



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SAULO DOS SANTOS SOUZA

**APLICAÇÃO DO COMPÓSITO OG/ $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> IMOBILIZADO EM MACROALGA  
MARROM PARA ADSORÇÃO DE CORANTES E METAIS EM COLUNA DE LEITO  
FIXO**

Recife  
2025

SAULO DOS SANTOS SOUZA

**APLICAÇÃO DO COMPÓSITO OG/ $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> IMOBILIZADO EM MACROALGA  
MARROM PARA ADSORÇÃO DE CORANTES E METAIS EM COLUNA DE LEITO  
FIXO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de processos químicos e bioquímicos

Orientador (a): Maurício Alves Motta Sobrinho

Coorientador (a): Welenilton José do Nascimento Junior

Recife

2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Souza, Saulo Dos Santos.

Aplicação do compósito OG/aFe2O3 imobilizado em macroalga marrom para adsorção de corantes e metais em coluna de leito fixo / Saulo Dos Santos Souza. - Recife, 2025.

94f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2025.

Orientação: Maurício Alves Motta Sobrinho.

Inclui referências e apêndices.

1. Adsorventes fotocatalíticos integrados; 2. Adsorção multicomponente; 3. Fotocatálise heterogênea; 4. Óxido de grafeno; 5. Coluna de leito fixo; 6. Azul de metileno. I. Sobrinho, Maurício Alves Motta. II. Título.

UFPE-Biblioteca Central

SAULO DOS SANTOS SOUZA

**APLICAÇÃO DO COMPÓSITO OG/AFE2O3 IMOBILIZADO EM MACROALGA  
MARROM PARA ADSORÇÃO DE CORANTES E METAIS EM COLUNA DE LEITO  
FIXO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 23/ 09 / 2025.

**BANCA EXAMINADORA**

Participação por Videoconferência

---

Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Santa Maria

Participação por Videoconferência

---

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

---

Prof. Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Ouro Preto

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por sempre estar comigo em cada passo desta caminhada. Sua presença foi essencial para que eu tivesse forças diante dos desafios e serenidade diante das incertezas. Nos momentos em que pensei em desistir, encontrei nele motivação e esperança para continuar. Reconheço que todas as conquistas até aqui não seriam possíveis sem Sua graça e cuidado.

À minha família, minha base e meu alicerce, deixo minha mais profunda gratidão. Aos meus pais, Jedisia Santos e Ednaldo Alves, que me ensinaram, desde cedo, o valor do esforço, da honestidade e da perseverança. Eles foram fonte constante de inspiração, acreditando em mim mesmo quando eu duvidava de minhas próprias capacidades. À minha irmã Talita Giselly, que com sua alegria e companheirismo sempre me ofereceu palavras de incentivo, ao meu cunhado Nazário, pelo apoio e presença, e à minha namorada Thalita Grazielle, que esteve ao meu lado em toda essa trajetória, compreendendo as ausências, oferecendo paciência, carinho e motivação diária. Sem vocês, nada disso faria sentido.

Agradeço profundamente ao meu orientador, Maurício Alves, e ao meu coorientador, Welenilton, que não apenas contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, mas também para o meu crescimento como pesquisador. Suas orientações, críticas construtivas e incentivos foram fundamentais para que eu pudesse amadurecer academicamente e alcançar os resultados.

Aos meus amigos, que compartilharam comigo tanto os momentos de dedicação quanto os de descontração durante o mestrado. Cada conversa, cada gesto de apoio e cada incentivo tiveram grande importância ao longo desse processo. Agradeço em especial a Emilly Bezerra, Vanessa, Pedro, Joana, Marcela, William, Jurandi, Maju, Rodrigo, Matheus, Anderson e Adriano pela amizade sincera, pelas risadas que aliviaram o peso dos dias mais tensos e pelo companheirismo em todas as etapas. Um agradecimento especial à Chesque, cuja colaboração nas análises de metais e COT foi indispensável para a realização deste trabalho.

Este percurso não foi trilhado sozinho. Muitas pessoas, direta ou indiretamente, contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui. Por isso, estendo minha gratidão a todos que, de alguma forma, participaram desta jornada, seja oferecendo palavras de incentivo, ajudando na pesquisa, ou simplesmente acreditando em mim. A todos vocês, deixo meu sincero e eterno muito obrigado.

## RESUMO

A contaminação dos recursos hídricos por metais tóxicos e corantes orgânicos provenientes de efluentes industriais configura um problema ambiental e de saúde pública de grande relevância. Entre as alternativas de pós-tratamento, para a remoção destes contaminantes, a adsorção apresenta vantagens como elevada eficiência, simplicidade operacional e possibilidade de regeneração do material. Neste trabalho, foi desenvolvido e aplicado um compósito formado por óxido de grafeno decorado com hematita (OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) imobilizado em macroalga marrom para a remoção simultânea do corante catiônico Azul de Metileno (AM) e do íon metálico Chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) em sistema contínuo de coluna de leito fixo. O compósito derivado de alga foi obtido por oxidação do grafite seguido de cristalização e em seguida imobilizado em biomassa derivada de alga previamente tratada. O material foi caracterizado por MEV/EDS para identificação da morfologia da superfície junto com a identificação da presença do ferro na produção do OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nos ensaios, analisando as curvas de ruptura, o material apresentou elevada capacidade de adsorção, o AM apresentou capacidade de adsorção até a ruptura e máxima de 26,54  $\text{mg.g}^{-1}$  e 80,87  $\text{mg.g}^{-1}$ , enquanto o Chumbo 69,50  $\text{mg.g}^{-1}$  e 122,12  $\text{mg.g}^{-1}$ . Já o tempo de ruptura e exaustão foram de 47h e 240h para o AM e 24h e 94h para o chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ). A hematita incorporada agiu como catalisador no processo de fotocatalise heterogênea. O experimento foi realizado em triplicata, com taxas de remoção do corante AM em 98,07, 97,97 e 98,44%, promovendo degradação significativa do corante, favorecendo a regeneração do adsorvente. Ademais foi realizada análise de COT (Carbono Orgânico Total) antes e após da fotocatalise, o experimento ocorreu em triplicata e obteve uma redução de 98,51% ( $\pm$ ) 0,05 de COT. Além disso, a etapa de dessorção química possibilitou a recuperação eficiente do chumbo, com recuperação de 70,08%, viabilizando seu reaproveitamento e aumentando da sustentabilidade no processo. Os resultados demonstram o potencial do compósito em processos contínuos, destacando o uso de OG em colunas de leito fixo que associam adsorção e fotocatalise no tratamento de efluentes.

**Palavras-Chave:** adsorventes fotocatalíticos integrados; adsorção multicomponente; fotocatalise heterogênea; óxido de grafeno; coluna de leito fixo; chumbo; azul de metileno.

## ABSTRACT

The contamination of water resources by toxic metals and synthetic dyes from industrial effluents represents a major environmental and public health concern. Among post-treatment alternatives for the removal of these contaminants, adsorption offers advantages such as high efficiency, operational simplicity, and the possibility of material regeneration. In this work, a composite consisting of graphene oxide decorated with hematite (GO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) immobilized on brown macroalgae was developed and applied for the simultaneous removal of the cationic dye Methylene Blue (MB) and the metal ion Lead (Pb<sup>2+</sup>) in a continuous fixed-bed column system. The composite was obtained by controlled chemical synthesis, followed by immobilization on pretreated biomass. The material was characterized by SEM/EDS to identify surface morphology and to detect the presence of lead and iron during the synthesis of GO up to the desorption stage. In the breakthrough curve assays, the material showed high adsorption capacity: MB exhibited adsorption capacities at breakthrough and maximum of 26.54 mg·g<sup>-1</sup> and 80.87 mg·g<sup>-1</sup>, while Lead reached 69.50 mg·g<sup>-1</sup> and 122.12 mg·g<sup>-1</sup>, respectively. The breakthrough and exhaustion times were 47 h and 240 h for MB and 24 h and 94 h for Pb<sup>2+</sup>. Hematite acted as a catalyst in the heterogeneous photocatalysis process. The experiment was carried out in triplicate, with MB removal rates of 98.07, 97.97, and 98.44%, promoting significant dye degradation and favoring adsorbent regeneration. Furthermore, TOC (Total Organic Carbon) analysis was performed before and after photocatalysis; the triplicate experiments showed reductions of 98.45, 98.49, and 98.58% in total organic carbon. In addition, the chemical desorption step enabled efficient lead recovery, with a recovery rate of 70.08%, allowing its reuse and enhancing process sustainability. The results demonstrate the potential of the composite in continuous processes, highlighting the use of GO in fixed-bed columns that combine adsorption and photocatalysis for wastewater treatment.

**Keywords:** integrated photocatalytic adsorbents; multicomponent adsorption; heterogeneous photocatalysis; graphene oxide; fixed-bed column; lead; methylene blue.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Representação da estrutura química do azul de metileno (AM).....	21
<b>Figura 2</b> - Exemplos de bioissorventes e classes de bioissorvatos removidos. ....	27
<b>Figura 3</b> - Esquema do sistema de adsorção em coluna de leito fixo.....	29
<b>Figura 4</b> - Curva de ruptura para adsorção em coluna de leito fixo. ....	30
<b>Figura 5</b> - Processo de regeneração em escada de bancada .....	37
<b>Figura 6</b> - Sequência experimental representada em fluxograma. ....	38
<b>Figura 7</b> - Representação esquemática do sistema contínuo de adsorção em coluna de leito fixo. ....	42
<b>Figura 8</b> - Microscopia eletrônica de varredura para a) SGS, b) SGS-OG/ $\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , c) SGS- OG/ $\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (adsorção), d) SGS-OG/ $\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fotocatálise) e e) SGS-OG/ $\alpha$ F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (dessorção) todos com ampliação em 5000x.     52	
<b>Figura 9</b> - identificação e quantificação dos compostos na ancoragem OG/ $\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na alga SGS.....	54
<b>Figura 10</b> - Curva de ruptura multielementar dos contaminantes AM e Pb+2 tratados com OG/ $\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> imobilizado em macroalga marrom. Condições: C <sub>0</sub> = 16mg.L <sup>-1</sup> para o AM e C <sub>0</sub> = 78mg.L <sup>-1</sup> para o chumbo, vazão Q = 1, 20mL.min <sup>-1</sup> e 4,5cm altura do leito.....	60
<b>Figura 11</b> – Degradação do AM em triplicata em função do tempo via fotocatálise heterogêna. ....	71
<b>Figura 12</b> - Porcentagem da remoção dos íons metálicos do leito adsorvente utilizando HNO <sub>3</sub> 0,5M como eluente.....	74
<b>Figura 13</b> – Massa de chumbo recuperada no processo de dessorção realizada em triplicata.....	75



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Vantagens e desvantagens de tratamentos não convencionais aplicados aos CEs.....	34
<b>Tabela 2</b> - Análise elementar e mapeamento da distribuição dos constituintes químicos na superfície da SGS e SGS-OG/ $\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtida por EDS. ....	54
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros superficiais e de porosidade do biocompósito SGS-OG/ $\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	57
<b>Tabela 4</b> - Características físicas do adsorvente e da coluna de leito fixo utilizada nos experimentos.....	59
<b>Tabela 5</b> – Parâmetros operacionais da coluna de leito fixo.....	61
<b>Tabela 6</b> – Comparação da capacidade de adsorção máxima (Q <sub>e</sub> ) e de ruptura Q <sub>r</sub> de diferentes adsorventes na remoção do AM em sistema multicomponente. ....	66
<b>Tabela 7</b> – Comparação da capacidade de adsorção máxima (Q <sub>e</sub> ) e de ruptura Q <sub>r</sub> de diferentes adsorventes na remoção do Chumbo em sistema multicomponente. ....	69
<b>Tabela 8</b> - Trabalhos publicados utilizando reação fotocatalítica heterogênea com diferentes catalisadores para degradação do AM. ....	72
<b>Tabela 9</b> – Comparação da capacidade de recuperação de chumbo em alguns adsorventes utilizando diferentes concentrações de HNO <sub>3</sub> .....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS

AFCI	Adsorvente Fotocatalítico Integrado
ASAP	Análise de Área Superficial e de Poros por Adsorção Física
AM	Azul de Metileno
AT	Amarelo Tartrazina
CE	Contaminante Emergente
COT	Carbono Orgânico Total (mg/L)
CP	Co-Precipitação assistida de ultrassom
CP300	Co-Precipitação assistida de ultrassom calcinada
EC	Eletrocoagulação
EF	Eletrofiltração
EO	Eletro-oxidação
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Óxido de Ferro genérico
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
IPCA	<i>Integrated Photocatalyst Adsorbent</i>
IQ	Impregnação Química
IQ300	Impregnação Química calcinada
MEV/EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Energia Dispersiva de Raios-X
NF	Nanofiltração
OG	Óxido de Grafeno
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas

▪ O <sub>2</sub>	Radicais superóxido
▪ OH	Radicais hidroxila
POAs	Processos Oxidativos Avançados
Q <sub>e</sub>	Capacidade de adsorção até o tempo de exaustão
Q <sub>r</sub>	Capacidade de adsorção até o tempo de ruptura
SGS	Partículas de alga do gênero Sargassum
TG/DTA	Análises Termogravimétrica e Térmica Diferencial
T <sub>e</sub>	Tempo de exaustão
T <sub>r</sub>	Tempo de ruptura
UV	Radiação Ultravioleta
UV-VIS	Espectroscopia no ultravioleta visível
ZTM	Zona de transferência de massa

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>18</b>
2.1 CONTAMINAÇÃO AQUÁTICA.....	18
<b>2.1.1 Poluentes Orgânicos e Inorgânicos .....</b>	<b>19</b>
2.1.1.1 Corante Azul de Metileno .....	21
2.1.1.2 Chumbo .....	22
2.2 TRATAMENTO AVANÇADOS DE EFLUENTES .....	23
<b>2.2.1 Nanofiltração .....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.2 Tratamentos eletroquímicos .....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.3 Osmose reversa .....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.4 Adsorção .....</b>	<b>25</b>
2.2.4.1 Bioadsorção.....	26
2.2.4.2 Operação dinâmica de adsorção .....	29
<b>2.2.5 Processos oxidativos avançados.....</b>	<b>31</b>
2.2.5.1 Processo Fenton .....	32
2.3 SISTEMA DE ADSORÇÃO COM FOTOCATALISE .....	34
<b>2.3.1 Adsorventes fotocatalíticos integrados.....</b>	<b>35</b>
2.4 DESSORÇÃO .....	36
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>38</b>
3.1 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE FOTOCATALITICO INTEGRADO .....	39
<b>3.1.1 Síntese do OG .....</b>	<b>39</b>
<b>3.1.2 Lavagem e exfoliação do óxido de grafite .....</b>	<b>40</b>
<b>3.1.3 Decoração de Hematita (<math>\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3</math>) em OG .....</b>	<b>40</b>
<b>3.1.4 Preparação de materiais derivados de algas marrons .....</b>	<b>41</b>
<b>3.1.5 Formulação de AFCl empregando nanocompósitos de OG/Hematita com derivados de algas marrom .....</b>	<b>41</b>
3.2 ADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO.....	41
<b>3.2.1 Determinação dos parâmetros operacionais .....</b>	<b>42</b>
<b>3.2.2 Adsorção da coluna em leito fixo.....</b>	<b>43</b>
<b>3.2.3 Regeneração da coluna por fotocatalise .....</b>	<b>48</b>
<b>3.2.4 Regeneração da coluna por dessorção .....</b>	<b>49</b>
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	49

3.3.1 Análise da superfície do adsorvente.....	49
3.3.2 Análises FTIR, ASAP, TG/DTA, Picnometria e Porosimetria.....	49
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>51</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	51
4.1.1 Morfologia e composição elementar do adsorvente .....	51
4.1.2 Propriedades estruturais e espectroscópicas do material (FTIR, ASAP, TG/DTA, picnometria e porosimetria.) .....	56
4.1.2.1 Análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	56
4.1.2.2 Adsorção de gás pelo método de superfície específica (ASAP), picnometria e porosimetria .....	57
4.1.2.3 Análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) .....	58
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO LEITO ADSORVENTE .....	59
4.2.1 Curva de Ruptura: Parâmetros de Desempenho da Coluna .....	59
4.3 ENSAIO DA FOTOCATÁLISE .....	71
4.4 ENSAIOS DE DESSORÇÃO .....	74
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>79</b>
5.1 SUGESTÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS .....	80
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>82</b>
<b>APÊNDICE A - Método UV-VISÍVEL para azul de metileno (AM) .....</b>	<b>93</b>
<b>APÊNDICE B – Método AAS em chama para Pb(II) .....</b>	<b>94</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos, com qualidade e em quantidade suficientes, são essenciais para manutenção da vida humana e dos ecossistemas. Ao longo dos anos, a humanidade tem enfrentado desafios provocados pela poluição ambiental. Estes problemas têm ficado cada vez mais graves e persistentes devido à vários fatores, como a quantidade de efluentes despejada sem tratamento adequado e o aumento da estabilidade/recalcitrância destes contaminantes. Dentre estes, um ponto alarmante está relacionado à poluição causada pelo tingimento têxtil. Nesse processo, grandes quantidades de corantes são liberadas no meio ambiente (Zhou *et al.*, 2019). Outro ponto são regiões onde se encontram atividades agrícolas e industriais, onde é comum a presença de metais nos ambientes aquáticos (Rodrigues *et al.*, 2019).

