C_f$  as concentrações inicial e final de corante ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), respectivamente;  $V$  o volume da solução (L) e  $m$  a massa do adsorvente (g).

Como base nos resultados da seleção do adsorvente foi avaliado o efeito competitivo pelos sítios do adsorvente. Foram realizados ensaios monocomponente nas mesmas condições do sistema binário, nas concentrações iniciais de 50 e 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de cada corante. Sendo selecionado o par adsorvente/corante que apresentou maior capacidade adsorptiva e percentual de remoção.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO E SEU PRECURSOR

O adsorvente selecionado e o seu precursor foram caracterizados pelas técnicas: adsorção/dessorção de nitrogênio com o objetivo determinar a área superficial específica e o volume e diâmetro dos poros dos adsorventes, no Laboratório de Micro Reatores Aplicados a Industria Química da UFPE. O estudo dos modos vibracionais entre as ligações, assim como a natureza dos sítios foi feito a partir do método de espectrofotometrias na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), realizado no Laboratório de Combustível da UFPE. Por fim, pelo método do pH de ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) para avaliação da carga superficial do adsorvente em função do pH da solução, e pela titulação de Boehm para determinação dos grupos funcionais que foram realizados no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade.

#### 3.4.1 Adsorção/dessorção de nitrogênio

A determinação das características texturais do adsorvente, tais como o diâmetro médio, área superficial, e volume dos poros foi realizada no equipamento Quantachrome, modelo NOVA-200 localizado no Laboratório de Micro Reatores Aplicados a Industria Química. Para

isso, foi utilizada a técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio, no qual o material selecionado foi aquecido a 120°C e seu precursor a 50°C para evitar a degradação devido a temperatura, ambos sob vácuo por 6 h. A área superficial foi estimada através do método de Brunauer, Emmett, Teller (BET), enquanto o diâmetro médio e o volume dos poros por meio do método de Banet, Joyner e Halenda (BJH) na etapa da dessorção.

### **3.4.2 Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier**

As indicações da presença de grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente foram realizadas no LITPEG com auxílio de um espectrômetro da marca Perkin Elmer (Spectrum 400) através da técnica de Refletância Total Atenuada. Os ensaios foram realizados na faixa do infravermelho entre 4000 e 500 cm<sup>-1</sup> e uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Para o tratamento dos dados optou-se pela utilização do *software* Origin (Versão 95E).

### **3.4.3 pH do ponto de carga zero**

Para realização dos ensaios foi utilizada 0,1 g do adsorvente em 50 mL de água destilada nos pH de 2 a 10, sob agitação de 100 rpm em mesa agitadora (IKA KS130 control) por 24 h a temperatura ambiente ( $28 \pm 1^\circ\text{C}$ ), de acordo com Campos *et al.* (2018). Para o ajuste do pH foi utilizado NaOH (0,1 mol·L<sup>-1</sup>), HCl (0,1 mol·L<sup>-1</sup>) e pHmetro (Quimis, Q488AS). Ao final do experimento mediu-se novamente o pH das soluções. Com base nos dados obtidos, plotou-se o gráfico  $pH_{final} - pH_{inicial}$  versus  $pH_{inicial}$ . O valor que intercepta a curva no eixo das abscissas é considerado o pH de ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ).

### **3.4.4 Titulação de Boehm**

O experimento foi realizado conforme Li *et al.* (2017), no qual foi adicionado aos frascos Erlenmeyers, contendo 0,5 g do adsorvente, 50 mL de soluções de 0,1 mol·L<sup>-1</sup> separadas de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; marca Nuclear), bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>; marca Vetec), hidróxido de sódio (NaOH; marca Química Moderna) e ácido clorídrico (HCl; marca Química Moderna), permanecendo em contato por 24 h sob agitação de 200 rpm. Ao fim do experimento, as amostras foram filtradas em papel de faixa azul. A neutralização dos grupos foi realizada em por meio de titulação reversa dos ensaios em branco (sem adsorvente) de alíquotas de 10 mL (em triplicata) utilizando soluções padronizadas de 0,1 mol·L<sup>-1</sup> de HCl (para as amostras filtradas contendo NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub>) e NaOH (para as amostras filtradas de HCl), de acordo com Oliveira (2019).

A determinação dos grupos funcionais contendo oxigênio foi baseada no princípio que o NaOH neutraliza todos os ácidos orgânicos, o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutraliza os carboxílicos e lactônicos, o NaHCO<sub>3</sub> neutraliza os grupos carboxílicos, e o HCl os grupos alcalinos. A quantificação desses grupos foi calculada através da Equação 9.

$$X_{grupos} = \frac{V_T \times N_b \times (V_B - V_{am})}{V_{al}} \quad (9)$$

sendo: X<sub>grupos</sub> a concentração dos grupos funcionais (mmol·g<sup>-1</sup>), V<sub>T</sub> volume do reagente utilizado (mL), N<sub>b</sub> a concentração do titulante padronizado (mol·L<sup>-1</sup>), V<sub>al</sub> o volume da alíquota filtrada (mL), V<sub>B</sub> e V<sub>am</sub> o volume de titulante gasto para titular as amostras em branco e as amostras filtradas, respectivamente (mL).

### 3.5 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO

Nesta seção estão descritos os estudos realizados para definição das condições de operação que foram realizados com base em estudos anteriores do grupo de pesquisa. Os fatores cujo efeitos sobre o processo adsortivo foram avaliados foram: granulometria do adsorvente selecionado, relação massa de adsorvente por volume de solução (m/V), velocidade de agitação (V.A.).

#### 3.5.1 Influência da granulometria do adsorvente no processo adsortivo

Inicialmente o adsorvente selecionado foi peneirado em três diferentes faixas (<0,090; 0,090-0,150 e 0,150-0,212 mm), utilizando uma série de peneiras de Tyler. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada faixa, em que 0,1 g do adsorvente selecionado foi misturado a 25 mL da solução contendo o corante na concentração de 50 mg·L<sup>-1</sup> e em pH igual a 6,0, em frascos Erlenmeyer de 125 mL. Os ensaios foram realizados com agitação de 100 rpm e temperatura de 28 ± 1°C durante 2 h. Em seguida, as amostras foram filtradas em papel filtro de faixa azul e quantificadas via espectroscopia UV/Vis.

#### 3.5.2 Influência da relação massa do adsorvente e volume da solução no processo adsortivo

Para esse estudo foram avaliadas seis diferentes relações massa do adsorvente e volume da solução (0,4; 1; 2; 3; 4; 8; 12 g·L<sup>-1</sup>). Os ensaios foram realizados utilizando solução contendo corante em seu pH igual a 6,0, com agitação de 100 rpm e temperatura 28 ± 1°C durante 2 h. Em seguida, as amostras foram filtradas em papel filtro de faixa azul e quantificadas via

espectroscopia UV/Vis. A partir dos dados obtidos o percentual de remoção e a capacidade adsorptiva foram calculados pelas Equações 8 e 9 do item 3.3, respectivamente.

Com os dados obtidos foi possível a construção de um gráfico de capacidade adsorptiva e percentual de remoção *versus* relação m/V. Tendo em vista que, tanto a capacidade adsorptiva como o percentual de remoção são importantes para a adsorção, a relação escolhida foi aquela que estava mais próximo a intercessão entre as curvas, sendo então usada para os demais experimentos.

### **3.5.3 Influência da velocidade de agitação no processo adsorptivo**

Os ensaios foram realizados utilizando as velocidades de agitação de 100, 200, 300, 400 e 500 rpm. Ensaio sem agitação também foram realizados. As análises foram realizadas em triplicata, e conduzidas usando 0,1 g de adsorvente em 25 mL da solução contendo 50 mg·L<sup>-1</sup> do corante, em pH igual a 6, durante 2 h, a temperatura de 28 ± 1°C. Ao fim do experimento as amostras foram filtradas em papel filtro de faixa azul e quantificadas.

## **3.6 ESTUDO DA EVOLUÇÃO CINÉTICA**

A partir das condições previamente estabelecidos, granulometria, relação m/V e velocidade de agitação, foi realizado o estudo da evolução cinética de adsorção. Os experimentos foram realizados colocando-se 0,1 g do adsorvente em contato com a solução com corante na concentração de 50 mg·L<sup>-1</sup>, em diferentes tempos (0, 1, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 minutos). Após cada tempo, as amostras foram filtradas e, posteriormente, quantificadas.

O ajuste dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (Equações 3 e 4, Item 2.2, respectivamente) não lineares aos dados experimentais foi realizado utilizando o software Origin 95E. A avaliação do ajuste dos modelos foi feita através do cálculo dos valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e dos valores lineares de chi quadrado ( $\chi^2$ , Equação 10).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^w \frac{(q_{exp} - q_{cal})^2}{q_{exp}} \quad (10)$$

sendo:  $q_{exp}$  e  $q_{cal}$  (mg·g<sup>-1</sup>) a capacidade adsorptiva no equilíbrio obtida dos dados experimentais e a obtida a partir dos cálculos do modelo, respectivamente, e  $w$  o número de experimentos.

### 3.7 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Utilizando as condições definidas anteriormente, os experimentos foram conduzidos com soluções contendo corante em concentrações de 5, 10, 20, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 800 mg·L<sup>-1</sup>) a 28 ± 1°C, no qual o volume de 25 mL foi transferido ao recipiente contendo o adsorvente. A avaliação do processo adsortivo foi realizado utilizando os modelos de Langmuir (Equação 1, Item 2.2) e Freudlich (Equação 2, Item 2.2). O procedimento de tratamento dos dados prosseguiu de forma similar ao do estudo cinético.

### 3.8 COMPARAÇÃO COM CARVÃO COMERCIAL

Para avaliação do potencial do adsorvente produzido a partir da semente de graviola foi realizado um estudo nas condições previamente definidas pelos estudos anteriores utilizando carvões comerciais apropriados para a remoção de estruturas orgânicas como os corantes, sendo eles: C-147 (marca: carbomafra), C-1012 (marca: Labsynth), e AC-150 (marca: BOYU). Os critérios de avaliação utilizados neste estudo foram a capacidade adsorptiva no tempo de equilíbrio e o percentual de remoção.

### 3.9 REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

Por fim, foi avaliada a possibilidade de regeneração do adsorvente visando a sua reutilização em ensaios de adsorção. O procedimento de adsorção foi executado nas condições do estudo de equilíbrio, seguido de filtração e quantificação. O primeiro ciclo de adsorção foi realizado em frasco de Erlenmeyer de 500 mL respeitando-se a relação m/V estabelecida. Após a filtração, os papéis de filtro contendo o adsorvente foram secos em estufa a 60°C por 1 h, e as massas pesadas, para realização dos ensaios de regeneração.

#### 3.9.1 Dessorção

Para etapa de dessorção foi realizada em triplicata, na qual foi utilizado o volume de 10 mL do eluente (2,5 vezes menor que o volume da adsorção) para 0,1 g de adsorvente pós adsorção. O sistema permaneceu em contato por 2 h, na mesma V.A. do estudo de equilíbrio, e em seguida foi filtrado e seco por 2 h a 60°C. Após a material atingir a temperatura ambiente foi novamente pesado e repetido o processo adsortivo. A avaliação do processo foi realizada através da eficiência de remoção (%R, Equação 7, Item 3.5.1) e o de dessorção (%E, Equação 11). Os eluentes selecionados para remoção dos corantes neste estudo foram H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub> (0,1 mol·L<sup>-1</sup>) e NH<sub>4</sub>OH (0,1 mol·L<sup>-1</sup>).

$$\%E = \frac{C_{fdes}}{(C_{iad} - C_{fad})} \frac{V_{des}}{V_{ad}} \frac{m_{ad}}{m_{des}} \times 100\% \quad (11)$$

sendo:  $C_{fdes}$  é a concentração final de corante no eluente ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $C_{iad}$  e  $C_{fad}$  são as concentrações iniciais e finais da solução contendo corante na adsorção ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $V_{des}$  é o volume de eluente utilizado na dessorção (mL);  $V_{ad}$  é o volume da solução contendo o corante utilizado na adsorção (mL);  $m_{ad}$  e  $m_{des}$  são as massas de adsorvente utilizadas na adsorção e na dessorção (g), respectivamente.

