



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

CAROLAINE DE OLIVEIRA LIMA SILVA

**APLICAÇÃO DE ADSORVENTES PREPARADOS A PARTIR DE RESÍDUO  
AGROINDUSTRIAL NA REMEDIAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL AMARELO  
REATIVO**

Recife - PE

2024

CAROLAINÉ DE OLIVEIRA LIMA SILVA

**APLICAÇÃO DE ADSORVENTES PREPARADOS A PARTIR DE RESÍDUO  
AGROINDUSTRIAL NA REMEDIAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL AMARELO  
REATIVO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Coordenação do Curso de Química Industrial da  
Universidade Federal de Pernambuco, Centro  
Acadêmico de Recife, como requisito parcial à  
obtenção do título de Bacharel em Química  
Industrial.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Marta Maria Menezes  
Bezerra Duarte

Recife - PE

2024

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

Silva, Carolaine de Oliveira Lima.

Aplicação de adsorventes preparados a partir de resíduo agroindustrial na  
remediação do corante têxtil amarelo reativo / Carolaine de Oliveira Lima Silva.  
- Recife, 2024.

64 p. : il., tab.

Orientador(a): Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de  
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Química Industrial -  
Bacharelado, 2024.

Inclui referências.

1. Adsorção. 2. Casca de amendoim. 3. Corante reativo. 4. Dessorção. I.  
Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra. (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

CAROLAINÉ DE OLIVEIRA LIMA SILVA

**APLICAÇÃO DE ADSORVENTES PREPARADOS A PARTIR DE RESÍDUO  
AGROINDUSTRIAL NA REMEDIAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL AMARELO  
REATIVO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Coordenação do Curso de Química Industrial da  
Universidade Federal de Pernambuco, Centro  
Acadêmico de Recife, como requisito parcial à  
obtenção do título de Bacharel em Química  
Industrial.

Aprovado em: 08/10/2024.

**BANCA EXAMINADORA**

Documento assinado digitalmente  
 **MARTA MARIA MENEZES BEZERRA DUARTE**  
Data: 15/10/2024 11:06:04-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte (Orientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente  
 **MAURICIO ALVES DA MOTTA SOBRINHO**  
Data: 15/10/2024 11:29:00-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Mauricio Motta Sobrinho  
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente  
 **RAYANY MAGALI DA ROCHA SANTANA**  
Data: 16/10/2024 15:51:20-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Dr<sup>a</sup>. Rayany Magali da Rocha Santana  
Universidade Federal de Pernambuco

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e por toda força e discernimento concedidos para o desenvolvimento deste trabalho.

À minha família, em especial a minha mãe, Ivoneide Maria, e à minha madrinha Juscileide Santana por acreditarem e me apoiarem em todos os momentos, sem esse suporte e incentivos seria muito mais difícil.

Ao meu avô, Amauri Oliveira, que não se encontra entre nós, mas foi e sempre será um exemplo de determinação em minha trajetória.

À minha orientadora, Profa. Dra Marta Duarte, pela orientação, tempo dedicado, compreensão e ensinamentos prestados durante todos os anos de pesquisa.

Ao meu namorado, João Chacon, pelo carinho e companheirismo durante todo o período de realização dos meus objetivos.

Aos amigos que o Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) me proporcionou Giovanna Amaral, Marina Nunes, Matheus Leonardo e Raissa Aguiar. Por todos os momentos de descontração e troca de experiências durante todos os anos de pesquisa, em especial pelo tempo e disponibilidade de todos para me auxiliar na realização deste trabalho, sem eles esse momento não seria possível.

Ao meu grupo da graduação, pelos momentos de descontração e sufoco no decorrer das disciplinas. Em especial à Clarisse Cristina e Rachel Lizandra pelas partilhas da vida.

Ao LEAQ, pelo espaço e materiais disponíveis para realização deste trabalho. Além de todos os componentes que fazem ou fizeram parte do mesmo e que me auxiliaram ao longo de toda a minha trajetória na área de pesquisa.

À minhas supervisoras de estágio Roseli Siqueira e Mônica Correia, por todos os ensinamentos, compreensão e flexibilidade disponibilizados durante o período de realização dos experimentos.

Ao Laboratórios de Combustíveis pela realização da análise de espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). Ao Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas pela análise termogravimétrica (TG) e ao Laboratório de Micro Reatores Aplicados a Indústria Química (MRAI) pela realização da análise de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, todos da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Apoio e Desenvolvimento da UFPE (FADE-UFPE) pelo apoio financeiro durante o período das pesquisas.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta etapa de minha vida.

## RESUMO

A indústria têxtil é relevante para a economia brasileira, com destaque no cenário internacional. Contudo, sua cadeia produtiva, principalmente o setor de tingimento de tecidos, é responsável pela geração de águas residuais contendo contaminantes nocivos ao meio ambiente como é o caso dos corantes. Esses compostos apresentam moléculas complexas que se despejadas em corpos receptores sem o tratamento correto podem impactar negativamente o ecossistema. Deste modo, este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação de adsorvente preparado a partir da casca de amendoim na remoção do corante amarelo reativo BF-3R (AR) de meio aquoso. Foram preparados três adsorventes, sendo eles *in natura* ( $C_{IN}$ ), carbonizado ( $C_{CN}$ ) e o ativado quimicamente ( $C_{AI}$ ). Em seguida, foi realizado o estudo de seleção e caracterização do adsorvente que apresentou a maior capacidade adsortiva ( $q$ ) e percentual de remoção ( $\%R$ ). Foram empregadas as técnicas de adsorção/dessorção de nitrogênio, análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e o método do pH do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ). Visando identificar as condições de operação do sistema, foram realizados estudos para avaliar a influência do pH da solução a ser tratada, velocidade de agitação (V.A.) e relação massa do adsorvente por volume de solução (m/V) no processo adsortivo. Nas condições que proporcionaram o maior  $q$ , foi realizado o estudo de evolução cinética com ajuste dos dados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO). Também foi realizado o estudo de equilíbrio de adsorção com ajuste dos dados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. Foi realizado ainda um estudo comparativo com carvões comerciais. Por fim, foi investigada a possibilidade de regeneração do adsorvente por ciclos de adsorção/dessorção utilizando como eluentes, água, HCl e NaOH nas concentrações de 0,01 e 0,05 mol·L<sup>-1</sup>. Dentre os adsorventes preparados, o  $C_{CN}$  foi o selecionado. Este material apresentou estrutura de mesoporosa, estabilidade térmica, presença de grupos funcionais oxigenados derivados da lignina, hemicelulose e celulose, bem como  $pH_{PCZ}$  igual a 5,8. No estudo das condições operacionais, pH da solução igual 3, V.A de 200 rpm e m/V de 1g·L<sup>-1</sup> forneceram os maiores valores de  $q$  e  $\%R$ . Na avaliação da evolução cinética, foi constatado uma adsorção rápida nos primeiros minutos, atingindo o equilíbrio em 90 minutos. Sendo os dados ajustados para os modelos de PPO e PSO, com  $R^2$  superiores a 0,99 e RSS similares, indicando que a taxa de ocupação é proporcional ao número sítios disponíveis e da quantidade do adsorvato adsorvida. Por sua vez, os modelos de Weber-Morris e de Boyd indicaram que mais de uma etapa controladora rege o processo adsortivo. O modelo de Langmuir foi capaz de representar os dados do estudo de equilíbrio, com capacidade adsortiva máxima de  $40,1 \pm 2,4$  mg·g<sup>-1</sup>. O  $C_{CN}$  apresentou uma eficiência de adsorção similar aos carvões comerciais, com uma menor dispersão. O eluente NaOH em ambas as concentrações estudadas promoveu uma dessorção superior a 50%. Porém, este eluente proporcionou uma redução do  $\%R$  para o segundo ciclo de adsorção. Contudo, para a água e o HCl a dessorção foi inferior a 6,5%, porém no segundo ciclo de adsorção o  $\%R$  foi apenas 11% menor que no primeiro ciclo. Sendo assim, foi identificada a necessidade de novos estudos visando a recuperação do  $C_{CN}$ . Diante dos resultados obtidos, pode-se afirmar que o  $C_{CN}$  é uma alternativa eficiente para remover o corante AR de meios aquosos, o que possibilita a reintegração do resíduo proveniente da cadeia produtiva tornando o processo mais sustentável.

**Palavras-chave:** Adsorção; Casca de amendoim; Corante reativo; Dessorção.

## ABSTRACT

The textile industry is important to the Brazilian economy and is a major player on the international stage. However, its production chain, especially the fabric dyeing sector, is responsible for generating wastewater containing contaminants that are harmful to the environment, such as dyes. These compounds have complex molecules which, if discharged into receiving bodies without proper treatment, can have a negative impact on the ecosystem. The aim of this study was therefore to evaluate the use of adsorbents prepared from peanut shells in the removal of the reactive yellow dye BF-3R (AR) from aqueous media. Three adsorbents were prepared: in natura ( $C_{IN}$ ), carbonized ( $C_{CN}$ ) and chemically activated ( $C_{At}$ ). A study was then carried out to select and characterize the adsorbent with the highest adsorption capacity ( $q$ ) and percentage removal ( $\%R$ ). Nitrogen adsorption/desorption, thermogravimetric analysis and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and the pH point of zero charge ( $pH_{PCZ}$ ) method were used. In order to identify the system's operating conditions, studies were carried out to assess the influence of the pH of the solution to be treated, the agitation speed (V.A.) and the ratio of adsorbent mass to solution volume (m/V) on the adsorption process. Under the conditions that provided the highest  $q$ , a kinetic evolution study was carried out, fitting the data to pseudo-first order (PPO) and pseudo-second order (PSO) models. The adsorption equilibrium study was also carried out by fitting the data to the Langmuir, Freundlich and Sips models. A comparative study was also carried out with commercial coals. Finally, the possibility of regenerating the adsorbent through adsorption/desorption cycles using water, HCl and NaOH at concentrations of 0,01 and 0,05 mol·L<sup>-1</sup> as eluents was investigated. Among the adsorbents prepared,  $C_{CN}$  was selected. This material had a mesoporous structure, thermal stability, the presence of oxygenated functional groups derived from lignin, hemicellulose and cellulose, as well as a  $pH_{PCZ}$  of 5,8. In the study of operating conditions, solution pH equal to 3, V.A. of 200 rpm and m/V of 1g·L<sup>-1</sup> provided the highest values of  $q$  and  $\%R$ . The evaluation of the kinetic evolution showed rapid adsorption in the first few minutes, reaching equilibrium in 90 minutes. The adjusted data for the PPO and PSO models had  $R^2$  greater than 0,99 and similar RSS, indicating that the occupancy rate is proportional to the number of available sites and the amount of adsorbate adsorbed. In turn, the Weber-Morris and Boyd models indicated that more than one controlling step governs the adsorption process. The Langmuir model was able to represent the data from the equilibrium study, with a maximum adsorption capacity of  $40,1 \pm 2,4$  mg·g<sup>-1</sup>.  $C_{CN}$  showed similar adsorption efficiency to commercial coals, with less dispersion. The NaOH eluent promoted desorption of more than 50% at both concentrations. However, this eluent reduced the  $\%R$  for the second adsorption cycle. However, for water and HCl, desorption was less than 6,5%, but in the second adsorption cycle the  $\%R$  was only 11% lower than in the first cycle. This identified the need for further studies aimed at recovering  $C_{CN}$ . In view of the results obtained, it can be said that  $C_{CN}$  is an efficient alternative for removing AR dye from aqueous media, which makes it possible to reintegrate the waste from the production chain, making the process more sustainable.

Keywords: Adsorption; Peanut shells; Reactive dye; Desorption.

## LISTA DE FIGURAS

|             |                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 -  | Estrutura molecular do corante amarelo reativo BF-3R.                                                                                                                                                                                         | 17 |
| Figura 2 -  | Isotermas típicas de equilíbrio.                                                                                                                                                                                                              | 19 |
| Figura 3 -  | Tipos de isotermas para sistemas sólido-gás, conforme a IUPAC.                                                                                                                                                                                | 20 |
| Figura 4 -  | Tipos de isotermas para sistemas sólido-líquido propostas por Giles <i>et al.</i> (1960).                                                                                                                                                     | 21 |
| Figura 5 -  | Etapas de transferência de massa no processo adsorativo.                                                                                                                                                                                      | 24 |
| Figura 6 -  | Espectro Uv/Vis do corante AR: (a) varredura de 200 a 800 nm em pH natural e (b) a influência da variação do pH.                                                                                                                              | 37 |
| Figura 7 -  | Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> : (a) C <sub>IN</sub> e (b) C <sub>CN</sub> .                                                                                                                                                | 39 |
| Figura 8 -  | Curvas de TG e DTG para os adsorventes: (a) C <sub>IN</sub> e (b) C <sub>CN</sub> .                                                                                                                                                           | 41 |
| Figura 9 -  | Espectros de FT-IR para C <sub>IN</sub> e C <sub>CN</sub> .                                                                                                                                                                                   | 42 |
| Figura 10 - | pH do ponto de carga zero para C <sub>IN</sub> e C <sub>CN</sub> .                                                                                                                                                                            | 43 |
| Figura 11 - | Influência relação massa do adsorvente por volume da solução no processo adsorativo. Condições: C <sub>0</sub> = 50 mg·L <sup>-1</sup> , m/V = 0,5 a 12 g·L <sup>-1</sup> ; V.A = 200 rpm; pH = 3; T = 28 ± 2°C e t = 2 h.                    | 46 |
| Figura 12 - | Evolução cinética da adsorção do corante AR pelo C <sub>CN</sub> no intervalo de 1 a 360 min. Condições: C <sub>0</sub> = 50 mg·L <sup>-1</sup> , m/V = 1 g·L <sup>-1</sup> ; V.A = 200 rpm; pH = 3 e T = 28 ± 2°C.                           | 47 |
| Figura 13 - | Ajuste dos dados cinéticos de adsorção do AR pelo C <sub>CN</sub> ao modelo intrapartícula de Weber-Morris.                                                                                                                                   | 48 |
| Figura 14 - | Ajuste dos dados cinéticos de adsorção do AR pelo C <sub>CN</sub> ao modelo de Boyd.                                                                                                                                                          | 49 |
| Figura 15 - | Equilíbrio de adsorção do AR pelo C <sub>CN</sub> e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. Condições: C <sub>0</sub> de 5 a 200 g·L <sup>-1</sup> ; m/V = 1 g·L <sup>-1</sup> ; V.A = 200 rpm; pH = 3; T = 28 ± 2°C e t = 90 min. | 50 |



## LISTA DE TABELAS

|             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 -  | Classificação de corantes têxteis de acordo com a aplicação.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 16 |
| Tabela 2 -  | Parâmetros da curva analítica para quantificação do corante AR no $\lambda$ de 412 nm.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 38 |
| Tabela 3 -  | Capacidade adsortiva e percentual de remoção dos adsorventes avaliados. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; V.A = 100 rpm; pH = 6; $T = 28 \pm 2^\circ\text{C}$ e $t = 2 \text{ h}$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 38 |
| Tabela 4 -  | Valores do volume do poro, diâmetro médio e área superficial para o $C_{IN}$ e $C_{CN}$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 40 |
| Tabela 5 -  | Capacidade adsortiva do $C_{CN}$ em função do pH da solução. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; V.A = 100 rpm; pH = 3 a 8; $T = 28 \pm 2^\circ\text{C}$ e $t = 2 \text{ h}$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 44 |
| Tabela 6 -  | Capacidade adsortiva $C_{CN}$ em função da velocidade de agitação. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; V.A = 0 a 400 rpm; pH = 3; $T = 28 \pm 2^\circ\text{C}$ e $t = 2 \text{ h}$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 45 |
| Tabela 7 -  | Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para adsorção do corante AR pelo $C_{CN}$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 47 |
| Tabela 8 -  | Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para adsorção do corante AR pelo $C_{CN}$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 50 |
| Tabela 9 -  | Comparações do $C_{CN}$ com trabalhos da literatura que utilizaram adsorventes produzidos a partir de resíduos agroindustriais para remoção do corante AR.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 51 |
| Tabela 10 - | Comparativo da capacidade adsortiva e percentual de remoção dos carvões comerciais B e C <sub>C</sub> com o $C_{CN}$ na remoção do corante AR. Condições: $C_0$ de 5 a 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $m/V = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; V.A = 200 rpm; pH = 3; $T = 28 \pm 2^\circ\text{C}$ e $t = 90 \text{ min}$ .                                                                                                                                                                                                                                                                       | 52 |
| Tabela 11 - | Percentual de adsorção e dessorção do AR nos ciclos de adsorção/dessorção. Condições adsorção: $C_0$ de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $V_{ad} = 25 \text{ mL}$ ; $m/V = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; V.A = 200 rpm; pH = 3; $T = 28 \pm 2^\circ\text{C}$ e $t = 90 \text{ min}$ . Condições da dessorção: Eluentes – $\text{H}_2\text{O}$ , HCl (0,01 e 0,05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e NaOH (0,01 e 0,05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ); $V_{des} = 10 \text{ mL}$ ; $m/V = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; V.A = 200 rpm; $T = 28 \pm 2^\circ\text{C}$ e $t = 90 \text{ min}$ . | 52 |

## LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

|                   |                                                                       |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| AR                | Corante amarelo reativo BF-3R                                         |
| ATR               | Refletância total atenuada                                            |
| B                 | Adsorvente comercial Boyu                                             |
| BET               | Brunauer, Emmett e Teller                                             |
| BJH               | Banet, Joyner e Halenda                                               |
| CAS               | <i>Chemical Abstracts Service</i>                                     |
| C <sub>C</sub>    | Adsorvente comercial Carbon Clear                                     |
| C <sub>At</sub>   | Adsorvente ativado quimicamente                                       |
| C <sub>CN</sub>   | Adsorvente carbonizado                                                |
| C <sub>IN</sub>   | Adsorvente <i>in natura</i>                                           |
| CONAMA            | Conselho Nacional de Meio Ambiente                                    |
| CONAB             | Companhia Nacional de Abastecimento                                   |
| CPRH              | Agência Estadual do Meio Ambiente                                     |
| DBO               | Demanda bioquímica de oxigênio                                        |
| DQO               | Demanda química de oxigênio                                           |
| DTG               | Derivada termogravimétrica                                            |
| EMBRAPA           | Empresa Brasileira de Agropecuária                                    |
| FS                | <i>Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer</i>                 |
| FT-IR             | Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier |
| IN                | Adsorvente <i>In Natura</i>                                           |
| INMETRO           | Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia              |
| IUPAC             | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>              |
| LEAQ              | Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade                    |
| pH <sub>Pcz</sub> | pH do ponto de carga zero                                             |
| PNRS              | Política Nacional de Resíduos sólidos                                 |
| PPO               | Modelo cinético de pseudo-primeira ordem                              |
| PSO               | Modelo cinético de pseudo-segunda ordem                               |
| RSS               | Soma residual dos quadrados                                           |
| TG                | Análise termogravimétrica                                             |
| UFPE              | Universidade Federal de Pernambuco                                    |
| UV/Vis            | Ultravioleta/visível                                                  |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                    |                                                                         |                                                                  |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| $%E$               | Percentual de dessorção                                                 | %                                                                |
| $%R$               | Percentual de remoção                                                   | %                                                                |
| $B_t$              | Coefficiente de Boyd                                                    | -                                                                |
| $C$                | Constante relacionada com a resistência à difusão                       | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$                                  |
| $C_0$              | Concentração inicial do adsorvato                                       | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$                                  |
| $C_{0\text{máx}}$  | Concentração inicial máxima do adsorvato                                | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$                                  |
| $C_e$              | Concentração do adsorvato no equilíbrio                                 | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$                                  |
| $C_f$              | Concentração final do adsorvato                                         | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$                                  |
| $C_{f\text{ads}}$  | Concentração final do adsorvato na adsorção                             | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$                                  |
| $C_{f\text{des}}$  | Concentração final do adsorvato no eluente                              | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$                                  |
| $C_{i\text{ads}}$  | Concentração inicial do adsorvato na adsorção                           | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$                                  |
| CV                 | Coefficiente de variação                                                | %                                                                |
| $k_1$              | Constante cinética de pseudo-primeira ordem                             | $\text{min}^{-1}$                                                |
| $k_2$              | Constante cinética de pseudo-segunda ordem                              | $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$            |
| $K_{WM}$           | Coefficiente de difusão intrapartícula de Weber-Morris                  | $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5})$        |
| $K_F$              | Constante de capacidade de adsorção de Freundlich                       | $\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot (\text{g}^{-1}) \cdot \text{L}^{1/n}$ |
| $K_L$              | Constante de interação adsorvato/adsorvente de Langmuir                 | $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$                                  |
| $K_S$              | Constante de equilíbrio de Sips                                         | $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$                                  |
| LD                 | Limite de detecção                                                      | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$                                  |
| LQ                 | Limite de quantificação                                                 | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$                                  |
| $m$                | Massa do adsorvente                                                     | g                                                                |
| $m_{\text{des}}$   | Massa do adsorvente utilizada na dessorção                              | g                                                                |
| $m/V$              | Relação massa de adsorvente por volume de solução                       | $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$                                   |
| $n$                | Constante relacionada à heterogeneidade do modelo de Freundlich         | -                                                                |
| $n_S$              | Constante relacionada à heterogeneidade da superfície no modelo de Sips | -                                                                |
| $q$                | Capacidade adsortiva                                                    | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$                                  |
| $q_e$              | Capacidade adsortiva no equilíbrio                                      | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$                                  |
| $q_{\text{máx}}$   | Capacidade adsortiva máxima                                             | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$                                  |
| $q_{\text{máx},S}$ | Capacidade adsortiva máxima no modelo de Sips                           | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$                                  |
| $q_t$              | Capacidade adsortiva no tempo t                                         | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$                                  |
| $r$                | Coefficiente de correlação                                              | -                                                                |
| $R^2$              | Coefficiente de determinação                                            | -                                                                |
| T                  | Temperatura                                                             | °C                                                               |
| t                  | Tempo de contato adsorvato/adsorvente                                   | min                                                              |
| $t_{\text{eq}}$    | Tempo de equilíbrio                                                     | min                                                              |
| V                  | Volume da solução                                                       | L                                                                |
| V.A                | Velocidade de agitação                                                  | rpm                                                              |
| $V_{\text{ads}}$   | Volume de solução utilizado na adsorção                                 | mL                                                               |
| $V_{\text{des}}$   | Volume de eluente utilizado na dessorção                                | mL                                                               |
| $\lambda$          | Comprimento de onda                                                     | nm                                                               |