Os metais tóxicos têm uma característica preocupante: eles não se degradam com o tempo. Pelo contrário, podem se acumular no organismo de peixes e outros seres que vivem nos rios e lagos, podendo ser transportados ao longo da cadeia trófica para os seres humanos através de sua ingestão. Quando substâncias tóxicas são lançadas nesses ambientes sejam nos corpos hídricos ou no solo, podem ainda percolar e atingir as águas subterrâneas, provocando desequilíbrio sério na natureza e também afetam diretamente a saúde das pessoas. Muitos desses resíduos industriais são descartados junto com as águas servidas (usadas nos processos industriais), sendo chamados de efluentes. Quando lançados no meio ambiente, sem o devido tratamento, causam doenças como cólera, disenteria, meningite, amebíase e hepatites A e B. Além das doenças, há ainda o risco de diferentes formas de contaminação como contaminação química, microbiológica e por metais tóxicos, com impactos negativos sobre a qualidade da água, a biodiversidade e a saúde pública (Oliveira *et al.*, 2023).

Os corantes orgânicos são grupos de moléculas complexas que atribuem cor aos tecidos e materiais. São elementos de extrema importância em processos industriais para uma ampla variedade de produtos como na produção de fármacos, alimentos, bebidas, cosméticos e vestuário. O despejo de tais compostos leva à alteração da coloração na água, reduzindo a penetração de luz solar, causando problemas nos processos fotoquímicos e biológicos. Nos efluentes coloridos, ainda

podem ser encontrados metais tóxicos, inerentes aos processos de coloração, podendo resultar em danos aos órgãos vitais aos seres humanos, como rins, fígado e ao sistema nervoso central (Gusain *et al.*, 2019; Campos, 2023).

As práticas de coloração são comuns na indústria química e, geralmente, são utilizados elevados níveis de água no processo químico, o que acarreta uma produção significativa de efluente. Na indústria têxtil, a etapa de tingimento é que expressa o maior risco, pois são utilizados corantes orgânicos, sais e aditivos para melhorar a fixação e a estabilidade do tingimento (Nunes, 2019). No processo final de fabricação, o efluente gerado apresenta elevados níveis de toxicidade e resistência a tratamento convencional (geralmente o biológico), sendo necessário o desenvolvimento e aplicações de tratamentos complementares, com finalidade da preservação ambiental e/ou de reuso das grandes quantidades de água utilizadas no processo produtivo (Justino *et al.*, 2017).

Com o avanço das técnicas analíticas, do desenvolvimento de novos materiais e insumos, além do aumento da produção industrial, novas tecnologias surgiram para viabilizar o tratamento de tais efluentes, como a nanofiltração, eletrocoagulação, filtração por membrana, tratamento eletroquímico e adsorção (Carolin *et al.*, 2017). Dentre estes, a adsorção surge como um processo complementar, de amplo espectro de aplicação e de operação relativamente simples, com custos baixos, frente a outros processos para o tratamento de efluentes recalcitrantes, tóxicos e em baixa concentração.

A adsorção é uma técnica bastante eficiente que funciona transferindo o contaminante de um fluido, como a água ou o ar, para a superfície de um material sólido, chamado adsorvente. O grande diferencial desse processo é que ele consegue remover até mesmo em contaminantes com pequenas concentrações. Além disso, é uma operação relativamente simples, com a vantagem de que o material usado pode ser regenerado e reutilizado. Outro ponto positivo é que a técnica não gera resíduos intermediários, o que a torna ainda mais segura e sustentável (Marcon *et al.*, 2023).

Para que um material seja considerado um bom adsorvente, ele precisa reunir algumas propriedades importantes. Entre elas, destaca-se a capacidade de reter contaminantes de forma eficiente (grande quantidade de contaminantes para baixa quantidade de adsorvente), além de ter um custo acessível e estar facilmente disponível. Também é essencial que possua uma grande área de superfície (por ser um fenômeno de superfície), seja quimicamente e mecanicamente estável, e

apresente propriedades físicas e químicas que permitam a interação com os contaminantes de forma intensa e efetiva. Outro ponto importante é que o processo de adsorção ocorra rapidamente e que o material possa ser regenerado ou reutilizado (Marcon *et al.*, 2023; Dotto e Mckay., 2020).

O desenvolvimento de materiais adsorventes compósitos dotados de propriedades fotocatalíticas representa uma alternativa promissora para eliminar tanto a poluição inorgânica quanto a orgânica não biodegradável. Esta abordagem não apenas mantém as propriedades únicas de cada componente, mas também tem o potencial de aprimorar o desempenho do tratamento, superar as limitações dos processos existentes e reduzir os custos operacionais (Silva *et al.*, 2014).

O Óxido de Grafeno (OG), derivado da oxidação das camadas de grafite, tem recebido destaque no tratamento de água e efluentes devido às suas propriedades, em específico as de capacidades adsorptivas (Guedes, 2021). Na literatura, quando é combinado com óxidos de ferro, é denominado Óxido de Grafeno magnético (OG magnético), característica que simplifica sua remoção do ambiente aquoso (Almeida, 2020). Apesar de suas excelentes propriedades, a utilização do OG em escala real ainda apresenta desafios. Devido à sua natureza em pó e baixa densidade, torna-se difícil aplicá-lo diretamente em sistemas de fluxo contínuo; por isso, é necessária à sua imobilização em suportes sólidos ou matrizes adequadas, garantindo estabilidade operacional e permitindo a operação de colunas ou reatores de forma eficiente e controlada.

Resíduos de biomassa têm apresentado viabilidade em processos de adsorção, destacando-se pela sua natureza sustentável e pela capacidade de mitigação de passivo ambiental. Esses materiais, que de outra forma seriam descartados na natureza sem função específica ou com baixo valor agregado, agora encontram aplicação em processos químicos. Os bioadsorventes, como derivados de macroalgas, em particular as de classe marrom, vêm sendo aplicado em processos de adsorção de metais tóxicos por ser disponível em grandes quantidades e mais acessível do que outros materiais utilizados, além de alta afinidade com cátions metálicos (Daneshvar *et al.*, 2012; Silva, 2021).

Na literatura, existem trabalhos que envolvem o estudo do compósito OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  e da macroalga utilizada neste trabalho no processo de adsorção como o estudo de Nascimento Júnior (2023) que desenvolveu OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  ancorado com alga do gênero *Sargassum* na adsorção e fotocatalise de contaminantes orgânicos e



inorgânicos, Andrade *et al.*, (2020) na utilização do OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  em estudos de adsorção do herbicida diuron e Khoshnam *et al.*, (2021) na utilização do compósito OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  no tratamento do corante Rodamina B. No entanto, esses estudos foram realizados em sistema de batelada, com foco na obtenção de parâmetros e análises preliminares. O presente trabalho continuará o estudo de Nascimento Júnior (2023) que utilizou o compósito OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  para ensaios em batelada. Este estudo, por sua vez, tem como objetivo analisar a eficiência de adsorção em coluna de leito fixo do compósito, integrado ao processo de fotocatalise heterogênea para o tratamento de efluentes contendo metais tóxicos e contaminantes orgânicos coloridos. Para alcançar esse propósito, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Preparar o nanomaterial a partir da síntese de hematita sobre a superfície de óxido de grafeno;
- Imobilizar o nanomaterial sobre a superfície de algas do gênero *Sargassum*;
- Construir e avaliar curvas de ruptura a partir de dados de uma coluna de leito fixo recheada com o biocompósito para adsorção de  $\text{Pb}^{+2}$  e Azul Metileno (AM);
- Realizar análises de regeneração da coluna com eluente para recuperação do chumbo;
- Realizar estudo de regeneração da coluna utilizando fotocatalise para degradação dos compostos orgânicos.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção, traz uma breve revisão bibliográfica das pesquisas existentes que estudam técnicas avançadas de tratamento de efluentes, utilizando metodologia de coluna em leito fixo no processo de adsorção, com integração de processos oxidativos avançados. Os conceitos fundamentais abordados são: Contaminação aquática, contaminação emergente, Corante Azul de Metileno, Chumbo, tratamentos avançados de efluentes, estudo dinâmico de adsorção, utilização de processos oxidativos avançados, fotocatálise e dessorção.

### 2.1 CONTAMINAÇÃO AQUÁTICA

A disponibilidade de água potável em quantidades suficiente tem se mostrado um desafio cada vez mais relevante, especialmente diante das mudanças climáticas e dos compromissos assumidos pelos países com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU. A água potável é essencial para a saúde humana, o funcionamento das cidades, o desenvolvimento econômico da região e para preservação dos ecossistemas. No entanto, fatores como o uso excessivo dos recursos hídricos, poluição e os efeitos das mudanças climáticas têm impactado diretamente a qualidade e quantidade de água potável disponível. Os ODS, estabelecidos pela ONU, buscam promover a paz e prosperidade para as pessoas e o planeta através de 17 objetivos. Dentre eles, vários estão relacionados à gestão dos recursos hídricos e sua importância. O ODS 6 se refere especificamente à água potável e saneamento básico, com foco na gestão eficiente e no tratamento adequado de efluentes (Zhou *et al.*, 2019; Fernandes; Moreno e Garcia, 2015). Embora algumas regiões detenham abundância em recursos hídricos, a qualidade das águas tem se deteriorado em áreas urbanas devido às atividades humanas (Islam *et al.*, 2015). Os corpos hídricos próximos a áreas de intensa industrialização e urbanização são os mais afetados, devido à problemas de qualidade ambiental, causado pelo descarte de efluentes domésticos e industriais sem tratamento adequado (Li *et al.*, 2017).

A contaminação aquática pode ser descrita como despejo de elementos químicos, físicos ou biológicos que possam alterar suas propriedades química ou biológicas, causando condição adversa e prejudicial ao ecossistema que depende dos

recursos hídricos. Nas últimas décadas, tais ecossistemas têm recebido contaminantes perigosos, tanto de origem orgânica quanto inorgânica a uma frequência alarmante, decorrente das ações antrópicas. (Eliades *et al.*, 2023). Os eventos naturais também podem causar a contaminação aquática através de terremotos, erupções vulcânicas, tempestades, fontes geológicas e atividades biológicas. Alguns destes eventos podem ser acentuados indiretamente através de ações humanas devido às ações climáticas (Eliades *et al.*, 2023). Entretanto, a ação antropogênica (ou antrópica) vem sendo a maior responsável pela contaminação dos recursos hídricos (Islam *et al.*, 2015). Este evento é resultado do crescimento populacional, aliado ao aumento das atividades industriais e agrícolas, ao descarte indiscriminado de substâncias nocivas e má gestão na política de resíduos sólidos (Li *et al.*, 2017).

Até metade do século XX, o tratamento de efluentes industriais focava na remoção de material suspenso, conteúdo orgânico e microrganismos patogênicos. Com o crescente desenvolvimento dos métodos analíticos, surgiu um crescente cuidado referente as condições ambientais e seus impactos na saúde humana que estão associados ao consumo de água que contenham contaminantes resistentes a processo convencionais de tratamento (Carolin *et al.*, 2017).

### **2.1.1 Poluentes Orgânicos e Inorgânicos**

Poluentes inorgânicos e orgânicos são substâncias químicas que, mesmo em baixas concentrações, podem representar riscos significativos ao meio ambiente, à saúde humana e aos ecossistemas aquáticos e terrestres. Esses compostos, frequentemente presentes em efluentes industriais, agrícolas ou domésticos, têm potencial para causar efeitos tóxicos cumulativos e alterar o equilíbrio natural do solo e da água. O avanço industrial e a exploração de recursos têm resultado um aumento exagerado dessas substâncias, como metais tóxicos, corantes e pigmentos, surfactantes, medicamentos ativos e pesticidas (Li *et al.*, 2024). No momento, há uma mobilização global da comunidade científica e da indústria para criar procedimentos que protejam os ecossistemas aquáticos desses contaminantes. Esses compostos são resistentes à degradação convencional e possuem habilidade de se acumular e serem transportados com facilidade em sedimentos (Sultan; Anik; Rahman, 2024; Li *et al.*, 2017).

Dentre estes contaminantes, os metais tóxicos acarretam uma grande ameaça para todas as formas de vida, devido ao grande impacto ambiental gerado por esta classe de contaminantes. Os íons destes metais, especificamente os cátions, exibem potencial tóxico e cancerígeno quando ingeridos acima da faixa recomendável e podem danos adversos à saúde em baixas concentrações. Destacam-se os cátions Cd (II), Pb (II), Hg (II) e Ni (II) em termos de toxicidade e ocorrência em efluentes industriais (Milhome *et al.*, 2018). Estes danos podem variar desde a irritação da pele à danos nos órgãos e sistema nervoso central (Franco *et al.*, 2021).

Em 1856, William Henry Perkin exibiu o primeiro corante sintético do mundo. Estes pigmentos são definidos como substâncias coloridas que, quando utilizada em fibras, podem conferir uma coloração resistente, sendo capaz de resistir a exposição a luz, água e produtos químicos (Reck; Paixão, 2016). Os corantes sintéticos possuem alta massa molecular e estão presentes nos principais setores industriais como, na indústria têxtil, alimentícia e farmacêutica. Apesar da toxicidade aguda menos agravante quando comparadas a outros contaminantes, os corantes conseguem se estabilizar em ambientes aquáticos, alterando a coloração do ambiente e consequentemente inibindo a absorção da luz, dificultando a dissolução de oxigênio e vida aquática no ecossistema (Teixeira, 2023).