### 3.9.2 Processos oxidativos avançados

Os estudos de regeneração utilizando processos oxidativos avançados (peroxidação, foto-peroxidação, Fenton e foto-Fenton) e fotólise foram conduzidos em triplicata, no qual 0,2 g do adsorvente seco proveniente do ciclo de adsorção foi transferido para placas de Petri de 9 cm de diâmetro interno, e tratados por 1h dentro do reator com dimensões de 68x14x26 cm, revestido com folhas de alumínio) e contendo lâmpadas UVc (Tovalight, 20 W). Os estudos utilizando luz (fotólise, fotoperoxidação e foto-fenton) foram realizados com radiação constante de 3 lâmpadas UVc ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ). Quando necessário se aplicou as seguintes condições:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e pH (natural da solução para fotólise, peroxidação e foto-peroxidação; igual a 3 para Fenton e foto-Fenton). Após o tratamento o adsorvente foi filtrado e lavado, para remoção de qualquer peróxido ou ferro residual, e em seguida seco por 2 h em estufa a  $60^\circ\text{C}$ .

Como não é possível determinar com exatidão a quantidade de adsorvato que foi degradado no processo, foi quantificado somente o peróxido residual, quando aplicado, conforme Santana *et al.* (2021) através da espectrometria UV/vis da radiação do cátion peroxovanadio (em  $\lambda = 257 \text{ nm}$ ) utilizando as concentrações de metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) igual a  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) igual a  $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . A eficiência do tratamento foi avaliada pelo percentual de remoção no próximo ciclo de adsorção.

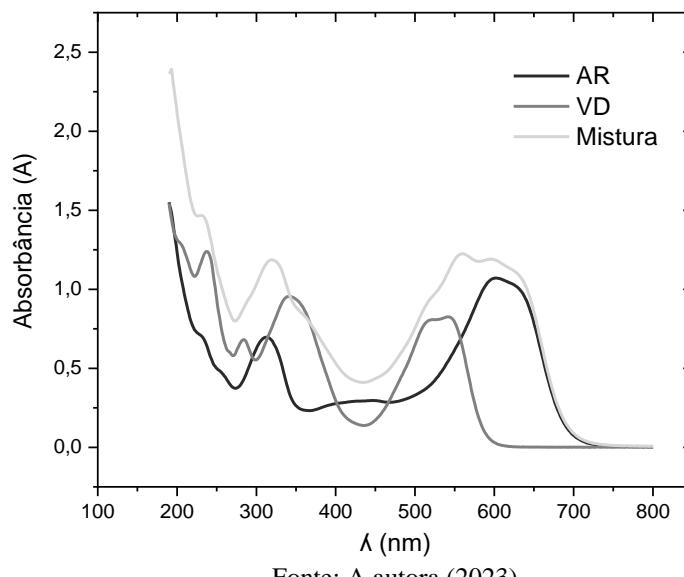
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo, estão apresentados os resultados preliminares obtidos para tratamento monocomponente e binário dos corantes têxteis vermelho direto 227 (VD) e azul reativo BF – 5G (AR) utilizando adsorvente preparado a partir da semente de graviola. Sendo também apresentado a caracterização do adsorvente selecionado e de seu precursor. A partir da seleção do par adsorvente/corante com base no teste preliminar, foram definidas as condições operacionais, avaliados os resultados dos estudos da evolução cinética e do equilíbrio de adsorção, comparação com carvões comerciais, e realizados ensaios visando a regeneração do adsorvente.

### 4.1 QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES

A partir dos dados da varredura espectral na faixa de comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 190 a 800 nm, foram identificados os comprimentos de onda de máxima absorbância associados aos grupos cromóforos presentes nos corantes para os sistemas monocomponentes e binário, em pH igual a 6. Os Espectros estão apresentados na Figura 6.

**Figura 6** –Espectro UV/Vis das soluções monocomponente e binária dos corantes VD e AR na faixa de varredura de 190 a 800 nm.



Fonte: A autora (2023).

Analizando a Figura 6, pode-se verificar a existência de  $\lambda$  característicos para cada solução. Para o corante AR obteve-se os picos nos  $\lambda$  313 e 602 nm e para o corante VD os picos estão situados em 238, 341 e 542 nm. Por fim, para a solução binária, os picos foram gerados a partir da sobreposição daqueles obtidos nos sistemas monocomponente, sendo eles em 230, 319 e 560 nm. Picos situados em torno de 230 nm estão associados à presença de grupos aromáticos

nos corantes, porém por ser uma zona de alta energia, essa região apresenta pouca confiabilidade para o estudo, sendo utilizado somente os outros dois picos referente aos cromóforos.

Visando a quantificação dos corantes antes e após o tratamento, foram construídas curvas analíticas da mistura dos corantes nos  $\lambda$  319 nm e 560 nm na faixa de concentração de 1 a 60 mg·L<sup>-1</sup>. Os parâmetros das curvas analíticas estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Parâmetros das curvas analíticas para quantificação da mistura dos corantes VD e AR.

Parâmetros	$\lambda$ 319 nm	$\lambda$ 560 nm
Coeficiente de correlação (r)	0,9999	0,9999
LD (mg·L <sup>-1</sup> )	0,05	0,03
LQ (mg·L <sup>-1</sup> )	0,22	0,14
CV (%)	2,90	1,09

Fonte: A autora (2023).

É possível observar na Tabela 1 valores de coeficientes de correlação (r) maiores que 0,99 e coeficiente de variação percentual (CV%) menor que 5%, considerando-se então que as curvas são precisas e exatas, de acordo com INMETRO (2020) e Harris (2017), respectivamente.

#### 4.2 SELEÇÃO DO ADSORVENTE E DO CORANTE

Utilizando a semente de graviola como material precursor, preparou-se seis adsorventes: *in natura* (IN), carbonizado (NC), carvão ativado quimicamente (CA), *in natura* tratado termicamente com ácido à 80°C (NTA), carbonizado tratado com ácido (CTA) e carbonizado tratado com base (CTB). Estes adsorventes foram utilizados em teste preliminar visando a seleção daquele que apresentasse uma maior capacidade adsorptiva para remoção dos corantes em mistura. Os resultados desses ensaios encontram-se na Tabela 2.

Com base nos resultados na Tabela 2, apenas o CA apresentou um aumento da capacidade adsorptiva quando comparado ao IN, em ambos os comprimentos e foi o selecionado para o estudo. Este comportamento provavelmente ocorreu devido a abertura dos poros causada tanto pela temperatura como pela evaporação do ácido que deixa espaço vazios que possibilitam que o adsorvato entre em contato mais facilmente com os sítios ativos. Além disso, o uso do ácido com altas temperaturas é responsável pela quebra da celulose, gerando assim, mais sítios ativos disponíveis para a adsorção, conforme Belhamdi *et al.* (2019).

**Tabela 2** – Capacidade adsortiva e percentual de remoção para adsorventes preparados a partir da semente de graviola. Condições:  $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de cada corante; pH = 6; m/V = 4 g·L<sup>-1</sup>; V.A = 100 rpm; T = 28 ± 1°C e t = 2 h.

Adsorvente	Capacidade adsortiva (mg·g <sup>-1</sup> )		%R	
	$\lambda$ 319 nm	$\lambda$ 560 nm	$\lambda$ 319 nm	$\lambda$ 560 nm
IN	2,42 ± 0,28	1,66 ± 0,21	20,5	14,2
NC	1,75 ± 0,04	0,72 ± 0,04	14,8	6,1
CA	6,19 ± 0,03	6,01 ± 0,10	53,6	52,5
CTA	1,02 ± 0,12	0,72 ± 0,11	8,6	6,2
CTB	1,77 ± 0,14	1,52 ± 0,16	14,7	13,0
NTA	1,32 ± 0,08	0,79 ± 0,10	11,1	6,7

Fonte: A autora (2023).

No estudo da seleção do adsorvente foi constatado a maior remoção dos compostos que absorvem  $\lambda$  319 nm, sendo assim foi realizado um estudo para avaliar a existência de competitividade entre os corantes pelos sítios do CA foram realizados ensaios com soluções monocomponente e da mistura binária. Os resultados experimentais para esse estudo estão apresentados na Tabela 3. Os parâmetros das curvas analítica para as soluções dos corantes monocomponente foram calculados e avaliados de forma semelhante ao sistema binário e estão no APÊNDICE A.

**Tabela 3** – Estudo do efeito competitivo dos corantes pelos sítios do adsorvente CA. Condições:  $C_0 = 50$  e 100 mg·L<sup>-1</sup> sistema mono e  $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de cada para o sistema binário, pH = 6; m/V = 4 g·L<sup>-1</sup>; V.A = 100 rpm; T = 28 ± 1°C e t = 2 h.

Solução	$C_0$ (mg·L <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (nm)	Capacidade adsortiva (mg·g <sup>-1</sup> )	%R
VD	50	341	4,8 ± 0,2	38,2
		542	3,6 ± 0,3	28,5
VD	100	341	10,0 ± 0,9	40,8
		542	7,8 ± 1,1	31,4
AR	50	313	8,5 ± 0,1	76,7
		602	9,1 ± 0,1	83,0
AR	100	313	17,4 ± 0,2	79,6
		602	17,9 ± 0,3	82,2
Mistura	100*	319	6,6 ± 0,2	57,1
		560	6,1 ± 0,3	53,4

\*concentração total de corante utilizado, sendo  $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de cada

Fonte: A autora (2023).

A partir dos dados apresentados na Tabela 3, nota-se que o corante AR possui uma afinidade maior com o adsorvente, quando comparado ao corante VD no sistema monocomponente. Um fator que influencia nessa afinidade é o tamanho das moléculas dos

corantes como mostrado na Figuras 5 (Item 3) e no qual a molécula do VD por ser maior tem mais dificuldade de entrar no poro, o que diminui sua eficiência de remoção. Ao se trabalhar com o sistema binário observou-se que ocorreu um efeito antagônico, devido a competitividade dos sítios ativos entre os analitos utilizados.

Dessa forma, objetivando empregar o adsorvente no processo de melhor desempenho optou-se por trabalhar somente com o corante AR para os demais ensaios na concentração de  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

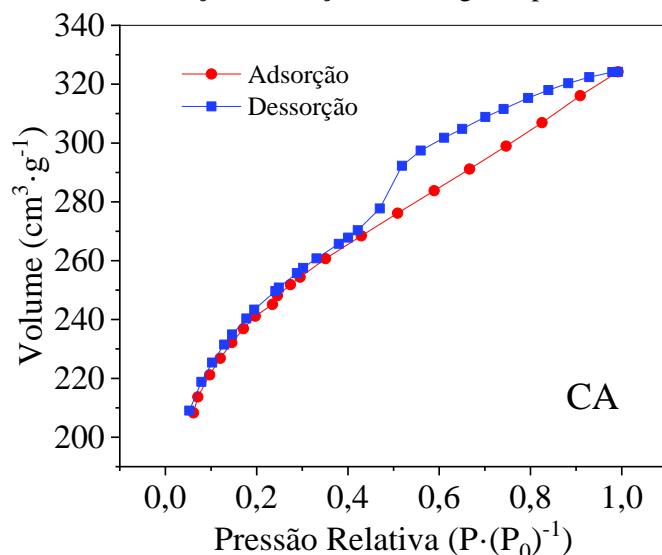
#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO E SEU PRECURSOR

Após a seleção do adsorvente CA que será usado nos demais estudos, foram realizadas as caracterizações do mesmo e seu material precursor. Os resultados das análises de adsorção/dessorção de nitrogênio através dos métodos de Brunauer, Emmett, Teller (BET) e Banet, Joyner e Halenda (BJH), espectrofotometrias na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e pH de ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) e titulação de Boehm são discutidos a seguir.

##### 4.3.1 Adsorção/dessorção de nitrogênio

A técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio foi utilizada para obter os valores da área superficial pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o diâmetro e volume dos poros pelo método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) do material *in natura* e do CA. O perfil da isoterma do adsorvente do carvão ativado (CA) está apresentada na Figura 7.

**Figura 7** – Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o adsorvente CA.



Fonte: A autora (2023).

Com base na Figura 7, observa-se que segundo Thommes *et al.* (2015) (Figura 2, Item 2.2) para a isoterma de CA a curva que mais se assemelha é a do tipo IVa, no qual pode-se observar o fenômeno de histerese com condensação do poro, comportamento característico de materiais mesoporos com diâmetro acima de 4 mm.