## SUMÁRIO

|          |                                                                           |           |
|----------|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b>                                                         | <b>13</b> |
| <b>2</b> | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>                                              | <b>15</b> |
| 2.1      | CORANTES TÊXTEIS                                                          | 15        |
| 2.1.1    | Corantes reativos                                                         | 17        |
| 2.2      | ADSORÇÃO                                                                  | 18        |
| 2.2.1    | Equilíbrio de adsorção                                                    | 19        |
| 2.2.2    | Cinética de adsorção                                                      | 24        |
| 2.2.3    | Regeneração do adsorvente                                                 | 26        |
| 2.3      | RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO PRECURSORES PARA<br>PRODUÇÃO DE ADSORVENTES | 27        |
| 2.3.1    | Casca de amendoim                                                         | 28        |
| 2.4      | ESTADO DA ARTE                                                            | 28        |
| <b>3</b> | <b>METODOLOGIA</b>                                                        | <b>32</b> |
| 3.1      | QUANTIFICAÇÃO DO CORANTE                                                  | 32        |
| 3.2      | PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE                                                  | 32        |
| 3.3      | SELEÇÃO DO ADSORVENTE                                                     | 33        |
| 3.4      | CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO E DO SEU<br>PRECURSOR            | 33        |
| 3.5      | DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS                                      | 34        |
| 3.6      | ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO                                               | 35        |
| 3.7      | ESTUDO DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO ADSORTIVO                                | 35        |
| 3.8      | COMPARATIVO COM CARVÃO COMERCIAL                                          | 36        |
| 3.9      | ESTUDO DE REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE                                       | 36        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                                             | <b>37</b> |
| 4.1      | QUANTIFICAÇÃO DO CORANTE                                                  | 37        |
| 4.2      | SELEÇÃO DO ADSORVENTE                                                     | 38        |
| 4.3      | CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO E DO SEU<br>PRECURSOR            | 39        |
| 4.3.1    | Adsorção/dessorção de nitrogênio                                          | 39        |
| 4.3.2    | Análise termogravimétrica                                                 | 41        |
| 4.3.3    | Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier     | 42        |

|              |                                                                                          |           |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4.3.4</b> | <b>pH do ponto de carga zero</b>                                                         | <b>43</b> |
| <b>4.4</b>   | <b>DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS</b>                                              | <b>44</b> |
| <b>4.4.1</b> | <b>Estudo da influência do pH inicial da solução no processo adsortivo</b>               | <b>44</b> |
| <b>4.4.2</b> | <b>Influência da velocidade de agitação no processo adsortivo</b>                        | <b>45</b> |
| <b>4.4.3</b> | <b>Efeito da relação massa do adsorvente por volume de solução no processo adsortivo</b> | <b>45</b> |
| <b>4.5</b>   | <b>ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO</b>                                                       | <b>46</b> |
| <b>4.6</b>   | <b>ESTUDO DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO ADSORTIVO</b>                                        | <b>49</b> |
| <b>4.7</b>   | <b>COMPARATIVO COM CARVÃO COMERCIAL</b>                                                  | <b>51</b> |
| <b>4.8</b>   | <b>ESTUDO DE REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE</b>                                               | <b>52</b> |
| <b>5</b>     | <b>CONCLUSÕES</b>                                                                        | <b>54</b> |
|              | <b>REFERÊNCIAS</b>                                                                       | <b>56</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Com o avanço da revolução industrial, a vida se tornou mais simples e confortável em relação a bens de consumo. Contudo, a disponibilidade de água com a qualidade adequada, conforme os padrões de potabilidade, vem sendo afetada devido às ações antrópicas, tal como o lançamento no meio ambiente de substâncias nocivas derivadas de processos produtivos (Steiger *et al.*, 2023; Gupta *et al.*, 2023). Contaminantes como rejeitos de óleos, corantes, metais tóxicos, detergentes e orgânicos emergentes são frequentemente encontrados em efluentes industriais. Quando os efluentes contendo estas substâncias tóxicas são despejados em corpos hídricos sem o devido tratamento se tornam uma fonte de degradação ambiental, podendo apresentar riscos à fauna e à flora aquática, além de comprometer a saúde humana (Wakkel; Khiari; Zagrouba, 2019; Bankole *et al.*, 2024; Ingrassia *et al.*, 2024).

Entre as indústrias geradoras de poluentes, o setor têxtil se destaca, especialmente devido à sua constante expansão (Saravanan *et al.*, 2020). No processo têxtil, o segmento de tingimento de tecidos concentra um uso elevado de corantes, químicos e agentes fixadores de cor (Narimatsu *et al.*, 2020). Dentre os corantes aplicados ao processo de tingimento, os do tipo reativos são os mais utilizados devido suas propriedades de fixação em fibras celulósicas (Li; Mu; Yang, 2019). Deste modo, as águas residuais provenientes desse processo são um desafio devido aos impactos ambientais que esses contaminantes podem causar (Bazarin *et al.*, 2024).

Desta forma, a Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), Nº 430/2011, em seu Art. 3º estabelece que os efluentes originados de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados em corpos receptores após o devido tratamento e desde que atendam às condições, padrões e exigências apresentadas na resolução ou em outras normas disponíveis. No entanto, esta norma não define padrão para cor (Brasil, 2011). Por sua vez, a Resolução CONAMA 357/2005, que trata das condições de qualidade da água, define como virtualmente ausente, corantes provenientes de atividades antrópicas em águas doces classe I e em águas salinas de classe I e III. Em águas doces classe II e III, é vetada a presença de corantes que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais (Brasil, 2005).

Perante o exposto, evidencia-se a necessidade da aplicação de processos voltados ao tratamento de águas residuais contendo corantes (Kamenická, 2024). Desse modo, alguns métodos foram aplicados ao longo dos anos visando a remediação desse contaminante, sendo eles processos oxidativos avançados (Ding *et al.*, 2020), eletroquímicos (Samarghandi *et al.*, 2020), filtração com uso de filtros de poliéster (Pasichnyk *et al.*, 2022), degradação biológicas

por *Escherichia coli* (Ikram *et al.*, 2022), adsorção (Gajendiran, *et al.*, 2024), entre outros. Entre os processos, a adsorção apresenta vantagens devido sua eficiência, praticidade e fácil operação (Bashiri *et al.*, 2024; Li *et al.*, 2024). Além disso, viabiliza o uso de uma ampla faixa de materiais adsorptivos sintéticos e/ou naturais de fontes renováveis como adsorventes e não gera subprodutos que podem ser ainda mais tóxicos que os corantes (Doušová *et al.*, 2024).

Em virtude de sua abundância e renovabilidade, resíduos agroindustriais têm sido avaliados como precursores alternativos para produção de adsorventes, viabilizando sua reintegração ao processo produtivo (Ahmad, 2023). Desta forma, utilizar esses materiais na preparação de adsorventes contempla o modelo de economia circular que consiste num gerenciamento adequado dos resíduos sólidos de modo a agregar valor (Nesterov *et al.*, 2023; Brasil, 2024). Considerando a disponibilidade desses resíduos, algumas biomassas foram inseridas em estudos adsorptivos de corantes têxteis como cascas de pistache (Barjaste-Askeri *et al.*, 2021), espiga de milho crua (Salih; Kareem; Anwer, 2022), pecíolo da folha de hibisco (Kamath *et al.*, 2024) e bagaço de cana-de-açúcar (Tanure *et al.*, 2024) apresentando resultados promissores.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação de adsorvente produzido a partir da casca de amendoim (*Arachis Hypogaea L.*) na remoção do corante amarelo reativo BF-3R de meio aquoso por processo adsorptivo em banho finito. Para tanto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Preparar adsorvente a partir da casca de amendoim (*in natura*; carbonizado e ativação ácida);
- Selecionar o adsorvente a partir de testes preliminares;
- Caracterizar o adsorvente selecionado e o seu precursor pelas técnicas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, análise termogravimétrica e pelo método do pH do ponto de carga zero;
- Avaliar o efeito pH da solução, da velocidade de agitação e da relação massa do adsorvente por volume de solução sobre o processo adsorptivo;
- Estudar a evolução cinética do processo adsorptivo com ajuste de modelos em suas formas não linearizadas;
- Realizar estudo de equilíbrio de adsorção e avaliar os modelos em suas formas não lineares;
- Realizar estudo comparativo nas melhores condições com carvão ativado comercial;
- Estudar a possibilidade de regeneração do adsorvente por ciclos de adsorção/dessorção.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e da Confecção (2024), o Brasil é a maior cadeia têxtil do Ocidente, com uma larga escala de fabricação de tecidos. No ano de 2022, o país apresentou um volume de produção de 2,1 milhões de toneladas, mantendo a tendência de 2021, entre suas 24,3 mil unidades fabris em todo o território nacional. Além disso, está em destaque entre os maiores produtores de denim e malhas do mundo.

Contudo, no que diz respeito ao contexto ambiental, a indústria têxtil é responsável por um elevado consumo de água, de modo geral, o processamento têxtil consome, em média, entre 150 toneladas de água por tonelada de tecido (Solaiman *et al.*, 2024). Além disso, a geração significativa de águas residuais proveniente de sua cadeia produtiva também é um motivo de preocupação. Esses efluentes são caracterizados por altas concentrações de corantes, elevados valores de temperatura, pH, sólidos suspensos e dissolvidos, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO). Isto se deve ao fato de que neles são encontrados sais, ácidos, bases, surfactantes e metais pesados em concentrações elevadas. A avaliação dos parâmetros citados é crucial para garantir a eficiência do tratamento de efluentes, pois, quando estes estão fora dos padrões de lançamentos, podem impactar negativamente o meio ambiente e a saúde pública (Chaves; Carvalho; Oliveira, 2022; Sharma; Malaviya, 2022).

Em Pernambuco, a Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH) é responsável pela fiscalização ambiental e de recursos hídricos. Segundo sua norma técnica N° 2.001/2003, as indústrias devem tratar seus efluentes visando reduzir a quantidade de matéria orgânica, estando assim conforme a Resolução CONAMA N° 430/2011. A norma estadual também exige que as fontes poluidoras ajustem seus processos produtivos ou controle de efluentes orgânicos em caso de não atendimento aos padrões (Pernambuco, 2000; Brasil, 2011). Apesar da aplicação da lei e tratamentos existentes para efluentes têxteis, contaminantes de degradação complexa, como os corantes, são um desafio que vem despertando o interesse da comunidade científica.

### 2.1 CORANTES TÊXTEIS

Os corantes são substâncias utilizadas em diversas indústrias, incluindo papel e celulose, borracha, plástico e têxtil. Esses compostos podem ser classificados conforme sua origem, sendo naturais (provenientes de vegetais, animais, minerais e microrganismos) ou sintéticos/artificiais (substâncias químicas). Destaca-se que os corantes artificiais têm apresentado frequente



aplicação industrial em virtude de sua alta estabilidade e baixo custo (Brito *et al.*, 2021; Singh *et al.*, 2023).

No que diz respeito ao ramo têxtil, o uso de corantes assume a liderança na coloração de fibras (Chandanshive *et al.*, 2020). Esses corantes podem ser classificados de acordo com a sua aplicação no substrato, conforme exposto na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação de corantes têxteis de acordo com a aplicação.

| <b>Classe</b>         | <b>Substrato</b>                                     | <b>Cromóforo associado</b>                                                                                                                                                           |
|-----------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reativos              | Algodão, lã, seda e poliamida                        | Azo, antraquinona, ftalocianina, formazana e oxazina                                                                                                                                 |
| Diretos               | Algodão, viscose, seda e Poliamida                   | Azo, diazo, ftalocianina, oxazina, metalizados e estilbenzeno                                                                                                                        |
| Azoicos               | Algodão, viscose, acetato de celulose e poliéster    | Azo                                                                                                                                                                                  |
| Dispersos             | Poliéster, acetato de celulose, acrílico e poliamida | Azo, antraquinona, nitro, estirílico, benzodifuranona                                                                                                                                |
| Ácidos ou aniônicos   | Poliamida, lã, seda, couro e acrílico modificado     | Azo, antraquinona, trifenilmetano, triarilmetano, azina, xanteno, nitro, nitroso                                                                                                     |
| À tina                | Algodão, viscose e lã                                | Antraquinona, indigoides e tioindigoides                                                                                                                                             |
| À cuba                | Algodão e viscose                                    | Estruturas macromoleculares com pontes de polissulfeto                                                                                                                               |
| Pré-metalizados       | Lã e couro                                           | Azo e antraquinona                                                                                                                                                                   |
| Branqueadores Ópticos | Todas as fibras                                      | Estilbenzenos, coumarina, naftalaminas, pirazo, moléculas com grupos carboxílicos, azometino ou etilênicos aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos |

Fonte: Adaptado de Zanone; Yamaka (2016).

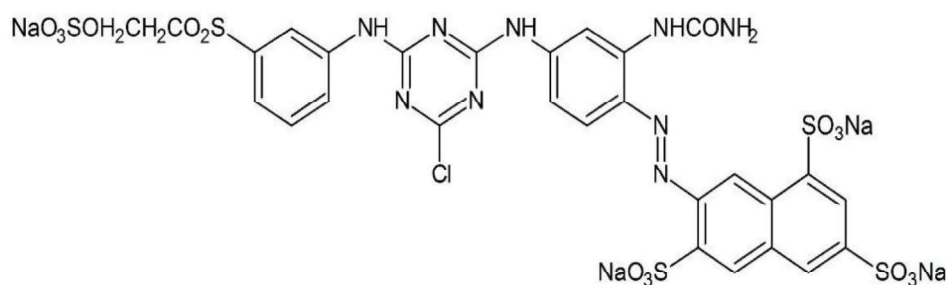
Como pode ser visto na Tabela 1, os corantes azo se destacam. Este destaque é devido a sua intensa coloração, estabilidade e baixo custo de síntese, representando mais de 65% dos corantes sintéticos comercializados. Esses corantes possuem o grupamento  $-N=N-$  como cromóforo e, pelo menos um grupo sulfonato ( $-SO_3^-$ ) para aumentar a solubilidade em água, sendo a cor determinada pelo grupo cromóforo (Zanoni; Yamaka, 2016; Corradini, 2019; Mello; Anjos; Vidal, 2024). Entre os compostos com grupo azo como cromóforo, os corantes reativos se destacam no tingimento de fibras.

### 2.1.1 Corantes reativos

Os corantes reativos são compostos orgânicos sintéticos que contêm grupos eletrofílicos em sua estrutura, capazes de formar ligações covalentes com os principais sítios de ligação das fibras têxteis. São utilizados no tingimento de tecidos devido à sua capacidade de proporcionar uma ampla gama de tons e à durabilidade da coloração. A intensidade das cores é atribuída aos grupos cromóforos antraquinona e azo presentes nesses corantes (Almeida; Dilarri; Corso, 2016; Li; Mu; Yang, 2019). Esses compostos são comumente aplicados no tingimento de lã e algodão. O uso de eletrólitos, incluindo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{NaCl}$ , tende a auxiliar a transferência frações do corante para a fibra (Dutta *et al.*, 2024)

O corante amarelo reativo BF-3R, utilizado neste trabalho, também conhecido como *reactive yellow 145*, *Yellow F3R*, de N° CAS 93050-80-7, possui fórmula  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{ClN}_9\text{N}_2\text{O}_{16}\text{S}_5 \cdot 4\text{Na}$  e massa molecular de  $1026,26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . O composto apresenta-se como um pó de coloração amarelo-avermelhado (Chemical Book, 2023) e a sua estrutura química está apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura molecular do corante amarelo reativo BF-3R.



Fonte: Lima (2020).

Como mostrado na Figura 1, o corante amarelo reativo BF-3R possui dois sistemas distintos conectados pelo grupo cromóforo  $-\text{N}=\text{N}-$ , responsável por sua coloração. Pertencente a classe monoazo, esse corante contém o sulfato de etil sulfona como grupo reativo.

Devido à presença de anéis aromáticos, grupos aminas, azo, sulfônicos e íons metálicos em sua estrutura, a molécula apresenta uma maior estabilidade e, consequentemente, resistência à biodegradação, podendo estar presentes mesmo em efluentes tratados. Neste sentido, esses compostos podem ser uma fonte potencial de poluição em corpos d'água, devido à sua

toxicidade, capacidade cancerígena e mutagênica (Chauhan, Gautam, Kanwar, 2022; Wan *et al.*, 2024). Além disso, a presença de coloração nos corpos hídricos tende a reduzir a difusão de oxigênio e comprometer o processo de fotossíntese devido à redução da penetração da luz (da Rosa *et al.*, 2019).

Desse modo, o tratamento desses corantes em efluentes industriais é crucial para evitar a poluição dos corpos hídricos, de forma a resguardar a saúde pública e o ecossistema (Alenazi *et al.*, 2024). Nesse contexto, o processo de adsorção se apresenta como um tratamento alternativo para esse contaminante.

## 2.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa que consiste na capacidade de um material sólido, denominado adsorvente, reter em sua superfície uma certa substância dispersa em meio fluido, chamada de adsorvato. O processo adsorptivo pode ser classificado conforme a intensidade das forças envolvidas na ligação entre adsorvente-adsorvato, apresentado natureza química (quimissorção) ou física (fisissorção). Na quimissorção, a adsorção ocorre por meio de uma ligação química altamente específica e pouco reversível, com as moléculas adsorvidas em monocamada. Em contrapartida, a fisissorção, acontece através de interações fracas, forças de Vander der Walls, inespecífica e reversível, com possibilidade de adsorção em multicamada (Nascimento *et al.*, 2014).

A capacidade adsorptiva de um adsorvente configura a quantidade de substância adsorvida por massa de adsorvente, sendo expressa pela Equação 1.

$$q = \frac{(C_o - C_f)V}{m} \quad (1)$$

Em que:  $q$  a capacidade adsorptiva ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $C_o$  a concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $C_f$  a concentração final do adsorvato ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $V$  o volume (L) e  $m$  a massa do adsorvente (g).