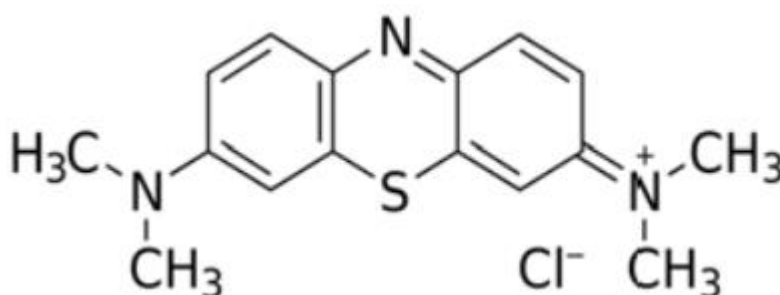
Os corantes podem ser classificados de acordo com suas propriedades químicas. Aplicações e mecanismo de fixação. A partir de suas propriedades químicas, tem-se os corantes azo, o qual contém grupos azo ( $-N=N-$ ) em sua estrutura; corantes antraquinona, que são baseados em sua estrutura antraquinona; corantes xantenos, que são derivadas da xantona e corantes quinoniminas. Os corantes baseados em sua aplicação são separados em ácidos, básicos, diretos, reativos e dispersos. Além disso, tem-se os corantes baseados na aplicação têxtil, alimentícios, papel e biológicos (Nunes, 2019; Silva, 2015).

A estrutura molecular dos corantes é dividida em três componentes principais: grupo cromóforo, grupo auxocromo e esqueleto. Grupo cromóforo é a parte da molécula responsável pela cor, grupo auxocromo responsável pela solubilidade e a fixação do corante no substrato e o grupo esqueleto responsável por suportar os grupos cromóforo e auxocromo (Silva, 2015).

### 2.1.1.1 Corante Azul de Metileno

O azul de metileno (AM) é um corante de natureza catiônica amplamente utilizado em diferentes processos industriais, especialmente no tingimento de tecidos de algodão, lã e na produção de papel. Trata-se de um composto aromático heterocíclico, geralmente encontrado na forma sólida, com coloração verde-escura. Ele se dissolve facilmente em água, não possui odor perceptível, e apresenta fórmula molecular  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , com massa molar de 319,85 g/mol. Pertencente à classe dos corantes fenotiazínicos, ele se destaca não apenas pelo uso na indústria têxtil, mas também por seu amplo emprego em aplicações químicas e análises laboratoriais, dada sua estrutura baseada em anéis aromáticos conjugados, característica marcante de compostos da cadeia carbônica polinuclear conforme a Figura 1 (Lermen *et al.*, 2021).

**Figura 1** - Representação da estrutura química do azul de metileno (AM)



Fonte: (Lermen *et al.*, 2021)

Este corante pode causar vômitos, palpitações, irritações quando ingerido a baixas concentrações entre 7 e 8mg.kg<sup>-1</sup>. Quando em contato com altas concentrações, podem elevar a pressão sanguínea, dores abdominais e distúrbios mentais (Jorge; Tavares; Santos, 2015). Devido ao amplo uso do azul de metileno (AM) e aos impactos tóxicos que ele pode causar ao meio ambiente, especialmente à biota aquática, torna-se essencial que os efluentes contendo esse corante sejam devidamente tratados antes de seu descarte em corpos hídricos. Com esse objetivo, diversos métodos físico-químicos têm sido investigados e aplicados para a remoção desse tipo de contaminante. Entre eles, destacam-se técnicas como coagulação/floculação, oxidação química, processos fotoquímicos, ozonização, filtração, troca iônica, irradiação e adsorção (Beltran *et al.*, 2018; Lermen *et al.*, 2021).

Entre as alternativas disponíveis, a adsorção se destaca por ser um processo simples, eficiente e tecnicamente acessível. Trata-se de um mecanismo em que os contaminantes presentes na solução aderem à superfície de um material sólido, o adsorvente. Dentre os materiais mais utilizados nesse tipo de processo estão as zeólitas, os polímeros porosos, o carvão ativado e o óxido de grafeno, este último obtido por meio da oxidação do grafite (Georgin *et al.*, 2018; Almeida, 2020).

#### 2.1.1.2 Chumbo

O elemento chumbo (Pb), pertencente ao grupo 14 da tabela periódica, é amplamente reconhecido pelo seu potencial tóxico. A organização Mundial da Saúde (ONS) o classifica como um dos elementos químicos mais nocivos à saúde humana. Sua periculosidade está associada principalmente à capacidade de se acumular no organismo ao longo do tempo, tornando uma intoxicação silenciosa e progressiva (Flora, 2021).

Considerado um metal pesado de elevada persistência no ambiente, o chumbo pode ser introduzido na biosfera tanto por fontes naturais quanto por atividades humanas, como mineração, fundição, queima de combustíveis e descarte industrial inadequado. Sua forma de ocorrência pode ser dividida em dois grandes grupos: o chumbo inorgânico, encontrado em sais e na forma metálica; e o chumbo orgânico, representado por compostos como o acetato de chumbo. Embora ambos contenham o mesmo elemento químico, apresentam diferenças significativas quanto à toxicidade e aos mecanismos de absorção (Lozi, 2019; Kamal *et al.*, 2021).

Na forma inorgânica, o chumbo é absorvido principalmente pelas vias respiratória e gastrointestinal, sendo a absorção cutânea bastante limitada. Já na forma orgânica, particularmente nos compostos como chumbo tetraetila e chumbo tetrametila, a absorção pode ocorrer de maneira mais rápida e intensa, o que os torna ainda mais perigosos. Uma vez presente na corrente sanguínea, o chumbo se distribui no organismo de duas maneiras: a maior parte se liga aos eritrócitos, enquanto uma fração menor circula no plasma. A exposição a esse metal pode desencadear danos em diversos sistemas fisiológicos, incluindo os sistemas hematopoiético, renal, esquelético, nervoso e reprodutivo. Isso ocorre por meio de alterações bioquímicas e distúrbios nas funções celulares e metabólicas, comprometendo o equilíbrio do organismo (Lozi, 2019; Chang *et al.*, 2021).

Apesar de sua toxicidade, o chumbo ainda é largamente utilizado na indústria, principalmente na produção de plásticos, como o PVC, onde atua como estabilizante no processo de polimerização. Além disso, pode estar presente em pigmentos utilizados em tintas e embalagens (Flora, 2021).

## 2.2 TRATAMENTO AVANÇADOS DE EFLUENTES

Com o avanço da industrialização e urbanização, houve uma deterioração significativa na qualidade de efluentes para lançamento, representando ameaça ao meio ambiente e à saúde humana. Vários setores como a produção industrial, atividades agrícolas e urbanas geram grandes quantidades de águas residuais que podem conter diversos contaminantes, inclusive os CEs, como metais tóxicos, corantes e patógenos. O descarte inadequado destes contaminantes no meio ambiente podem causar riscos como a manipulação da qualidade da água e prejuízos aos ecossistemas aquáticos (Li *et al.*, 2024; Zhang e Liu, 2021). Em países desenvolvidos as estações de tratamento de água utilizam tecnologias com foco na remoção de macromoléculas e micro-organismos patógenos, sendo pouco eficiente na remoção dos CEs em concentrações baixas (Onodera *et al.*, 2021).

Atualmente, sistemas de tratamento de água para abastecimento e consumo humano (tratamento convencional) compreendem tecnologias como a coagulação, floculação, sedimentação, filtração e cloração. Para o tratamento de efluentes o processo é mais complexo devido à presença de contaminantes tóxicos em concentrações elevadas. Estes contaminantes são gerados principalmente na limpeza dos equipamentos industriais e da lixiviação de materiais no processamento de produtos (Show *et al.*, 2020).

Devido à presença destes novos compostos e moléculas, mais estáveis e que envolvem propriedades exigidas pelo mercado, como reflectância, passagem de suor, retenção de radiação, etc. nos efluentes, estes têm se tornado mais recalcitrantes e, por vezes tóxicos. Dessa forma, diversas pesquisas pra o desenvolvimento de processos de tratamento destes contaminantes, empregando tecnologias avançadas como a nanofiltração, eletrocoagulação, eletroflotação, osmose reversa, adsorção e processos oxidativos avançados (Carolín *et al.*, 2017). Além da necessidade de novas tecnologias, faz-se também necessário o uso conjugado das mesmas, uma que uma só não atende aos requisitos de qualidade do efluente tratado, principalmente se for

fazer reuso (Silva *et al.*, 2016). A seguir, serão apresentados os princípios fundamentais das principais tecnologias alternativas utilizadas para remoção CEs, bem como suas vantagens e desvantagens referentes à cada metodologia.

### **2.2.1 Nanofiltração**

A nanofiltração (NF) é um processo de separação utilizando membranas que permite a separação de soluções heterogêneas e solutos dissolvidos. A membrana atua como barreira seletiva, permitindo a passagem dos componentes desejados de acordo com tamanho da partícula operando a pressões entre 10 e 25 bar. A tecnologia é bastante utilizada em indústrias farmacêuticas, têxtil, mineiras e alimentícias (Nóbrega, 2016).

Cátions de metais tóxicos podem ser removidos a partir de NF assim como alguns sais e moléculas orgânicas pequenas dissolvidas. Este método é considerado um processo de separação por membranas intermediário por estar entre a ultrafiltração e osmose inversa, a NF consegue trazer vantagens de ambas as técnicas, mas com alta eficiência na retenção de sais a pressões mais baixas que na osmose. Esta técnica se torna mais eficiente quando utilizada como tratamento secundário ou terciários de efluentes contendo metais tóxicos e corantes orgânicos, promovendo caráter ambiental viabilizando o reuso da água no setor industrial (Andrade *et al.*, 2014; Araújo *et al.*, 2019; Chaves *et al.*, 2022).

### **2.2.2 Tratamentos eletroquímicos**

Os reatores eletroquímicos operam atrelados com tratamentos biológicos, troca iônica e processos de precipitação. Os principais mecanismos de tratamento podem ser divididos em: Eletrocoagulação (EC), Eletroflotação (EF) e eletro-oxidação (EO) (Souza, 2015). Na EC, o potencial é aplicado ao anodo do metal, que provocam a dissolução da placa metálica, ocasionando íons que serão hidrolisados ao hidróxido polimérico do material metálico se tornando excelentes agentes coagulantes. A EF promove a remoção dos contaminantes no efluente, transportando-os para a superfície através de bolhas de hidrogênio e oxigênio que são geradas através da eletrólise da água. Já a EO consiste na oxidação eletroquímica, fazendo com que os



materiais orgânicos se decomponham em outros compostos como a água e dióxido de carbono a partir da geração eletroquímica de agentes oxidantes (Batista, 2015).

Os tratamentos podem ser aplicados para uma variedade de contaminantes, incluindo metais tóxicos e corantes. Os processos podem ser ajustados de acordo com material utilizado na EC. De vantagens tem-se a versatilidade e seletividade no processo, entretanto, o método exige alto custo de manutenção e elevados custos de operação devido ao consumo energético associado à operação (Carolin *et al.*, 2017).

### **2.2.3 Osmose reversa**

É um processo de separação que utiliza membranas permeáveis que retém o soluto através de um mecanismo em função do gradiente de pressão (15 a 80 atm.). A água contaminada passa pela membrana ficando retido os metais, corantes e demais contaminantes, proporcionando a recuperação na corrente líquida que não permeou a membrana (rejeito). Além disso, a osmose reversa é eficaz na remoção de maior parte das classes de corantes (Chaves *et al.*, 2022; Vital *et al.*, 2018).

A aplicabilidade deste método traz ótima eficiência, mesmo que em concentrações baixas dos CEs, mas o método tem desafios referente ao custo de operação e manutenção das membranas que acabam incrustando rapidamente no processo. A implementação de pré-tratamentos no efluente melhora a eficiência da osmose reversa, melhorando a remoção dos contaminantes presentes nos efluentes (Carolin *et al.*, 2017).

### **2.2.4 Adsorção**

É um processo de extração de partículas presente em fluidos para a superfície de um material sólido chamado adsorvente. A técnica tem sido bastante estudada devido à alta capacidade de tratar contaminantes orgânicos solúveis e insolúveis em baixas concentrações (Denbinski *et al.*, 2019). O processo consiste em três etapas: difusão externa, difusão interna e difusão intraporo. A difusão externa está relacionada a transferência das moléculas do contaminante para a superfície do adsorvente. Na difusão interna as moléculas se movem da superfície do adsorvente em direção ao centro dos poros e na difusão intraporo ocorre dentro da superfície porosa do adsorvente (Yang *et al.*, 2024; Denbinski *et al.*, 2019)

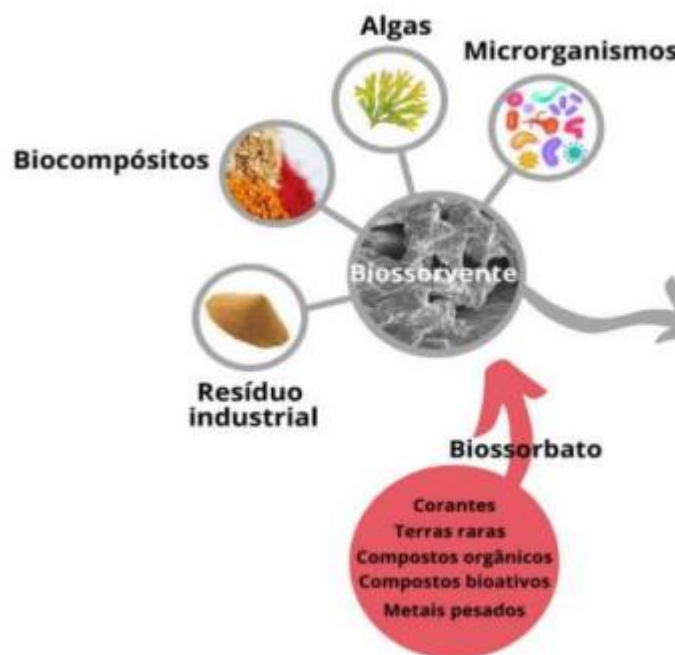
Diversos materiais são estudados como adsorventes, dentre os convencionais pode-se citar o carvão ativado (Costa; Furmanski; Domingui, 2015). Por outro lado, a utilização de biomassas diversas, resíduos agroindustriais e nanopartículas podem ser destacadas como adsorventes menos convencionais (Soares, 2017). Na escolha de um adsorvente é necessário analisar suas propriedades como, elevada área superficial para ligação do poluente, estabilidade química, física e térmica e poros distribuídos homogeneamente na sua superfície (Lu *et al.*, 2022; Denbinski *et al.*, 2019). A reversibilidade do processo é desejada, permitindo assim a regeneração do adsorvente para reutilização e obtenção dos contaminantes em níveis mais concentrados para posterior reaproveitamento ou beneficiamento (Nascimento, 2021).

A aplicação em larga escala dos adsorventes está atrelada ao seu desempenho e seu custo. Estas características têm incentivado cientistas a desenvolverem os bioadsorventes, trazendo rentabilidade em sua utilização. Alguns resíduos industriais, domésticos e agrícolas com baixa ou nenhuma aplicabilidade têm sido cada vez mais investigados aumentando o campo de exploração da bioadsorção (Foroutan *et al.*, 2019).

#### 2.2.4.1 Bioadsorção

A bioadsorção é considerada uma tecnologia verde por empregar biomassa com baixa aplicabilidade e valor comercial em processos industriais para a remoção dos contaminantes em fase aquosa. A expressão bioadsorvente refere-se a qualquer tipo de biomassa com capacidade de adsorver substâncias, seja ela metabolicamente ativa ou não. Esses materiais têm origem exclusivamente biológica, abrangendo fontes como vegetais, organismos marinhos, microrganismos e resíduos de origem animal conforme é demonstrado na Figura 2 (Razmi *et al.*, 2022; Syeda, 2022; Oliveira, 2023).

**Figura 2** - Exemplos de bioissorventes e classes de bioissorvatos removidos.



Fonte: (Oliveira, 2023)

A maioria dos bioissorventes apresentam estrutura fibrosa, o que favorece a exposição de seus sítios ativos, favorecendo a interação com as substâncias químicas presente no meio, os chamados adsorvatos. Essa característica estrutural proporciona a estes materiais uma capacidade de adsorção que, em muitos casos, se aproxima ou iguala à de adsorvatos comerciais já consolidados (Syeda, 2023; Oliveira, 2023).