Além disso, nota-se também que houve a ocorrência do fenômeno de histerese, sendo mais pronunciados em *IN*, uma vez que o ciclo de adsorção/dessorção não fecha, e que pode estar associado a diversos fatores, entre eles: aprisionamento do N<sub>2</sub> devido à uma alta afinidade com o material analisado ou a deformidade do material durante a análise conforme Qi *et al.* (2017). Na Tabela 4 são apresentados os valores de área superficial específica, diâmetro médio e o volume dos poros para *IN* e CA.

**Tabela 4** – Valores da área superficial específica, diâmetro médio e volume dos poros dos adsorventes *in natura* (*IN*) e carvão ativado (CA).

Parâmetro	<i>IN</i>	CA
Área superficial (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0,206	769
Diâmetro médio do poro (nm)	3,19	2,60
Volume dos poros (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0,0006	0,5015

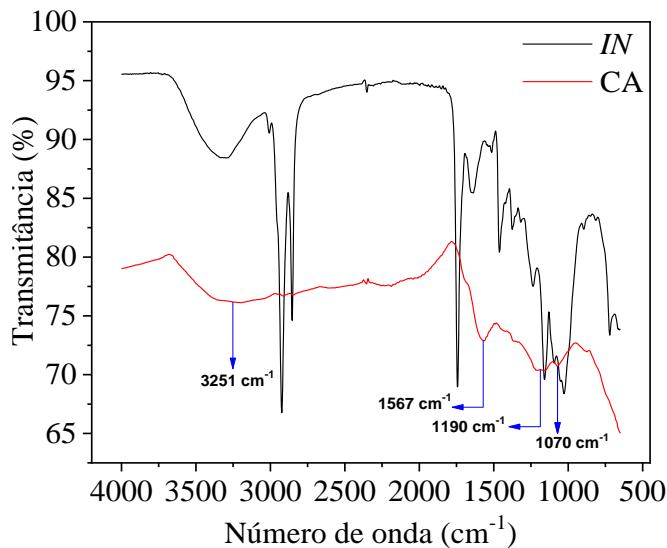
Fonte: A autora (2023).

Na Tabela 4 observa-se diminuição no diâmetro médio do poro e aumento tanto na área superficial como no volume do poro para o material após ativação (CA) quando comparado o material antes (*IN*). Segundo Belhamdi *et al.* (2019) esse comportamento pode ser atribuído a evaporação do ácido fosfórico durante o processo de ativação, promovendo a formação de cavidades que são transformadas em poros. De acordo com as normas de classificação IUPAC (THOMMES *et al.* 2015), ambos os adsorventes são considerados mesoporos, visto que possuem o diâmetro entre 2 e 50 nm.

#### 4.3.2 Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier

Com objetivo de identificar os grupos funcionais presentes no adsorvente selecionado, utilizou-se a técnica de espectrofotometrias na região do infravermelho por transformada de Fourier, no qual obteve-se o espectro do adsorvente CA e de seu precursor *IN* dispostos na Figura 8.

**Figura 8** – Espectro FT-IR do material *in natura* (IN) e carvão ativado (CA)



Fonte: A autora (2023).

Observa-se na Figura 8 que, em sua maioria, os picos de IN reduziram ou desapareceram após a ativação. Segundo Li *et al.* (2017), este tipo de comportamento está associado a perda de líquidos e gases durante o processo de carbonização em que a celulose e hemicelulose sofrem degradação térmica perdendo grupamentos  $-\text{OH}$  e  $\text{C}=\text{O}$ , respectivamente.

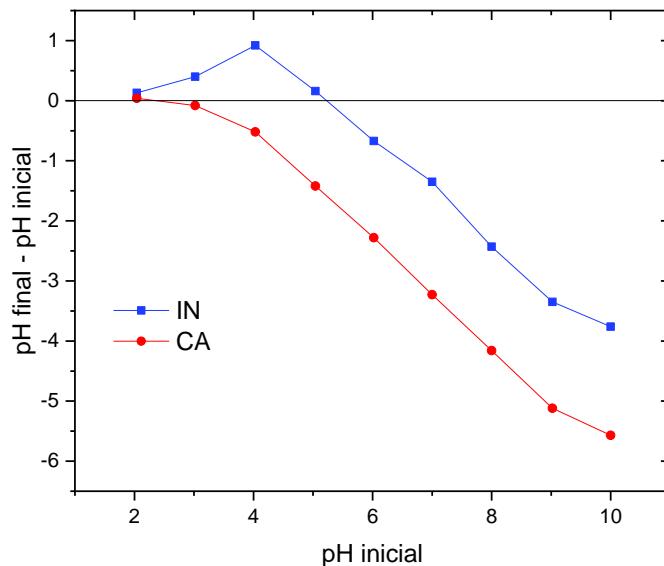
Segundo Tasar, Kaya e Ozer (2014), o aparecimento de bandas na região de 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$  estão associados ao alongamento de grupos hidroxilas ( $-\text{OH}$ ) proveniente de álcoois e fenóis, indicando a presença de celulose e lignina. Além disso, materiais lignocelulósicos também apresentam bandas entre 2900-2300 e 1700-1000  $\text{cm}^{-1}$  devido a vibrações do estiramento do grupo  $-\text{CH}$  e ao alongamento dos grupos  $-\text{C}=\text{O}$  e  $-\text{CO}$  (proveniente de grupos como ácidos carboxílicos, ésteres e lactonas), respectivamente (SHI; LI, 2012). Conforme Solomons e Fryhle (2009) e Huang *et al.* (2020), o surgimento de bandas entre 1000-500  $\text{cm}^{-1}$  ocorrem devido ao alongamento da ligação  $\text{C}=\text{C}$  ocasionadas pelos grupos alquenila provenientes de materiais que possuem lignina em sua composição.

Observando o espectro de CA confirma-se que em sua superfície estão presentes os grupamentos  $-\text{OH}$  (região de 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$ ),  $-\text{C}=\text{O}$  e  $-\text{CO}$  (região de 1700-1000  $\text{cm}^{-1}$ ). Segundo Xie *et al.* (2017) esses grupamentos contendo oxigênio auxiliam na interação adsorvato-adsorvente devido ao seu caráter ionizável.

### 4.3.3 pH do ponto de carga zero

Para determinação das cargas superficiais do adsorvente após o processo de ativação e seu precursor, utilizou-se o método de pH de ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ). Os resultados podem ser observados na Figura 9.

**Figura 9** – pH de ponto de carga zero para o adsorvente *in natura* (IN) e o carvão ativado (CA).



Fonte: A autora (2023).

Com base na Figura 9 obteve-se o valor de  $pH_{PCZ}$  igual a 2,4 e 5,2 para o CA e IN, respectivamente, no qual, a redução desse valor está associada à quantidade de grupos ácidos devido ao processo de ativação. Como observado a partir do teste de seleção do adsorvente (Item 4.2), a diminuição do  $pH_{PCZ}$  favoreceu a remoção de AR.

Resultados semelhantes foram obtidos em trabalhos encontrados na literatura. No estudo realizado por Morandi e Lima (2022) para sementes de graviola *in natura* o  $pH_{PCZ}$  foi igual a 5,04. Para o carvão ativado com ácido fosfórico de casca de noz-pecan, Aguayo-Villarreal, Bonilla-Petriciolet e Muñiz-Valencia (2017), obtiveram o  $pH_{PCZ}$  igual a 2,9.

### 4.3.4 Titulação de Boehm

Para determinar a presença de grupos funcionais ácidos e básicos utilizou-se o princípio de neutralização previsto pelo método de titulação de Boehm, permitindo sua identificação e quantificação. Na Tabela 5 são apresentadas as concentrações dos grupos funcionais para cada os adsorventes IN e CA.

**Tabela 5** – Quantidade de grupos ácidos e básicos na superfície dos adsorventes *IN* e *CA* pelo método de titulação de Boehm.

<b>Adsorvente</b>	<b>Grupos ácidos (mmol·g<sup>-1</sup>)</b>			<b>Grupos básicos (mmol·g<sup>-1</sup>)</b>
	<b>Fenólicos</b>	<b>Lactônicos</b>	<b>Carboxílicos</b>	
<i>IN</i>	2,46 ± 0,01	0,23 ± 0,07	1,59 ± 0,01	1,67 ± 0,03
<i>CA</i>	2,55 ± 0,02	0,37 ± 0,01	1,81 ± 0,02	1,61 ± 0,01

Fonte: A autora (2023).

Observando-se a Tabela 5, que houve um aumento em todos os grupos ácidos e diminuição dos grupos básicos após o tratamento da semente de graviola. Este comportamento indica que a natureza do *CA* é mais ácida que a do *IN*, como indicado pelo pHPCZ.

Ainda a respeito da Tabela 5, é possível observar que a maior parte dos grupos ácidos de *CA* são formados por fenólicos (53,9%) e carboxílicos (38,3%). Segundo Guo, Zhan, Shan (2008) esses grupos estão relacionados a presença de lignina na estrutura do adsorvente, ratificando os resultados obtidos pelos espectros do FT-IT, devido à presença de pico na região 1700-1000 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.4 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO

Visando obter uma maior eficiência no processo, estudou-se a influência da granulometria, relação massa de adsorvente por volume de solução (m/V) e velocidade de agitação sobre o processo adsortivo.

##### 4.4.1 Influência do efeito da granulometria do adsorvente no processo adsortivo

Após a separação em três diferentes faixas de tamanho (<0,090; 0,090-0,150; e 0,150-0,212 mm), utilizando as peneiras de Tyler, foram realizados os ensaios a fim de selecionar a faixa que apresenta melhor desempenho. Pode ser observado na Tabela 6 os valores para capacidade adsortiva e percentual de remoção para o tratamento para cada granulometria.

**Tabela 6** – Avaliação do efeito da granulometria no processo adsortivo do corante AR pelo *CA*. Condições:  $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH = 6; m/V = 4 g·L<sup>-1</sup>; V.A = 100 rpm; T = 28 ± 1 °C; t = 2 h.

<b>Granulometria (mm)</b>	<b>Capacidade adsortiva (mg·g<sup>-1</sup>)</b>		<b>%R</b>	
	<b><math>\lambda = 313 \text{ nm}</math></b>	<b><math>\lambda = 602 \text{ nm}</math></b>	<b><math>\lambda = 313 \text{ nm}</math></b>	<b><math>\lambda = 602 \text{ nm}</math></b>
<0,090	9,7 ± 0,3	10,1 ± 0,3	85,4	89,2
0,090 – 0,150	8,4 ± 0,5	8,6 ± 0,7	74,0	76,0
0,150 – 0,212	6,7 ± 0,1	6,7 ± 0,1	59,6	59,4

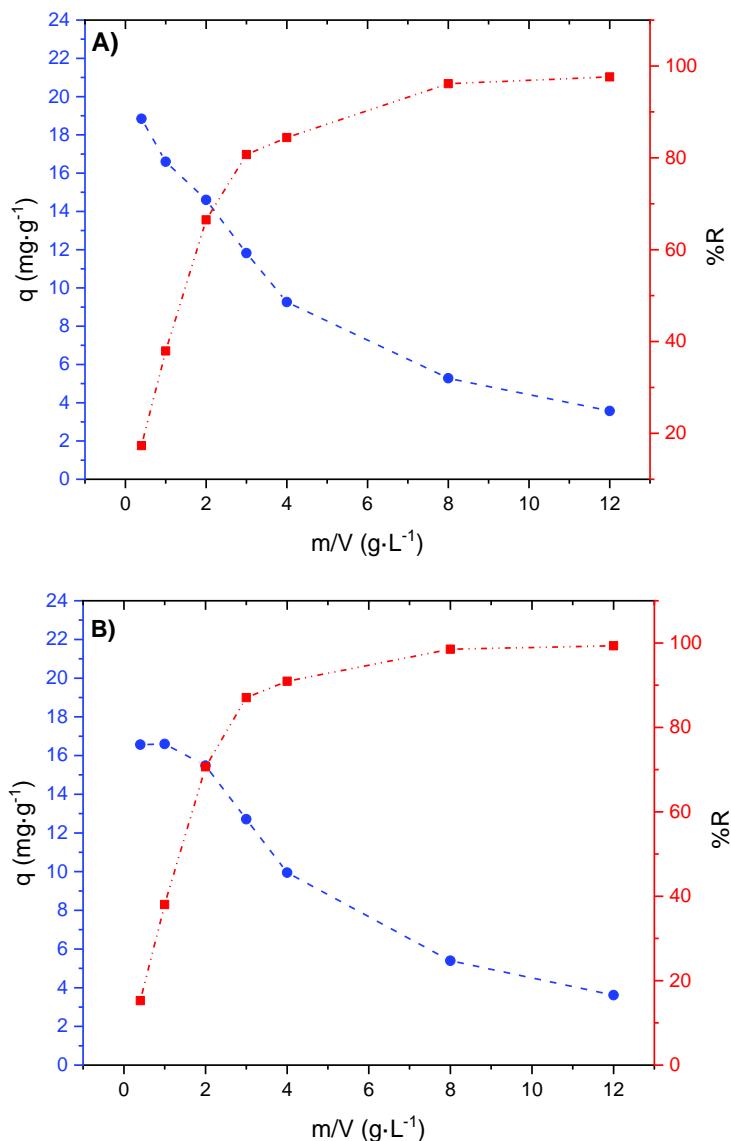
Fonte: A autora (2023).