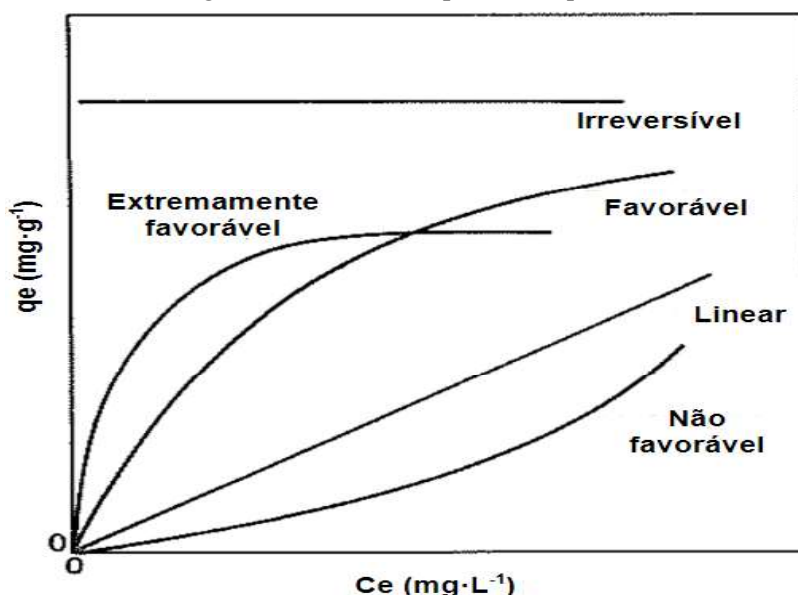
Salienta-se que a adsorção é um processo dependente de vários fatores, que incluem a natureza do adsorvente, como área superficial, tamanho dos poros e grupos funcionais do material; do adsorvato, como polaridade, tamanho da molécula e caráter ácido ou básico; bem como das condições operacionais, sendo elas pH, velocidade de agitação e natureza do solvente, entre outros (Li; Mu; Yang, 2019; Nascimento *et al.*, 2020). Esses fatores desempenham um

papel crucial na determinação do equilíbrio de adsorção, que é um aspecto fundamental a ser estudado.

### 2.2.1 Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção podem ser definidas como diagramas que expressam as variações da concentração de um sólido em estado de equilíbrio, em função da pressão parcial ou da concentração da fase fluida, à temperatura constante (Nascimento *et al.*, 2014). Na Figura 2 estão apresentadas as isotermas típicas de equilíbrio.

Figura 2 – Isotermas típicas de equilíbrio.



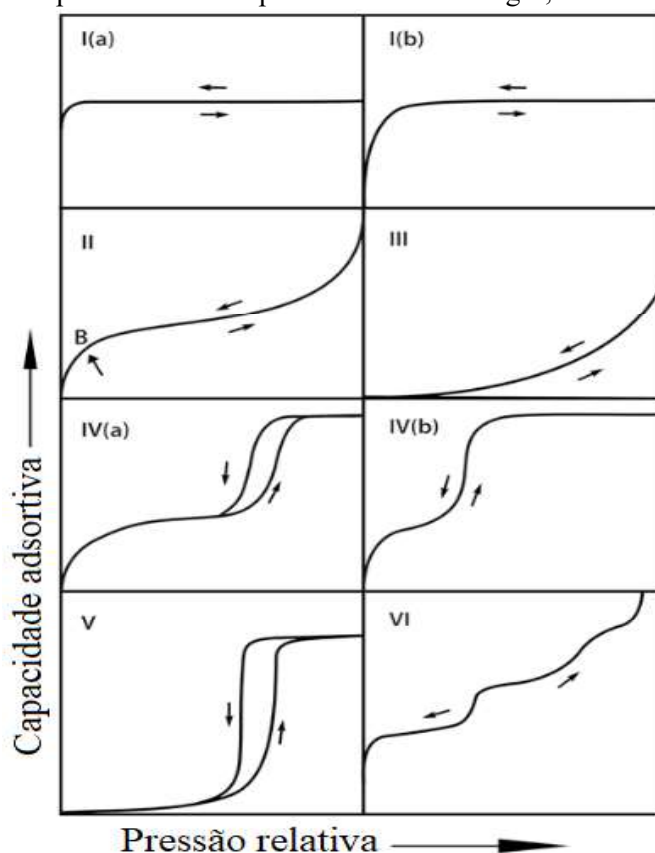
Fonte: Adaptado de McCabe *et al.* (2005).

As isotermas convexas indicam sistemas de adsorção favoráveis, nos quais ocorrem uma alta retenção do adsorvato em baixas concentrações. Isotermas extremamente favoráveis apresentam uma elevada eficiência adsortiva, especialmente em altos valores da constante de adsorção. Por sua vez, as isotermas lineares exibem uma capacidade adsortiva diretamente proporcional à concentração do adsorvato. Em oposição, as isotermas do tipo irreversíveis e não favoráveis exibem uma capacidade adsortiva baixa e independe da concentração do adsorvato no meio fluido (McCabe *et al.*, 2005).

As isotermas de adsorção podem ser aplicadas tanto em sistemas sólido-gás quanto em sistemas sólido-líquido. Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), as isotermas para sistemas sólido-gás são classificadas conforme a forma da histerese,

como apresentado na Figura 3 (Tommes *et al.*, 2015).

Figura 3 – Tipos de isotermas para sistemas sólido-gás, conforme a IUPAC.



Fonte: Tommes *et al.* (2015).

Na Figura 3 é possível visualizar as isotermas associadas a sistemas sólido-gás, conforme a IUPAC. A isoterma do Tipo I está associada a sólidos microporosos com superfícies externas pequenas, sendo I(a) microporos estreitos, com largura inferior a 1 nm e I(b) com poros numa faixa mais ampla, entre microporos largos (diâmetro médio inferior a 2 nm) e mesoporos estreitos (diâmetro médio entre 2 e 50 nm).

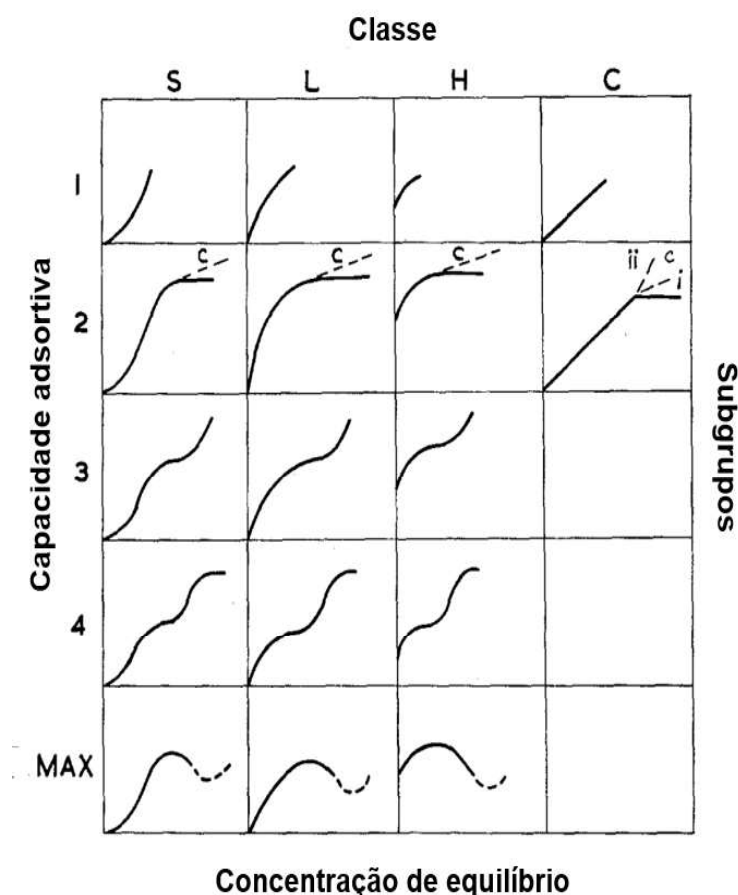
As isotermas do Tipo II são atribuídas à fisissorção de materiais não porosos ou macroporosos (diâmetro médio superior a 50 nm). O ponto B, destacado na Figura 3, simboliza a faixa intermediária de transição entre a cobertura monocamada e início da adsorção em multicamada. No caso de isotermas do Tipo III, assim como no Tipo II, estão relacionadas a sólidos não porosos ou macroporosos, mas sem a formação de monocamada identificável.

No caso de isotermas do Tipo IV, estão associadas a sólidos mesoporosos com dois pontos de inflexão, na IV(a) atribuído a materiais com diâmetro do poro superior a 4 nm, no qual a histerese ocorre por condensação capilar. Em isotermas do Tipo IV(b), os adsorventes possuem mesoporos inferiores a 4 nm de largura, sendo completamente reversíveis.

O formato de isothermas do Tipo V podem ser relacionadas a interações adsorvente-adsorbato de baixa intensidade, observadas em micro e mesoporos. Por fim, o Tipo VI representa uma adsorção camada por camada em sólidos de superfície não porosa e altamente uniforme. Sendo assim, de um modo geral, cada estágio indica a capacidade que uma camada adsorvida possui, com a nitidez dependente do sistema e da temperatura (Tommes *et al.*, 2015).

Por sua vez, visto que a dinâmica de adsorção pode ser diferente entre os sistemas sólido-gás e sólido-líquido, devido, principalmente, às interações entre fase sólida e as fases gasosa ou líquida, Giles *et al.* (1960) propuseram uma série de classificações para sistemas sólido-líquido. Na Figura 4, é possível verificar as quatro principais classes (*S*, *L*, *H* e *C*) de acordo com a inclinação inicial e os subgrupos (1, 2, 3, 4 MAX), que configuram a forma das partes superiores da curva.

Figura 4 – Tipos de isothermas para sistemas sólido-líquido propostas por Giles *et al.* (1960).



Fonte: Adaptado Giles *et al.* (1960).

As classes apresentadas na Figura 4 são definidas de acordo com a natureza da inclinação inicial da curva e o comportamento entre adsorvente-adsorbato. A classe *S*, conhecida como sigmoidal, apresenta uma curva crescente com curvatura para cima. Esta classe é caracterizada

por uma maior interação entre as moléculas do adsorvato em relação à adsorvente-adsorvato e ocorre quando três condições são atendidas: a molécula do soluto é monofuncional, tem atração intermolecular moderada e enfrenta forte competição por sítios de substrato.

A classe *L*, isothermas normais ou *Langmuir*, ocorre quando há uma forte interação entre adsorvente-adsorvato, resultando numa curva crescente de curvatura inicial voltada para baixo. Os sistemas que fornecem essa tendência possuem como características: moléculas do adsorvato planas ou que sofrem pouca competição de solventes. A classe *H*, de *High*, é um caso especial da classe *L*, em que consiste numa interação adsorvente-adsorvato tão elevada que em soluções diluídas é completamente adsorvido. Isso, configura a curva inicial um comportamento vertical.

A classe *C*, *constant*, caracteriza-se pela partição constante do soluto entre solução e sítio ativo, até o ponto de saturação. A curva *C* apresenta comportamento linear com uma mudança abrupta para o platô horizontal, essa linearidade é um indicativo que o número de sítios permanece constante. As condições que favorecem a curva *C* são dadas pela porosidade do substrato com flexibilidade de moléculas e regiões cristalinas, bem como por um soluto com maior afinidade pelo substrato do que o solvente.

Destaca-se que a classificação por subgrupos (linhas) foi adotada para representar o comportamento da isoterma no ponto de saturação, sendo: (1) descreve o estado de não saturação do adsorvente; (2) a saturação ocorre em monocamada; (3) ocorre a formação de uma segunda camada, (4) saturação total dessa camada e MAX, que ocorre repulsão do adsorvato por algumas substâncias presentes na superfície do adsorvente (Giles *et al.*, 1974).

A fim de descrever a relação entre adsorvato e adsorvente no equilíbrio, vários modelos matemáticos foram desenvolvidos. Dentre os modelos propostos, os de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich (Sips) são os mais utilizados para descrever o comportamento dos dados e a capacidade máxima do material adsorvativo (Nascimento *et al.*, 2014).

O modelo elaborado por Langmuir (1916), demonstrado pela Equação 2, admite que o processo adsorvativo ocorre numa superfície com sítios ativos homogêneos, uniformes e limitados, na qual a energia é distribuída de forma igual para todos os sítios, de modo a comportar apenas uma molécula. Ademais, o modelo propõe a formação de monocamada e que não ocorre interações entre moléculas vizinhas (Nascimento *et al.*, 2020).

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Em que:  $q_e$  a capacidade adsorptiva no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $q_{\text{máx}}$  a capacidade adsorptiva máxima ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $C_e$  a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $K_L$  a constante de interação adsorvato/adsorvente de Langmuir ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ).

O modelo de Freundlich, expresso pela Equação 3, foi proposto em 1906 por Herbert Freundlich, no qual considera que a superfície do adsorvente é heterogênea e composta por vários sítios ativos, caracterizados por uma distribuição exponencial com diferentes energias adsorptivas. Diferente do modelo de Langmuir, a adsorção não se restringe a sistemas de monocamada, também podendo ocorrer em multicamadas (Chen *et al.*, 2022).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Em que:  $K_F$  a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg}^{1-(1/n)}\cdot(\text{g}^{-1})\cdot\text{L}^{1/n}$ );  $n$  a constante relacionada à heterogeneidade do modelo de Freundlich.

Uma adsorção é considerada favorável quando o valor de  $n$  se encontra entre 1 e 10. Dessa forma, quanto menor o valor de  $1/n$ , mais forte será a interação entre adsorvente-adsorvato, em contrapartida, se o esse valor for igual a 1, as energias tendem a ser idênticas para todos os sítios, representando uma adsorção linear (Nascimento *et al.*, 2020).

O modelo matemático de Langmuir-Freundlich, também conhecido como Sips e descrito pela Equação 4, relaciona as características dos modelos de Langmuir e Freundlich, de modo a descrever processos reais através do uso de equações mais complexas (Ruthven, 1984). Este modelo apresenta um ajuste mais preciso para superfícies heterogêneas, refletindo a complexidade do comportamento adsorptivo (Sips, 1948 *apud* Loganathan *et al.*, 2018).

$$q_e = \frac{q_{\text{máx},S} (K_S C_e)^{\frac{1}{n_S}}}{1 + (K_S C_e)^{\frac{1}{n_S}}} \quad (4)$$

Em que:  $q_{\text{máx},S}$  a capacidade adsorptiva máxima no modelo de Sips ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $K_S$  a constante de equilíbrio de Sips ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ );  $n_S$  a constante relacionada à heterogeneidade da superfície no modelo de Sips.

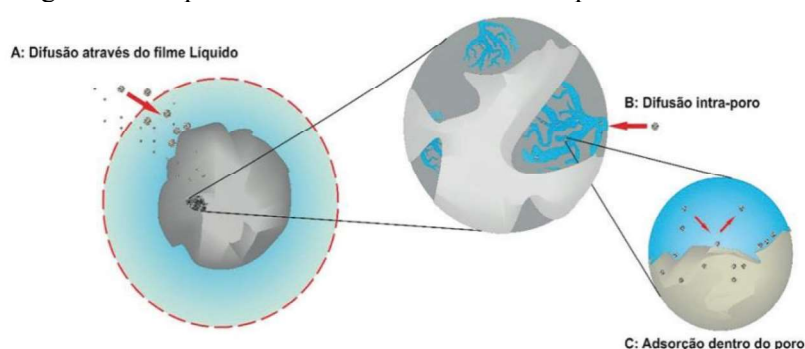
É importante salientar que para compreender completamente o desempenho do sistema de adsorção, é fundamental analisar não apenas o equilíbrio, mas também o tempo necessário para que o processo adsorptivo alcance esse estado. Desse modo, visando determinar o tempo em que o processo atinge o equilíbrio, o mecanismo de adsorção e as etapas controladoras do processo, a avaliação cinética se torna necessária.



### 2.2.2 Cinética de adsorção

O estudo cinético é fundamental para o planejamento e a operação eficazes do processo adsorativo, pois fornece dados essenciais para projetar e operar a adsorção, viabilizando a investigação do mecanismo subjacente (Bashiri *et al.*, 2024). Além disso, a compreensão dos diferentes mecanismos que governam a adsorção do contaminante é essencial para otimizar o processo, conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Etapas de transferência de massa no processo adsorativo.



Fonte: Nascimento *et al.* (2020).

Tal como apresentado na Figura 5, o processo adsorativo pode ser explicado por diferentes etapas de difusão, sendo elas: a etapa A, corresponde a difusão através do filme líquido, a qual consiste na transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula, por meio de um filme líquido; a etapa B, de difusão intraporo (intrapartícula), ocorre por difusão das moléculas contidas na fase fluida para o interior dos poros e etapa C, que envolve a adsorção dentro dos poros e ocorre através da difusão das moléculas para os sítios disponíveis ao longo da superfície do poro (Nascimento *et al.*, 2020).

Neste contexto, alguns modelos cinéticos foram desenvolvidos para descrever o processo de adsorção, sendo os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem os mais aplicados. Além disso, para identificar a etapa controladora do processo, modelos de difusão devem ser empregados, como o modelo intrapartícula de Weber-Morris e o modelo de Boyd (Nascimento *et al.*, 2014).

O modelo de pseudo-primeira ordem, apresentado na Equação 5, foi proposto por Lagergren em 1898. Este modelo é frequentemente utilizado para descrever o processo adsorativo em sistemas sólido-líquido, consistindo numa taxa de velocidade de ocupação dos sítios ativos proporcional ao número de sítios ativos vazios, ou seja, indica um comportamento linear. O modelo de pseudo-segunda ordem, descrito pela Equação 6, é aplicado em sistemas cuja força

motriz não é linear, sendo assim, a velocidade é dependente da quantidade de espécies adsorvidas na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (Ho, 2006).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Sendo:  $k_1$  a constante cinética de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  $k_2$  a constante cinética de pseudo-segunda ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ );  $q_t$  a capacidade adsortiva no  $t$  (min).

Em 1963, Walter J. Weber e J. Carrel Morris propuseram um modelo cinético que destaca a difusão intrapartícula como o fator dominante na velocidade do processo adsorativo, ou seja, ela é a etapa limitante. Segundo o modelo, a remoção do adsorvato é dependente da raiz quadrada do tempo, conforme descrito na Equação 7. O modelo sugere que se for obtida uma reta e apresentar coeficiente linear igual a zero, ou seja, passar pela origem, a etapa de difusão intrapartícula rege o processo adsorativo (Wang; Guo, 2020).

$$q_t = K_{WM}t^{0,5} + C \quad (7)$$

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

Outra abordagem utilizada para avaliar o mecanismo de adsorção é o modelo proposto por Boyd *et al.* (1947), descrito pela Equação 8. Este modelo permite determinar se o processo de adsorção é regido pela difusão externa ou pela intrapartícula, isto é, fornece informações sobre qual etapa limita a taxa de adsorção.

$$B_t = -0,4977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \quad (8)$$

Sendo:  $B_t$  o coeficiente de Boyd.

A determinação do tipo de mecanismo é baseada na análise do gráfico da relação  $B_t$  versus  $t$ . Se a reta obtida passar pela origem, a etapa limitante é a difusão intrapartícula, caso não passe pela origem, o processo é regido pelo transporte através do filme. Se não for obtida uma reta, o sistema apresenta mais de uma etapa limitante.

Apesar da adsorção ser um método amplamente utilizado, o processo tende a ser limitado, considerando o esgotamento dos sítios ativos ao longo do tempo. Deste modo, a troca ou recuperação do adsorvente se torna necessária (He *et al.*, 2017).

### 2.2.3 Regeneração do adsorvente

Um adsorvente com alta eficiência, mas baixa capacidade de regeneração tende a não ser viável para uso comercial, além de contribuir negativamente para a questão ambiental devido à necessidade de troca regular (Renu; Sithole, 2024). Neste sentido, métodos foram aplicados visando a regeneração do adsorvente, sendo eles: tratamento ultrassônico (Yao, 2016; Sun *et al.*, 2018), térmico (Salvador *et al.*, 2015; Radhika *et al.*, 2018), químico (Niasar *et al.*, 2019), radiação microondas (Yuen; Hameed, 2009), entre outros.