A eficiência da adsorção não depende apenas da superfície do bioissorvente. As propriedades e condições do meio como pH, temperatura, concentração, sítios ativos, grupos funcionais, massa do bioissorvente influenciam na interação com meio. Isso significa que cada sistema de adsorção é resultado da combinação entre as características dos bioissorbato e bioissorventes utilizado no processo (Costa, 2021).

A utilização de bioissorventes de baixo custo retrata uma série de vantagens que os tornam especialmente atrativos para o tratamento de efluentes. Entre os principais benefícios, podemos destacar:

(I) Seu valor comercial geralmente é muito baixo, pois muitos desses materiais são subprodutos de processos industriais ou estão amplamente disponíveis na natureza em grandes quantidades;

(II) Em grande parte das vezes, os bioissorventes têm origem local, influenciada por fatores como clima, tipo de solo e relevo. Isso permite que indústrias

da mesma região aproveitem esses recursos, reduzindo significativamente os custos com transporte e logística;

(III) Seu preparo costuma ser simples e não exige o uso de reagentes caros ou etapas tecnológicas complexas. Como derivam de fontes renováveis, seu fornecimento pode ser mantido de forma contínua, o que favorece a sustentabilidade do processo;

(IV) Muitos desses materiais podem ser reutilizados após processos de dessorção, desde que mantenham sua integridade estrutural e química, e que o tipo de interação com o adsorvato permita essa regeneração.

Além desses aspectos práticos, um dos principais critérios para determinar a viabilidade de um bioissorvente é sua capacidade de adsorção. Essa propriedade é influenciada por diversos fatores, entre os quais se destacam o tempo de contato, pH do meio, massa do bioissorvente e concentração dos íons (Oliveira,2023; moreira,2020).

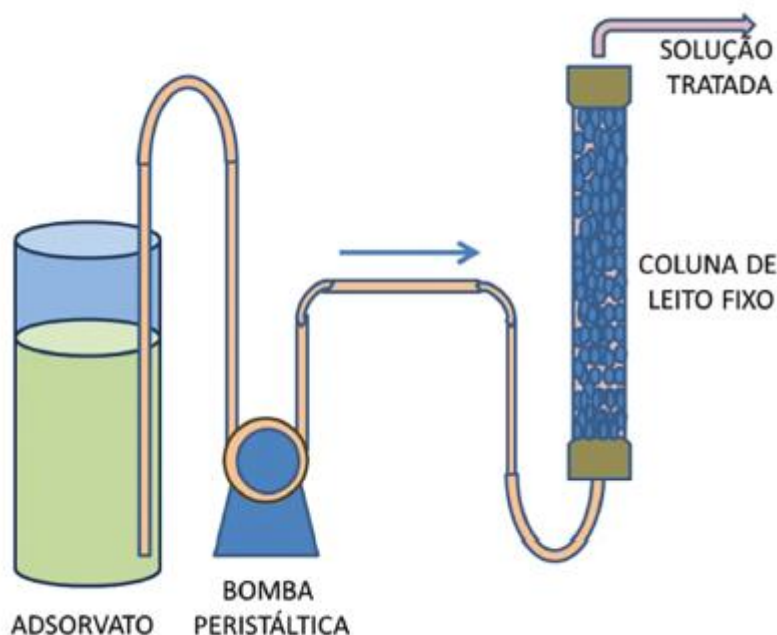
Os sítios ativos são regiões presentes na superfície dos bioissorventes onde ocorre a retenção dos compostos adsorvidos. Esses pontos de interação são formados por grupos funcionais químicos, que se distribuem ao longo da estrutura do material. Em alguns casos, a superfície dos bioissorventes pode ser modificada por tratamentos químicos específicos com a intenção de ampliar a quantidade desses sítios, o que resulta em um aumento da capacidade de adsorção (Syeda,2022; Oliveira, 2023).

Apesar disso, muitos materiais encontrados na natureza, mesmo em seu estado bruto, apresentam um desempenho bastante eficiente. Quando utilizados de forma adequada, esses bioissorventes naturais podem atingir e até superar a eficiência de outros materiais que passaram por modificações químicas, mostrando-se alternativas viáveis, sustentáveis e de baixo custo para a remoção de contaminantes (Costa,2021; Moreira, 2020).

#### 2.2.4.2 Operação dinâmica de adsorção

O processo de adsorção pode ser operado em sistema de batelada ou contínuo, sendo batelada utilizada para determinar o efeito de parâmetros como temperatura, pH, força iônica, concentração, grau de agitação e dosagem da biomassa, entretanto, o sistema em batelada não é viável para o tratamento de grandes volumes (Egbosiuba e Abdulkareem, 2021). Existem vários estudos investigando a eficácia da coluna em leito fixo no processo de adsorção em processamento industrial, apurando o desempenho hidrodinâmico do fluxo ao longo do leito. Diversas variáveis precisam ser estudadas para que o processamento seja eficiente, dentre elas a pressão, tamanho de partícula, vazão do fluido e tamanho do leito devem ser estudados para aplicação industrial. Todavia, para estudos em escala laboratorial são utilizados o contaminante, bomba peristáltica, coluna de vidro ou quartzo, coletores de amostra, entre outros itens. A Figura 3 mostra um esquema da utilização da coluna de leito fixo (Topare e Bokil, 2021; Lemus., *et al* 2017).

**Figura 3** - Esquema do sistema de adsorção em coluna de leito fixo

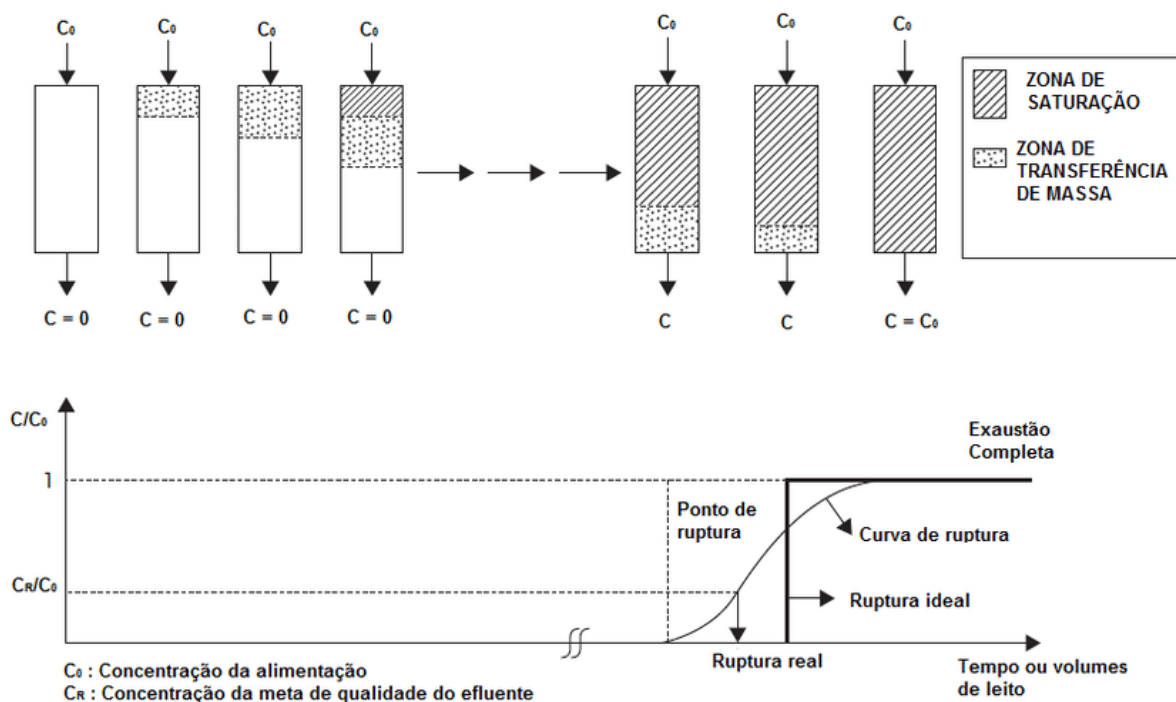


Fonte: (Genova; Moreira ,2023)

Os experimentos em coluna de leito fixo fornecem a informação das curvas de ruptura e auxiliam a identificar as melhores condições na operação do sistema

dinâmico de adsorção. A performance da coluna de leito fixo, bem como seu comportamento ao longo do tempo, é avaliada pela razão das concentrações de entrada e saída ( $C_e / C_s$ ) em função do tempo, gerando a curva de ruptura conforme demonstra a Figura 4 (Hussein e Ahmed, 2016; Memlak, 2019).

**Figura 4** - Curva de ruptura para adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: (Vale., 2015)

Em uma curva de ruptura ideal, a remoção do adsorvato ocorre de forma praticamente total nas fases iniciais da operação. No começo do processo, a camada superficial do adsorvente, em contato direto com a solução contaminada que entra na coluna, atua rapidamente na retenção do poluente. À medida que o tempo avança, o material começa a atingir sua capacidade de saturação e pequenas quantidades do contaminante passam a ser detectadas na saída da coluna. O chamado ponto de ruptura é alcançado quando a concentração do adsorvato na saída atinge aproximadamente 5% da concentração de entrada no efluente. Já o ponto de exaustão ( $C_x$ ) é definido quando essa concentração chega a 95%, indicando que a coluna está próxima do esgotamento de sua capacidade adsorvente (Memlak, 2019; Vidal *et al.*, 2015).

A parte da curva de ruptura que apresenta uma inclinação suavemente curvada corresponde à Zona de Transferência de Massa (ZTM), que representa a região do leito onde ocorre efetivamente o processo de adsorção. O desempenho da coluna de leito fixo está intimamente relacionado ao perfil e à extensão dessa zona ZTM pode ser caracterizada como o intervalo ao longo da coluna onde a concentração do adsorvato varia entre 5% e 95% da concentração de entrada (Franco, 2018; Apiratikul, 2020).

O formato da curva associada à ZTM fornece informações importantes sobre a resistência à transferência de massa no sistema: quanto mais alongada e aberta for essa região, maior será a resistência ao transporte das moléculas até os sítios ativos do adsorvente. Por outro lado, uma zona mais estreita indica menor resistência, refletindo uma adsorção mais eficiente e próxima do comportamento ideal. Sistemas com uma ZTM reduzida tendem a apresentar maior tempo de operação útil da coluna e favorecem processos de dessorção mais completos, o que é especialmente relevante na recuperação de metais adsorvidos (Nascimento *et al.*, 2014).

Em aplicação industrial espera-se que a ZTM seja mínima possível para maximizar a capacidade do leito. A ZTM precisa estar no tamanho adequado sem reduzir completamente o tamanho das partículas e redução da pressão do leito. Com a obtenção das curvas de ruptura é possível determinar a quantidade adsorvida até atingir o tempo de ruptura ( $q_r$ ) e até o tempo de exaustão ( $q_e$ ), os respectivos tempos de ruptura  $T_r$  e exaustão  $T_e$ .

## **2.2.5 Processos oxidativos avançados**

Dentre todos os métodos de tratamento avançados, aquele que é mais eficiente na degradação de microcontaminantes orgânicos são os processos oxidativos avançados (POAs). A utilização desta técnica no tratamento de efluentes vem ganhando destaque devido a ação do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) e superóxido ( $\bullet\text{O}^{-2}$ ) que são habilitados na conversão da matéria orgânica em  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e minerais inorgânicos. Entretanto, vale evidenciar que em certos casos os produtos intermediários degradados no processo de POA podem ser mais tóxicos e menos biodegradáveis do que os originais. Um critério a ser avaliado são os contaminantes orgânicos persistentes (POPs), diversos métodos são utilizados para destruir os

POPs, como fotólise, ozonólise, oxidação Fenton e fotocatalise (Vallejo *et al.*, 2015; Araújo *et al.*, 2016).

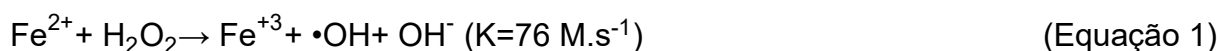
A maioria dos POAs têm, geralmente em comum, a utilização do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) em seu mecanismo de reação. Esse radical é extremamente reativo e não excludente, sendo aptos para oxidar e decompor diversas espécies tóxicas. Este ainda é responsável por começar reações em cadeia representando um ponto fundamental no tratamento de efluentes. Em uma degradação de um composto genérico (CG), o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) extremamente reativo irá oxidar o composto através da abstração de hidrogênio, originando um radical orgânico ( $\bullet\text{OG}$ ) originando o radical peróxido (Araújo *et al.*, 2016).

A oxidação avançada fotocatalítica utiliza semicondutores que promovem a excitação de elétrons da região de valência para a de condução quando são expostos a fonte de energia luminosa, este mecanismo depende exclusivamente da absorção da luz. Dentre os materiais mais utilizados nas reações fotocatalíticas estão os semicondutores de banda  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$  (Boyjoo *et al.*, 2017; Denti *et al.*, 2022). O dióxido de titânio é o fotocatalisador mais utilizado na fotocatalise heterogênea, em atribuição da sua não toxicidade, estabilidade química e baixo custo (Guo *et al.*, 2019)

Apesar de suas vantagens, os tratamentos através dos POAs possuem um alto custo energético e de atividade, limitando a sua atuação em larga escala. Outro obstáculo enfrentado pela fotocatalise heterógena está no pouco aproveitamento da radiação natural e as limitações de transferência de massa (Araújo *et al.*, 2016; Deng, *et al.* 2021). Destaca-se também a necessidade de estudos de toxicidade, para avaliar se houve formação de intermediários ou subprodutos mais tóxicos que os de partida.

#### 2.2.5.1 Processo Fenton

Este processo em um conjunto de reações cíclicas, gerando radicais hidroxilas através dos catalisadores  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  decompondo o peróxido de hidrogênio conforme as equações (Jiang *et al.*, 2021) 1 e 2 a seguir.







Outro processo que utiliza o ferro como catalisador é o processo foto-Fenton, neste processo a reação que origina os radicais acontece na presença de luz. Neste processo, a luz solar pode atuar como fonte de radiação, aumentando a regeneração do catalisador e produção dos radicais hidroxilas conforme a equação 3 de foto-redução de  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$  (Costa *et al.*, 2014).



O processo de foto-descarboxilação de complexos de carboxilato férrico dos íons  $\text{Fe}^{+3}$  produzem complexos estáveis com carboxilatos e policarboxilatos ao longo da oxidação fotocatalítica, tais complexos são fotoquimicamente ativos e produzem íons  $\text{Fe}^{+2}$ , este processo pode aumentar a velocidade das reações de foto-Fenton conforme a equação 4 (Silva, 2018).



Além disso, a fotólise do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é utilizado para aumentar a eficiência das reações de foto-Fenton. Os processos envolvem na decomposição do peróxido sob luz UV, produzindo radicais livres hidroxilas altamente reativas para degradação de compostos orgânicos conforme a reação 5 (Silva, 2018).



A função da radiação solar tem como principal objetivo a redução de custo comparado ao processo de Fenton. Além disso, o processo foto-Fenton maior regeneração dos radicais hidroxilas, menor utilização de catalisadores e geração de lodo. Além disso, algumas variáveis interferem na eficiência da reação foto-Fenton

como o pH, concentração dos reagentes, temperatura, intensidade da radiação e tempo de reação (Lucena e Rocha, 2014).

Através da Tabela 1 é possível enxergar o resumo das vantagens e desvantagens dos métodos alternativos não convencionais no tratamento dos CEs.