Analisando a Tabela 6, pode ser verificado que o adsorvente na menor granulometria ( $<0,090$  mm) teve um desempenho superior as outras faixas. Além disso, observa-se que quanto maior o tamanho das partículas do adsorvente, menor sua eficiência de remoção, uma vez que a medida que o tamanho da partícula aumenta, ocorre a diminuição da área de contato entre o adsorvato-adsorvente, dificultando assim o processo de adsorção. Dessa forma, a granulometria inferior a 0,090 mm foi selecionada para os próximos estudos. Esse tipo de comportamento também foi observado por Darcie (2019) para remoção do corante rodamina B utilizando diferentes resíduos de cana-de-açúcar e caule de bananeira, e por Scheufele (2014) para o azul reativo BF-5G com bagaço de cana-de-açúcar.

#### **4.4.2 Influência da relação massa do adsorvente e volume da solução no processo adsortivo**

Sabe-se que a relação massa do adsorvente e volume da solução no processo adsortivo ( $m/V$ ) é um dos fatores que influenciam diretamente a eficácia do processo adsortivo. Sendo assim, visando encontrar a melhor relação entre a capacidade adsorptiva e o percentual de remoção foi realizado um estudo para investigar esse efeito no processo adsortivo, como mostrado nas Figura 10.

**Figura 10** – Influência da relação massa do adsorvente e volume da solução no processo adsortivo do corante AR pelo CA. A) 313 nm e B) 602 nm. Condições:  $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH = 6; V.A = 100 rpm; T =  $28 \pm 1^\circ\text{C}$  e t = 2 h.



Fonte: A autora (2023).

A partir da Figura 10, pode ser observado que à medida que a relação m/V vai de 0,4 para 8 g·L⁻¹ ocorre um aumento no percentual de remoção, de 17,3 para 97,6% em 313 nm e de 16,6 para 99,32% em 602 nm. Este aumento pode estar relacionado a um maior número de sítios ativos disponíveis para interação entre adsorvente e adsorvato, favorecendo assim uma maior remoção do corante.

Porém também resulta na diminuição de capacidade adsorptiva de 18,85 para 3,57 mg·g⁻¹ e de 16,56 a 3,62 mg·g⁻¹ em 313 e 602 nm, respectivamente. Esse comportamento pode estar relacionado a quantidade elevada de adsorvente no sistema e consequentemente na diminuição da capacidade adsorptiva.

Como tanto a capacidade adsorptiva quanto o % de remoção são importantes, é necessário definir o melhor desempenho desses dois parâmetros simultaneamente. Sendo assim, se seleciona a relação m/V mais próxima a intercessão das duas curvas, que conforme a Figura 10, para ambos os comprimentos de ondas avaliados, foi em  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Desta forma, esta relação foi a selecionada para os próximos estudos.

#### 4.4.3 Influência da velocidade de agitação no processo adsorptivo

Sabendo-se que a velocidade de agitação afeta diretamente a transferência de massa entre as fases de um sistema e consequentemente a eficiência da adsorção, realizou-se um estudo com diferentes velocidades de agitação para o processo adsorptivo do corante AR pelo CA. Os resultados desse estudo estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7** – Efeito da velocidade de agitação sobre o processo adsorptivo do corante AR pelo CA.

Condições:  $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH = 6; m/V =  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; T =  $28 \pm 1^\circ\text{C}$  e t = 2 h.

Velocidade de agitação (rpm)	Capacidade adsorptiva ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )		%R	
	$\lambda$ 313 nm	$\lambda$ 602 nm	$\lambda$ 313 nm	$\lambda$ 602 nm
0	$12,39 \pm 0,40$	$12,61 \pm 0,39$	54,15	55,2
100	$14,79 \pm 0,09$	$15,55 \pm 0,34$	64,69	68,1
200	$15,78 \pm 0,29$	$16,91 \pm 0,21$	68,90	74,0
300	$15,63 \pm 0,12$	$16,61 \pm 0,17$	68,37	73,6
400	$14,48 \pm 0,59$	$15,71 \pm 0,46$	63,38	68,8
500	$14,72 \pm 0,15$	$15,94 \pm 0,06$	64,47	69,9

Fonte: A autora (2023).

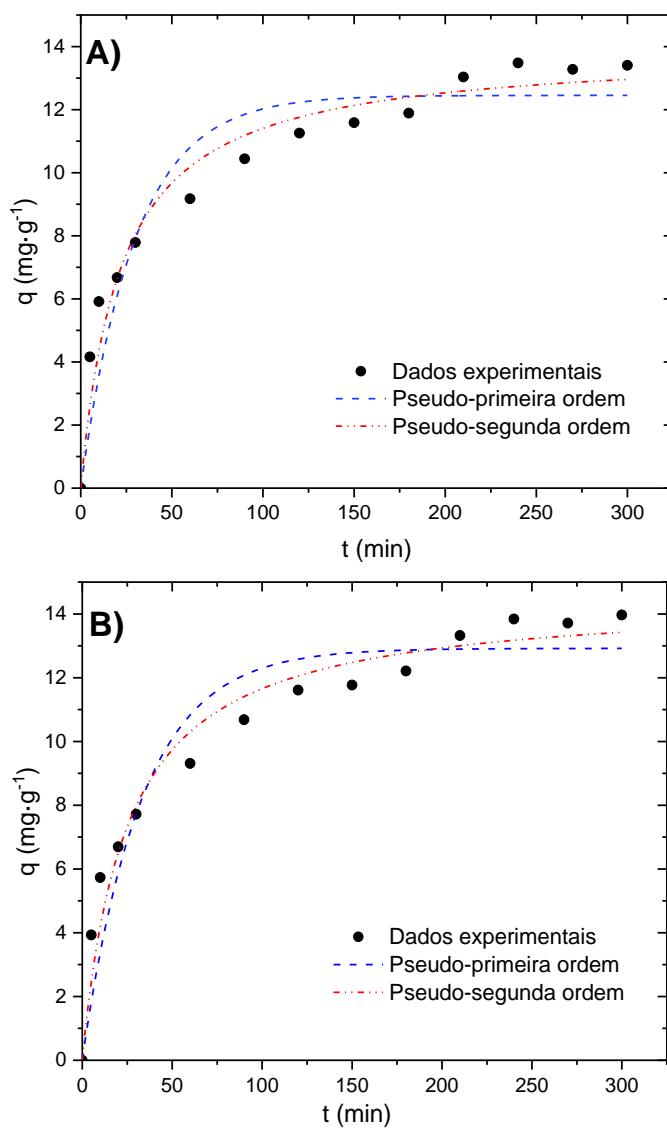
Analisando a Tabela 7, constata-se que a velocidade de agitação teve influência positiva na capacidade adsorptiva do material até 200 rpm. A partir dessa velocidade observa-se uma influência negativa, possivelmente devido a ter sido observado que a partir de 300 rpm maior parte do adsorvente permanecia aderida ao frasco, o que diminui a área de contato entre o adsorvente e a solução.

Foi observado também que ao aumentar a velocidade de agitação até 200 rpm ocorreu um aumento de 21,5% e 25,4% na capacidade adsorptiva para os compostos que absorvem nos 313 nm e 602 nm, respectivamente. Esse comportamento era esperado, uma vez que a agitação é responsável pela distribuição do adsorvato no meio líquido, além promover uma diminuição da camada limite em torno do adsorvente, aumentando assim o coeficiente de transferência de massa. Visto que a velocidade de agitação igual a 200 rpm apresentou uma maior capacidade adsorptiva e percentual de remoção em ambos os comprimentos de onda, foi selecionada para os demais estudos.

#### 4.5 ESTUDO DA EVOLUÇÃO CINÉTICA

Após definidas as condições operacionais, foram realizadas avaliações da evolução cinética da adsorção do corante AR pelo CA. É através do estudo cinético que se avaliar a evolução do sistema adsortivo ao longo do tempo, tornando-se possível determinar sua etapa limitante. Os perfis cinéticos e os modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção do AR pelo CA estão apresentados na Figura 11.

**Figura 11** – Evolução cinética do processo adsortivo do corante AR pelo CA. A) 313 nm e B) 602 nm. Condições:  $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH = 6; m/V = 2 g·L<sup>-1</sup>; V.A. = 200 rpm e T = 28 ± 1°C.



Fonte: A autora (2023).

Pela Figura 11, pode ser constatado uma cinética rápida nos primeiros minutos seguido de uma etapa mais lenta atingindo o equilíbrio em 4 h, no qual obteve-se uma capacidade adsorptiva de 13,48 mg·g<sup>-1</sup> em 313 nm e 13,89 mg·g<sup>-1</sup> em 602 nm.

Também é possível observar que os modelos cinéticos apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais. Na Tabela 8 estão os parâmetros calculados através de regressão não-linear dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem (Equação 3, Item 2.2) e pseudo-segunda ordem (Equação 4, Item 2.2).

**Tabela 8** – Parâmetros dos modelos cinéticos para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Modelo	Parâmetro	$\lambda = 313 \text{ nm}$	$\lambda = 602 \text{ nm}$
Pseudo-primeira ordem	$k_l(\text{min}^{-1})$	$0,034 \pm 0,001$	$0,030 \pm 0,005$
	$q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$12,4 \pm 0,5$	$12,9 \pm 0,5$
	$R^2$	0,9184	0,9263
Pseudo-segunda ordem	$\chi^2$	1,48	1,46
	$k_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$0,0033 \pm 0,0006$	$0,0028 \pm 0,0005$
	$q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$13,9 \pm 0,5$	$14,5 \pm 0,5$
	$R^2$	0,9686	0,9723
	$\chi^2$	0,57	0,55

Fonte: A autora (2023).

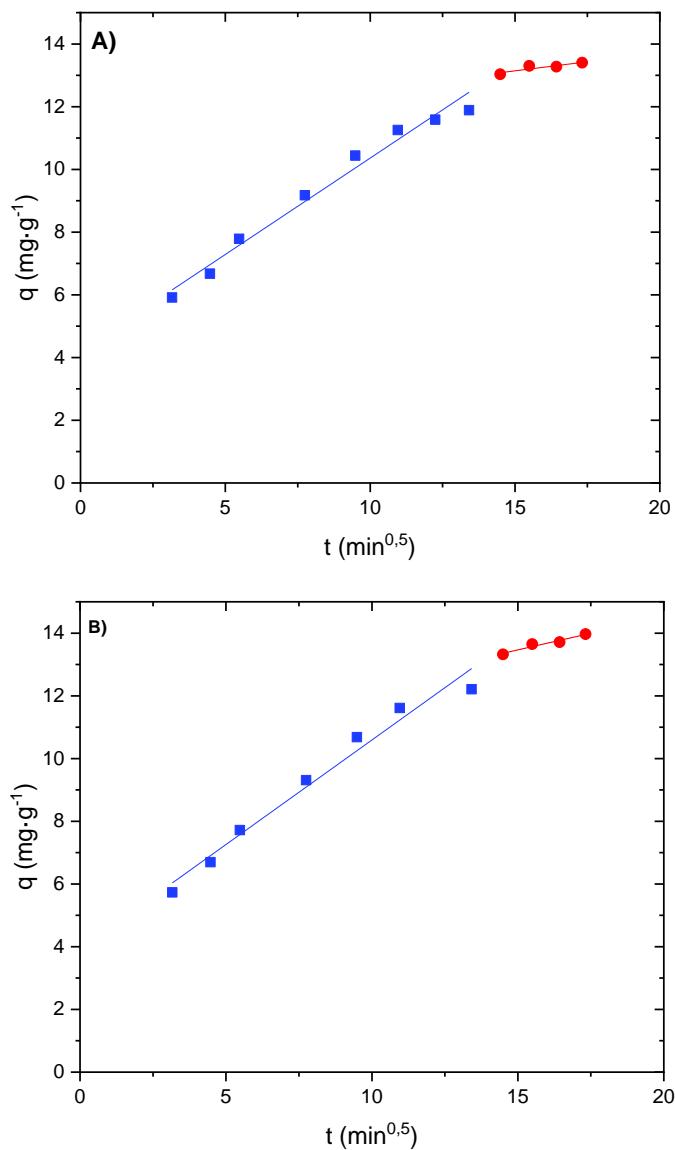
Observando dos dados da Tabela 8, pode ser verificado que o modelo de pseudo-segunda ordem, em ambos os comprimentos de onda, apresentou o maior  $R^2$  e menor  $\chi^2$ , indicando que o processo de adsorção do corante apresenta um comportamento de forças impulsoras não lineares.