Dentre os processos que viabilizam a regeneração do adsorvente de forma não destrutiva está a via química, que consiste no uso de soluções de caráter ácido, básico, sais e agentes complexantes como eluentes (Agarwal *et al.*, 2020). Os eluentes mais empregados são o ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), hidróxido de sódio (NaOH) e o etilenodiamino tetra acético (EDTA). O uso de eluentes viabiliza a realização de ciclos de adsorção/dessorção a fim de aumentar a vida útil do adsorvente (Santos, 2021). O cálculo do percentual de dessorção (%E) é fundamental para avaliar a eficiência da regeneração e é atribuído à Equação 9, que relaciona as variáveis de dessorção e adsorção.

$$E\% = \frac{C_{fdes}}{(C_{iads} - C_{fads})} \frac{V_{des}}{V_{ads}} \frac{m}{m_{des}} \times 100 \quad (9)$$

Em que:  $C_{fdes}$  é a concentração final do adsorvato no eluente (mg·L<sup>-1</sup>);  $C_{iads}$  e  $C_{fads}$  as concentrações iniciais e finais do adsorvato na adsorção (mg·L<sup>-1</sup>);  $V_{des}$  o volume do eluente utilizado na dessorção (L);  $V_{ads}$  o volume de solução utilizado na adsorção (L);  $m$  e  $m_{des}$  as massas de adsorvente utilizadas na adsorção e dessorção (g), respectivamente.

Além das abordagens tradicionais de regeneração, há um crescente interesse em alternativas sustentáveis. Em virtude da demanda por adsorventes que reintegram o ciclo de produtividade, biomassas de resíduos agroindustriais são avaliadas como materiais alternativos aos comerciais (Bazarin *et al.*, 2024).

### 2.3 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO PRECURSORES PARA PRODUÇÃO DE ADSORVENTES

Os resíduos provenientes da agroindústria estão relacionados a subprodutos da produção e processamento agrícola e/ou florestal. Esses resíduos são compostos em grande parte por palhas, cascas e sementes, no qual a destinação tem sido motivo de preocupação, considerando o volume gerado. De acordo com o Art. 3, contemplado no capítulo II, título I, da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), cabe aos envolvidos no ciclo de vida dos produtos o manejo de seus resíduos, isso, de modo a minimizar o volume gerado e reduzir os impactos causados ao meio ambiente e a saúde humana (Brasil, 2010).

Em virtude desse cenário, se verifica a necessidade de buscar uma aplicação alternativa para os resíduos provenientes da agroindústria. Uma das opções é usar os resíduos agrícolas como fonte primária para produção de adsorventes (Mo *et al.*, 2018). Geralmente, biomassas provenientes da agroindústria tendem a ser ricas em lignina, celulose e hemicelulose, e apresentar grupos funcionais hidroxila, carboxila, aminos, metila em sua superfície que sofrem troca iônica, complexação, ligações de hidrogênios com o adsorvato (Şenol *et al.*, 2024).

Visando a produção de um adsorvente sustentável e eficiente algumas propriedades devem ser atendidas, tais como, fonte abundante, estabilidade química, baixo custo, potencial de regeneração, rápida cinética, alta área superficial, porosidade e capacidade adsortiva. Essas características viabilizam a ampliação do seu uso da escala de laboratório para aplicação em estações de tratamento de efluentes (Mo *et al.*, 2018; Ahmad, 2023). Nesse sentido, algumas técnicas de modificação estrutural são aplicadas a fim de agregar ao material propriedades que lhe configuram maior eficiência adsortiva. Entre elas, tem-se o processo de ativação que pode ocorrer por via térmica e/ou química, com aplicação de ácidos, bases, sais e aminos (Elkarrach *et al.*, 2023; Tokula *et al.*, 2023; Bazarin *et al.*, 2024).

Algumas biomassas já vêm sendo modificadas para produção de adsorvente, tais como: Casca de arroz e café ativadas com  $\text{ZnCl}_2$  para adsorver o corante índigo carmim (Paredes-Laverde *et al.*, 2021); casca de *Citrus limetta* ativada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para remediação do corante azul de metila (Rani; Chaudhary, 2022); casca de semente de *Moringa oleifera* ativada com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para a adsorção do corante violeta cristal (Raji *et al.*, 2023); casca de noz-pecã pirolisada e ativada com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na remediação do corante azul básico 9 (Duran-Jimenez, 2024). Dentre as biomassas disponíveis a casca de amendoim é produzida de forma abundante.

### 2.3.1 Casca de amendoim

O amendoim, de nome científico *Arachis Hypogaea Linn*, é uma planta originária da América do Sul, pertencente à família das leguminosas. Trata-se de uma espécie anual, cujo cultivo é atribuído a trópicos e regiões temperadas mais quentes. Geralmente, atinge uma altura de 50 centímetros, e é constituída por uma casca espessa e uma fina película colorida que reveste o fruto. Suas sementes apresentam um alto valor nutricional, sendo ricas em óleo, proteínas, carboidratos, sais minerais e vitaminas A, B e E (EMBRAPA, 2021).

O fruto é um produto versátil, podendo ser consumido *in natura* e/ou aplicado na produção de óleos para indústria farmacêutica, cosméticos, alimentícia, combustíveis, molhos, manteiga de amendoim, entre outros (Mansi; Pandolfi; Scheler, 2021; Agricultural Marketing Resource Center, 2024). No Brasil, o amendoim se destaca em virtude de a oleaginosa estar entre as principais espécies cultivadas. Segundo dados levantados no Boletim de Acompanhamento dos Grãos, realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), na safra de 2023/2024, o país apresentou uma produção de 842,1 mil toneladas, sendo a maior parte do plantio concentrada no estado de São Paulo, representando 90% do cultivo nacional (São Paulo, 2023; CONAB, 2024).

O ciclo produtivo da leguminosa tende a gerar resíduos de impureza mineral e vegetal, sendo: a casca destinada para geração de energia, composição de ração animal e fertilizantes, a pele e grãos chochos para a produção de óleo, e o resíduo de lavoura são levados para aterro sanitário (Dalpian; Albuquerque; Rodrigues, 2020). Contudo, apesar das aplicações, uma grande parte desses materiais é descartada de forma incorreta, contribuindo para o aumento do cenário de resíduos.

No caso das cascas, é um subproduto que não possui valor agregado comercial, mas trata-se de um recurso agrícola relevante, considerando sua fonte abundante de carbono e características lignocelulósicas (Sandeep; Ravindra, 2024). Deste modo, em virtude de suas propriedades, as cascas podem ser consideradas uma fonte alternativa para produção de adsorventes aplicados no tratamento de contaminantes provenientes da indústria têxtil.

## 2.4 ESTADO DA ARTE

Devido a relevância do tema, são encontrados diversos artigos na literatura que contemplam a adsorção de corantes, sendo destacados abaixo alguns artigos que utilizaram adsorventes preparados a partir de resíduos agroindustriais com essa finalidade.

Barjaste-Askeri *et al.* (2021) utilizaram cascas de pistache carbonizadas e ativadas com ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 1/10 (p/p),  $900^\circ\text{C}/3\text{ h}$ ) e com ferro ( $\text{FeCl}_3$  a  $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) como adsorvente para remoção do corante vermelho ácido 14 (0,85 mm). Os melhores resultados de percentual de remoção (%R) foram obtidos para as condições de pH igual 4,5, relação massa de adsorvente por volume de solução (m/V) de  $0,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , tempo de contato (t) de 40 min e concentração inicial ( $C_0$ ) de  $65\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . A cinética de adsorção foi representada pelo modelo de Pseudo-segunda ordem com  $R^2$  de 0,96. No estudo de equilíbrio adsorativo, a isoterma de Freundlich obteve melhor ajuste aos dados experimentais, com um coeficiente de heterogeneidade ( $n$ ) de 4,61 e  $R^2$  de 0,99. O sistema apresentou reação espontânea e exotérmica.

Nguyen *et al.* (2021) investigaram a adsorção do corante laranja de metila utilizando como precursores para produção de biocarvões a casca de café, casca de acácia e plantas de mimosa ( $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $500^\circ\text{C}/2\text{ h}$ , e granulometria (G) de 0,25 mm). As condições que obtiveram os melhores %R foram de pH entre 2 e 7, m/V de  $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , t de 120 min,  $C_0$  de  $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $45^\circ\text{C}$ . Com base nos resultados o modelo de pseudo-segunda ordem foi considerado mais adequado para os dados experimentais. Comparando as isotermas de equilíbrio, não houve diferença significativa entre os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo a  $q_{\text{máx}}$  de 12,26, 12,33 e 12,34  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  os adsorventes obtidos a partir da casca de acácia, casca de café, e plantas de mimosa, respectivamente.

Salih, Kareem e Anwer (2022) avaliaram a aplicação de espiga de milho crua na adsorção dos corantes vermelho de metila e laranja de metila (*in natura*, G = 0,075 mm). Os melhores resultados de capacidade adsorativa ( $q$ ) foram obtidos nas condições de pH 4, m/V de  $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , t de 100 min,  $90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para o vermelho de metila e pH 1, m/V de  $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , t de 130 min,  $C_0$  de  $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para o laranja de metila, ambos a  $20^\circ\text{C}$ . O modelo Langmuir obteve um bom ajuste aos dados experimentais, apresentando  $R^2$  superiores a 0,98 e valores de  $q_{\text{máx}}$  de 7,50 e 4,29  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para os corantes laranja de metila e vermelho de metila, respectivamente.

Rani e Chaudhary (2022) estudaram a aplicação de cascas de *Citrus limetta* ativadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ((1:1, p/p) a  $600^\circ\text{C}/2\text{ h}$ ) como adsorvente para remoção dos corantes catiônicos azul de metileno e violeta cristal. Considerando os resultados obtidos, as condições que viabilizaram maior %R foram pH de 7, m/V de  $25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , t de 120 min e  $C_0$   $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , para ambos. O estudo cinético revelou um melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem, com  $R^2$  maiores que 0,98. No estudo de equilíbrio, Freundlich obteve melhor ajuste para os dados experimentais do corante azul de metileno, enquanto que o modelo de Temkin se ajustou aos dados do corante violeta cristal.

Raji *et al.* (2023) utilizaram cascas de sementes de *Moringa oleifera* carbonizadas (700, 800 e 900°C) e ativadas com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ((1:0,5; 1:1; 1:2; 1:3) para a adsorção do corante violeta cristal. As condições operacionais definidas foram de pH igual a 8,5, m/V de  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , V.A de 300 rpm, t de 60 min,  $C_0$  igual a  $750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a 25°C, com processo espontâneo e endotérmico. O modelo de pseudo-segunda ordem foi mais adequado para ajuste dos dados, com um  $R^2$  superior a 0,98. No estudo de equilíbrio de adsorção a isoterma de Langmuir obteve um melhor ajuste aos dados experimentais com um  $q_{\text{máx}}$  de  $469,55 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $R^2$  de 0,99. A regeneração do adsorvente foi viabilizada pelo eluente  $\text{CH}_3\text{COOH}$  na concentração de  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , em 5 ciclos com eficiência maior que 70%.

Gajendiran *et al.* (2024) estudaram a adsorção do corante amarelo reativo utilizando o caule de *Manihot esculenta* como precursor para biocarvão (350 °C/3,5h). Os melhores resultados de  $q$  e %R foram obtidos para pH 7, m/V de  $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , V.A de 150 rpm, t de 25 min,  $C_0$  de  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a 25°C. O modelo de pseudo-primeira ordem foi capaz de descrever a cinética do processo com um  $R^2$  de 0,97. No estudo de equilíbrio, a isoterma de Langmuir representou melhor os dados experimentais com um  $q_{\text{máx}}$  de  $53,47 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Kamath *et al.* (2024) utilizaram o pecíolo da folha de hibisco como material precursor para produção de carvão ativado com KOH (500°C/2 h,  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) visando a remoção dos corantes verde básico 4 e amarelo reativo 15. Considerando os resultados obtidos, o maior %R foi atribuído ao pH igual a 8 (amarelo reativo) e de 9 (verde básico), m/V de  $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , t de 60 min e  $C_0$  de  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . O modelo que melhor representou os dados cinéticos foi o de pseudo-segunda ordem e a isoterma mais adequada seguiu o modelo de Langmuir, com um  $q_{\text{máx}}$  de 41,23 e 61,38  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para o amarelo reativo e verde básico, respectivamente.

Vyavahare *et al.* (2024) estudaram a folha de sicômoro, resíduos de algodão, casca de amendoim, casca de arroz, casca de coco, medula de banana como precursores para produção de biocarvão (400, 600 e 800°C por 1 h) com uso na adsorção de corantes catiônicos. O material proveniente da folha de sicômoro pirolisada a 800°C resultou numa maior adsorção do corante fucsina básica, com  $q$  igual a  $174,50 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . As melhores condições de  $q$  e %R foram atribuídas aos parâmetros de pH igual a 9, m/V de  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $C_0$  de  $3500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , t de 45 min a 40°C. O modelo de pseudo-segunda ordem e o de Freundlich obtiveram uma melhor representação dos dados experimentais, com um  $n$  de 1,74 e  $R^2$  superior a 0,99. Por fim, o estudo termodinâmico indicou uma natureza endotérmica e espontânea do processo.

Como pode ser observado nos trabalhos apresentados, a aplicação de biomassas como precursoras para obtenção de adsorvente tem gerado interesse na comunidade científica. Além

disso, nota-se a ampla aplicação desses materiais na remediação corantes provenientes da indústria têxtil, reforçando sua relevância ao tema.



### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo estão descritos os procedimentos de quantificação do corante amarelo reativo BF-3R, seguidos pela preparação e seleção dos adsorventes, caracterização do material selecionado e do seu precursor, definição das condições operacionais. Bem como, estudos de evolução cinética de adsorção, equilíbrio, comparativo com carvão comercial e regeneração do adsorvente.

#### 3.1 QUANTIFICAÇÃO DO CORANTE

Foi realizada uma varredura espectral de uma solução de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (pH 6,0) a faixa de 200 a 800 nm, em espectrofotômetro ultravioleta/visível (UV/Vis) (METASH, ESPEC-UV5100) visando identificar o comprimento de onda ( $\lambda$ ) característico do grupo cromóforo do corante amarelo reativo BF-3R (AR). Foi também avaliada a influência do pH da solução (3-8) na quantificação do corante. As soluções de trabalhos foram obtidas por diluição da solução estoque de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Todos os reagentes utilizados para ajuste de pH e realização dos ensaios foram de grau analítico.

A curva analítica foi construída considerando a faixa de concentração de 1 a  $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Visando garantir a confiabilidade do método empregado, foram calculados os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), coeficiente de variação (CV) e o coeficiente de correlação (r), conforme o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) (2020).

#### 3.2 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE

As cascas de amendoim, obtidas em estabelecimento comercial da região metropolitana do Recife-PE, foram cortadas, lavadas com água destilada e secas à  $105^\circ\text{C}$  em estufa de secagem (Quimis, Q-317B-22) por 24 h. Após este período, foram trituradas em moinho de facas (Cienlab, CED-430), lavadas com água destilada e secas em estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 24 h. Esse material foi denominado *in natura* ( $C_{IN}$ ).

Em seguida, foram tomadas frações de 20 g do  $C_{IN}$  e levadas a mufla (Quimis, Q318M24) numa rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , permanecendo à  $100^\circ\text{C}$  por 30 min,  $200^\circ\text{C}$  por 1 h e  $350^\circ\text{C}$  por 1 h, conforme metodologia aplicada por Gama (2016). O material resultante foi chamado de carbonizado ( $C_{CN}$ ).

O procedimento de ativação ácida foi realizado utilizando ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%, Vetec) na proporção de 5:3 (p/V) (massa (g) do adsorvente/volume (mL) de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Em seguida, a mistura foi disposta em materiais refratários e levada à mufla (Quimis), submetida a rampa de aquecimento do  $C_{\text{CN}}$ . Visando a remoção do ácido residual, ao atingir a temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ) o material foi lavado com solução de  $\text{NaHCO}_3$  1% (Neon, 100%) até a solução atingir pH entre 6 e 7. Em seguida, o material foi lavado com água destilada e seco em estufa à  $105^\circ\text{C}$  por 24 h. Esse adsorvente foi denominado carvão ativado ( $C_{\text{At}}$ ). Esse procedimento foi adaptado de Clark (2010) que utilizou uma proporção 1:1. Os adsorventes preparados foram classificados em uma série de peneiras de Tyler numa granulometria de 0,09 mm conforme Silva *et al.* (2018).

### 3.3 SELEÇÃO DO ADSORVENTE

Visando selecionar o adsorvente que apresente maior capacidade adsortiva ( $q$ ) e percentual de remoção ( $\%R$ ), foram realizados ensaios em triplicata, utilizando 0,05 g de cada adsorvente em contato com 25 mL da solução ( $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) numa concentração de  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Os ensaios foram realizados conforme Farnane *et al.* (2017), sob agitação de 100 rpm em mesa agitadora (IKA, K130 control) por 2 h, no pH natural da solução (6,0) e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Posteriormente, as amostras foram filtradas em papel de filtro faixa azul (Unifil), sendo o filtrado quantificado por espectrometria UV/Vis. Foram realizados ensaios em branco.

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

O adsorvente selecionado e o seu precursor foram caracterizados pelas técnicas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , com o objetivo de obter a área superficial, diâmetro médio e volume dos poros. A análise foi realizada no Laboratório de Micro Reatores Aplicados a Indústria Química da UFPE, utilizando o equipamento Quantachrome, NOVA-2000. A técnica de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  foi empregada, com aquecimento do material precursor a  $50^\circ\text{C}$  e do selecionado a  $120^\circ\text{C}$ , ambos sob vácuo por 6 h. Através do método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) a área superficial específica foi calculada numa faixa de pressão relativa ( $P/P_0$ ), entre 0,0 e 0,3. Na etapa de dessorção foram obtidos o diâmetro médio do poro e o volume a partir do método Banet, Joyner e Halenda (BJH). As curvas de adsorção e dessorção foram comparadas com as isotermas apresentadas na classificação da IUPAC.

A estabilidade térmica dos adsorventes foi avaliada por meio da técnica de análise termogravimétrica, realizada no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas da UFPE. O ensaio

foi realizado em analisador térmico simultâneo Perkin Elmer, Star 6000, em atmosfera inerte com fluxo de nitrogênio ( $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), a uma taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  em um intervalo de 25 a  $800^\circ\text{C}$ . Os gráficos da análise termogravimétrica (TG) e derivada termogravimétrica (DTG) foram construídos utilizando o *software Origin* (Versão 9.5).

A fim de identificar os modos vibracionais entre as ligações dos grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes foi aplicada a técnica de espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), realizada no Laboratório de Combustíveis da UFPE. Os espectros foram obtidos empregando a técnica de refletância total atenuada (ATR) em espectrômetro Perkin Elmer (Spectrum 400), para o material selecionado antes e após a adsorção do corante e do seu precursor. Os espectros foram avaliados na região do infravermelho numa faixa entre  $4000$  e  $500 \text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Os resultados obtidos foram tratados utilizando o *software Origin* (Versão 9.5).

Por fim, o método do pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) foi realizado visando avaliar a carga superficial dos adsorventes em função do pH da solução, estudo realizado no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade da UFPE. No estudo  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  foram utilizados 0,1 g de cada material em contato com 25 mL de água destilada em pH na faixa de 2 a 11, sob agitação de 300 rpm em mesa agitadora por 24 h a temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ), de acordo com Campos *et al.* (2018). Os pH foram ajustados utilizando NaOH ou HCl ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), e um pHmetro (AKSO, AK103). Após o período de 24 h, as soluções foram filtradas em papel de filtro faixa azul, e medidos os pH. A partir dos resultados obtidos, foi plotado o gráfico  $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$  versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ , sendo o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  a intercepção da curva no eixo das abscissas.