**Tabela 1** - Vantagens e desvantagens de tratamentos não convencionais aplicados aos CEs

Processos	Vantagens	Desvantagens
Nanofiltração	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixa pressão;</li> <li>• Seletividade;</li> <li>• Aplicações Versáteis.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Custo inicial elevado;</li> <li>• Incrustações;</li> <li>• Manutenção onerosa.</li> </ul>
Tratamento Eletroquímico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta eficiência;</li> <li>• Baixo consumo de produtos químicos;</li> <li>• Baixo impacto ambiental;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Custos Operacionais;</li> <li>• Limitações de aplicações;</li> <li>• Formação de Espumas.</li> </ul>
Osmose Reversa	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta pureza na recuperação;</li> <li>• Pouco espaço de operação;</li> <li>• Baixa geração de resíduos sólidos;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado custo energético;</li> <li>• Alto custo de manutenção das membranas;</li> </ul>
Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ampla aplicabilidade;</li> <li>• Operação simples;</li> <li>• Capacidade de regeneração.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacidade limitada pelo adsorvente;</li> <li>• Sensibilidade à matriz da água;</li> <li>• Custos de descarte ou regeneração.</li> </ul>
Processos Oxidativos Avançados	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ampla aplicabilidade;</li> <li>• Eficiência na degradação;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado custo energético;</li> <li>• Formação de subprodutos tóxicos.</li> </ul>

Fonte: Carolin et al. (2017); Araújo *et al.*, (2016); Denbinski *et al.*, (2019); Nascimento Júnior, (2023)

## 2.3 SISTEMA DE ADSORÇÃO COM FOTOCATALISE

As propriedades físico-químicas características dos cátions metálicos e corantes orgânicos retratam um desafio no tratamento de efluentes que carregam as duas substâncias devido os metais terem taxa de difusão significativamente maior que as moléculas orgânicas, ocupando os sítios ativos do adsorvente mais rapidamente,

impedindo a adsorção dos corantes, que também são tipicamente encontrados em concentrações molares de 10-20 vezes maiores que os corantes. Para isso é necessário realizar estudos em sistemas binários que contemplem a complexidade da competição dos adsorvatos no processo (Chai *et al.*, 2021).

Sultana *et al.* (2022) analisaram a adsorção de íons  $Pb^{+2}$  e  $Cd^{+2}$  com os corantes azul de metileno e vermelho congo fazendo utilizando o carvão ativado como adsorvente. O estudo se fez através de alterações químicas no adsorvente, promovendo melhoria nas propriedades texturais e dos grupos funcionais no carvão ativado, promovendo uma melhor eficiência na remoção dos contaminantes. Cheng *et al.* (2022) utilizou um sistema integrado para remoção de metais tóxicos chumbo  $Pb^{+2}$  e cádmio  $Cd^{+2}$  com corante laranja II e o adsorvente utilizado foi composto por hidróxidos duplos lamelares em combinação com ácido fúlvico. Este adsorvente foi projetado para melhorar a remoção simultânea de corantes como o laranja II e metais tóxicos como cádmio e chumbo. Silva (2025) analisou a adsorção do corante azul de metileno (AM) utilizando sistema de esferas de vidros impregnadas com dióxido de titânio. O material apresentou desempenho 60% superior em relação à esfera não modificada, alcançando 90% da remoção do corante em 90 minutos. Foi empregada a fotocatalise heterogênea para degradação do contaminante, com fontes de iluminação LED-UV e luz solar.

Uma das desvantagens no processo de adsorção está na produção da fase contaminada, gerando um resíduo com alta concentração de substâncias de alto teor de periculosidade. Na literatura, utilizam-se óxidos de ferro, óxidos de titânio para promover a separação do material, não aproveitando em muitos casos, sua capacidade fotocatalítica em processos oxidativos (Nascimento, 2021).

### **2.3.1 Adsorventes fotocatalíticos integrados**

Os Adsorventes Fotocatalíticos Integrados (AFCIs), também conhecidos como IPCAs (*Integrated Photocatalyst Adsorbents*) na literatura, representam um grupo de materiais híbridos que têm emergido como uma das técnicas mais promissoras para melhorar a eficiência no tratamento não convencional de efluentes e águas complexas. Esses materiais possibilitam a remoção de microcontaminantes através da combinação simultânea de adsorção e degradação fotoquímica (Yahya *et al.*, 2018).

A utilização de fotocatalisadores com adsorventes proporciona um potencial significativo para minimizar os desafios na fotocatalise heterogênea como, melhorar sua atividade fotocatalítica e ampliar suas aplicações. A imobilização desta junção em compostos com elevada área superficial pode proporcionar melhoria nas capacidades optoeletrônicas do óxido, diminuir a taxa de recombinação e facilitar a regeneração dos sítios ativos do adsorvente (Cheng *et al.*, 2022).

Apesar de demonstrar o potencial da integração das duas tecnologias de tratamento como os adsorventes fotocatalíticos, Yahya *et al* (2018) demonstraram a falta de estudos sobre o tema para a substituição dos métodos convencionais e acerca da viabilidade de aplicação em larga escala.

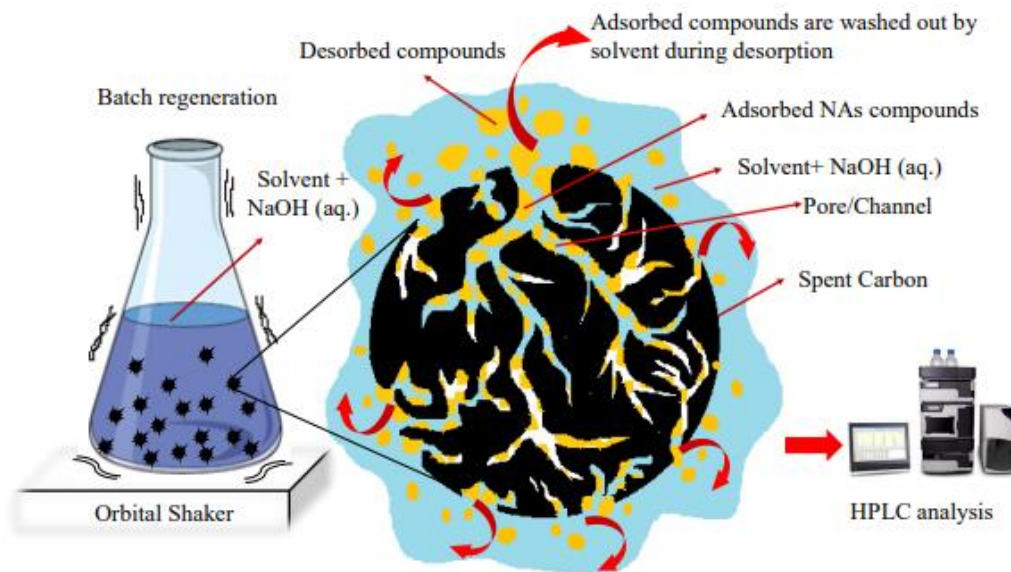
## 2.4 DESSORÇÃO

A dessorção é compreendida como o processo inverso da adsorção, cujo objetivo central consiste em remover as moléculas do adsorvato previamente retidas na superfície do adsorvente. Essa etapa permite não apenas a recuperação do contaminante de interesse, mas também a reutilização do material adsorvente em novos ciclos operacionais, desde que sua capacidade de adsorção não seja comprometida (Freitas, 2020).

Segundo Sivaraj (2001), a dessorção possibilita a separação efetiva entre adsorvato e adsorvente, tornando viável tanto a regeneração do adsorvente quanto a reutilização do composto removido. Contudo, esse processo regenerativo pode ser influenciado por diferentes fatores operacionais. Aspectos como temperatura, pH, pressão, tipo de adsorção envolvida (física ou química), concentração do regenerante e a natureza da solução regenerante desempenham papel decisivo na eficiência da dessorção.

Nesse contexto, o processo de regeneração ocorre quando as moléculas adsorvidas nos sítios ativos do material são removidas sem causar danos à sua estrutura superficial. A forma mais comum de se realizar esse procedimento envolve o uso de soluções regenerantes específicas, como representado na Figura 5. No entanto, também existem outras técnicas aplicáveis, dependendo das características do sistema e dos compostos envolvidos (Freitas, 2020; Pereira 2024).

**Figura 5** - Processo de regeneração em escada de bancada



Fonte: (Das ,2017)

Conforme evidenciado na literatura, diversos procedimentos têm sido empregados com o propósito de regenerar materiais adsorventes. Entre os métodos mais frequentemente aplicados, destacam-se:

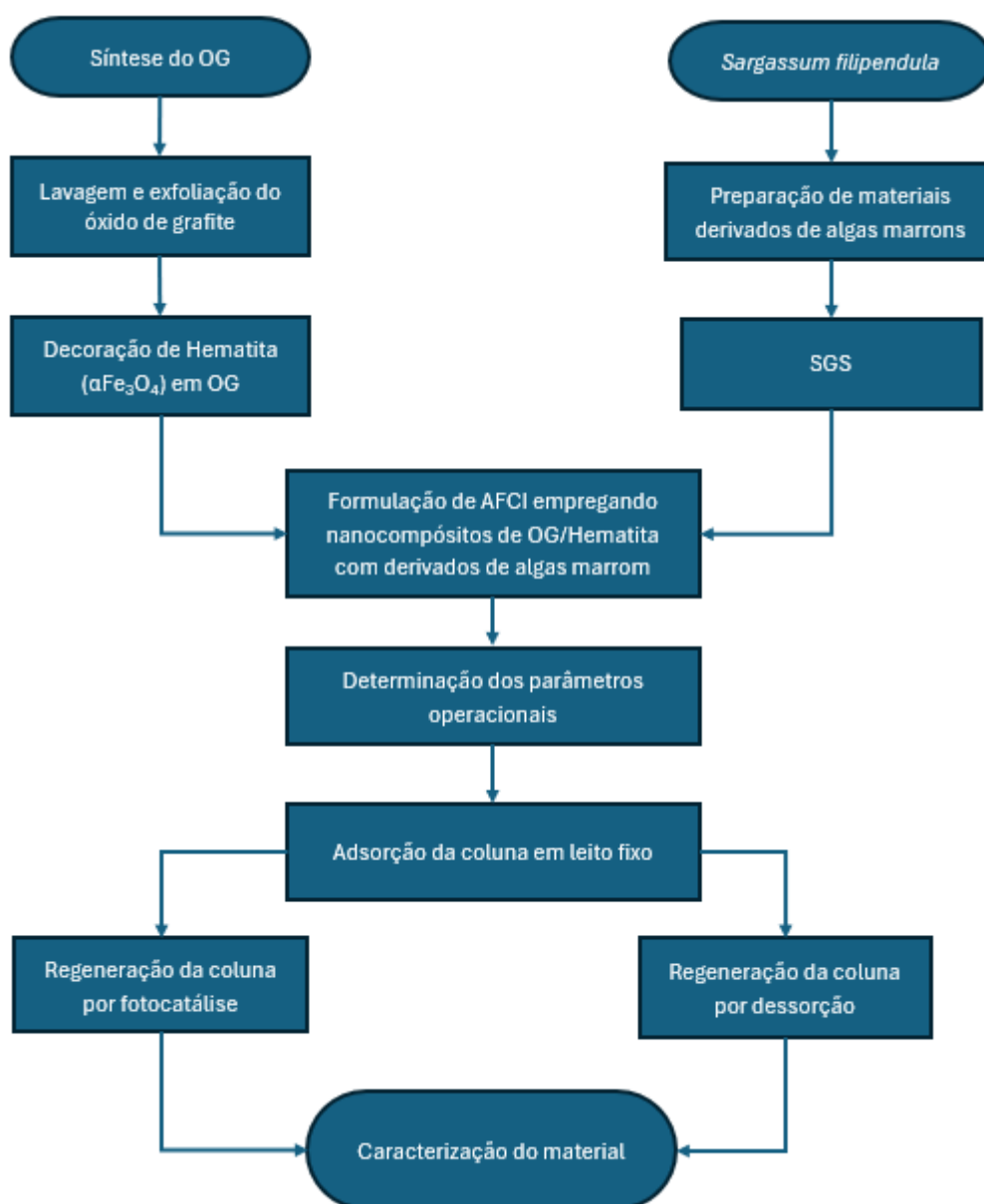
- (I) Regeneração química, que consiste na remoção dos compostos retidos na superfície do adsorvente por meio da aplicação de agentes químicos específicos (Niasar *et al.*, 2019);
- (II) Ozonização, técnica na qual a ação de radicais livres gerados a partir do ozônio promove a degradação seletiva de substâncias orgânicas adsorvidas na matriz do material (He *et al.*, 2017);
- (III) Regeneração biológica, baseada na capacidade de certos microrganismos em degradar compostos orgânicos previamente adsorvidos, promovendo a recuperação do material por meio de processos biológicos (Aktas; Çeçen, 2007; El Gamal *et al.*, 2018);
- (IV) Regeneração térmica, processo em que o adsorvente é submetido a elevadas temperaturas visando à volatilização ou decomposição dos contaminantes acumulados (Radhika *et al.*, 2018);

Além dessas abordagens, outras técnicas complementares vêm sendo investigadas, dependendo da natureza do adsorvente e das características dos contaminantes envolvidos.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, foi determinado o fluxograma referente aos materiais e métodos empregados no presente trabalho ilustrado na Figura 6, de modo a demonstrar de forma clara e organizada as etapas experimentais que foram realizadas ao longo da pesquisa.

**Figura 6** - Sequência experimental representada em fluxograma.



Fonte: Autor (2025)

### 3.1 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE FOTOCATALITICO INTEGRADO

Inicialmente, foi apresentada a metodologia de síntese do (OG), seguida das etapas de lavagem e esfoliação do óxido de grafite, que foram fundamentais para a obtenção de um material com maior área superficial e reatividade. Posteriormente, descreveu-se o processo de decoração do OG com hematita ( $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_3$ ), bem como a preparação dos materiais derivados de algas marrons, que serviram como suporte natural. A formulação do adsorvente fotocatalítico integrado (AFCI) resultou da combinação dos nanocompósitos de OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  com os derivados de algas marrom, compondo um material híbrido com potencial para adsorção e fotodegradação.

Na sequência, foram descritos os experimentos de adsorção em sistema dinâmico, contemplando a determinação dos parâmetros operacionais, os ensaios em coluna de leito fixo e os procedimentos de regeneração da coluna, tanto por fotocatalise quanto por dessorção química. Por fim, a caracterização do material foi realizada por meio da análise da superfície do adsorvente, permitindo compreender as alterações estruturais e morfológicas ocorridas ao longo dos processos de síntese e aplicação.

#### 3.1.1 Síntese do OG

O óxido de grafeno produzido através da metodologia de Hummers modificada, partindo da utilização do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para dissolução e  $\text{KMnO}_4$  para oxidação do grafite (Araújo *et al.*, 2018; Basu *et al.*, 2018; Hummers e Offeman, 1958). Para síntese do óxido de grafeno foi adicionado 1,00g de grafite em pó com 99,7% de pureza (Synth Brasil) em um sistema contendo uma placa agitadora, um banho de gelo e um béquer. O banho de gelo tem por finalidade manter a temperatura do béquer em 10°C. Em seguida foram adicionados 25mL de ácido sulfúrico (97% P.A., Dinâmica, Brasil) seguido de agitação a 200 rpm com finalidade de dissolver o grafite, mantendo à temperatura em 10°C. Após 10 minutos de agitação, foram adicionados 3,00g de permanganato de potássio (99% P.A., Dinâmica, Brasil) lentamente para provocar a oxidação do grafite sem que a temperatura ultrapasse 15°C. Posteriormente, removeu-se o banho de gelo e aguardou a temperatura atingir entre 30-40°C, em seguida de uma agitação de 450 rpm por 6 horas sem que a temperatura saísse da faixa entre 30-40°C. Após 6 horas, ainda sob agitação foram adicionados 50mL de água destilada

de modo que a temperatura não ultrapassasse 40°C. Posteriormente, desligando a agitação foram adicionados mais 150 mL e logo depois, foram adicionados 35,0 mL de peróxido de hidrogênio (30%, Neon, Brasil) observando a alteração da coloração da solução para um amarelo brilhante e efervescente, apontando o consumo do  $\text{KMnO}_4$  restante. O material foi reservado para lavagem.