Além disto, com base na Tabela 8 nota-se que o modelo de pseudo-segunda ordem leva mais tempo para chegar ao equilíbrio, uma vez que a constante cinética está diretamente relacionada a velocidade de transferência de massa entre as fases. Segundo Tan e Hameed (2017) a mudança de alguns fatores influencia no valor dessas constantes, tais como: a concentração inicial, o que resulta na diminuição da saturação dos sítios ativos; menor tamanho de partícula, significando que haverá uma maior área superficial disponível participando do processo adsorptivo; e uma maior velocidade de agitação, que promove a diminuição da camada limite, facilitando assim a transferência de massa entre as fases.

Comparando os valores da capacidade adsorptiva experimental com os calculados pelos modelos, para o tempo de equilíbrio de 4 h, a diferença percentual em 313 e 602 nm, respectivamente, foi de 8,25% e 7,48% para o pseudo-primeira ordem e de 3,04% e 4,40% para o pseudo-segunda ordem, confirmando, desta forma, que o modelo de pseudo-segunda ordem representa melhor os dados experimentais.

Para determinar a etapa limitante utilizou-se o modelo de Weber e Morris cujo perfil encontra-se na Figura 12.

**Figura 12** – Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris para adsorção do corante AR pelo CA. A) 313 nm e B) 602 nm.



Fonte: A autora (2023).

Com base na Figura 12, observa-se que o modelo de Weber e Morris apresentou multilinearidades, no qual a primeira região corresponde a adsorção que ocorre na superfície externa do adsorvente e a segunda região corresponde a etapa de equilíbrio. Os parâmetros calculados para o modelo de Weber e Morris estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9** – Parâmetros cinéticos para o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris para adsorção do corante AR pelo CA.

Região		$\lambda = 313 \text{ nm}$	$\lambda = 602 \text{ nm}$
(1)	$K_{WM} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$	$0,62 \pm 0,04$	$0,67 \pm 0,05$
	$C (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$4,2 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,4$
	$R^2$	0,9748	0,9741
(2)	$\chi^2$	0,8033	0,9725
	$K_{WM} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$	$0,12 \pm 0,04$	$0,21 \pm 0,04$
	$C (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$11,2 \pm 0,6$	$10,29 \pm 0,55$
	$R^2$	0,9989	0,9493
	$\chi^2$	0,00	0,01

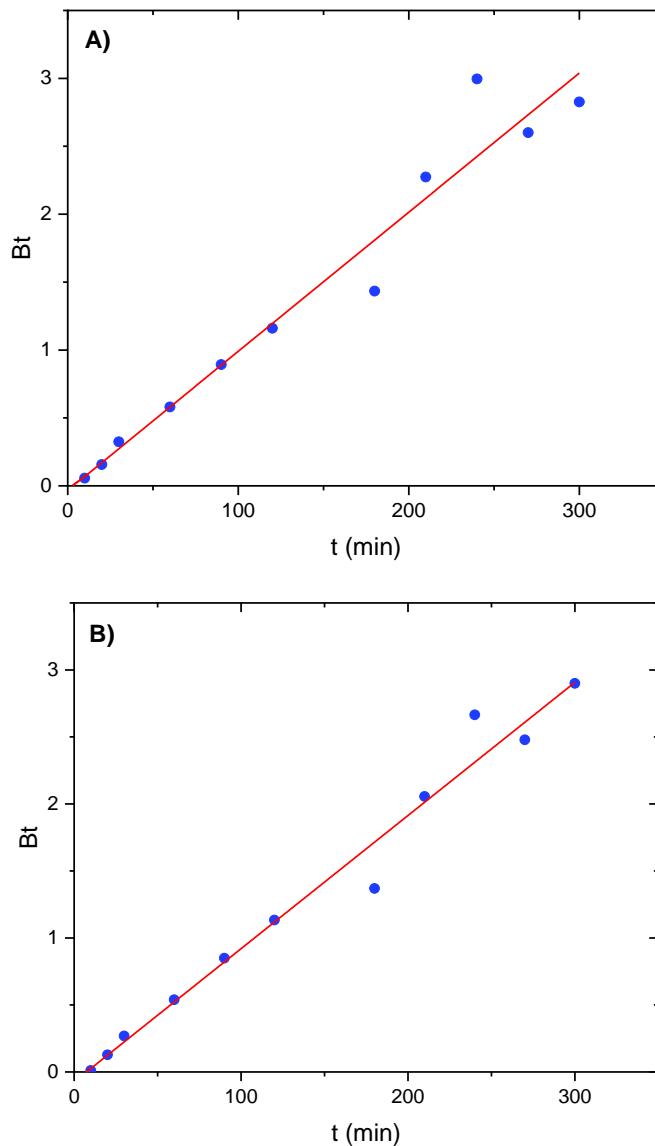
Fonte: A autora (2023).

Analizando a Tabela 9 observa-se que as duas regiões apresentaram um bom ajuste linear, visto que possuem valores de coeficiente linear e de correlação próximos a 1, e baixos valores de  $\chi^2$ . Segundo Weber e Morris (1963), se a primeira da região possuir valor de coeficiente linear  $C$  diferente de zero, conclui-se que processo é limitado por dois ou mais etapas.

Ainda com respeito a Tabela 9, analisando os valores de coeficiente de difusão ( $K_{WM}$ ) nota-se uma diminuição, enquanto o coeficiente linear  $C$  aumenta, quando se compara a região 1 para a 2. Segundo Nascimento *et al.* (2014) este efeito indica a diminuição da difusão, uma vez que  $C$  dão uma ideia da espessura da camada limite e se ela aumenta a velocidade de difusão diminui entre as duas fases, e está velocidade está diretamente relacionada ao  $K_{WM}$ , e essa tendência continua até que o sistema entre em equilíbrio.

Para comprovar se o controle do processo de fato ocorre pela etapa identificada modelo de Weber e Morris, utilizou-se o modelo de Boyd, cujo perfil encontra-se na Figura 13.

**Figura 13** – Modelo de Boyd para adsorção do corante AR pelo CA. A) 313 nm e B) 602 nm.



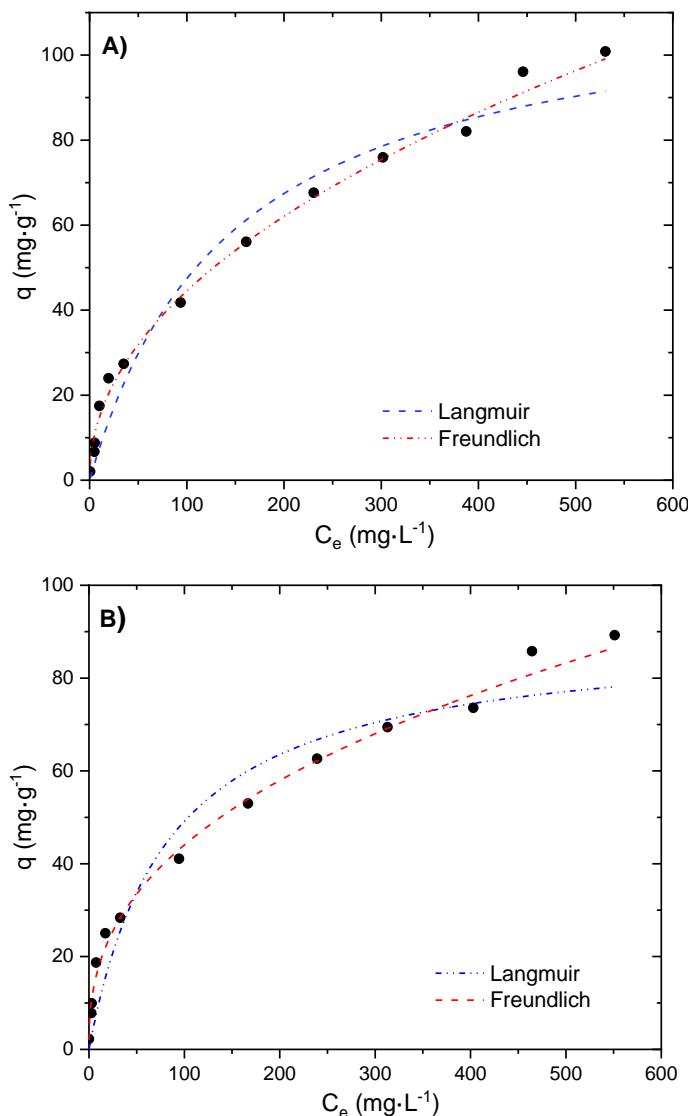
Fonte: A autora (2023).

Analisando a Figura 13, observa-se que os dados são representados por uma reta obtida pela regressão linear dos dados utilizando o modelo de Boyd em ambos os comprimentos de onda não passa pela origem. Segundo Nascimento *et al.* (2020) esse comportamento indica que mais de uma etapa controla o processo adsorptivo, assim como previsto pelo modelo de Weber-Morris.

#### 4.6 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Pela avaliação do estudo de equilíbrio de adsorção é possível calcular a capacidade adsorptiva máxima do adsorvente. Na Figura 14 estão apresentadas as isotermas de equilíbrio adsorção do corante AR pelo CA, bem como, os ajustes dos modelos avaliados.

**Figura 14** – Isotermas de equilíbrio de adsorção para o corante AR pelo CA. A) 313 nm e B) 602 nm. Condições: pH = 6; m/V = 2 g·L<sup>-1</sup>; V.A. = 200 rpm; T = 28 ± 1°C, t = 2 h e C<sub>0</sub> = 5 a 800 mg·L<sup>-1</sup>.



Fonte: A autora (2023).

Observa-se na Figura 14 que mesmo utilizando concentrações iniciais altas (800 mg·L<sup>-1</sup>) o sistema não atingiu o equilíbrio, e que entre os modelos de equilíbrio estudados, o proposto por Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Os parâmetros cinéticos de cada modelo encontram-se na Tabela 10.

**Tabela 10** – Parâmetros dos modelos de equilíbrio de Langmuir e Freundlich para o processo adsorptivo do corante AR utilizando CA.

Modelo	Parâmetro	λ 313 nm	λ 602 nm
Langmuir	$q_m$ (mg·g <sup>-1</sup> )	117 ± 11	90 ± 8
	$K_L$ (L·mg <sup>-1</sup> )	0,007 ± 0,002	0,0121 ± 0,004
	R <sup>2</sup>	0,9659	0,9413
Freundlich	$\chi^2$	41,5	54,4
	$n$	2,08 ± 0,07	2,53 ± 0,09
	$K_F$ (mg <sup>1-(1/n)</sup> ·g <sup>-1</sup> ·L <sup>-n</sup> )	4,9 ± 0,5	7,1 ± 0,2
	R <sup>2</sup>	0,9953	0,9951
	$\chi^2$	5,8	4,5

Fonte: A autora (2023).

A partir dos dados da Tabela 10, observa-se que o modelo de Freundlich apresentou menores valores de  $\chi^2$  e maiores R<sup>2</sup>, sendo então aquele que melhor representa o sistema estudado, indicando assim que o processo adsorptivo ocorre em multicamadas e que a superfície do material é heterogênea, ou seja, possui sítios ativos de diferentes níveis energéticos. Além disso, valores de  $n$  sugerem que a adsorção é favorável, uma vez que se encontra dentro do intervalo de 1 a 10.