### 3.5 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Nesta seção seguem descritas as metodologias para determinação das condições ideais de operação, que foram selecionadas com base em resultados do grupo de pesquisa. Foram realizados os estudos do pH inicial da solução ( $\text{pH}_{\text{inicial}}$ ), influência da velocidade de agitação (V.A) e da relação massa de adsorvente por volume de solução no processo adsorptivo (m/V).

Os ensaios para avaliar o efeito do pH inicial da solução foram conduzidos com 0,05 g do adsorvente em contato com 25 mL de solução na concentração de  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  variando o pH numa faixa de 3 a 8, sob agitação de 100 rpm por 1 h. Ao final do experimento, as amostras foram filtradas em papel de filtro faixa azul, sendo o filtrado quantificado por espectrofotometria UV/Vis. Foram realizados ensaios em branco.

A fim de avaliar a influência da velocidade de agitação (V.A.) no processo adsorptivo, foram realizados ensaios em triplicata nas velocidades de 100, 200, 300 e 400 rpm, bem como sem agitação. Para isto, foram utilizados 0,05 g do adsorvente em contato com 25 mL da solução de  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  do corante, no pH definido no estudo anterior, por 2 h, a  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ . Em seguida, as amostras foram filtradas em papel de filtro faixa azul quantificadas por espectrofotometria UV/Vis. Foram realizados ensaios em branco.

De modo a definir a melhor relação massa do adsorvente e volume de solução (m/V) para o processo adsorptivo do AR, foram avaliadas sete relações (0,5; 1; 2; 3; 4; 8 e  $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Os ensaios foram realizados utilizando solução de  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  do corante, a  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ , por 2h, na V.A e  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  definidas nos estudos anteriores. Após o final do estudo, as amostras foram filtradas em papel de filtro faixa azul e quantificadas por espectrometria UV/Vis. Através dos dados obtidos foi plotado o gráfico que relaciona a  $q$  com o %R em função da m/V. A melhor relação m/V foi definida com base na intersecção entre as duas curvas.

### 3.6 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

Utilizando as condições definidas nos estudos anteriores, foi avaliada a evolução cinética de adsorção do AR pelo  $\text{C}_{\text{CN}}$ . Os ensaios foram realizados com o adsorvente em contato com a solução numa concentração de  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  e diferentes intervalos de tempo 1 a 360 min. Após cada tempo, as amostras foram filtradas e quantificadas por espectrofotometria UV/Vis.

A fim de avaliar a evolução cinética do processo, foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, (Equação 5, item 2.2.2), pseudo-segunda ordem (Equação 6, item 2.2.2). Além disso, foram aplicados os modelos Weber-Morris (Equação 7) e Boyd (Equações 8), também apresentados no item 2.2.2. Os modelos foram ajustados aos dados experimentais utilizando o *software Origin 8.5* em ajuste não linear. Os ajustes aos modelos foram avaliados através do cálculo dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e da soma residual dos quadrados (RSS).

### 3.7 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO ADSORTIVO

Considerando os resultados obtidos nos estudos anteriores, foram realizados os ensaios de equilíbrio de adsorção utilizando soluções em concentrações no intervalo de 5 e  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  a  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ . O processo adsorptivo será avaliado a partir dos modelos de Langmuir (Equação 2), Freundlich (Equação 3) e Sips (Equação 4), expostos no item 2.2.1, foram ajustados aos dados experimentais, de forma similar aos modelos cinéticos.

### 3.8 COMPARATIVO COM CARVÃO COMERCIAL

Visando avaliar o potencial adsorptivo do adsorvente preparado, foi realizado um comparativo com carvões ativados comerciais, aplicados para remoção de corantes, sendo eles denominados: B (Boyu, carvão ativado, origem não informada) e C<sub>C</sub> (Carbon clear, carvão ativado da casca de coco). Para isso, foram adotadas as condições definidas nos estudos anteriores, de modo a avaliar o  $q$  obtido no tempo de equilíbrio e o percentual de remoção proporcionado pelos adsorventes.

### 3.9 ESTUDO DE REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

Após realizar o processo adsorptivo nas mesmas condições do estudo de equilíbrio com solução a  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , a suspensão foi filtrada e a solução foi quantificada antes e após a adsorção. Em seguida, os papéis de filtro com os adsorventes foram colocados na estufa a  $60^\circ\text{C}$ , por 2 h. Após atingir temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ) as massas do carvão foram pesadas.

Posteriormente, foi realizado o processo de dessorção utilizando 10 mL dos eluentes (2,5 vezes menor que volume de adsorção) água, HCl e NaOH, estes últimos nas concentrações de  $0,01$  e  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Vale salientar que os eluentes utilizados foram selecionados conforme trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa. O percentual de dessorção foi calculado pela Equação 9, apresentada no item 2.2.3. Por fim, definida as condições operacionais da dessorção, um novo ciclo de adsorção foi realizado a fim de avaliar a eficiência da dessorção.

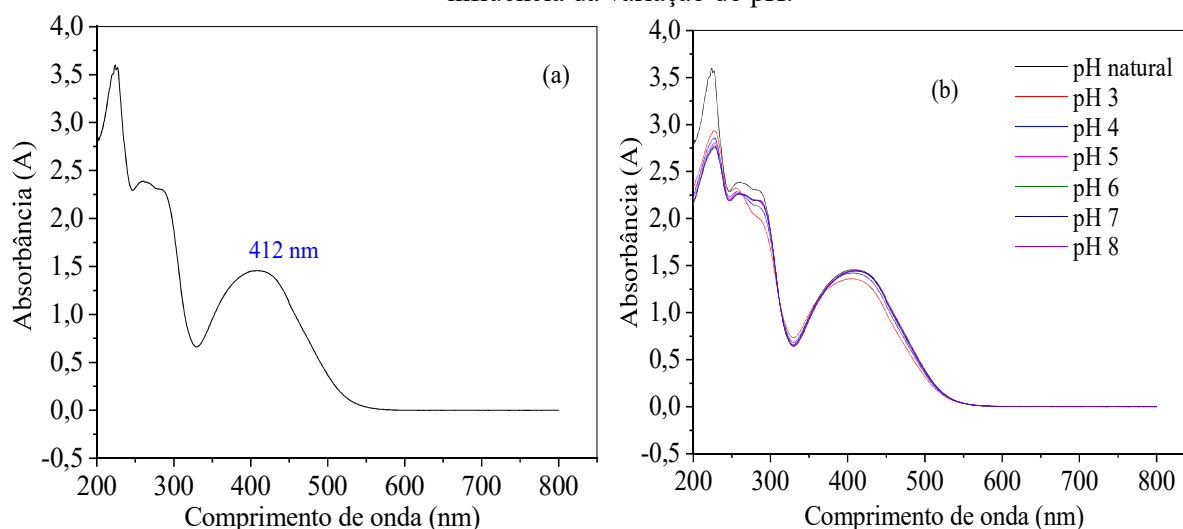
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados os resultados do método para quantificação do corante, da seleção do adsorvente para a adsorção do corante amarelo reativo BF-3R (AR) e a caracterização tanto do material selecionado quanto de seu precursor. Com o adsorvente selecionado, foram estabelecidas as condições operacionais, realizados os estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção. Além disso, estão descritos os resultados do estudo comparativo da capacidade adsorviva do material produzido com carvões comerciais e, por fim, dos ensaios de regeneração do adsorvente por meio do uso de solução eluente.

### 4.1 QUANTIFICAÇÃO DO CORANTE

Com base nos resultados da varredura espectral realizada na faixa de comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 200 a 800 nm, foi possível identificar o  $\lambda$  correspondente ao pico de máxima absorvância associado ao grupo cromóforo do corante. Os espectros resultantes da varredura espectral e da avaliação da influência do pH da solução estão apresentados na Figura 6.

Figura 6 - Espectro Uv/Vis do corante AR: (a) varredura de 200 a 800 nm em pH natural e (b) a influência da variação do pH.



Fonte: A autora (2024).

A partir da Figura 6(a), é possível constatar que o pico característico do grupo cromóforo do corante AR está situado em 412 nm. Os picos observados abaixo de 350 nm estão associados à presença de grupos aromáticos.

Para avaliar os efeitos do pH da solução, foram realizadas varreduras espectrais numa faixa de pH entre 3 a 8, conforme mostrado na Figura 6(b). Os espectros obtidos indicaram que

as variações de pH não causaram deslocamento dos picos, sendo assim, os estudos podem ser conduzidos dentro dessa faixa.

Visando a quantificação do AR foi construída uma curva analítica. Os parâmetros analíticos avaliados, faixa linear, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), coeficiente de variação e (CV) e coeficiente de correlação ( $r$ ) estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros da curva analítica para quantificação do corante AR no  $\lambda$  de 412 nm.

| Parâmetro                                      | Valores |
|------------------------------------------------|---------|
| Faixa linear ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 1 a 60  |
| LD ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )           | 0,12    |
| LQ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )           | 0,43    |
| CV (%)                                         | 4,21    |
| $r$                                            | 0,9999  |

Fonte: A autora (2024).

Conforme os valores indicados na Tabela 2, pode-se verificar que o coeficiente de correlação corresponde a curva do analítica foi superior a 0,99 e coeficiente de variação (CV%) inferior a 5%, sendo assim considerada precisa e exata, conforme INMETRO (2020) e Harris (2017), respectivamente.

## 4.2 SELEÇÃO DO ADSORVENTE

Foram produzidos 3 adsorventes a partir da casca de amendoim, sendo eles *in natura* ( $C_{IN}$ ), carbonizado ( $C_{CN}$ ) e ativado quimicamente com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $C_{AT}$ ). Os adsorventes foram aplicados na adsorção do corante AR a fim de selecionar o que apresentasse a maior capacidade adsortiva e percentual de remoção %R. Os resultados desses ensaios estão na Tabela 3.

Tabela 3 - Capacidade adsortiva e percentual de remoção dos adsorventes avaliados. Condições:  $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; V.A = 100 rpm; pH = 6,0;  $T = 28 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $t = 2 \text{ h}$ .

| Adsorvente                               | $q \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | %R          |
|------------------------------------------|------------------------------------|-------------|
| <i>In natura</i> ( $C_{IN}$ )            | $4,4 \pm 0,1$                      | 17,8        |
| <b>Carbonizado (<math>C_{CN}</math>)</b> | <b><math>6,3 \pm 0,2</math></b>    | <b>25,6</b> |
| Ativado ( $C_{AT}$ )                     | $4,3 \pm 0,1$                      | 17,3        |

Fonte: A autora (2024).

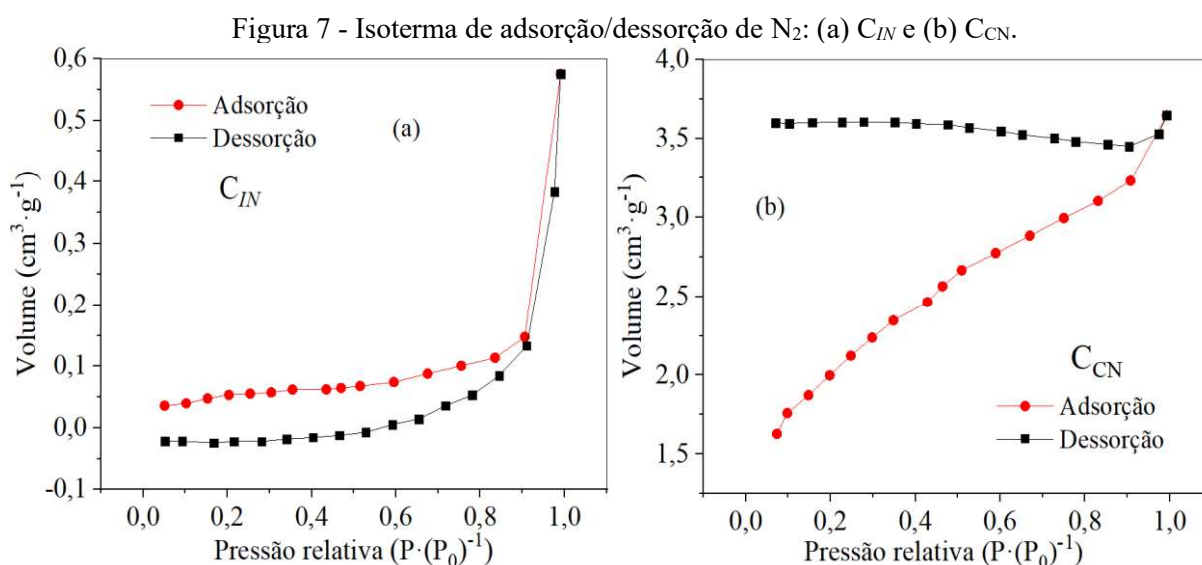
Através da Tabela 3, se pode verificar que todos os materiais têm potencial para adsorção do corante AR. No entanto, o carbonizado ( $C_{CN}$ ) proporcionou uma maior capacidade adsorptiva e percentual de remoção. O adsorvente ativado quimicamente resultou numa redução da capacidade adsorptiva do corante AR. Segundo Gautam *et al.* (2014), o uso de reagentes ácidos pode resultar em modificações estruturais da adsorvente, resultando numa redução da área superficial e volume dos poros, o que pode estar associado à redução do valor de  $q$ . Desta forma, como o material  $C_{CN}$  apresentou os melhores resultados, este foi selecionado para os demais estudos.

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

Após o estudo de seleção do adsorvente, foram realizadas as caracterizações do material selecionado e do seu precursor. A seguir serão apresentados os resultados referentes à caracterização do  $C_{CN}$  e  $C_{IN}$  pelas técnicas de adsorção/dessorção de  $N_2$ , FT-IR, TG e pelo método de  $pH_{PCZ}$ .

#### 4.3.1 Adsorção/dessorção de nitrogênio

A aplicação da técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio viabiliza a caracterização textural dos adsorventes perante sistemas sólido-gás. As isotermas correspondentes aos adsorventes  $C_{CN}$  e  $C_{IN}$  seguem expostas na Figura 7.



Fonte: A autora (2024).



Segundo a classificação proposta pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (Thommes *et al.*, 2015 - Figura 3, item 2.2.1), a Figura 7(a), para  $C_{IN}$ , se assemelha a isoterma do Tipo III, indicando uma maior afinidade entre as moléculas do gás  $N_2$  e baixa interação adsorvente-adsorvato. Esse tipo de isoterma é atribuído a sólidos porosos e de superfície irregular. Em contrapartida, a curva apresentada na Figura 7(b) se assemelha a isoterma do tipo IV(a), sendo atribuída a sólidos com mesoporos com poros superiores a 4 nm de largura.

Ambos os materiais apresentaram o fenômeno de histerese não fechada, sendo mais acentuada no material carbonizado. De acordo com Qi *et al.* (2017), o fenômeno de histerese em isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  estão associadas à condensação capilar em estruturas mesoporosas. O não fechamento do ciclo de histerese pode ser atribuído à falta de rigidez do material, podendo causar sua deformação e aprisionamento do  $N_2$ , à afinidade do gás com a superfície heterogênea do adsorvente e ao potencial de adsorção nas paredes do poro. Segundo Calvo-Muñoz *et al.* (2016), uma alça mais larga de histerese, indica uma maior proporção de mesoporos. Na Tabela 4 estão os valores de área superficial, volume e diâmetro dos poros para os materiais  $C_{IN}$  e  $C_{CN}$ .

Tabela 4 - Valores do volume do poro, diâmetro médio e área superficial para o  $C_{IN}$  e  $C_{CN}$ .

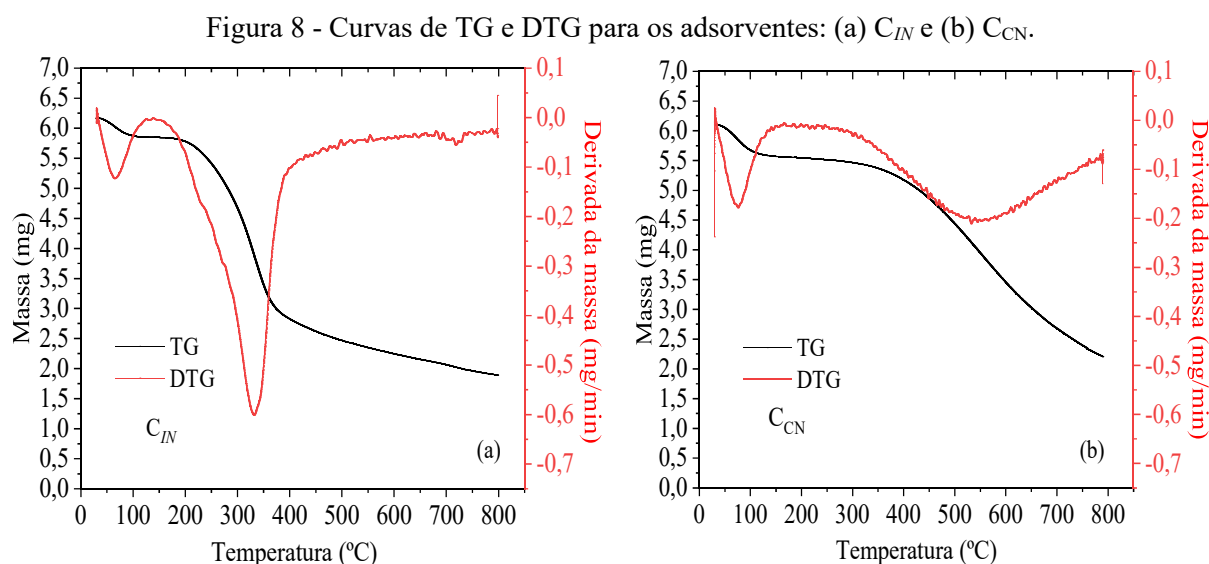
| Parâmetro                               | $C_{IN}$ | $C_{CN}$ |
|-----------------------------------------|----------|----------|
| Volume do poro ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )  | 0,007    | 0,013    |
| Diâmetro médio do poro (nm)             | 5,832    | 3,577    |
| Área superficial ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | 1,411    | 35,670   |

Fonte: A autora (2024).

A partir dos valores expostos na Tabela 4, pode-se observar que após o procedimento de carbonização ocorreu um aumento do volume do poro e da área superficial e uma redução do diâmetro dos poros. Possivelmente esse aumento da área superficial e volume dos poros proporcionou uma maior capacidade adsortiva para o  $C_{CN}$  quando comparado a  $C_{IN}$  no estudo de seleção do material. Resultados similares foram encontrados por Oliveira (2019) após o processo de carbonização do sabugo de milho. Com base nos valores de diâmetro médio dos poros, ambos os adsorventes podem ser classificados como mesoporosos, ou seja, compreendem a faixa de 2 a 50 nm (20 a 50 Å), conforme Thommes *et al.* (2015).

### 4.3.2 Análise termogravimétrica

Buscando investigar a estabilidade térmica dos materiais adsorventes, foi aplicada a técnica de análise termogravimétrica. Os gráficos de TG e DTG para os materiais adsorptivos  $C_{IN}$  e  $C_{CN}$  estão expostos na Figura 8.



Fonte: A autora (2024).

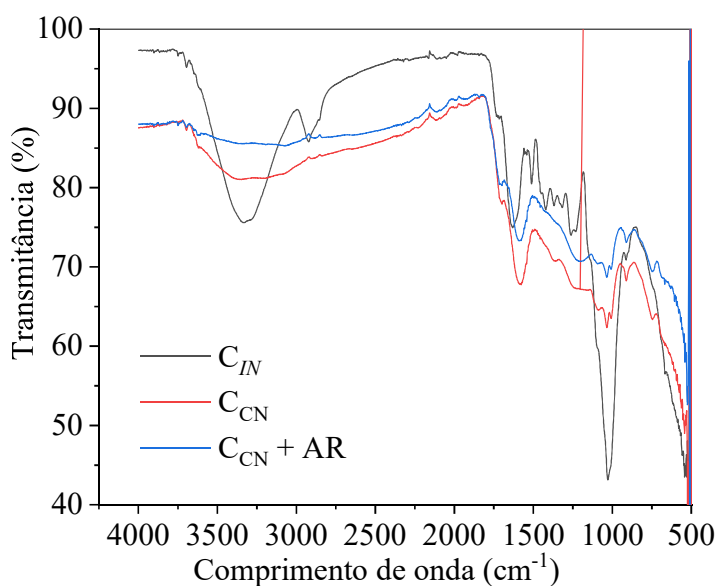
Com base na Figura 8(a), observa-se que a curva TG do  $C_{IN}$  apresentou dois estágios distintos de decaimento térmico. O primeiro estágio, abaixo de 200°C, mostrou uma redução de aproximadamente 4,88%. Segundo Araújo *et al.* (2018), essa decomposição está associada à perda de umidade e moléculas de água contidas no material. O segundo estágio, entre 200°C e 400°C, apresentou uma redução significativa de massa de 63,41%, com o pico da DTG próximo de 350°C, indicando a temperatura ideal para carbonização. De acordo com Oliveira (2019) e Campos *et al.* (2020), esse comportamento se deve à liberação de compostos voláteis e degradação térmica da celulose, hemicelulose e lignina presentes na biomassa. O material  $C_{IN}$  obteve uma perda de massa total de 68,29%.