### 3.1.2 Lavagem e exfoliação do óxido de grafite

O óxido de grafite gerado no sistema passou por duas lavagens, na primeira foi lavado por uma solução ácida de 50 mL HCL a 5% v/v (37,5% Dinâmica, Brasil) e em seguida foi centrifugado para separação do material em suspensão. Posteriormente, foi descartado o sobrenadante do precipitado (óxido de grafite) para sua segunda lavagem. Na segunda lavagem o óxido de grafite foi lavado 6 vezes, cada uma utilizando 1L de água destilada, separado por centrifugação em cada lavagem de modo que no final seu pH ficasse neutro.

Após a lavagem e checagem do pH do óxido de grafite, para produção do óxido de grafeno, o material foi exfoliado por 4 horas e concentrado em um sistema contendo chapa aquecedora, termômetro e béquer, de modo que a temperatura não ultrapasse os 50°C para não danificar a estrutura do óxido de grafeno até obtenção da concentração de 10g/L. A concentração foi determinada por gravimetria.

### 3.1.3 Decoração de Hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) em OG

A hematita pode ser obtida por diversos métodos em laboratórios, dentre eles temos a sua obtenção através da decomposição térmica do nitrato de ferro III (Cardoso, 2018; Melnikov *et al.*, 2014). A elaboração do material e metodologia foi baseada nos estudos de Guo *et al.* (2013; 2017). De início, exfoliou-se 100 mL de OG a 10 g/L por 15 minutos a 60°C. Em seguida, foi adicionado uma solução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  0,2M por gotejamento a uma proporção de 3:1 (Fe/OG), observou-se a formação do precipitado durante a adição e levou-se novamente para exfoliação por 15 minutos a 60°C. Mantendo a temperatura em 60°C, o material foi agitado (agitador magnético KASVI) a 300 rpm durante 2h para intercalação de ferro na matriz de OG, e posteriormente, deixou-se em repouso por 8h na temperatura de 60°C (na estufa, modelo Q317M-42) para formação dos cristais de hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).



### **3.1.4 Preparação de materiais derivados de algas marrons**

As algas marrons do gênero *Sargassum* foram coletadas na praia das Cigarras, litoral norte do Estado de São Paulo. Esta alga foi utilizada em trabalhos anteriores por grupo de pesquisa, em cooperação com a Faculdade de engenharia Química da UNICAMP, e escolhida para este trabalho como bioadsorvente. A alga utilizada já se encontrava pré-tratada e já tinha sido realizada a primeira lavagem, secagem e trituração conforme foi realizado no experimento de (Nascimento Júnior, 2023).

Para o segundo tratamento da alga, utilizou-se a proporção de 15g de algas trituradas para 500 mL da solução de formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$  0,4 v/v) (Dinâmica, Brasil) sob agitação magnética de 250 rpm por 30 minutos, e em seguida foi lavado com água deionizada para remoção do  $\text{CH}_2\text{O}$ . Logo depois, na terceira etapa de tratamento, o sistema foi lavado em uma solução ácida de ácido clorídrico (HCL) 0,1M (Dinâmica, Brasil) sob agitação durante 120 minutos a 250 rpm. Prontamente, o material foi novamente lavado com água deionizada para eliminação da solução ácida. Estas etapas de tratamento têm por finalidade a função de clarificar o material e remover compostos fenólicos presentes nas algas. O material foi seco para evitar fungos e para posteriormente ser utilizado (Nascimento Júnior, 2023).

### **3.1.5 Formulação de AFCl empregando nanocompósitos de OG/Hematita com derivados de algas marrom**

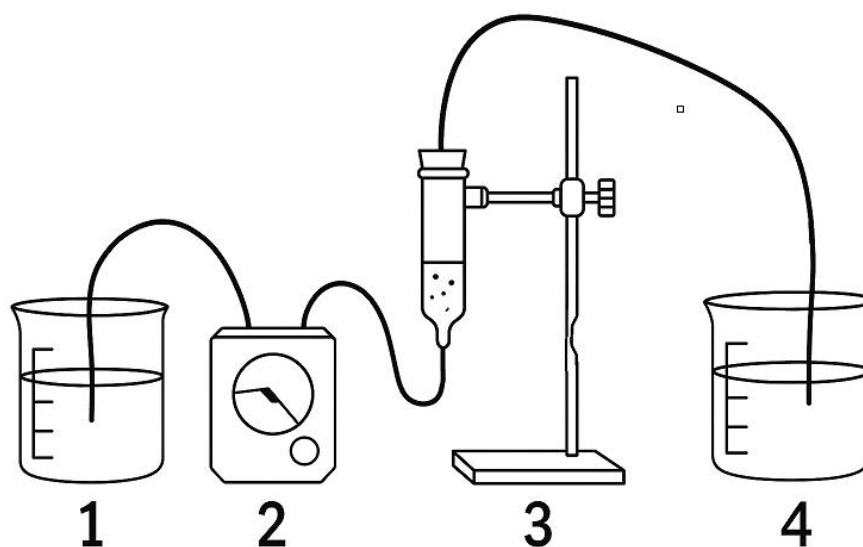
Para a formação do biocompósito por impregnação química foi preparado uma solução de OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  em MetOH a 5 g/L. Posteriormente, 5 g de alga SGS foram adicionados em 50 mL da solução e exfoliados por 1 h na temperatura entre 40 e 50°C. Em seguida, a mistura passou por agitação magnética de 450 RPM por 24 h, e em seguida, o produto passou por rotoevaporação do MetOH a 65°C. Em seguida, o material foi posto para secagem em estufa a 60°C para evitar aparecimento de fungos (Nascimento Júnior, 2023).

## **3.2 ADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO**

Para os experimentos de adsorção em coluna de leito fixo foi utilizado uma coluna de vidro de 2 cm de diâmetro e a altura de 15 cm, operando com fluxo ascendente e acoplado a bomba peristáltica (Masterflex, Modelo 7519-20). O

adsorvente utilizado foi o AFCl produzido através do compósito de alga com óxido de grafeno/hematita e o efluente tratado foi composto de nitrato de chumbo (II) e corante azul de metileno. A Figura 7 ilustra o esquema utilizado para realização do experimento, contendo 4 elementos: o béquer (1), que contém o efluente a ser tratado, com íons de chumbo a  $78 \text{ mg.L}^{-1}$  e corante azul de metileno  $16 \text{ mg.L}^{-1}$ ; a bomba peristáltica (2); a coluna em vidro (3), que está conectada a bomba em fluxo ascendente e o béquer que recebe o efluente tratado (4).

**Figura 7** - Representação esquemática do sistema contínuo de adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: Autor (2025)

### 3.2.1 Determinação dos parâmetros operacionais

A montagem da coluna foi realizada conforme a Figura 7, na seguinte ordem: massa do adsorvente adicionada de forma lenta, sem compactar o material, em seguida adicionou-se lã de vidro para assegurar que o leito permanecesse fixo.

A escolha da granulometria (massa de adsorvente) no empacotamento da coluna de leito fixo depende de vários fatores que precisam ser equilibrados para garantir o bom desempenho do sistema. A depender da vazão escolhida, quanto maior a gramatura maior tempo de contato e consequentemente maior carga de remoção.

A vazão de operação exerce influência direta sobre a eficiência do processo de adsorção em sistemas de leito fixo. Quando a solução percorre a coluna em uma velocidade muito elevada, o tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente torna-se insuficiente para que as interações superficiais ocorram de maneira efetiva. Nesse

cenário, as moléculas contaminantes tendem a atravessar o leito sem serem retidas, resultando em baixas eficiências de remoção. Além disso, em sistemas com partículas de maior tamanho ou com menor massa de adsorvente, a redução da área superficial disponível intensifica esse efeito, já que menos sítios ativos ficam acessíveis para a captura dos contaminantes. Por outro lado, uma vazão mais baixa favorece a difusão do soluto até os poros do adsorvente e prolonga o tempo de residência da solução na coluna, o que maximiza o aproveitamento do material e aumenta a capacidade de adsorção até o ponto de ruptura.

No presente trabalho, a vazão de operação adotada foi de  $1,20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , valor definido em função das limitações do equipamento, sendo esta a menor vazão possível de ser utilizada de forma estável. A massa de adsorvente empregada nos ensaios foi de 2,00 g, selecionada com base em referências da literatura. Em especial, Nascimento Júnior (2023) utilizou 3,00 g de adsorvente e obteve uma estimativa de duração experimental de aproximadamente três semanas. Considerando que, neste estudo, as coletas foram realizadas manualmente em ambiente laboratorial, optou-se por reduzir a massa do material a fim de tornar o procedimento experimental mais viável e operacionalmente adequado.

### 3.2.2 Adsorção da coluna em leito fixo

Os contaminantes investigados neste trabalho foram o AM e o chumbo, ambos amplamente estudados em pesquisas ambientais e tratamento de efluentes (Campos *et al* 2019). As concentrações iniciais dos contaminantes  $\text{Pb}^{+2}$  e AM foram determinadas de acordo com a literatura pertinente (Aboulhassan *et al.*, 2014; Nascimento Júnior 2023) ( $C_0 = 0,4$  e  $0,05 \text{ mM}$  para metais e corantes respectivamente). A solução de metal foi preparada a partir dos sais de nitrato de chumbo II  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma-Aldrich, Japão) e a solução de corante foi preparada com AM (Nuclear, Brasil). Foram preparados um volume total de tratamento de 20L de contaminante, visto que a vazão de operação é de  $1,20 \text{ mL/min}$  e era previsto uma operação entre 10 e 12 dias para analisar o ensaio fluidodinâmico.

As alíquotas de 10mL foram coletadas manualmente na saída da coluna. As coletas foram realizadas inicialmente a cada 30 minutos para identificação do momento inicial de detecção do contaminante (Ponto de quebra) e armazenadas em freezer no escuro para evitar a degradação do corante. A quantificação do metal foi

realizada por Espectroscopia de Absorção Atômica em chama (SHIMADZU AA-6300) e foram monitorados os íons de Pb. A quantificação dos corantes foi determinada por Espectroscopia de UV-visível Genesis 100Uv (ThermoScientific).

Não foi observado efeito matriz na determinação dos parâmetros referentes ao chumbo ( $Pb^{2+}$ ) e ao Azul de Metileno (AM). Isso se deve ao fato de que a calibração da curva analítica foi realizada utilizando uma solução bicomponente contendo simultaneamente ambos os compostos, o que garantiu que eventuais interações entre eles fossem consideradas durante o processo de calibração. Dessa forma, as medidas obtidas refletiram adequadamente o comportamento conjunto das espécies na matriz de interesse.

Além disso, na determinação do chumbo por Espectroscopia de Absorção Atômica em chama (FAAS), o corante é degradado durante a etapa de atomização, não interferindo, portanto, na quantificação do metal. Assim, pode-se concluir que as análises realizadas não sofreram interferências significativas de matriz, assegurando a confiabilidade dos resultados obtidos para ambos os analitos.

Nos estudos envolvendo colunas de adsorção, é possível determinar, a partir de dados experimentais, parâmetros operacionais que descrevem tanto o comportamento da curva de ruptura quanto o da Zona de Transferência de Massa (ZTM). Esses parâmetros desempenham papel fundamental na compreensão do processo de remoção dos contaminantes analisados e no desenvolvimento de projetos para aplicação do sistema em escala industrial (Nascimento *et al.*, 2014; Memlak, 2019).

A determinação desses parâmetros, bem como a análise do desempenho e da eficiência da coluna de adsorção em leito fixo, seguiu a metodologia proposta por Bordignon *et al.*, 2013; Acheampong *et al.*, 2013; Araújo *et al.*, 2017. Conforme ilustrado na Figura 4 (página 30), a curva de ruptura é definida pela relação entre a concentração em massa do soluto no efluente e o volume total de água livre de soluto que atravessa a área transversal da coluna.

Considera-se uma curva de ruptura ideal, aquela em que a remoção do soluto se mantém eficiente até que ocorra a completa saturação do leito, apresentando, nesse caso, uma ZTM reduzida. Em outras palavras, quanto mais eficiente for a transferência de massa, mais acentuado será o formato em “S” da curva. Observando-se a Figura 4, essa condição se verifica quando a concentração no ponto  $C(t)$

aproxima-se significativamente de  $C_0$  (concentração inicial do adsorvato), indicando que o adsorvente atingiu essencialmente sua capacidade máxima de adsorção.

Para o dimensionamento da coluna de adsorção em leito fixo, a avaliação da ZTM e da eficiência do sistema foi realizada por meio do cálculo dos parâmetros definidos a seguir.

A densidade de empacotamento do leito  $\rho_e$  ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) é representada pela Equação 6:

$$\rho_e = \frac{M_L}{V_L} \quad (\text{Equação 6})$$

sendo  $M_L$  massa total do leito de partículas dentro da coluna (g) e  $V_L$  o volume total (interno) da coluna vazia ( $\text{cm}^3$ ).

A partir da densidade de empacotamento do leito determina-se a porosidade do leito, representando a fração de espaços vazios no interior da coluna com o adsorvente que pode ser representada pela Equação 7:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_e}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L} \quad (\text{Equação 7})$$

onde  $\rho_e$  representa a densidade de empacotamento do leito ( $\text{g.cm}^{-3}$ ),  $\rho_{ap}$  representa a densidade aparente ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) e  $V_{ap}$  é o volume total de partículas do leito ( $\text{cm}^3$ ).

A zona entre o ponto de exaustão e o ponto de ruptura é denominada como Zona de Adsorção Primária (ZAP). O tempo que a ZAP leva para percorrer é dotada pela seguinte Equação 8 (GUPTA *et al.*, 1997;2000; KUNDUN e GUPTA, 2005).

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \quad (\text{Equação 8})$$

sendo  $T_x$  tempo total para estabelecimento da ZAP (min),  $V_x$  volume até a exaustão (mL) e  $F_m$  a vazão em ( $\text{mL.min}^{-1}$ )

O tempo necessário para movimentar a (ZAP) ao longo da coluna é determinada pela Equação 9 (GUPTA *et al.*, 1997;2000; KUNDUN e GUPTA, 2005):

$$t_\sigma = \frac{(V_x - V_b)}{F_m} \quad (\text{Equação 9})$$

onde  $t_{\sigma}$  é o tempo necessário para movimentar a ZAP (min),  $V_x$  é o volume até a ruptura (mL),  $V_b$  volume até a exaustão (mL) e  $F_m$  a vazão (mL.min<sup>-1</sup>).

O tempo necessário para formação inicial da ZTM ( $t_f$ ) é conhecido pela seguinte expressão:

$$t_f = (1-f) t_{\sigma} \quad (\text{Equação 10})$$

onde  $f$  é a capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura,  $t_f$  tempo necessário para formação inicial da ZTM (min) e  $t_{\sigma}$  tempo necessário para movimentar a ZAP (min).

A Capacidade fracional do adsorvente ( $F$ ) é expresso pela seguinte expressão (mg. L<sup>-1</sup>),

$$f = \frac{\int_{V_b}^{V_x} (C_0 - C) dv}{C_0 (V_x - V_b)} \quad (\text{Equação 11})$$

em que  $C_0$  é a concentração inicial (mg. L<sup>-1</sup>),  $C$  é a concentração do adsorvato (mg. L<sup>-1</sup>),  $V_x$  volume da exaustão (mL) e  $V_b$  volume da ruptura (mL).