Durante a revisão da literatura encontrou-se dois trabalhos de adsorção do corante AR utilizando biomassas, porém somente para o pico próximo a 600 nm. No estudo realizado por Honório *et al.* (2015) o adsorvente usado foi a casca de soja (pH<sub>PCZ</sub> = 6,86), sendo os ensaios realizados com concentração inicial do corante de 25-1000 mg·L<sup>-1</sup>, m/V = 6 g·L<sup>-1</sup>, T = 30°C, pH = 2, V.A. = 100 rpm, durante 24 h. Dentre os modelos as isotermas tiveram um melhor ajuste ao de Langmuir, com capacidade adsorptiva máxima de 57,5 mg·L<sup>-1</sup>, enquanto que no estudo de Juchen *et al.* (2018), que usaram o bagaço de malte (pH<sub>PCZ</sub> = 5,4) e soluções na concentração inicial de 4-650 mg·L<sup>-1</sup>, m/V = 14 g·L<sup>-1</sup>, T = 30°C, pH = 3, V.A. = 100 rpm durante 4 h, teve um melhor ajuste ao modelo de Langmuir, com capacidade adsorptiva máxima de 35,44 mg·g<sup>-1</sup>.

#### 4.7 COMPARAÇÃO COM CARVÃO COMERCIAL

Para determinar se o CA é uma alternativa de fato viável frente aos adsorventes comerciais no mercado, foram testados 3 diferentes carvões nas mesmas condições, no qual os percentuais de remoção e capacidade adsorptiva são apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11** – Capacidade adsortiva e percentual de remoção dos carvões comerciais C-147, C-1012, e AC-150 comparados com CA para remoção do corante AR. Condição da adsorção:  $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH = 6; m/V = 2 g·L<sup>-1</sup>; V.A. = 200 rpm; T = 28 ± 1°C, t = 4 h.

<b>Adsorvente</b>	<b>Capacidade adsortiva (mg·g<sup>-1</sup>)</b>		<b>%R</b>	
	$\lambda = 313 \text{ nm}$	$\lambda = 602 \text{ nm}$	$\lambda = 313 \text{ nm}$	$\lambda = 602 \text{ nm}$
C-147	12,84 ± 3,73	16,32 ± 2,60	57,15	73,26
C-1012	15,53 ± 0,85	18,41 ± 0,61	69,45	83,04
AC-150	11,88 ± 0,44	13,66 ± 0,38	52,90	61,37
CA	17,48 ± 0,46	18,70 ± 0,53	77,6	83,32

Fonte: A autora (2023).

Observando a Tabela 11, nota-se que o CA foi o que apresentou melhor desempenho comparado aos demais, seguido de C-1012. Como não se sabe o precursor desses carvões não se pode afirmar com certeza a influência que a matéria-prima e o método de ativação têm no processo de adsorção, porém é possível analisar suas características mostradas na Tabela 12.

**Tabela 12**– Comparaçao de características dos adsorventes C-1012 e CA.

<b>Parâmetro</b>	<b>C-1012</b>	<b>CA</b>
Área superficial (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	549	769
Diâmetro médio do poro (nm)	3,95	2,61
Volume dos poros (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0,105	0,5015
Concentração de grupos básicos (mmol·g <sup>-1</sup> )	1,86 ± 0,02	1,61 ± 0,01
Concentração de carboxílicos (mmol·g <sup>-1</sup> )	1,45 ± 0,04	1,81 ± 0,02
Concentração de lactônicos (mmol·g <sup>-1</sup> )	0,24 ± 0,03	0,37 ± 0,01
Concentração de fenólicos (mmol·g <sup>-1</sup> )	1,89 ± 0,01	2,55 ± 0,01
pH <sub>PCZ</sub>	4,8	2,4

Fonte: A autora (2023).

Analizando a Tabela 12, nota-se que C-1012 possui uma maior neutralidade de suas cargas comparado a CA. De uma visão geral, cerca de 34,2% das cargas de C-1012 são básicas, enquanto em CA os grupos básicos representam somente 25%. Esse balanceamento das cargas tem por resultado um valor de pH<sub>PCZ</sub> maior para o carvão comercial, fazendo com que a força motriz da adsorção de C-102 seja menor que de CA.

Apesar disso, o desempenho de C-1012 foi bem próximo de CA, principalmente em 602 nm. Uma possível justificativa é devido às características texturais dos adsorventes. Mesmo possuindo área superficial e volume de poros inferior, C-1012 possui um diâmetro de poro maior, e este fator resulta em uma maior facilidade do adsorvato adentrar no poro, principalmente quando se fala de corantes, uma vez que os mesmos possuem estruturas em sua maioria bem complexas.

## 4.8 REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

Visando estudar a capacidade de regeneração do adsorvente, foram testados dois métodos de regeneração. O primeiro foi a dessorção utilizando eluentes de diferentes e o segundo foi a degradação do corante no próprio adsorvente utilizando fotólise e processos oxidativos avançados (peroxidação, foto-peroxidação, Fenton e foto-Fenton), liberando assim os sítios ocupados. Os resultados da regeneração do adsorvente são descritos a seguir.

### 4.8.1 Dessorção

Com objetivo de avaliar a capacidade de regeneração do adsorvente para uma possível reutilização do mesmo, realizou-se o procedimento de dessorção utilizando diferentes eluentes, sendo eles: água ( $\text{H}_2\text{O}$ , pH = 6), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ; 0,1 mol·L<sup>-1</sup>) e hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,1 mol·L<sup>-1</sup>). Na Tabela 13 estão apresentados os percentuais de remoção do corante durante os processos de adsorção e dessorção.

**Tabela 13** – Percentual de adsorção e dessorção do corante AR pelo CA. Condição da adsorção:  $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH = 6; m/V = 2 g·L<sup>-1</sup>; V.A. = 200 rpm; T = 28 ± 1°C, t = 4 h. Condição dessorção: V.A. = 200 rpm; T = 28 ± 1°C, t = 2 h e volume do eluente = 17,8 mL.

Eluente	$\lambda = 313 \text{ nm}$			$\lambda = 602 \text{ nm}$		
	1 <sup>a</sup> ciclo de adsorção	Dessorção	2 <sup>a</sup> ciclo de adsorção	1 <sup>a</sup> ciclo de adsorção	Dessorção	2 <sup>a</sup> ciclo de adsorção
<b>H<sub>2</sub>O</b>	77,5%	1,6%	27,1%	77,3%	1,0%	23,9%
<b>HNO<sub>3</sub></b>	70,4%	0,6%	51,1%	69,5%	0,2%	48,8%
<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	72,8%	36,2%	5,5%	72,2%	27,7%	2,9%

Fonte: A autora (2023).

Com base na Tabela 13, o processo utilizando o hidróxido de amônio apresentou a melhor eficiência de remoção e pior adsorção no segundo ciclo, resultados semelhantes foram obtidos por Menezes (2010) utilizando bagaço de maracujá e obtendo uma remoção de 78% do corante retido no adsorvente. Em meio básico o corante é dessorvido pelos íons OH<sup>-</sup> presentes no meio, de forma que os íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, são então atraídos pelas cargas negativas na superfície de CA, ocupando assim os sítios ativos. Logo, quando ocorre uma segunda adsorção, os sítios ocupados pelos íons amônio não participam mais do processo adsorptivo e em conjunto com uma possível desativação dos sítios pelo tempo de contato com a base, resultou em um decaindo elevado da capacidade de remoção do adsorvente.

Em meio ácido, abaixo do pH<sub>PCZ</sub>, a superfície de CA está carregada positivamente, de forma que os íons H<sup>+</sup>, que devido seu tamanho deveriam ocupar os sítios ativos cujo corante não teve acesso, são repelidos impedindo que a dessorção do corante aconteça, e por isso sua

capacidade de dessorção foi a menor de todas. Apesar disto, foi o sistema que apresentou uma maior capacidade de remoção no segundo ciclo, que pode estar associado o excesso de íons H<sup>+</sup> contribuem para a ionização dos grupos funcionais presentes nos sítios ativos, favorecendo assim uma possível ressonância na molécula do corante e adsorção multicamada.

Com relação ao uso de água como eluente, o processo de dessorção ocorre devido a remoção do corante pelo OH<sup>-</sup>, e os íons H<sup>+</sup> ocupam os sítios ativos. Devido o pH da solução estar mais distante do pH<sub>PCZ</sub> quando comparado ao HNO<sub>3</sub>, a forma motriz gerada pela diferença de potencial dos íons é maior, e, portanto, mais do adsorvato é removido e mais sítios são ocupados, justificando um valor de dessorção maior e de remoção no segundo ciclo de adsorção inferior ao do ácido (PARIDA *et al.* 2006)

Ainda com relação a Tabela 13, evidencia-se que nenhum dos eluentes aplicados foi capaz de regenerar o adsorvente de modo que o mesmo pudesse ser empregado novamente ao processo adsortivo. Dessa forma, o estudo no após o segundo ciclo de adsorção foi encerrado, e ressalta-se a necessidade de avaliação de outros eluentes para trabalhos futuros.

#### 4.8.2 Processos oxidativos avançados

Para o estudo da degradação do corante no adsorvente utilizando processos oxidativos avançados, foram avaliados 5 diferentes sistemas, cujos resultados são apresentados na Tabela 14. Os parâmetros das curvas analíticas quantificação do peróxido residual se encontram no APÊNDICE B.

**Tabela 14** – Percentual de adsorção do corante AR e peróxido residual no ciclo adsorção/degradação utilizando CA como adsorvente e diferentes processos oxidativos avançados. Condição da adsorção:  $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH = 6; m/V = 2 g·L<sup>-1</sup>; V.A. = 200 rpm; T = 28 ± 1°C; t = 4 h. Condição degradação: m = 0,2 g; V = 20 mL; C<sub>H2O2</sub> = 100 mg·L<sup>-1</sup>; C<sub>Ferro</sub> = 3 mg·L<sup>-1</sup>; t = 1 h.

Sistema	$\lambda = 313 \text{ nm}$		$\lambda = 602 \text{ nm}$		Peróxido residual (mg·L <sup>-1</sup> )
	1 <sup>a</sup> ciclo adsorção	2 <sup>a</sup> ciclo adsorção	1 <sup>a</sup> ciclo adsorção	2 <sup>a</sup> ciclo adsorção	
Fotólise	76,3%	33,1%	76,7%	32,1%	-
Peroxidação	71,7%	33,4%	72,5%	32,2%	65,1
Foto-peróxidação	77,2%	36,9%	77,5%	35,9%	16,2
Fenton	74,8%	38,6%	75,5%	38,3%	0,1
Foto-Fenton	72,8%	35,8%	73,3%	34,7%	<0,1

Fonte: A autora (2023).

A partir da Tabela 14, é possível observar que nenhum dos sistemas apresentou valores de regeneração acima de 40,0% no segundo ciclo de adsorção. Apesar da variação do percentual

entre os sistemas ser inferior a 7,0% em ambos os comprimentos, dentre eles o pior foi peroxidação, pois além de apresentar o segundo menor valor de percentual de remoção nos segundos ciclos ainda possui uma alta concentração de peróxido residual. Com base no princípio da quantidade de peróxido residual tem-se que a foto-peroxidação também não é viável.

Apesar da fotólise ter menor valor de percentual de remoção no segundo ciclo, ela pode ser considerada o sistema mais viável. Isso porque mesmo apresentando uma variação de até de 5,5% e de 6,2% em 313 e 602 nm, respectivamente, entre o Fenton e o foto-Fenton, esse aumento não justifica o uso do peróxido e/ou do catalisador.

Uma possível justificativa para que os processos oxidativos avançados não tenham sido capazes de degradar o corante nos poros pode estar relacionado a dificuldade de penetração da luz, associada a relação entre a massa e a solução contendo o catalisador e/ou peróxido.

## 5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, é possível afirmar que as modificações que afetam a superfície do adsorvente podem ser tanto benéficas como prejudiciais para o processo adsortivo, sendo então necessário um entendimento prévio da natureza tanto do adsorvato como do adsorvente. Dentre os tipos de alterações propostos o que apresentou maior eficiência de remoção foi o carvão ativado utilizando ácido fosfórico. A caracterização do CA quando comparado com seu precursor apresentou um aumento no volume dos poros e área superficial, e diminuição do diâmetro dos poros, bem como a presença de grupos funcionais como hidroxilas, carboxilas e carbonilas, que favorecem a adsorção.