De forma similar ao  $C_{IN}$ , nota-se na Figura 8(b) um estágio de decomposição abaixo de 200°C, com uma perda 8,13% em massa. O segundo estágio do  $C_{CN}$ , próximo de 400°C até 800°C, apresentou o maior decaimento de massa, com uma redução de 59,81% em massa. Esse resultado é atribuído ao processo de carbonização da biomassa, com as perdas supracitadas. O material  $C_{CN}$  apresentou uma perda de massa total de 67,94%.

### 4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A fim de identificar os grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes  $C_{IN}$  e  $C_{CN}$  com e sem o corante, foram realizados espectros de FT-IR, conforme apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Espectros de FT-IR para  $C_{IN}$  e  $C_{CN}$ .



Fonte: A autora (2024).

Com base nos espectros apresentados na Figura 9, pode-se observar uma redução da intensidade de alguns picos do  $C_{IN}$  em comparação ao  $C_{CN}$ . Essa redução fica evidente nas faixas de 3500 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ , 3000 a 2750  $\text{cm}^{-1}$ , 1450 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  e 1200 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . De acordo com Gama (2021) e Silva *et al.* (2018), esse comportamento pode ser atribuído à degradação térmica sofrida pelo material celulósico e lignocelulósico durante o processo de carbonização da casca do amendoim.

A banda 3500 e 3200  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde ao estiramento vibracional da hidroxila (-OH), pode estar relacionada à água e/ou a grupos de álcoois e fenóis. A ocorrência deste grupo no material carbonizado pode ser devido à degradação prévia e parcial da hemicelulose e celulose (Li *et al.* 2013). Segundo Zhao *et al.* (2020), a banda compreendida entre 3000 e 2750  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada à aromatização da estrutura do adsorvente  $C_{IN}$ , causando a perda de ligações C-H em estruturas alifáticas, ausente no espectro de  $C_{CN}$ .

A degradação do adsorvente  $C_{IN}$  resulta na liberação de vários grupos funcionais, incluindo lignina (-C=O), identificado entre 1750 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , hemicelulose (-COOH) e celulose

(-C-O), grupos aromáticos (C=C) e compostos carbonílicos (C-H, C=O), encontrados na faixa entre 1450 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  (Zama *et al.* 2017; Oliveira, 2019; Gama, 2021).

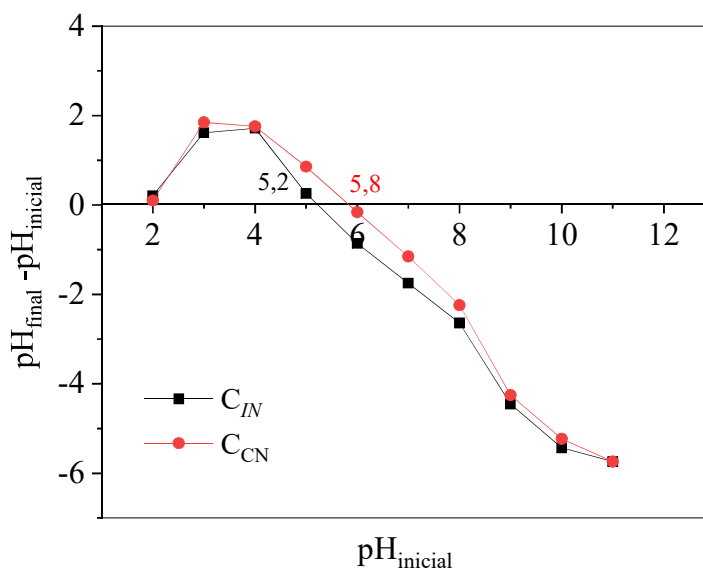
Por fim, a banda entre 1200 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , enfraquecida após a carbonização, pode ser relacionada a ligações C-O, características de álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis e ésteres, conforme Silva *et al.* (2018) e Santos *et al.* (2022). Este resultado está associado à degradação do material com o aumento da temperatura.

Comparando os espectros de  $C_{CN}$  antes e após a adsorção do corante AR, pode-se constatar uma redução dos picos na faixa de 3500 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  e 1750 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Deste modo, a adsorção do contaminante, provavelmente está associada às bandas correspondentes a grupos -OH, C=O (lignina), -COOH (hemicelulose) e -C-O (celulose).

#### 4.3.4 pH do ponto de carga zero

O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é um parâmetro relevante para identificar o ponto em que o adsorvente apresenta carga nula. Os valores do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  para o  $C_{IN}$  e  $C_{CN}$  seguem na Figura 10.

Figura 10 - pH do ponto de carga zero para  $C_{IN}$  e  $C_{CN}$ .



Fonte: A autora (2024).

A partir da Figura 10, é possível visualizar que o valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  variou de 5,2 para 5,8, representando um aumento de 11,54% após carbonização. Esse resultado favoreceu o processo adsorptivo, tal como foi apresentado pelo estudo de seleção de adsorvente (item 4.2). De acordo

com Gama (2021), o processo de carbonização da biomassa tende a elevar o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  em virtude do aumento do número de grupos oxigenados na superfície do biocarvão.

#### 4.4 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Visando obter os parâmetros que viabilizem uma maior eficiência de adsorção, foram estudados o efeito do pH da solução, velocidade de agitação e relação massa de adsorvente por volume de solução.

##### 4.4.1 Estudo da influência do pH inicial da solução no processo adsorativo

O pH da solução é um fator determinante para o processo adsorativo, pois pode provocar alterações na carga superficial do adsorvente e até modificar a estrutura da molécula do adsorvato. Os resultados do estudo do pH da solução estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Capacidade adsorativa do  $\text{C}_{\text{CN}}$  em função do pH da solução. Condições:  $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $V.A = 100 \text{ rpm}$ ,  $\text{pH} = 3 \text{ a } 8$ ,  $T = 28 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $t = 1 \text{ h}$ .

| <b>pH</b> | <b><math>q \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})</math></b> | <b>%R</b>   |
|-----------|------------------------------------------------------|-------------|
| <b>3</b>  | <b>8,6</b>                                           | <b>37,6</b> |
| 4         | 3,0                                                  | 12,2        |
| 5         | 3,4                                                  | 13,8        |
| 6         | 2,0                                                  | 8,0         |
| 7         | 1,7                                                  | 6,7         |
| 8         | 2,1                                                  | 8,5         |

Fonte: A autora (2024).

Na Tabela 5, pode-se verificar que à medida que ocorreu o aumento do pH, os valores de  $q$  reduziram em torno de 80%. Esta redução pode ser atribuída à repulsão eletrostática entre o adsorvato-adsorvente, causada por cargas negativas em valores de pH superiores ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do adsorvente. Deste modo, a maior eficiência é observada em pH inferiores a 6,0, pois neste intervalo ocorre uma maior atração entre a superfície carregada positivamente e o corante aniônico AR. Resultados similares foram obtidos por Benkaddour *et al.* (2018), ao avaliar o uso de adsorvente produzido a partir de resíduos de melancia na adsorção do corante amarelo reativo. Tendo em vista a diferença entre os valores de  $q$  e %R, para os pontos avaliados, o pH 3 foi adotado para os ensaios posteriores.

#### 4.4.2 Influência da velocidade de agitação no processo adsorativo

Como a velocidade de agitação (V.A) é um dos fatores que influenciam diretamente o processo adsorativo, foram estudadas diferentes V.A e o sistema em repouso. Os resultados obtidos para os ensaios de influência da velocidade de agitação na adsorção do corante AR pelo  $C_{CN}$  estão na Tabela 6.

Tabela 6 - Capacidade adsorativa  $C_{CN}$  em função da velocidade de agitação. Condições:  $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , V.A = 0 a 400 rpm, pH = 3,  $T = 28 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $t = 2 \text{ h}$ .

| V.A (rpm)  | $q \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | %R          |
|------------|------------------------------------|-------------|
| 0          | $9,4 \pm 0,9$                      | 41,8        |
| 100        | $9,8 \pm 0,4$                      | 43,8        |
| <b>200</b> | <b><math>11,0 \pm 0,4</math></b>   | <b>49,4</b> |
| 300        | $9,4 \pm 1,7$                      | 42,1        |
| 400        | $10,4 \pm 0,6$                     | 46,2        |

Fonte: A autora (2024).

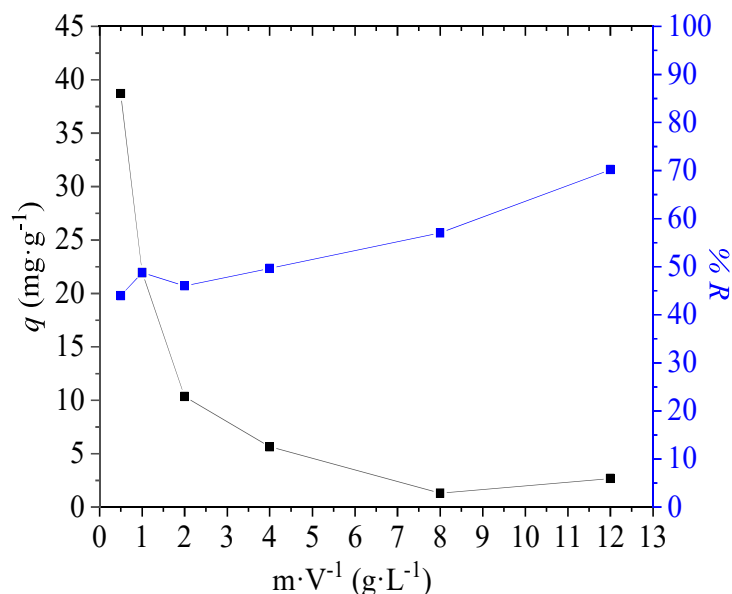
Pela Tabela 6, é possível verificar que a velocidade de agitação, na faixa avaliada, proporcionou um aumento da capacidade adsorativa até 200 rpm. Esse fato pode ser atribuído a dificuldades durante o processo de agitação para 300 e 400 rpm, em que parte do adsorvente ficou retida nas paredes da vidraria, ocasionando um menor contato com a solução do corante.

Os valores de  $q$  apresentaram uma dispersão de 14,5% entre os extremos (sem e com agitação de 200 rpm). Dentre as velocidades avaliadas, a de 200 rpm apresentou os maiores valores de  $q$  e %R, estando associados à redução da camada limite do adsorvente e, consequentemente, ocasionando o aumento do coeficiente de transferência de massa. Desta forma, esta velocidade de agitação foi a selecionada para os estudos subsequentes.

#### 4.4.3 Efeito da relação massa do adsorvente por volume de solução no processo adsorativo

A relação de massa de adsorvente por volume de solução ( $m/V$ ) é um importante parâmetro que afeta o processo de adsorção. Buscando avaliar seu efeito na adsorção do corante AR pelo  $C_{CN}$ , foram testadas diferentes relações, conforme pode ser observado na Figura 11.

Figura 11 - Influência da relação massa do adsorvente por volume da solução no processo adsorptivo. Condições:  $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $m/V = 0,5$  a  $12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V.A = 200 \text{ rpm}$ ;  $\text{pH} = 3$ ;  $T = 28 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $t = 2 \text{ h}$ .



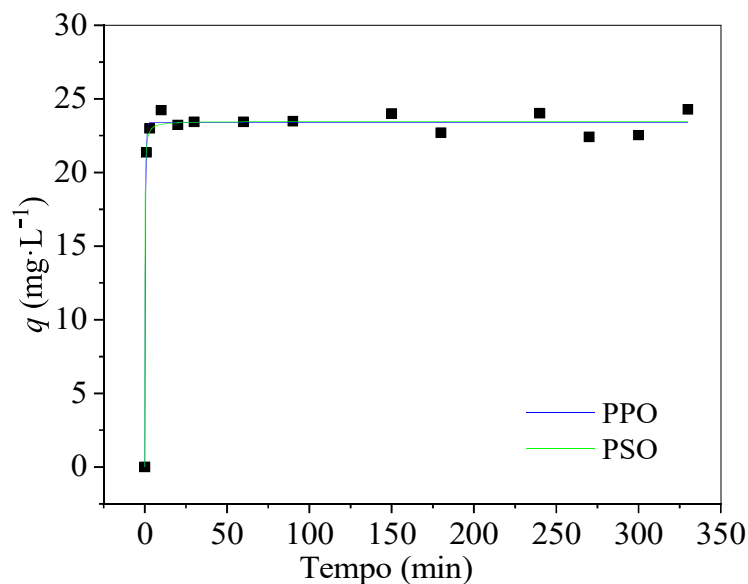
Fonte: A autora (2024).

Como pode ser observado na Figura 11, com o aumento da relação  $m/V$  ocorre um acréscimo do percentual de remoção, visto que seu valor é elevado de 44,00 para 70,2% à medida em que a relação  $m/V$  variou de 0,5 a  $12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Segundo Raji *et al.* (2023), isso ocorre devido à disponibilidade de sítios livres para a adsorção. Ainda de acordo com a Figura 11, pode-se verificar que diferente do  $\%R$ , a capacidade adsorptiva reduziu de  $37,7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para  $2,7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  à medida que a relação aumentou. Esse resultado pode ser relacionado à elevada concentração de biomassa com sítios disponíveis não ocupados. Visando obter uma melhor relação entre a capacidade adsorptiva e o percentual de remoção, com base na intersecção entre as curvas, a relação  $m/V$  de  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $q$  de  $21,96 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $\%R$  de 48,76%) foi selecionada para os estudos seguintes.

#### 4.5 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

Após a definição das condições operacionais, foi avaliada a evolução cinética de adsorção do corante AR pelo  $C_{CN}$ . O estudo cinético permite avaliar a eficiência adsorptiva em função do tempo, bem como identificar o mecanismo de adsorção e sua etapa controladora. Os ajustes aos modelos cinéticos estão ilustrados na Figura 12.

Figura 12 - Evolução cinética da adsorção do corante AR pelo C<sub>CN</sub> no intervalo de 1 a 360 min. Condições: C<sub>0</sub> = 50 mg·L<sup>-1</sup>, m/V = 1 g·L<sup>-1</sup>; V.A = 200 rpm; pH = 3 e T = 28 ± 2°C.



Fonte: A autora (2024).

A partir da Figura 12, é possível observar que a evolução cinética foi rápida nos primeiros minutos de adsorção, com o equilíbrio sendo atingido em 90 minutos. Esse resultado pode estar associado à oferta de sítios ativos presentes no adsorvente nos minutos iniciais. Ainda na Figura 12, pode ser constatado que ambos os modelos cinéticos aplicados obtiveram um bom ajuste aos dados experimentais. Resultados similares foram obtidos por Kamath *et al.* (2024) e Gajendiran *et al.* (2024), descrito no item 2.4. Os resultados referentes aos ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em sua forma não linearizada seguem apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para adsorção do corante AR pelo C<sub>CN</sub>.

| Modelo | Parâmetro                       |            |
|--------|---------------------------------|------------|
| PPO    | $k_1$ (min <sup>-1</sup> )      | 2,4 ± 0,3  |
|        | $q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )     | 23,4 ± 0,2 |
|        | R <sup>2</sup>                  | 0,99       |
|        | RSS                             | 4,6        |
| PSO    | $k_2$ (g·mg·min <sup>-1</sup> ) | 0,5 ± 0,2  |
|        | $q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )     | 23,5 ± 0,2 |
|        | R <sup>2</sup>                  | 0,99       |
|        | RSS                             | 4,8        |

Fonte: A autora (2024).

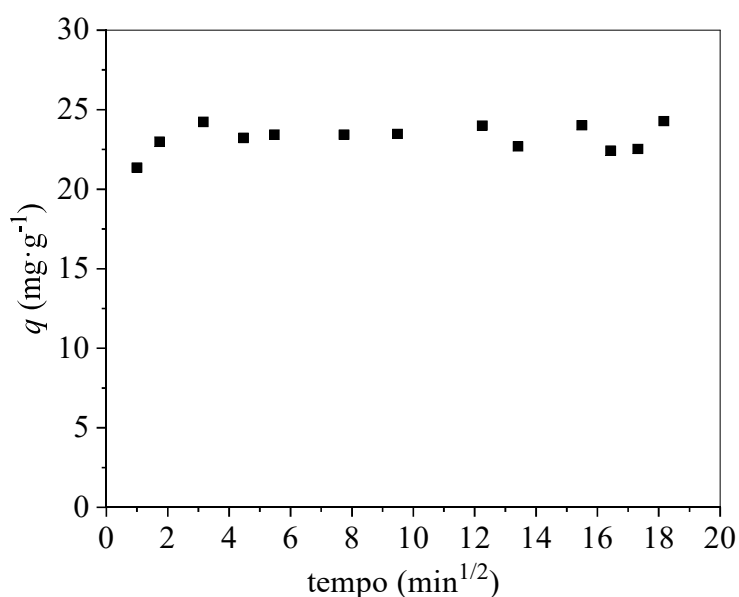


Baseado nos dados expostos na Tabela 7, ambos os modelos foram capazes de descrever a cinética de adsorção, visto que apresentaram valores de  $R^2$  de 0,99 e RSS semelhantes. Este resultado evidencia que a taxa de ocupação dos sítios é proporcional ao número de sítios disponíveis e, também dependente da quantidade do corante adsorvido na superfície do adsorvente.

Contudo, pode-se verificar na Tabela 7 que a constante  $k_1$  apresentou um valor de 79,2% superior ao de  $k_2$ , indicando uma adsorção mais rápida para o modelo de pseudo-primeira ordem. Estas constantes são inversamente proporcionais ao tempo até o sistema atingir o equilíbrio, sendo assim, quanto mais alto o valor da constante, mais rápido é o processo cinético. De acordo com Tan e Hameed (2017), as constantes de  $k_1$  e  $k_2$  são constantes que combinam efeitos reativos e difusionais sob condições específicas, sendo destacados alguns fatores que podem influenciar nesses valores, sendo eles: concentração inicial do adsorvato, tamanho da partícula e velocidade de agitação.

Ao comparar o valor de  $q$  calculado através dos dados experimentais com os obtidos pelos modelos, foi verificado uma variação de 0,47% para o modelo de PPO e de 2,68% para o de PSO. Considerando que os percentuais de variação  $q$  teórico e o real foram inferiores a 5%, ambos os modelos são capazes de representar os dados de forma eficaz. A fim de determinar a etapa controladora do processo, foi aplicado o modelo de Weber-Morris, como pode ser observado na Figura 13.

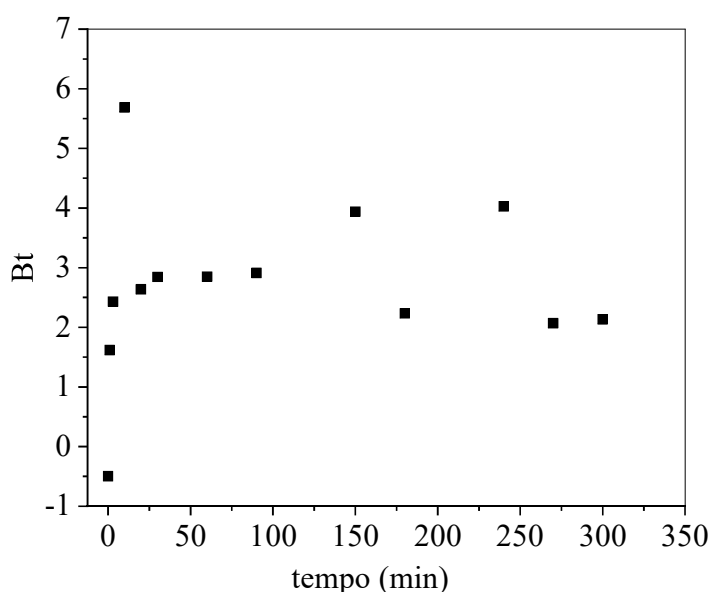
Figura 13 - Ajuste dos dados cinéticos de adsorção do AR pelo  $C_{CN}$  ao modelo intrapartícula de Weber-Morris.