A razão de profundidade do leito adsorvente ( $U$ ) pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$U = \frac{t_{\sigma}}{t_x - t_f} \quad (\text{Equação 12})$$

onde  $t_{\sigma}$  é o tempo necessário para movimentar a ZAP (min),  $t_x$  é o tempo total para estabelecimento da ZAP (min) e  $t_f$  é o tempo necessário para formação inicial da ZTM (min).

O percentual de saturação da coluna (%S) pode ser expressa pela seguinte Equação 13:

$$\%S = \left[ 1 + \left( \frac{H_{ztm}(f-1)}{D} \right) \right] * 100 \quad (\text{Equação 13})$$

em que  $f$  é a capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura,  $D$  = diâmetro da coluna (cm),  $H_{ztm}$  o comprimento da ZTM (cm).

A altura do comprimento da ZTM pode ser definida pela seguinte expressão abaixo:

$$H_{ZTM} = \left(1 - \frac{q_r}{q_e}\right) H_{leito} \quad (\text{Equação 14})$$

sendo  $H_{leito}$  é a altura do leito preenchido com adsorvente (cm),  $q_r$  é a quantidade adsorvida até o tempo de ruptura ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $q_e$  é a quantidade adsorvida até o tempo de exaustão ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

As quantidades adsorvidas até atingir o tempo de ruptura ( $q_r$ ) e exaustão ( $q_e$ ) foram determinadas pelas Equações 15 e 16 abaixo, dada por

$$q_r = \frac{C_0 Q}{m_{ads}} \int_0^{T_r} \left(1 - \frac{C_s}{C_0}\right) dt \quad (\text{Equação 15})$$

$$q_e = \frac{C_0 Q}{m_{ads}} \int_0^{T_e} \left(1 - \frac{C_s}{C_0}\right) dt \quad (\text{Equação 16})$$

onde  $q_r$  é a quantidade adsorvida até o tempo de ruptura ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $q_e$  é a quantidade adsorvida até o tempo de exaustão ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $C_0$  concentração inicial do contaminante ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $m_{ads}$  é a massa do adsorvente em (g),  $Q$  é a vazão em ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $C_s$  é a concentração de saída em ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $T_r$  é o tempo de ruptura (min) e  $T_e$  é o tempo de exaustão (min).

Com os dados das quantidades adsorvidas é possível definir o percentual de remoção dos CEs até a ruptura ( $\% \text{Rem}_r$ ) e exaustão ( $\% \text{Rem}_e$ ) da coluna através das Equações 17 e 18 abaixo.

$$\% \text{Rem}_r = \left( \frac{q_r m_{ads}}{C_0 Q T_r} \right) 100 \quad (\text{Equação 17})$$

$$\%Rem_e = \left( \frac{q_e m_{ads}}{C_0 Q T_e} \right) 100 \quad (\text{Equação 18})$$

onde %Rem<sub>r</sub> representa o percentual de remoção do contaminante até a ruptura, q<sub>r</sub> a quantidade adsorvida até a ruptura (mg. g<sup>-1</sup>), m<sub>ads</sub> massa do adsorvente (g), C<sub>0</sub> concentração inicial do contaminante (mg. L<sup>-1</sup>), Q é a vazão em (mL.min<sup>-1</sup>), T<sub>r</sub> é o tempo de ruptura (min) e T<sub>e</sub> o tempo de exaustão (min).

### 3.2.3 Regeneração da coluna por fotocatalise

De acordo com o trabalho de Nascimento Junior (2023), as concentrações de AFCl e peróxido de hidrogênio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que melhor obtiveram resultados para regeneração do adsorvente por fotocatalise foram de 1g.L<sup>-1</sup> de AFCl e 2,7 mg.L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio. O estudo da fotocatalise foi realizada através da exposição à radiação solar através do mecanismo Foto Fenton Solar (SGS-OG/αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Radiação Solar + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Os experimentos de fotocatalise foram conduzidos em triplicata, de forma a garantir a reprodutibilidade dos resultados. A concentração de 1,5 g L<sup>-1</sup> foi definida como a condição mais adequada para o desempenho do AFCl segundo o trabalho de Nascimento Júnior (2023). Para essas condições, foi empregada uma concentração de 2,7 mg L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio, utilizada como agente oxidante auxiliar no processo.

Os experimentos com radiação solar foram realizados em Recife, Pernambuco nas coordenadas geográficas (8°02'49.1"S 34°57'06.2"W) entre as 09 h e 15 h em dias de alto índice solar. As soluções foram submetidas a 8 h de agitação magnética (300 Rpm), a cada duas horas foi monitorando o consumo do peróxido junto com absorbância para acompanhar a cinética de degradação do AM. As concentrações de corantes foram determinadas em um espectrômetro de UV-visível Genesis 100Uv (ThermoScientific) e as concentrações de COT em um analisador TOC-VCPN (Shimadzu) para investigação da eficiência da remoção do corante pela Equação 19.

$$R\% = \left( \frac{C_t}{C_0} \right) 100 \quad (\text{Equação 19})$$

No qual C<sub>t</sub> é a concentração de saída dependente o tempo (mg.L<sup>-1</sup>), C<sub>0</sub> é a concentração inicial (mg.L<sup>-1</sup>) e R% porcentagem de remoção do AM.



### 3.2.4 Regeneração da coluna por dessorção

Para o estudo da dessorção utilizou-se  $\text{HNO}_3$  como eluente para recuperação do  $\text{Pb}^{+2}$ , por apresentar melhor resultado na recuperação de chumbo utilizando OG/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , conforme demonstrado na literatura (Nascimento Junior *et al.*, 2021). A melhor concentração encontrada para recuperação do metal foi de 0,5M, além disso, a literatura mostra que a proporção ideal para o volume do eluente não ultrapasse dos 10% do volume tratado até o ponto de exaustão 0,95% da curva de ruptura (Nascimento Junior, 2023).

O experimento foi realizado em triplicata após o processo da fotocatalise, sob agitação magnética de 300 RPM coletando amostra no intervalo de 15 minutos e armazenando para leitura na Absorção Atômica em chama (SHIMADZU AA-6300).

## 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

### 3.3.1 Análise da superfície do adsorvente

A caracterização do material adsorvente foi realizada por microscopia eletrônica de varredura acoplada com energia dispersiva de raios-x (MEV/EDS). O instrumento permite a análise morfológica superficial e a caracterização química de materiais. No modo de varredura eletrônica, um feixe concentrado de elétrons percorre a superfície da amostra, produzindo imagens com alta resolução que evidenciam detalhes da topografia, forma e textura, inviáveis de serem observados por microscopia óptica convencional. Paralelamente, o sistema de EDS, acoplado ao MEV, possibilita a identificação qualitativa e, em muitos casos, semiquantitativas dos elementos químicos presentes, a partir da detecção e análise dos raios X característicos emitidos durante a interação do feixe de elétrons com a amostra. A combinação dessas duas técnicas torna possível correlacionar aspectos estruturais e composicionais, permitindo uma compreensão mais aprofundada das propriedades do material em estudo (Nascimento Júnior, 2023).

### 3.3.2 Análises FTIR, ASAP, TG/DTA, Picnometria e Porosimetria

Ademais caracterizações como FTIR, ASAP, TG/DTA, picnometria e porosimetria foram realizadas no trabalho de Nascimento Júnior (2023) que desenvolveu o compósito SGS-OG/ $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para adsorção e fotocatálise de contaminantes orgânicos e inorgânicos em batelada.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

No capítulo 4 serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho. Primeiramente, é discutido a caracterização do adsorvente, por meio de análises morfológicas, estruturais, espectroscópicas e térmicas. Em seguida, descreve-se a validação dos métodos analíticos aplicados à quantificação do azul de metileno (AM) (UV-Visível) e do Pb(II) (AAS). Na sequência, são discutidos os resultados referentes à caracterização física do leito por meio das curvas de ruptura, bem como os ensaios de fotocatalise para degradação do corante. Por fim, apresentam-se os testes de dessorção, que possibilitaram avaliar a capacidade de regeneração e reuso do material.

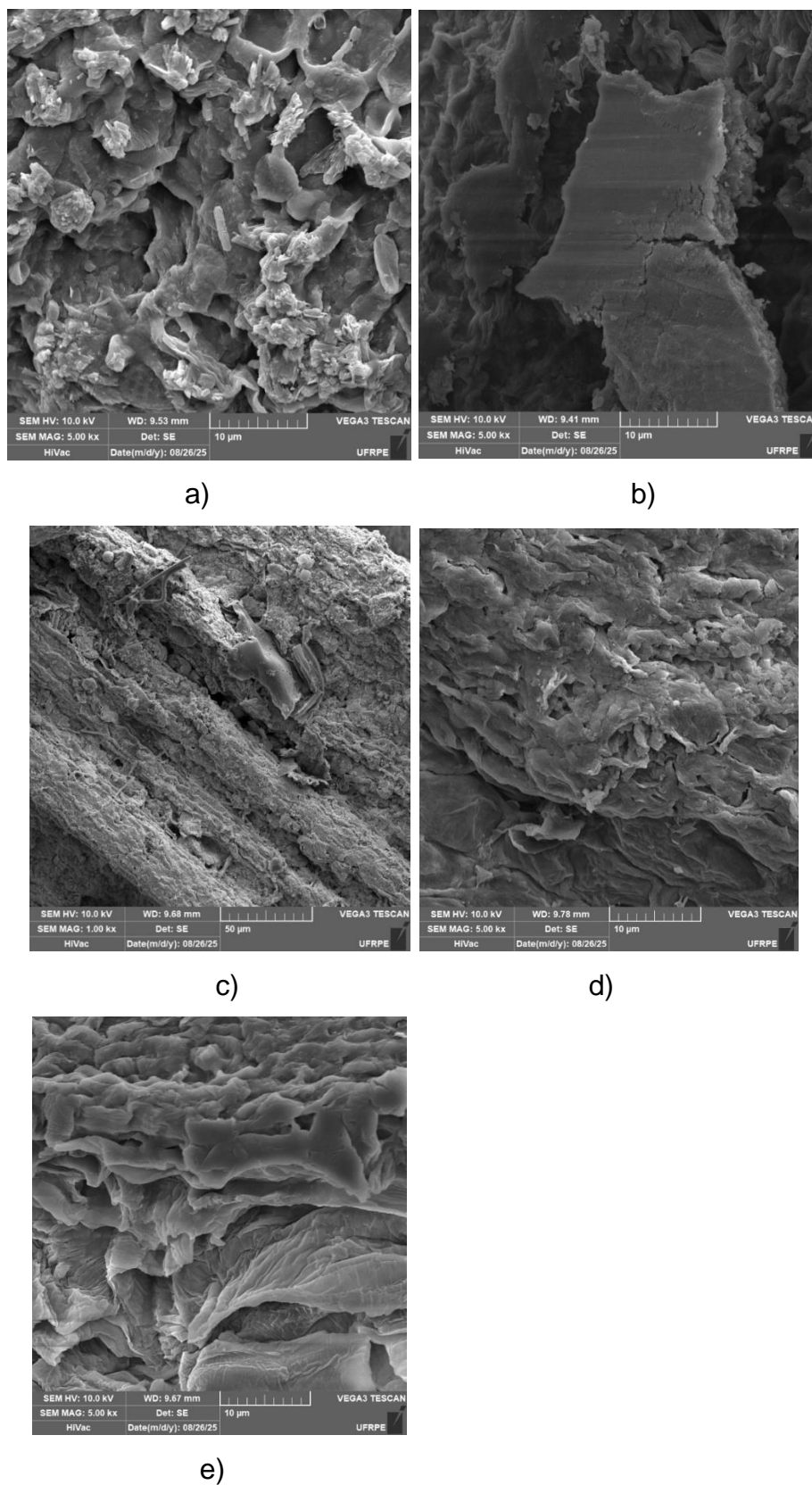
### **4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE**

Para a caracterização do material adsorvente foram realizadas análises morfológicas e de composição elementar (MEV/EDS), com o objetivo de identificar a estrutura superficial e os elementos constituintes. Também foram investigadas as propriedades estruturais e espectroscópicas por meio de FTIR, adsorção de gás (ASAP), picnometria, porosimetria e análises térmicas (TG/DTA), permitindo avaliar os grupos funcionais presentes, a área superficial, a porosidade, a densidade e a estabilidade térmica do material investigadas no trabalho de Nascimento Júnior (2023).

#### **4.1.1 Morfologia e composição elementar do adsorvente**

Realizou-se análise de MEV/EDS no adsorvente com propósito de verificar a morfologia e composição elementar do adsorvente antes e depois do tratamento dos contaminantes AM e Pb<sup>+2</sup>. Na Figura 8 são apresentadas as microfotografias do material adsorvente, permitindo realizar inferências sobre sua morfologia superficial.

**Figura 8** - Microscopia eletrônica de varredura para a) SGS, b) SGS-OG/ $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) SGS-OG/ $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (adsorção), d) SGS-OG/ $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fotocatálise) e e) SGS-OG/ $\alpha$ F<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dessorção) todos com ampliação em 5000x.



Fonte: Autor (2025)

Na primeira micrografia (Figura 10a) é possível observar a superfície intrinsecamente rugosa e heterogênea, marcada por poros e cavidades características da parede celular da SGS, esses poros são amplamente descritos como marcas estruturais da alga e explicam, em parte, a aptidão da biomassa para imobilização e captura de contaminantes. Bertagnolli (2013) também achou resultados semelhantes para alga *Sargassum filipendula* em estudos de bioadsorção.

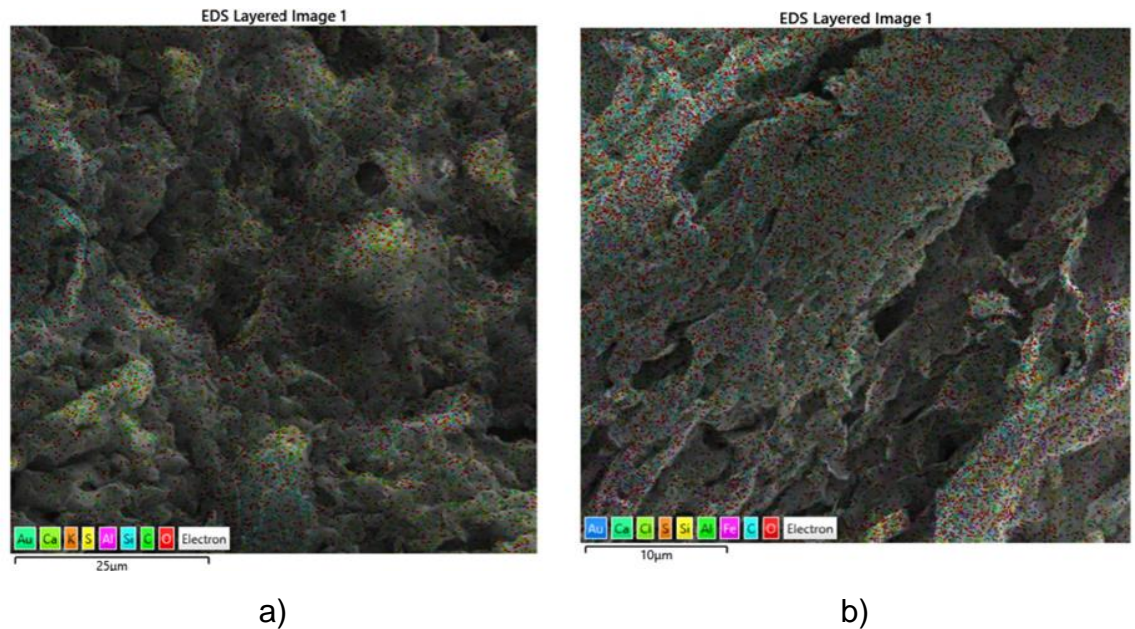
Na segunda micrografia (Figura 10b) a imagem da biomassa ancorada com OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  é possível observar levemente a presença de alguns bastões de hematita sobre a superfície do adsorvente, mas a ausência de cristais que representariam a fase gama da hematita. Mutukrishnaraj *et al.* (2014) conseguiu observar a forma clara dos bastões com micrografias 50000x, dez vezes maior do que apresentada na Figura 10b.