Além disso, foi possível observar que o aumento na granulometria promoveu uma diminuição da área de contato adsorvato/adsorvente que prejudicou o processo adsortivo. À medida que a relação massa do adsorvente e volume da solução foi aumentada ocorreu um aumento no desempenho da remoção do corante devido a maior disponibilidade de sítios ativos, porém também ocorre a diminuição da capacidade adsorptiva devido a instauração do material. Para o efeito da velocidade de agitação foi observado que de 0 para 200 rpm houve melhora no processo adsortivo, pois promoveu uma maior distribuição do adsorvente e aumento da área de contato, porém a partir de 300 rpm a capacidade adsorptiva diminui devido ao acúmulo de adsorvente na parede do frasco.

Ao avaliar a evolução cinética foi observado que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais, desta forma o processo de remoção de AR pelo CA apresenta um comportamento de forças impulsoras não linear. Também se constatou que a etapa limitante é o transporte externo através dos modelos de Weber-Morris e Boyd.

No estudo de equilíbrio de adsorção foi constatado que o modelo de Freundlich teve melhor ajuste aos dados experimentais com  $n$  igual a 2,08. Isto sugere que a superfície do adsorvente é heterogênea e o processo adsortivo é favorável e ocorre em multicamadas. Quando o CA foi comparado com carvões comerciais demonstrou uma maior eficiência de remoção dentre os que foram testados.

Ao avaliar o potencial de regeneração do adsorvente, observou-se que a dessorção utilizando  $\text{HNO}_3$  como eluente foi o método que teve maior desempenho, apresentando eficiência de remoção no segundo ciclo em torno de 50%, quando comparado a degradação via processo Fenton que teve o maior percentual de adsorção no segundo ciclo em torno de 39%. Desta forma, indicando a necessidade de estudos complementares.

Diante do exposto, CA apresentou potencial técnico para remoção de AR em meios aquosos, tornando-se uma boa aplicação para sementes de graviola. Este processo possibilita a reintegração do resíduo na cadeia produtiva.

Para trabalhos futuros sugere-se a investigação dos parâmetros termodinâmicos, ensaios para determinar o mecanismo da adsorção, bem como um maior aprofundamento na etapa de regeneração do adsorvente.

## REFERÊNCIAS

- AGUAYO-VILLARREAL, I. A.; BONILLA-PETRICOLET, A.; MUÑIZ-VALENCIA, R. Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 686–695, 2017.
- ALI, K.; JAVAID, M. U.; ALI, Z; ZAGHUM, M. J. Biomass-deried adsorbents for dye and heavy metal removal from wastewater. **Hindawi**, v. 2021, ID 9357507, 2021.
- ALMEIDA, E. J. R. DE; DILARRI, G.; CORSO, C. R. A indústria têxtil no brasil: uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamento para os seus efluentes. **Boletim das Águas**, v. 2, p. 1-18, 2016.
- ARYEE, A. A.; MPATANI, F. M.; KANI, A. N.; DOVI, E.; HAN, R.; LI, Z.; QU, L. Iminodiacetic acid functionalized magnetic peanut husk for the removal of methylene blue from solution: characterization and equilibrium studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 40316-40330, 2020.
- BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Adsorção do corante azul reativo BF-5G em zeólitas: Influência do pH. Anais do **I Congresso Internacional de Meio Ambiente e Sociedade**. Campina Grande, 2019.
- BELHAMDI, B.; MERZOUGUI, Z.; LAKSACI, H.; TRARI, M. The removal and adsorption mechanisms of free amino acid l-tryptophan from aqueous solution by biomass-based activated carbon by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Regeneration study. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 114, ID 102791, 2019.
- BEN-ALI, S.; JAOUALI, I.; SOUSSI-NAJAR, S.; OUEDERNI, A. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3809-3821, 2017.
- BENJELLOUN, M.; MIYAH, Y.; AKDEMIR EVRENDILEK, G.; ZERROUQ, F.; LAIRINI, S. Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, ID 103031, 2021.
- BOYD, G.E., ADAMSON, A.W. AND MYERS, L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites: II. Kinetics. **American Chemical Society**, v. 69, p. 2836-2848, 1947.
- BRASIL, Ministério da Saúde, **Resolução n° 44, de 25 de novembro de 1977**. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, Brasília, DF, 1977.
- CAMPOS, N. F.; BARBOSA, C. M. M.; RODRÍGUEZ-DÍAS, J. M.; DUARTE M. M. B. Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies. **Adsorption Science and Techology**. v. 36, n. 7-8, p. 1405-1421, 2018.
- CASTRO, F. A. D. E.; MAIA, G. A.; FLAVIO, L.; HOLANDA, F.; GUEDES, Z. B.; MOURA, D. E. A. Características físicas y químicas graviola. **Pesquisa agropecuária do Brasil**, v. 19(3), p. 361–365, 1984.
- CHAIDIR, Z.; FURQANI, F.; ZEIN, R.; MUNAF, E. Utilization of *Annona muricata* L. seeds as potential adsorbents for the removal of Rhodamine B from aqueous solution. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 7, p. 879-888, 2015.

- CHANG, L. S.; KARIM, R.; SABO MOHAMMED, A.; MOHD GHAZALI, H. Characterization of enzyme-liquefied soursop (*Annona muricata L.*) puree. **LWT - Food Science and Technology**, v. 94, p. 40–49, 2018.
- CHAVES, N. O.; CARVALHO, L. C. F. de; OLIVEIRA, R. M. P. B. Principais técnicas utilizadas para remoção de corantes das águas residuais da indústria têxtil: uma revisão. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v. 14, ISSN 1984-5693, 2022.
- CHEN, S.; CHEN, G.; CHEN, H.; SUN, Y.; YU, X.; SU, Y.; TANG, S. Preparation of porous carbon-based material from corn straw via mixed alkali and its application for removal of dye. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 598, p. 173-183, 2019.
- CLARK, Hélia Luiza Marques. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 114f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- DARCIE, L. R.; GIRALDI, T. R.; FARIA, A. L. A.; ANDRADE, G. S. S.; LOPES, M. S. Utilização de biomassa lignocelulósica como potencial removedor de Rodamina B. **Brazilian Journal of Development**. v. 1, p. 66757-66771, 2021.
- DARCIE, Letícia dos Reis. **Estudo da utilização de biomassas lignocelulósicas como adsorvente para a remoção de rodamina B**. 2019. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Alfenas, Poço de Caldas, 2019.
- DING, Z.; GE, Y.; GOWD, S. C.; SINGH, E.; KUMAR, V.; CHAURASIA, D.; KUMAR, V.; RAJENDRAN, K.; BHARGAVA, P. C.; WU, P.; LIN, F.; HARIRCHI, S.; KUMAR, V. A.; SIROHI, R.; SINDHU, R.; BINOD, P.; TAHERZADEH, M. J.; AWASTHI, M. K. Production of biochar from tropical fruit tree residues and ecofriendly applications – A review. **Bioresource Technology**, v. 376, ID 128903, 2023.
- DUQUE-ACEVEDO, M.; BELMONTE-URENA, L.; TERÁN-YÉPEZ, E.; CAMACHO-FERRE, F. Sustainability and circularity in fruit and vegetable production. Perceptions and practices of reduction and valorization of agricultural waste biomass in south-eastern Spain. **Journal of Environmental Management**, v. 316, ID 115270, 2022.
- FARNANE, M.; TOUNSADI, H.; ELMOUBARKI, R.; MAHJOUBI, F. Z.; ELHALIL, A.; SAQRANE, S.; ABDENOURI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N. Alkaline treated carob shells as sustainable biosorbent for clean recovery of heavy metals: Kinetics, equilibrium, ions interference and process optimisation. **Ecological Engineering**, v. 101, p. 9–20, 2017.
- FERNANDEZ, M. E.; MURGUÍA, M. C. Biosorption of an anionic dye by peanut shell modified with gemini surfactants: A study on the stability of the modification and the removal efficiency. **Journal of Molecular Liquids**. v. 317, ID 114262, 2020.
- FERREIRA, P.; FRACACIO, R. Aspectos ecotoxicológicos do corante sintético índigo blue e índigo natural por meio de biomarcadores histopatológicos do tecido nervoso de *Danio rerio* antes e após recuperação biológica. **Studies in environmental and animal sciences**, v. 4, n. 1, 40–56 p., 2023.
- FU, D.; ZHANG, Y.; MENG, X.; LV, F.; CHU, P. K.; TONG, K. Investigation of organic matter adsorption from TNT red water by modified bamboo charcoal. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, n. 3, p. 684–694, 2015.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of Classifications of Solution Adsorption Isotherms, and Its Use Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973–3993, 1960.

GUILHERME, G. K. da S.; SANTOS, M. C. de M.; SANTOS, G. L. dos; SANTOS, C. P. F. dos. Estudo de adsorção dos corantes têxtil azul de metileno e violeta brilhante remazol por casca de arroz. Anais do **VI Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências**. Campina Grande, 2021.

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Adsorption of metal ions on lignin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 134–142, 2008.

HANAFIAH, M. A. K. M.; BAKAR, N. A. A.; AL-AMRANI, W. A.; IBRAHIM, S.; MALEK, N. A. N. N.; JAWAD, A.H. Preparation, characterization and application of sulphuric acid-treated soursop (*Annona muricata L.*) seeds powder in the adsorption of Cu (II) ions. **Nature Environment and Pollution Technology**, v. 21, n. 1, p. 217-223, 2022.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 9<sup>a</sup>ed. LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro: RJ, 2017. 966p.

HO, Y-S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 681-689, 2006.

HOANG, N. T.; NGUYEN, V. T.; TUAN, N. D. M.; MANH, T. D.; LE, P.; TAC, D. V.; MWAZIGHE, F. M. Degradation of dyes by UV/Persulfate and comparison with other UV-based advanced oxidation processes: Kinetics and role of radicals. **Chemosphere**, v. 298, ID 134197, 2022.

HONORIO, J. F.; VEIT, M. T.; GONÇALVES, G. C.; CAMPOS, E. A. de; FAGUNDES-KLEN, M. R. Adsorption of reactive blue BF-5G dye by soybean hulls: Kinetics, equilibrium and influencing factors. **Water Science and Technology**, v. 73, p. 1166-1174, 2018.

HUANG, R.; LIN, Q.; ZHONG, Q.; ZHANG, X.; WEN, X. Removal of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution by modified attapulgite clay. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, p. 4994–5008, 2020.

HUNGER, K. Industrial dyes: Chemistry, properties, applications. **Wiley-VCH**, 2003, 685p.

IBGE, **Cartograma – Graviola do Brasil por Quantidade produzida**; Censo agro 2017: Resultados definitivos, 2017. Disponível em: <[https://censoagro2017.ibge.gov.br/templates/censo\\_agro/resultadosagro/agricultura.html?localidade=0&tema=76303](https://censoagro2017.ibge.gov.br/templates/censo_agro/resultadosagro/agricultura.html?localidade=0&tema=76303)>. Acessado em: 18 de Abril de 2023.

IHADDADEN, S.; ABERKANE, D.; BOUKERROUI, A.; ROBERT, D. Removal of methylene blue (basic dye) by coagulation-flocculation with biomaterials (bentonite and *Opuntia ficus indica*). **Journal of Water Process Engineering**. v. 49, ID 102952, 2022.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), **DOQ-CGCRE-008: Orientações sobre validade de métodos analíticos**. Rev. 06, 2020. 31p.

JABAR, J. M.; ODUSOTE, Y. A.; AYINDE, Y. T.; YILMAZ, M. African almond (*Terminalia catappa L.*) leaves biochar prepared through pyrolysis using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> as chemical activator for sequestration of methylene blue dye. **Results in Engineering**, v. 14, ID 100385, 2022.