Fonte: A autora (2024).

Como ilustrado na Figura 13, observa-se que, devido à rápida adsorção do corante AR pelo  $C_{CN}$ , foi identificada apenas uma região correspondente à etapa de equilíbrio do processo. De acordo com Yao, Qi e Wang (2010), essa etapa é regida pela saturação dos sítios ativos disponíveis e pela redução da concentração do adsorvato na fase fluida. Além disso, os dados não seguem um comportamento linear e nem passa pela origem, indicando que existe mais de uma etapa que controla o processo. Visando verificar este comportamento, foi aplicado o modelo Boyd, conforme a Figura 14.

Figura 14 - Ajuste dos dados cinéticos de adsorção do corante AR pelo  $C_{CN}$  ao modelo de Boyd.



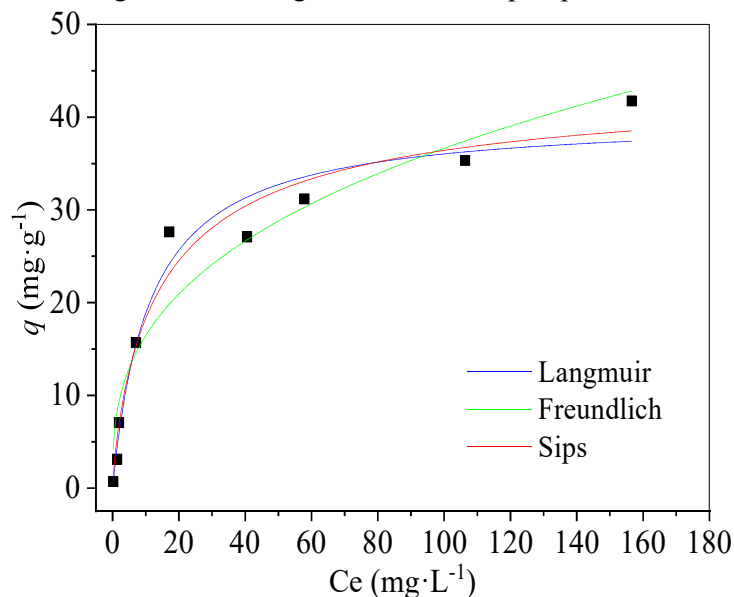
Fonte: A autora (2024).

Na Figura 14, observa-se que os dados experimentais não apresentam um comportamento linear e não passam pela origem. Este resultado corrobora com o observado pelo Modelo de Weber-Morris.

#### 4.6 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO ADSORTIVO

O estudo de equilíbrio de adsorção permite avaliar a capacidade adsorptiva do material. A isoterma com os dados experimentais e ajuste de modelos estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Equilíbrio adsorção do AR pelo C<sub>CN</sub> e ajuste dos modelos Langmuir, Freundlich e Sips. Condições: C<sub>o</sub> de 5 a 200 mg·L<sup>-1</sup>; m/V = 1 g·L<sup>-1</sup>; V.A = 200 rpm; pH = 3; T = 28 ± 2°C e t = 90 min.



Fonte: A autora (2024).

A partir da Figura 15 pode ser observado que a curva de equilíbrio se assemelha à curva da classe *L2*, proposta por Giles *et al.* (1960) (Figura 4, item 2.2.1). De acordo com os autores, as curvas do tipo *L*, também conhecidas como *Langmuir*, indicam uma forte interação entre adsorvente e o adsorvato, caracterizando-se por uma curvatura inicial voltada para baixo. Ademais, o subgrupo 2 sugere a ocorrência de monocamada, dado a ocorrência de apenas um platô, indicando a saturação do adsorvente. Os parâmetros calculados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, através da regressão não-linear estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para adsorção do AR pelo C<sub>CN</sub>.

| Modelo     | Parâmetros                                                     | Valores     |
|------------|----------------------------------------------------------------|-------------|
| Langmuir   | $K_L$ (L·mg <sup>-1</sup> )                                    | 0,10 ± 0,02 |
|            | $q_{m\acute{a}x}$ (mg·g <sup>-1</sup> )                        | 40,1 ± 2,4  |
|            | R <sup>2</sup>                                                 | 0,96        |
|            | RSS                                                            | 58,94       |
| Freundlich | $K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> ·g <sup>-1</sup> ·L <sup>-1</sup> ) | 7,4 ± 1,6   |
|            | $n$                                                            | 2,9 ± 0,4   |
|            | R <sup>2</sup>                                                 | 0,93        |
|            | RSS                                                            | 113,72      |
| Sips       | $K_S$                                                          | 0,11 ± 0,04 |
|            | $q_{m\acute{a}x}$ (mg·g <sup>-1</sup> )                        | 44,3 ± 7,2  |
|            | $n_S$                                                          | 1,2 ± 0,3   |
|            | R <sup>2</sup>                                                 | 0,96        |
|            | RSS                                                            | 54,60       |

Fonte: A autora (2024).

Analisando os dados expostos na Tabela 8, observa-se que os valores de  $R^2$  foram iguais para os modelos de Langmuir e Sips, e superiores ao modelo de Freundlich, com este apresentando o maior valor de erro residual. Com base nos valores de RSS, os modelos de Langmuir e Sips foram capazes de descrever os dados experimentais. No entanto, como o valor do  $n_S$  está próximo de 1, trata-se de um indicativo da tendência a Langmuir, corroborando com a classificação obtida para o formato da curva de equilíbrio, conforme classificação de Giles *et al.* (1960).

Um comparativo dos resultados obtidos neste trabalho com artigos da literatura está apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 – Comparações do  $C_{CN}$  com trabalhos da literatura que utilizaram adsorventes produzidos a partir de resíduos agroindustriais para remoção do corante AR.

| Adsorvente                                             | $C_{0máx}$<br>( $mg \cdot L^{-1}$ ) | $q_{máx}$<br>( $mg \cdot g^{-1}$ ) | $t_{eq}$<br>(min) | pH | m/V<br>( $g \cdot L^{-1}$ ) | Modelo   | Autor                               |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------|----|-----------------------------|----------|-------------------------------------|
| Caule de <i>Manihot esculenta</i><br>(Carbonizada)     | 50                                  | 53,5                               | 25                | 7  | 20                          | Langmuir | Gajendiran, <i>et al.</i><br>(2024) |
| Folha de hibisco<br>(Carbonizado + Ativada com<br>KOH) | 90                                  | 41,2                               | 60                | 3  | 6                           | Langmuir | Kamath <i>et al.</i><br>(2024)      |
| Casca de amendoim<br>(Carbonizada)                     | 200                                 | 40,1                               | 90                | 3  | 1                           | Langmuir | Este estudo                         |

Fonte: A autora (2024).

Em que:  $C_{0máx}$  a concentração inicial máxima do adsorvato.

Com base na Tabela 9, pode-se verificar que este trabalho utilizou a menor relação m/V na remoção do corante AR. Em termos de capacidade adsortiva máxima, Gajendiran *et al.* (2024) obtiveram os maiores valores, num tempo de equilíbrio ( $t_{eq}$ ) e concentração inicial máxima ( $C_{0máx}$ ) inferiores ao obtido para a casca de amendoim carbonizada. Contudo, estudos utilizaram a relação m/V de 20 vezes, respectivamente, superior ao utilizado neste estudo.

Em comparação à folha de hibisco (Kamath *et al.*, 2024), o  $C_{CN}$  resultou numa maior  $q_{máx}$ , num tempo de equilíbrio semelhante e relação m/V 6 vezes menor. Vale ressaltar que o  $C_{CN}$  obteve um melhor ajuste para o modelo de Sips, indicando uma maior complexidade do material.

#### 4.7 COMPARATIVO COM CARVÃO COMERCIAL

A fim de avaliar a eficiência do  $C_{CN}$ , foi realizado um estudo comparativo com dois carvões comerciais, cujos resultados de  $q$  e  $\%R$  estão na Tabela 10.

Tabela 10 - Comparativo da capacidade adsortiva e percentual de remoção dos carvões comerciais B e C<sub>C</sub> com o C<sub>CN</sub> na remoção do corante AR. Condições: C<sub>0</sub> de 50 mg·L<sup>-1</sup>; m/V = 1 g·L<sup>-1</sup>; V.A = 200 rpm; pH = 3; T = 28 ± 2°C e t = 90 min.

| Adsorvente      | <i>q</i> (mg·g <sup>-1</sup> ) | % <i>R</i> |
|-----------------|--------------------------------|------------|
| B               | 35,09 ± 0,37                   | 84,11      |
| C <sub>C</sub>  | 31,32 ± 0,60                   | 75,19      |
| C <sub>CN</sub> | 28,43 ± 0,18                   | 68,51      |

Fonte: A autora (2024).

A partir da Tabela 10, observa-se que todos os adsorventes aplicados proporcionaram a remoção do corante AR. Além disso, é possível verificar que o C<sub>CN</sub> apresentou um *q* inferior aos demais, com uma redução de 18,96% e 9,23% em comparação ao B e C<sub>C</sub>, respectivamente. No entanto, pode-se destacar que o adsorvente utilizado neste trabalho foi obtido a partir de uma biomassa residual abundante no país, cuja composição favorece o processo adsorativo, conforme apresentado no item 2.3. Essa característica valoriza sua aplicação para obtenção de adsorventes devido à disponibilidade do material e redução dos impactos ambientais que este resíduo pode desencadear ao meio ambiente.

#### 4.8 ESTUDO DE REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

A fim de investigar o potencial de regeneração do C<sub>CN</sub>, foram empregados diferentes eluentes (H<sub>2</sub>O, HCl e NaOH). Os resultados dos percentuais de adsorção e dessorção obtidos durante os ciclos de adsorção/dessorção realizados seguem na Tabela 11. Vale ressaltar que no primeiro ciclo de adsorção foi obtido 62,8% de remoção.

Tabela 11 - Percentual de adsorção e dessorção do AR nos ciclos de adsorção/dessorção. Condições adsorção: C<sub>0</sub> de 5 a 200 mg·L<sup>-1</sup>; V<sub>ad</sub> = 25 mLm/V = 1 g·L<sup>-1</sup>; V.A = 200 rpm; pH = 3; T = 28 ± 2°C e t = 90 min. Condições da dessorção: Eluentes – H<sub>2</sub>O, HCl (0,01 e 0,05 mol·L<sup>-1</sup>) e NaOH (0,01 e 0,05 mol·L<sup>-1</sup>); V<sub>des</sub> = 10 mL (2,5 vezes menor); m/V = 1 g·L<sup>-1</sup>; V.A = 200 rpm; T = 28 ± 2°C e t = 90 min.

| Eluente          | Concentração (mol·L <sup>-1</sup> ) | 1º Ciclo Dessorção (% <i>E</i> ) | 2º Ciclo Adsorção (% <i>R</i> ) |
|------------------|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| H <sub>2</sub> O | -                                   | 6,5%                             | 50,8%                           |
| HCl              | 0,01                                | 0,1%                             | 51,8%                           |
|                  | 0,05                                | 1,9%                             | 52,3%                           |
| NaOH             | 0,01                                | 53,2%                            | 10,9%                           |
|                  | 0,05                                | 66,4%                            | 5,7%                            |

Fonte: A autora (2024).

Conforme apresentado na Tabela 11, o eluente que promoveu maior percentual de dessorção (%*E*) foi o NaOH, em ambas as concentrações. No entanto, observou-se que no

segundo ciclo de adsorção houve uma queda significativa no %R, que foi de 51,9% para a concentração de  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e de 57,1% para  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , em comparação ao primeiro ciclo. Essa redução pode ser atribuída à atração eletrostática entre os íons  $\text{Na}^+$  e as cargas negativas presentes na superfície do adsorvente, limitando a disponibilidade de sítios de adsorção. Além disso, o contato do  $\text{C}_{\text{CN}}$  com o meio básico pode ter alterado suas propriedades superficiais, impactando diretamente na eficiência de adsorção do corante. Resultados similares foram obtidos por Munagapati *et al.* (2022) ao empregar cascas de lichia na adsorção do corante vermelho reativo.

Em contrapartida, embora a aplicação de HCl como eluente tenha resultado em um baixo %E observa-se que, no segundo ciclo de adsorção, a redução no %R foi de apenas 11%, para ambas as concentrações, quando comparado ao primeiro ciclo de adsorção. Isto sugere que o meio ácido favorece a adsorção do corante AR, em virtude da atração eletrostática entre o AR e o  $\text{C}_{\text{CN}}$ , potencializada pela presença de cargas positivas no meio ácido.

O uso da água como eluente apresentou uma baixa eficiência de dessorção, com apenas 6,5%. Porém, no segundo ciclo de adsorção, o %R foi equivalente ao valor obtido para o HCl na concentração de  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Este comportamento indica a existência de sítios ativos ainda disponíveis no adsorvente para o segundo ciclo de adsorção.

De um modo geral, considerando os baixos percentuais de remoção apresentados, nenhum dos eluentes empregados foi eficiente na regeneração do adsorvente. Sendo assim, o estudo foi finalizado e identificou-se a necessidade de se avaliar outros eluentes em trabalhos futuros.

## 5 CONCLUSÕES

Com base no exposto, é possível concluir que os adsorventes provenientes da casca de amendoim foram eficientes na remoção do corante AR de meio aquoso. Dentre os materiais preparados, o adsorvente carbonizado obteve os maiores valores de capacidade adsortiva e percentual de remoção. Este resultado pode ser associado a presença de mesoporos e grupos funcionais oxigenados em sua superfície.

O estudo dos parâmetros de operação evidenciou que valores de pH inferiores ao  $pH_{PCZ}$  do adsorvente tendem a proporcionar um maior  $q$ , em virtude das atrações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato. Na avaliação da velocidade de agitação, foi observada uma alta dispersão entre os valores de  $q$ , indicando que em velocidades maiores que 200 rpm, ocorre menor contato do adsorvente com a solução. A avaliação da relação  $m/V$  foi evidenciado que  $q$  decresce com o aumento da relação, devido provavelmente ao número de sítios ativos disponíveis não ocupados.

A evolução cinética foi rápida, sendo atribuída à disponibilidade de sítios ativos do  $C_{CN}$ . Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram capazes de descrever os dados experimentais, indicando que a taxa de adsorção do corante AR é proporcional ao número de sítios livres no adsorvente e da quantidade de corante adsorvido. Com base nos modelos de Weber-Morris e Boyd, ficou evidente que o processo adsortivo do AR pelo  $C_{CN}$  é regido por mais de uma etapa controladora.

No estudo de equilíbrio, o modelo de Langmuir apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais, sugerindo a presença de um material homogêneo, com a adsorção ocorrendo em monocamada. Além disso, o formato apresentado pela isoterma indicou uma forte interação entre o adsorvente e adsorvato.

Na análise comparativa com carvões comerciais, o  $C_{CN}$  apresentou valores de  $q$  e  $\%R$  ligeiramente inferiores aos demais, evidenciando a eficiência desses materiais na remoção do corante AR. Dentre os adsorventes comparados, o  $C_{CN}$  se destaca em virtude de sua origem abundante e fonte renovável. Por fim, no estudo de regeneração do adsorvente, o eluente NaOH proporcionou uma maior dessorção perante os demais. Contudo, esse eluente resultou numa queda de eficiência no segundo ciclo de adsorção, ressaltando a necessidade de avaliar outros eluentes em trabalhos futuros.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, o  $C_{CN}$  apresenta um potencial de adsorção compatível aos de outras biomassas empregadas na remoção do corante AR de soluções aquosas. Além disso, a reintegração da biomassa de casca de amendoim ao processo produtivo promove a redução de resíduos no meio ambiente, contribuindo para o cenário sustentável. Deste

modo, é uma alternativa promissora para aplicação no tratamento de águas residuais contendo este contaminante.



## REFERÊNCIAS

ABIT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO.

**Perfil do setor.** Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 01/09/2024.

AGARWAL, A.; UPADHYAY, U.; SREEDHAR, I.; SINGH, S.A.; PATEL, C.M. A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, p. 101602, 2020.

Agricultural Marketing Resource Center. Peanuts. Disponível em:

<<https://www.agmrc.org/commodities-products/nuts/peanut-profile>>. Acesso em: 19/05/2024.

AHMAD, F.A. The use of agro-waste-based adsorbents as sustainable, renewable, and low-cost alternatives for the removal of ibuprofen and carbamazepine from water. **Heliyon**, v. 9, 6<sup>a</sup> ed., e16449, 2023.

ALENAZI, T.N.; ALSHARIEF, H.H.; ALMAHRI, A.; AL-ZAHRANI, H.K.; KATUAH, H.A.; SHAH, R.; SAAD, F.A.; EL-METWALY, N.M. Optimization on the heterogeneous photocatalytic degradation of azorubine E122 dye using nanocomposite via CuO nanoparticles with sodium mordenite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 396, p. 123926, 2024.

ALMEIDA, E.J.R. de.; DILARRI, G.; CORSO, C.R. A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para seus efluentes. **Conexão água**, 2016.

ARAÚJO, C.S.T.; ALMEIDA, I.L.S.; REZENDE, H.C.; MARCIONILIO, S.M.L.O.; LÉON, J.J.L.; MATOS, T.N. Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 348-354, 2018.

BANKOLE, D.T.; INYINBOR, A.A.; OLUYORI, A.P.; AROWOLO, M.O. Adsorptive removal of synthetic food dyes using low-cost biochar: Efficiency prediction, kinetics and desorption index evaluation. **Bioresource Technology Reports**, v. 25, p. 101709, 2024.

BARJASTE-ASKERI, F.; DAVOUDI, M.; DOLATABADI, M.; AHMADZADEH, S. Iron-modified activated carbon derived from agro-waste for enhanced dye removal from aqueous solutions. **Heliyon**, v. 7, 6<sup>a</sup> ed., e07191, 2021.

BASHIRI, H.; JAVANMARDI, A.H.; SOLTANI, Z. A theoretical description for competitive adsorption at the Solid/Solution interface. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1237, p. 114652, 2024.

BAZARIN, G.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BORBA, C.E.; TRIGUEROS, D.E.G.; DALL'OGGIO, I.C. High removal performance of reactive blue 5G dye from industrial dyeing wastewater using biochar in a fixed-bed adsorption system: Approaches and insights based on modeling, isotherms, and thermodynamics study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, 1<sup>a</sup> ed., p. 111761, 2024.

BENKADDOUR, S.; SLIMANI, R.; HIYANE, H.; EL OAUHABI, I.; HACHOUMI, I.; EL ANTRI, S.; LAZAR, S. Removal of reactive yellow 145 by adsorption onto treated watermelon seeds: Kinetic and isotherm studies. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 10, p. 16-21, 2018.

BOYD, G.E.; ADAMSON, A.W. 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. Economia circular. Disponível em: <https://www.gov.br/fazenda/pt-br/aceso-a-informacao/acoes-e-programas/transformacao-ecologica/economia-circular>. Acesso em: 10/10/2024.

BRASIL. Lei Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 3 ago. 2010. Seção 1, p.1.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2005

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

BRITO, A.K. DE B.; CARDOSO, K.G.M.; SOARES, S.D.; CHISTÉ, R.C. Corantes artificiais permitidos no Brasil: principais características e efeitos toxicológicos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos: pesquisa e práticas contemporâneas**, v. 2, p. 428-444, 2021.

CALVO-MUÑOZ, E.M.; GARCÍA-MATEOS, F.J.; ROSAS, J.M.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. Biomass waste carbon materials as adsorbents for CO<sub>2</sub> capture under post-combustion conditions. **Frontiers in Materials**, v. 3, p. 1-14, 19, 2016.