- JUCHEN, P. T.; PIFFER, H. H.; VEIT, M. T.; GONÇALVES, G. C.; PALÁCIO, S. M.; ZANETTE, J. C. Biosorption of reactive blue BF-5G dye by malt bagasse: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 7111-7118, 2018.
- KAMATH, A. A.; NAYAK, N. G.; SAGAR, R. Coconut flower sheath derived activated charcoal as efficient and cost effective adsorbent for crystal violet dye removal. **Inorganic Chemistry Communications**. v. 134, ID 109077, 2021.
- KUMAR, V.; THAKUR, C.; CHAUDHARI, P. K. Anaerobic biological treatment of dye bearing water in anaerobic sequencing batch reactor: Performance and kinetics studies. **Journal of the Indian Chemical Society**. v. 99, ID 100673, 2022.
- LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenkapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.
- LELLIS, B.; FÁVARO-POLONIO, C. Z.; PAMPHILE, J. A.; POLONIO, J. C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potencial of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation**, v. 3, p. 275-290, 2019.
- LI, B.; YANG, L.; WANG, C.; ZHANG, Q.; LIU, Q.; LI, Y.; XIAO, R. Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes. **Chemosphere**, v. 175, p. 332–340, 2017.
- LIU, M.; LI, X.; DU, Y. HAN, R. Adsorption of methyl blue from solution using walnut shell and reuse in a secondary adsorption for Congo red. **Bioresource Technology Reports**. v. 5, p. 238-242, 2019.
- LUO, J.; ALI, S. A.; AZIZ, B.; ALJARBA, A.; AKELL, H.; HANIF, I. Impact of natural resource rents and economic growth on environmental degradation in the context of COP-26: Evidence from low-income, middle-income, and high-income Asian countries. **Resources Policy**. v. 80, ID 103269, 2023.
- MACHADO, C. R. de A.; SOUZA, D. P. B.; SILVA, G. C. S. A busca por soluções para a poluição hídrica: um estudo de caso sobre tratamento de efluentes. **Brazilian Journal of Development**. v. 8, n. 2, p. 14115-14122, 2022.
- MAHAJAN, P.; JASPAL, D.; MALVIYA, A. Adsorption of dyes using custard apple and wood apple waste: A review. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 100, ID 100948, 2023.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 7<sup>a</sup> ed, McGraw Hill, 2005, 1168p.
- MENEZES, Maraísa Lopes de. **Remoção do corante reativo azul 5G a partir de soluções aquosas utilizando o bagaço do maracujá amarelo como adsorvente**. 2010. 133f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.
- MESQUITA, P. C.; RODRIGUES, L. G. G.; MAZZUTTI, S.; SILVA, M. da; VITALI, L.; LANZA, M. Intensified green-based extraction process as a circular economy approach to recover bioactive compounds from soursop seeds (*Annona muricata* L.). **Food Chemistry**, v. 12, ID 100164, 2021.
- MORANDI, L.; LIMA, M. H. S. F. **Estudo preliminar do carvão ativado de resíduo da semente de graviola para adsorção**. In: XXXI CIC - Anais do Congresso de Iniciação

- Científica - UFRPE, 2022. Disponível em:  
<https://www.dioity.com.br/anais/xxxicic/trabalho/219995>. Acesso em: 31/10/2022 às 10:56
- NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. L.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 2<sup>a</sup> ed, Imprensa Universitária UFC, 2020, 309p.
- NASCIMENTO, R. F. do; SOUSA NETO, V. O.; MELO, D. G.; SOUSA, F. W. de; CAVALVANTE, R. M. **Uso de bioadsorvente lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos.** Imprensa Universitária UFC, 2014, 278p.
- OLIVEIRA, Letícia de Paula Silva. **Adsorção de cádmio (II) e cobalto (II) em sistemas de banho finito e de leito fixo para soluções monocomponentes e binária.** 2019. 158f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.
- OYMAK, T.; DURAL, E. Determination of sunset yellow, allura red, and fast green using a novel magnetic nanoadsorbent modified with Elaeagnus angustifolia based on magnetic solid-phase extraction by HPLC. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 58, ID e20884, 2022.
- PARIDA, S. K.; DASH, S.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Adsorption of organic molecules on silica surface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 121, p. 77-110, 2006.
- PINTO, A. C. de Q.; SILVA, E. M. da. **Graviola para exportação: aspectos técnicos da produção.** Brasília: EMBRAPA-SPI, p. 41, 1994.
- QI, L.; TANG, X.; WANG, Z.; PENG, X. Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 27, n. 2, p. 371–377, 2017.
- QULATEIN, H. A.; YILMAZ, M. S. Preparation of low-cost and non-conventional macroalgae-based biosorbent for fast and effectively selective dye adsorption. **Materials Chemistry and Physics**. ID 127741, 2023
- RAJI, Y.; NADI, A.; MECHNOU, I.; SAADOUNI, M.; CHERKAOUI, O.; ZYADE, S. High adsorption capacities of crystal violet dye by low-cost activated carbon prepared from Moroccan *Moringa oleifera* wastes: Characterization, adsorption and mechanism study. **Diamond and Related Materials**. v. 135, ID 109834, 2023.
- RAMUTSHATSHA-MAKHWEDZHA, D.; MAVHUNGU, A.; MOROPENG, M. L.; MBAYA, R. Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater. **Heliyon**, v. 8, ID e09930, 2022.
- RANINGA, M.; MUDGAL, A.; PATEL, V. K.; SINHA, M. K. Modification of activated carbon-based adsorbent for removal of industrial dyes and heavy metals: a review. **Materialstoday: Proceedings**. v. 77, n. 1, p. 286-294, 2023.
- RECK, I. M; PAIXÃO, R. M. Impactos ambientais dos corantes azo e tratamentos de remoção: uma revisão. **Revista UNINGÁ Review**. v. 28, n. 2, p. 61-66, 2016.
- SAGON, D.; HUNT, A. J.; ATTARD, T. M.; MENGCHANG, P.; NGERNYEN, Y.; SUPANCHAIYAMAT, N. Valorisation of waste rice straw for the production of highly effective carbon based adsorbents for dyes removal. **Journal of Cleaner Production**. v. 172, p. 1128-1139, 2018.

SANTANA, R. M. R.; NAPOLEÃO, D. C.; SANTOS JÚNIOR, S.G. dos; MORAES, N. F.S.de; ZAIDAN, L. E. M. C.; ELIHIMAS, D. R. M.; NASCIMENTO, G.E. do; DUARTE, M. M. B. Photo-Fenton process under sunlight irradiation for textile wastewater degradation: monitoring of residual hydrogen peroxide by spectrophotometric method and modeling artificial neural network models to predict treatment. *Chemical Papers*, v. 75, p. 2305–2316, 2021.

SANTANA, Rayany Magali da Rocha. **Tratamentos de corantes têxteis através de processos fenton: Desempenho catalítico de reações homogêneas e heterogêneas, cinética de degradação e ensaios ecotoxicológicos**. 2020. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020.

SANTOS, Victor Hugo. **Resíduos agroindustriais como precursores para preparação de materiais adsorventes visando a remoção de íons Cd (II) e Pb (II) em sistema de mistura binária**. 2021. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021.

SANUSI, S. B.; BAKAR, M. F. A. Soursop – Annona muricata; *Exotic Fruits*. p. 391-395, 2018.

SCHEUFELE, Fabiano Bisinella. **Estudo da remoção do corante reativo BF-5G utilizando bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente**. 2014. 228f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

SHARMA, E.; RANA, V. S.; RANA, N.; PRASAD, H.; SHARMA, E.; PATIYAL, V. *Biochar from fruit crops waste and its potential impact on fruit crops*. *Scientia Horticulturae*, v. 299, ID 111052, 2022.

SHARMA, J.; SHARMA, S.; SONI, V. Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. *Regional Studies in Marine Science*. v. 45, ID 101802, 2021.

SHI, J.; LI, J. Metabolites and chemical group changes in the wood forming tissue of pinus koraiensis under inclined condition. *Bioresources*, v. 7, p. 3463-3475, 2012.

SILVA, Alson David Rodrigues da. **Extração e caracterização do óleo das sementes do fruto da graviola (Annona muricata L.)**. 2017. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Biomassa). Universidade Federal de Alagoas, Rio Largo, 2017.

SILVA, B. C.; ZANUTTO, A.; PIETROBELLINI, J. M. T. A. Thermodynamic Evaluation of Reactive Yellow Dye Removal Using Malt Bagasse as Biosorbent. *Chemical Engineering Transactions*, v. 74, p. 877-882, 2019.

SILVA, S. K. C.; SANTOS, A. G. dos; LEITE, R. H. de L.; AROUCHA, E. M. M.; SANTOS, F. K. G. dos. Adsorção de corante azul reativo BF-5G utilizando casca de *Manihot Esculenta Crantz*. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 27, n. 1, p. 11, 2022.

SILVA, T. C.; FRAGA, T. J. M.; CARVALHO M.; SILVA, V. L.; MOTTA, M. A. DA. Removal of the reactive remazol black B and remazol red from aqueous solutions by adsorption onto treated residue from the aluminum industry. *Latin American Applied Research*, v. 48, p. 101-106, 2018.

SOLOMONS, T. W. Graham.; FRYHLE, Craig. B. **Química Orgânica**. 9ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 715p.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25–48, 2017.

TASAR, S.; KAYA, F.; ÖZER, A. Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1018-1026, 2014.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIAK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of The Total Environment**. v. 717, ID 137222, 2020

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**. V. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WU, J.; WANG, T.; ZHANG, Y.; PAN, W. P. The distribution of Pb(II)/Cd(II) adsorption mechanisms on biochars from aqueous solution: Considering the increased oxygen functional groups by HCl treatment. **Bioresource Technology**, v. 291, n. May, p. 121859, 2019.

XIE, R. JIN, Y.; CHEN, Y.; JIANG, W. The importance of surface functional groups in the adsorption of copper onto walnut shell derived activated carbon. **Water Science and Technology**, v. 76, p. 3022-3034, 2017.

YADAV, K.; LATELWAR, S. R.; DATTA, D.; JANA, B. Efficient removal of MB dye using litchi leaves powder adsorbent: Isotherm and kinetic studies. **Journal of the Indian Chemical Society**. v. 100, ID 100974, 2023.

ZANONI, M. B. B.; YAMANAKA, H. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamentos**. Cultura Acadêmica, 1<sup>a</sup> ed, São Paulo, 2016, 347p.

ZHAO, M.; DAI, Y.; ZHANG, M.; FENG, C.; QIN, B.; ZHANG, W., ZHAO, N.; LI, Y.; NI, Z.; XU, Z.; TSANG, D. C. W.; QIU, R. Mechanisms of Pb and/or Zn adsorption by different biochars: Biochar characteristics, stability, and binding energies. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 136894, 2020.

ZHU, X.; MA, B.; AI, Y.; ZHANG, L.; WANG, X.; LIANG, L.; SHEN, J. Investigation on dye separation mechanism in covalent-organic framework membranes with molecular dynamics simulation. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 349, ID 112417, 2023.

## APÊNDICES

**APÊNDICE A** – Dados das curvas analíticas para a quantificação dos corantes VD e AR em sistema monocomponente

PARAMENTROS DAS CURVAS ANALITICAS	CORANTES			
	VD		AR	
	341 nm	524 nm	313 nm	602 nm
Equação	$y = 0,0134x + 0,0025$	$y = 0,0115x + 0,0020$	$y = 0,0132x + 0,0032$	$y = 0,0204x + 0,0044$
r	1,0000	0,9999	1,0000	1,0000
LD (mg·L <sup>-1</sup> )	0,05	0,04	0,06	0,03
LQ (mg·L <sup>-1</sup> )	0,23	0,17	0,26	0,16
CV (%)	1,45	0,94	3,61	2,07

Assim como as do sistema binário, as curvas do sistema monocomponente apresentou valores de coeficiente de variação inferiores a 5% e coeficiente de correlação superior a 0,99, sendo também consideradas precisas e exatas, conforme INMETRO (2020) e Harris (2017), respectivamente.

**APÊNDICE B – Dados das curvas analíticas para a quantificação do peróxido residual.**

<b>PARAMENTROS DAS CURVAS ANALITICAS</b>	<b>Faixa de Concentração (mg·L<sup>-1</sup>)</b>		
	<b>0,1 – 1,0</b>	<b>1,0 – 10,0</b>	<b>10,0 – 100,0</b>
Equação	$y = 0,0035x + 0,0002$	$y = 0,0035x - 0,0009$	$y = 0,0034x - 0,0016$
r	0,9854	0,9967	0,9999
LD (mg·L <sup>-1</sup> )	0,09	0,09	0,10
LQ (mg·L <sup>-1</sup> )	0,42	0,40	0,46
CV (%)	9,13	4,27	0,45