CAMPOS, N.F.; BARBOSA, C.M.B.M.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J.M.; DUARTE, M.M.M.B. Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies. **Adsorption Science and Technology**, v. 36, n. 7-8, p. 1405-1421, 2018.

CAMPOS, N.F.; GUEDES, G.A.J.C.; OLIVEIRA, L.P.S.; GAMA, B.M.V.; SALES, D.C.S.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J.M.; BARBOSA, C.M.C.M.; DUARTE, M.M.M.B. Competitive adsorption between Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> on corn cob activated carbon and the difference of thermal effects on mono and bicomponent systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, 2020.

CHANDANSHIVE, V.; KADAM, S.; RANE, N.; JEON, BYONG-HUN.; JADHAV, J.; GOVINDWAR, S. *In situ* textile wastewater treatment in high rate transpiration system furrows planted with aquatic macrophytes and floating phytobeds. **Chemosphere**, v. 252, p.126513, 2020.

CHAVES, N.O.; CARVALHO, L.C.F. de.; OLIVEIRA, R.M.P.B. As principais técnicas utilizadas para remoção de corantes das águas residuais da indústria têxtil: Uma revisão - The

main techniques used for the removal of dyes from textile industry wastewater: a review. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v. 14, ISSN 1984-5693, 2022.

CHAUHAN, V.; GAUTAM, P.; KANWAR, S.S. Chapter 20 - Azo dyes: a notorious class of water pollutant, and role of enzymes to decolorize and degrade them. **Development in Wastewater Treatment Research and Processes - Innovative Microbe-Based Applications for Removal of Chemicals and Metals in Wastewater Treatment Plants**, p. 443-448, 2022.

ChemicalBook. Disponível em: <  
[https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB7455964\\_EN.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB7455964_EN.htm)>. Acesso em: 08/09/2024.

CHEN, X.; HOSSAIN, MD.F.; DUAN, C.; LU, J.; TSANG, Y.F.; ISLAM, MD.S.; ZHOU, Y. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. **Chemosphere**, v. 307, Part 1, p. 135545, 2022.

CLARK, H. Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir de torta prensada de grãos defeituosos de café. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte, MG: Universidade Federal de Minas Gerais, 2010, p.102.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos, Brasília, DF, v.11 - safra 2023/2024, n. 7, sétimo levantamento, p. 1-106, abril de 2024. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos>>. Acesso em: 13/05/2024.

CORRADINI, M.G. Synthetic Food Colors. In: Valeiris, P.; Melton, L.; Shahidi, F (ed). **Encyclopedia of food chemistry**, v. 1, United States: Elsevier, p. 291-296, 2019.

DALPIAN, A.S.M.; ALBUQUERQUE, E.B. de; RODRIGUES, J. de SOUZA. Análise da composição química para avaliar o uso do resíduo impureza mineral e vegetal do amendoim na alimentação de bovinos. Analysis of the chemical composition to evaluate the use of the mineral vegetable impure of peanuts in cattle feeding. **South American Sciences**, SAS, 1(2): e2054, 2020.

DING, X.; GUTIERREZ, L.; CROUE, J.; LI, M.; WANG, L.; WANG, Y. Hydroxyl and sulfate radical-based oxidation of RhB dye UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate systems: kinetics, mechanisms, and comparison. **Chemosphere**, v. 253, p. 126655, 2020.

DOUŠOVÁ, B.; PILAŘ, L.; KOLOUŠEK, D.; BEDRNOVÁ, E.; LHOTKA, M.; MAXOVÁ, K. Adsorption properties of fly ash-clay composites from Central European localities: Case study. **Applied Clay Science**, v. 255, p. 107395, 2024.

DURÁN-JIMÉNEZ, G.; RODRIGUEZ, J.; STEVENS, L.; KOSTAS, E.T.; DODDS, C. Microwave pyrolysis of waste biomass and synthesis of micro-mesoporous activated carbons: The role of textural properties for CO<sub>2</sub> and textile dye adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 488, p. 150926, 2024.

DUTTA, S.; ADHIKARY, S.; BHATTACHARYA, S.; ROY, D.; CHATTERJEE, S.; CHAKRABORTY, A.; BANERJEE, D.; GANGULY, A.; NANDA, S.; RAJAK, P. Contamination of textile dyes in aquatic environments: adverse impacts on aquatic ecosystem

and human health, and its management using bioremediation. **Journal of Environmental Management**, v. 353, p. 120103, 2024.

ELKARRACH, K.; OMOR, A.; ATIA, F.; LAIDI, O.; BENLEMLIH, M.; MERZOUKI, M. Treatment of tannery effluent by adsorption onto fly as released from thermal power stations: Characterization, optimization, kinetics and isotherms. **Heliyon**, v. 9, e12687, 2023.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Amendoim. 2021 Disponível em: < <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agroenergia/biodiesel/materias-primas/amendoim>>. Acesso em: 13/05/2024.

GAJENDIRAN, V.; DEIVASIGAMANI, P.; SIVAMANI, S.; BANERJEE, S. Biochar from *Manihot esculenta* stalk as potential adsorbent for removal of reactive yellow dye. **Desalination and Water Treatment**, v. 317, p. 100120, 2024.

GAMA, M.V.G. Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir de resíduo agroindustrial na adsorção de fenol e  $\text{Cd}^{2+}$ . Dissertação de Mestrado. Recife, PE: Universidade Federal de Pernambuco, 2016.

GAMA, M.V.G. Adsorção dos íons cádmio e cobre em adsorventes preparados a partir de casca de amendoim. Tese de Doutorado. Recife, PE: Universidade Federal de Pernambuco, 2021.

GAUTAM, K.; MUDHOO, A.; LOFRANO, G.; CHATTOPADHYAYA, M.C. Biomass-derived biosorbents form metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, 2ª ed., p. 239-259, 2014.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of Classification 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.

GILES, C. H.; SMITH, D. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974.

GUPTA, R.; GUPTA, S.K.; GEHLOT, C.L.; BAHADUR, I. Chemically modified jackfruit leaves as a low-cost agro-waste adsorbent for Pb(II) removal from synthetic wastewater. **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 10, p. 100292, 2023.

HE, X.; ELKOUZ, M.; INYANG, M.; DICKENSON, E.; WERT, E.C. Ozone regeneration of granular activated carbon or trihalomethane control. **Journal of Hazardous Materials**, v. 326, p. 101-109, 2017.

HO, Y-S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, 3ª ed., p. 681-689, 2006.

IKRAM, M.; NAEEM, M.; ZAHOR, M.; HANAFIAH, M.M.; OYEKANMI, A.A.; ULLAH,

R.; FARRAJ, D.A.A.; ELSHIKH, M.S.; ZEKKER, I.; GULFAM, N. Biological degradation of the azo dye basic orange 2 by *Escherichia coli*: A sustainable approach for the treatment of textile wastewater. **Water**, v. 14, p. 2969, 2022.

INGRASSIA, E.B.; FIORENTINI, E.F.; DOTTO, G.L.; ESCUDERO, L.B. When the use of derived wastes and effluents treatment is part of a responsible industrial production: A review. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 201, p. 109826, 2024.

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos: Documento de caráter orientativo**. DOQ-CGCRE-008. p. 1-30, 2020. Revisão 09 – Junho 2020.

KAMATH, A.A.; NAYAK, N.G.; SAGAR, R.; KAMATH, A.K. Hibiscus leaf petiole derived activated carbon as a potential sorbent for basic green 4 and reactive yellow 15 dye exclusion from aqueous solution. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 168, p. 112903, 2024.

KAMENICKÁ, B. Chemical degradation of azo dyes using different reducing agents: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 61, p. 105350, 2024.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LI, W.; MU, B.; YANG, Y. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via biosorption technology. **Bioresource Technology**, v. 277, p. 157-170, 2019.

LI, X.; SHEN, Q.; ZHANG, D.; MEI, X.; RAN, W.; XU, Y.; YU, G. Functional groups determine biochar properties (pH and EC) as studied by two-dimensional <sup>13</sup>C NMR correlation spectroscopy. **Plos one**, v. 8, p. 1-7, 2013.

LIMA, T.L. de. Degradação eletroquímica do corante amarelo reativo 145 utilizando ânodo de DAS comercial. Trabalho de Conclusão de Curso. Macéio - AL: Universidade Federal de Alagoas, 2020.

LOGANATHAN, P.; SHIM, W.G.; SOUNTHARARAJAH, D.P.; KALARUBAN, M.; NUR, T.; VIGNESWARAN, S. Modeling equilibrium adsorption of single, binary, and ternary combinations of Cu, Pb, and Zn onto granular activated. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 16664-16675, 2018.

MANSI, L.A.; PANDOLFI M.A.C.; SCHELER, E.D. Indústria de processamento do amendoim - Peanut Processing Industry. **Interface Tecnológica**, v. 18, n. 1, p.380-392, 2021.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P.; **Unit operations of chemical engineering**, 7<sup>a</sup> ed. New York: McGraw Hill, 2005, 1168p.

MELLO, M.L.S.; ANJOS, E.H.M. dos; VIDAL, B. de C.; Usefulness of sulfonated azo dyes to evaluate macromolecularly oriented protein substrates. **Acta Histochemica**, v. 126, issue 3, p. 152154, 2024.

MO, J.; YANG, Q.; ZHANG, N.; ZHANG, W.; ZHENG, Y.; ZHANG, Z. A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 227, p. 395-405, 2018.

MUNAGAPATI, V.S.; WEN, H-Y.; GOLLAKOTA, A.R.K.; WEN, J-C.; KIN, K-Y.A.; SHU, C-M.; REDDY, G.M.; ZYRYANOV, G.V.; WEN, J-H.; TIAN, Z. Removal of sulfonated azo reactive red 195 textile dye from liquid phase using surface-modified lychee (*Litchi chinensis*) peels with quaternary ammonium groups: Adsorption performance, regeneration, and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 368, Part A, p. 120657, 2022.

NARIMATSU, B.M.G.; BEM, N.A. do.; WACHHOLZ, L.A.; LINKE, P.P.; LIZAMA, M. de LOS ANGELES, P.; REZENDE, L.C.S.H. Corantes naturais como alternativa sustentável na indústria têxtil - Natural dyes as a sustainable alternative in the textile industry. **Revista Valore**, v. 5, e5030, 2020

NASCIMENTO, R.F. do; DE LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G.S.C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 1ª ed, Imprensa Universitária UFC, 2014.

NASCIMENTO, R.F. do; DE LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G.S.C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2ª ed, Imprensa Universitária UFC, 2020.

NESTEROV, D.; BARRERA-MARTÍNEZ, I.; MARTÍNES-SÁNCHEZ, C.; SANDOVAL-GONZÁLEZ, A.; BUSTOS, E. Approaching the circular economy: Biological, physicochemical, and electrochemical methods to valorize agro-industrial, wastewater, and industrial wastes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, 5ª ed., p. 113335, 2024.

NGUYEN, X.C.; NGUYEN, T.T.H; NGUYEN, T.H.C.; LE, Q.V.; VO, T.Y.B.; TRAN, T.C.P.; LA, D.D.; KUMAR, G.; NGUYEN, V.K.; CHANG, S.W.; CHUNG, W.J.; NGUYEN, D.D. Sustainable carbonaceous biochar adsorbents derived from agro-wastes and invasive plants for cation dye adsorption from water. **Chemosphere**, v. 282, p. 131009, 2021.

NIASAR, H.S.; DAS, S.; XU, C.C.; RAY, M.B. Continuous column adsorption of naphthenic acids from synthetic and real oil sands process-affected water (OSPW) using carbon-based adsorbents. **Chemosphere**, v. 214, p. 511-518, 2019.

OLIVEIRA, L.P.S. Adsorção de cádmio(II) e cobalto(II) em sistemas de banho finito e de leito fixo para soluções monocomponentes e binária. Tese de doutorado. Recife, PE: Universidade Federal de Pernambuco 2019.

PAREDES-LAVERDE, M.; SALAMANCA, M.; DUAZ-CORRALES, J.D.; FLÓREZ, E.; SILVA-AGREDO, J.; TORRES-PALMA, R.A. Understanding the removal of an anionic dye in textile wastewaters by adsorption on ZnCl<sub>2</sub> activated carbons from rice and coffee husk wastes: A combined experimental and theoretical study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 9ª ed., p. 105685, 2021.

PASICHNYK, M.; GAÁLOVÁ, J.; MINARIK, P.; VÁCLAVÍKOVÁ, M.; MELNYK, I. Development of polyester filters with polymer nanocomposite active layer for effective dye filtration. **Scientific Reports**, v. 12, e973, 2022.

PERNAMBUCO. Norma técnica N° 2.001, de 21 de fevereiro de 2000. Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH).

QI, L.; TANG, X.; WANG, Z.; PENG, X. Pore characterization of different types of coal and gas outburst sites using low temperature nitrogen adsorption approach. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 27, n. 2, p. 371-377, 2017.

RACHNAA, Km.; AGARWALB, A.; SINGHA, N.B. Rice husk and sodium hydroxide activated rice husk for removal of reactive yellow dye from water. **Materials Today: Proceedings**, v. 12, p. 573-580, 2019.

RADHIKA, R.; JAYALATHA, T.; REKHA, K.G.; SALU, J. RAJEEV, R.; BENNY, K.G. Adsorption performance of packed bed column for the removal of perchlorate using modified activated carbon. **Process Safety and environmental Protection**, v. 117, p. 350-362, 2018.

RANI, S.; CHAUDHARY, S. Adsorption of methylene blue and crystal violet dye from waste water using *Citrus limetta* peel as an adsorbent. **materialstoday: Proceedings**, v. 60, part 1, p. 336-344, 2022.

RAJI, Y.; NADI, A.; MECNOU, I.; SAADOUNI, M.; CHERKAOUNI, 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, p. 109834, 2023.

RENU.; SITHOLE, T. A review on regeneration of adsorbent and recovery of metals: Adsorbent disposal and regeneration mechanism. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 50, p. 39-500, 2024.

ROSA, M.P. da; IGANSI, A.V.; LUTKE, S.F.; JUNIOR, T.R.A.C.; DO SANTOS, A.C.R.; INACIO, A.P. DE O.L.; PINTO, L.A. DE A.; BECK, P.H. A new approach to convert rice husk waste in a quick and efficient adsorbent to remove cationic dye from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.7, 6<sup>a</sup> ed., p. 103504, December 2019.

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons. Ltda, New York, 453 p. 1984.

SALIH, S.J.; KAREEM, A.S.A.; ANWER, S.S. Adsorption of anionic dyes from textile wastewater utilizing raw corncob. **Heliyon**, v. 8, 8 ed., e10092, 2022.

SALVADOR, F.; MARTIN-SANCHEZ, N.; SANCHEZ-HERNANDEZ, R.; SANCHEZ-MONTERO, M.J.; IZQUIERDO, C. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal Regeneration. **Microporous and Mesoporous**, v. 202, p. 259-276, 2015.

SAMARGHANDI, M.R.; DARGAHI, A.; SHABANLOO, A.; NASAB, H.Z.; VAZIRI, Y.; ANSARI, A. Electrochemical degradation of methylene blue using a graphite doped PbO<sub>2</sub> anode: Optimization of operational parameters, degradation pathway and improving the biodegradability of textile wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, 8<sup>a</sup> ed., p. 6847-6864, 2020.

SANTOS, V.H. Resíduos agroindustriais como precursores para preparação de materiais adsorventes visando à remoção de íons Cd(II) e Pb (II) em sistema de mistura binária. Dissertação de mestrado. Recife, PE: Universidade Federal de Pernambuco, 2021.

SÃO PAULO (estado). Estado de São Paulo é responsável por 90% da produção nacional de Amendoim. Secretaria de Agricultura e Abastecimento. Disponível em: <https://www.agricultura.sp.gov.br/pt/b/estado-de-sao-paulo-e-responsavel-por-90-da-producao-nacional-de-amendoim>. Acesso em: 14/05/2024.

ŞENOL, Z.M.; EL MESSAOUDI, N.; CIGERGLU, Z.; MIYAH, Y.; ARSLANOGLU, H.; BAGLAMA, N.; KAZAN-KAYA, E.S.; KAUR, P.; GEORGIN, J. Removal of food dyes using biological materials via adsorption: A review. **Food Chemistry**, v. 450, p. 139398, 2024.

SHARMA, R.; MALAVIYA, P. Constructed wetlands for textile wastewater remediation: A review on concept, pollutant removal mechanisms and integrated technologies for efficiency enhancement. **Chemosphere**, v. 290, p. 133358, 2022.

SILVA, T.; BARBOSA, C.; GAMA, B.; NASCIMENTO, G.; DUARTE, M. Agregação de valor à resíduo agroindustrial: Remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir da casca de amendoim. **Revista Matéria**, v. 23, n. 1, 2018.

SINGH, T.; PANDEY, V.K.; DASH, K.K.; ZANWAR, S.; SINGH, R. Natural bio-colorant and pigments: Sources and applications in food processing. **Journal of Agriculture and Food Research**, v. 12, p. 100628, 2023.

SIPS, R. The structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v.16, p. 490-495, 1948.

SOLAIMAN, J.M.; RAJAMOHAN, N.; YUSUF, M.; KAMYAB, H. Nanocomposite ceramic membranes as novel tools for remediation of textile ye wastewater – A review of current applications, machine learning based modeling and future perspectives. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, 2<sup>a</sup> ed., p. 112353, 2024.

STEIGER, B.G.K.; ZHOU, Z.; ANISIMOV, Y.A.; EVITTS, R.W.; WILSON, L.D. Valorization of agro-waste biomass as composite adsorbents for sustainable wastewater treatment. **Industrial Cops and Products**, v. 191, Part A, p. 115913, 2023.

SUN, Z.; LIU, C.; CAO, Z.; CHEN, W. Study on regeneration effect and mechanism of high-frequency ultrasound on biological activated carbon. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 44, p. 86-96, 2018.

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

TANURE, N.R.M.; MAIA, L.C.; SOARES, L.C.; ELIAS, M.M.C.; da SILVA, G.P.; de AZEVEDO, E.R.; GURGEL, L.V.A. Removal of model reactive azo dye from aqueous solution by a bioadsorbent in batch and fixed-bed column modes: Application of the developed technology to a textile wastewater. **Water Resources and Industry**, v.32, p. 100261, 2024.  
THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SONG, 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.



TOKULA, B.E.; DADA, A.O.; INYINBOR, A.A.; OBAYOMI, K.S.; BELLO, O.S.; PAL, U. Agro-waste based adsorbents as sustainable materials for effective adsorption of Bisphenol A from the environment: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 388, p. 135819, 2023.

VYAVAHARE, G.; PATIL, R.; GURAV, R.; SHOROB, F.M.; KADAM, S.; JADHAV, J.; HEE, P.J. Investigating the efficacy of biochar produced from agro-waste for basic fuchsin dye removal: Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 101, 10<sup>o</sup> ed., p. 101278, 2024.

WAN, H.; HABIB, S.; LIU, H.; MAHMUD, S. Catalytic degradation of diverse azo dyes using *Eucommia ulmoides* bark-mediated gold nanocatalyst. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, 2024.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption Kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 122156, 2020.

WAKKEL, M.; KHIARI, B.; ZAGROUBA, F. Textile wastewater treatment by agro-industrial waste: Equilibrium modelling, thermodynamics and mass transfer mechanisms of cationic dyes adsorption onto low-cost lignocellulosic adsorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 96, p. 439-452, 2019.

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

YAO, Y. Enhancement of mass transfer by ultrasound: Application to adsorbent regeneration and food drying/dehydration. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 31, p. 512-531, 2016.

YAO, Z-Y.; QI, J-H.; WANG, L-H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto a chestnut shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 137-143, 2010.

YUEN, F.K.; HAMEED B.H. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 149, issues 1-2, p. 19-27, 2009.

ZANONI, M.V.B.; YAMAKA, H. Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

ZAMA, F.E.; ZHU, Y.; REID, B.J.; SUN, G. The role of biochar properties in influencing the sorption and desorption of Pb(II), Cd(II) and As(III) in aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v.148, p. 127-136, 2017.

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.