Para a etapa pós adsorção na coluna em lixo fixo, na micrografia da biomassa após a adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  e azul de metileno (Figura 10c), nota-se uma mudança significativa na estrutura superficial do adsorvente, com a presença de depósitos e aglomerados que recobrem parcialmente as fissuras e fibras naturais do material. Essa alteração morfológica sugere a fixação dos contaminantes nos sítios ativos disponíveis, em concordância com estudos prévios que também relataram a presença de partículas adsorvidas e redução da porosidade após o processo de adsorção (Fernandes *et al.*, 2023).

As micrografias obtidas (Figura 10 d e e), após a fotocatalise e a dessorção, evidenciam um processo progressivo de eliminação dos contaminantes da superfície do adsorvente. Na etapa de fotocatalise, a ação oxidativa dos radicais gerados pela hematita sob irradiação solar pode ter promovido a degradação da matéria orgânica adsorvida, reduzindo os depósitos que obstruíam os poros e favorecendo também a liberação de parte dos íons  $\text{Pb}^{2+}$ . Já na sequência, a dessorção intensificou esse efeito, removendo os resíduos remanescentes e liberando os metais ainda retidos.

Foi realizado análise de MEV/EDS na etapa de formação do compósito SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  para identificação e quantificação dos compostos na ancoragem OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  na alga SGS, a composição elementar e distribuição dos elementos ao longo da superfície dos materiais está ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - identificação e quantificação dos compostos na ancoragem OG/ $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na alga SGS



Fonte: Autor (2025)

A determinação do percentual de cada componente nas amostras de SGS e SGS-OG/ $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 - Análise elemental e mapeamento da distribuição dos constituintes químicos na superfície da SGS e SGS-OG/ $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtida por EDS.

Componentes	SGS		SGS-OG/ $\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Peso (%)	$\sigma$	Peso (%)	$\sigma$
O	44,40	2,1	34,29	1,3
C	42,00	2,6	31,74	1,2
Au	5,40	0,5	3,3	0,2
S	3,20	0,2	1,6	0,1
Si	2,40	0,1	0,7	0,0
Ca	1,40	0,1	0,5	0,0
Al	1,00	0,1	0,5	0,0
K	0,20	0,1	0,5	0,0
Fe	0,00	0,0	26,47	0,9
Cl	0,00	0,0	0,2	0,0
Al	0,00	0,0	0,2	0,0

Fonte: Autor (2025)

A caracterização elementar da biomassa revelou que sua composição é predominantemente constituída por oxigênio (44,40%) e carbono (42,00%), o que está de acordo com a natureza polissacarídica da parede celular das algas, formada principalmente por celulose, hemiceluloses e polissacarídeos sulfatados (Michalak Mironiuk e Marycz 2018; El-Naggar *et al.*, 2018). Esses constituintes orgânicos conferem grupos funcionais como hidroxilas, carboxilas e sulfatos, que são fundamentais para os processos de complexação e troca iônica durante a adsorção de contaminantes metálicos e corantes.

A presença de enxofre (3,20%) é indicativa da ocorrência de polissacarídeos sulfatados, típicos de macroalgas marinhas, os quais aumentam a densidade de cargas negativas na superfície e favorecem a interação eletrostática com espécies catiônicas (Godlewska; Marycz e Michalak, 2018). Elementos minerais como silício (2,40%), cálcio (1,40%), alumínio (1,00%) e potássio (0,20%) também foram detectados em menores proporções, sendo sua presença atribuída à incorporação natural de nutrientes da água marinha ou a constituintes estruturais da biomassa, como a parede celular.

Adicionalmente, observou-se a presença de ouro (5,40%), cuja ocorrência não está relacionada à composição natural da amostra, mas sim ao processo de recobrimento metálico realizado para a análise de MEV/EDS, utilizado para conferir condutividade elétrica à superfície e possibilitar a obtenção de imagens com melhor resolução.

A análise elementar do material SGS-OG/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> confirmou a eficiência do processo de ancoragem. Observou-se elevada proporção de oxigênio (34,29%) e carbono (31,74%), o que reflete a contribuição conjunta da matriz alga e das folhas de óxido de grafeno, ambas ricas em grupos funcionais oxigenados. Esses grupos são fundamentais não apenas para a interação com contaminantes, mas também para promover estabilidade do compósito.

O destaque, entretanto, é a expressiva presença de ferro (26,47%), elemento característico da hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Esse resultado demonstra a incorporação do óxido de ferro na superfície do material, validando o procedimento de síntese empregado. A incorporação de hematita é estratégica, pois além de atuar como sítio ativo para a adsorção, confere propriedades fotocatalíticas ao compósito, permitindo

a degradação de contaminantes sob radiação luminosa (Lemos *et al.*, 2024; Mulovhedzi *et al.*, 2025)

#### **4.1.2 Propriedades estruturais e espectroscópicas do material (FTIR, ASAP, TG/DTA, picnometria e porosimetria.)**

As informações referentes às caracterizações do material foram obtidas a partir do estudo desenvolvido por Nascimento Júnior (2023), o qual serviu como base para o presente trabalho. Nesse estudo, o compósito foi submetido às análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), adsorção de gás pelo método de superfície específica (ASAP), análises térmicas (TG/DTA), picnometria e porosimetria os resultados dessas análises possibilitaram a compreensão das propriedades estruturais, químicas e térmicas do material, fornecendo subsídios fundamentais para a discussão comparativa realizada no presente estudo.

##### **4.1.2.1 Análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

De acordo com Nascimento Júnior (2023), a amostra de OG/ $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preserva as principais bandas características do óxido de grafeno, como os sinais associados às ligações C–O, C=O e O–H, mas com modificações atribuídas à interação entre o óxido de ferro e os grupos oxigenados da matriz carbonácea. Observa-se o deslocamento de alguns picos, como o referente à ligação C–OH (1223 cm<sup>-1</sup> em OG), que aparece em 1237 cm<sup>-1</sup> no OG/ $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comportamento associado à coordenação do Fe com grupos carboxila (GUO *et al.*, 2017). Essa interação também é corroborada pela intensificação da banda em torno de 598 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento de Fe–O conectado a –COO<sup>-</sup>, sugerindo ancoragem da hematita às extremidades do OG. Além disso, as bandas na região de 600–700 e 850–890 cm<sup>-1</sup> confirmam a interação Fe–O com os grupamentos oxigenados (GHAVAMI *et al.*, 2014; FENG *et al.*, 2018).

Ainda segundo o autor, os picos associados às ligações C–H em ~2900 cm<sup>-1</sup> e ao estiramento amplo de O–H em ~3400 cm<sup>-1</sup> foram preservados, indicando a manutenção parcial das propriedades hidrofílicas do OG mesmo após a incorporação



da hematita. Esses resultados estão em conformidade com observações anteriores de que o processo de síntese favorece a ligação entre os grupos oxigenados do OG e o ferro  $\text{Fe}^{+3}$ , confirmando a formação do material decorado (LI et al., 2019; LEBRON et al., 2020).

#### 4.1.2.2 Adsorção de gás pelo método de superfície específica (ASAP), picnometria e porosimetria

Os parâmetros superficiais do biocompósito AFCl, descritas por Nascimento Júnior (2023), foram determinadas por diferentes técnicas complementares: picnometria a gás hélio (pHe), porosimetria de intrusão de mercúrio (pHg) e isotermas de fisissorção de  $\text{N}_2$  (ASAP), cujos resultados estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** - Parâmetros superficiais e de porosidade do biocompósito SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Parâmetros	Ensaio	SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\rho_{\text{real}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	pHe	3,634
$\rho_{\text{aparente}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	pHg	0,860
$\varepsilon$ (%)	-	38,92
Diâmetro médio de poros BET (Å)	pHg	64030,4
Área superficial BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	pHg	230,00
Volume de poros BET (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	pHg	0,726
Diâmetro médio de poros BET (Å)	ASAP	1,509
Área superficial BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	ASAP	3,075
Volume de poros BET (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	ASAP	0,00011

Fonte: Adaptado Nascimento Júnior (2023)

De acordo com Nascimento Júnior (2023), a área superficial BET do material foi de 230 m<sup>2</sup>/g, valor considerado bastante promissor para a aplicação de biomateriais em processos de adsorção. O diâmetro médio de poros obtido situou-se em aproximadamente 6,4  $\mu\text{m}$ , enquanto a porosidade estimada foi de cerca de 39%, compatível com a presença de partículas de macroalga marrom no biocompósito. Já nas análises de fisissorção de  $\text{N}_2$ , observou-se uma área superficial significativamente menor, assim como um diâmetro médio de poros de ordem muito inferior, na faixa de angstroms (Å). Esses resultados podem ser explicados pelo fato de que, na porosimetria de mercúrio, a aplicação de pressão possibilita a intrusão em poros com dimensões variando de micrômetros a nanômetros ( $10^{-6}$  a  $10^{-9}$  m)

#### 4.1.2.3 Análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA)

De acordo com Nascimento Júnior (2023), as análises termogravimétricas (TGA) e térmica diferencial (DTA) evidenciam diferenças importantes no comportamento dos materiais obtidos pelos distintos métodos de síntese. O biocompósito preparado por co-precipitação assistida de ultrassom e posteriormente calcinado (CP+300) apresentou a menor perda de massa, em torno de 20%, revelando maior estabilidade térmica em comparação às demais amostras. Já os materiais produzidos por impregnação química calcinada (IQ+300) e co-precipitação não calcinada (CP) exibiram perfis caracterizados por uma única etapa predominante de degradação, ocorrendo até aproximadamente 500 °C e 450 °C, respectivamente. Em contraste, o material obtido por impregnação química (IQ) demonstrou o perfil típico de algas marrons, no qual a decomposição ocorre em múltiplas etapas, envolvendo inicialmente a desidratação, seguida pela degradação da fração proteica e, por fim, pela decomposição da fração lipídica e formação do carvão. Esse comportamento é semelhante ao reportado por Yu et al. (2008) para *Laminaria japonica* e por Biswas et al. (2017).

Do ponto de vista energético, Nascimento Júnior (2023) observa que CP+300 praticamente não apresentou picos significativos, enquanto IQ+300 revelou um evento endotérmico discreto abaixo de 100 °C (relacionado à desidratação) e um intenso pico exotérmico em torno de 500 °C, associado à combustão do material e formação de carvão, etapa tipicamente observada em materiais algáceos a temperaturas superiores a 400 °C (BISWAS et al., 2017). Os materiais não calcinados (CP e IQ), por sua vez, mostraram maior consumo de energia em função do elevado teor de umidade. Entre eles, CP exibiu picos exotérmicos associados à degradação das frações proteicas e lipídicas abaixo de 450 °C, enquanto IQ apresentou um único evento exotérmico mais concentrado a 500 °C, sugerindo maior estabilidade térmica, comportamento semelhante ao relatado por Li, Liu e Ma (2011) em biocompósitos de óxido de grafeno e amido de ervilha plastificado.

Esses resultados também fornecem evidências sobre a incorporação do óxido de grafeno (OG) nos diferentes processos. A ausência de eventos relacionados à

liberação de água em CP+300, em contraste com a presença desse fenômeno em IQ+300, sugere que a co-precipitação pode não ter promovido a incorporação eficiente do OG ao biomaterial. Esse fato é reforçado pelo aspecto visual alaranjado das partículas de CP, distinto dos nanomateriais de OG. Nascimento Júnior (2023) interpreta que, na metodologia de co-precipitação, os íons Fe(III) são preferencialmente complexados pelos grupos oxigenados do ácido algínico da alga, o que inibe a formação de cristais de hematita suportados no biomaterial, ocorrendo a formação de OG/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não ancorado, que é posteriormente lixiviado durante as etapas de lavagem.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO LEITO ADSORVENTE

A determinação das propriedades da coluna se encontra na Tabela 4 calculados de acordo com as equações 5 e 6.

**Tabela 4** - Características físicas do adsorvente e da coluna de leito fixo utilizada nos experimentos.

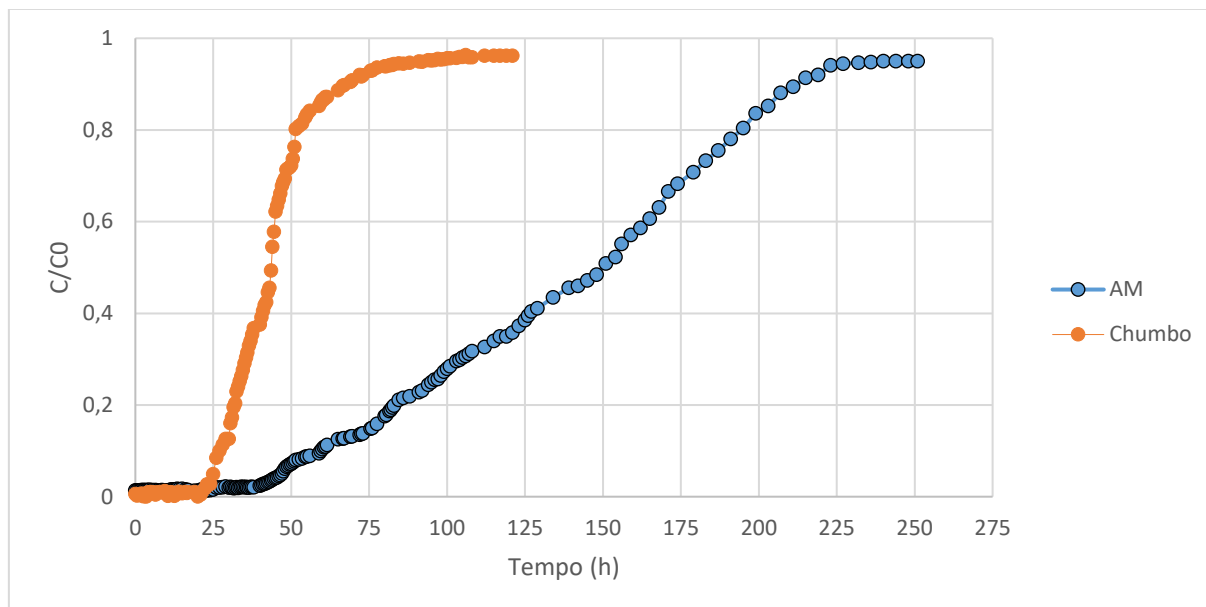
Propriedade	SGS-OG/ $\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Diâmetro da coluna (d <sub>L</sub> ) (cm)	2,00
Comprimento do leito (cm)	4,50
Comprimento da Coluna (cm)	12,00
Área total da coluna	81,64
Volume da coluna vazia (V <sub>L</sub> ) (cm <sup>3</sup> )	37,68
Massa do adsorvente (g)	2,00
Densidade de empacotamento (g/cm <sup>3</sup> )	0,14
Porosidade do leito	0,625

Fonte: Autor (2025)

### 4.2.1 Curva de Ruptura: Parâmetros de Desempenho da Coluna

A curva de ruptura multielementar para remoção de AM e Pb<sup>+2</sup> com as respectivas concentrações de 16mg/L e 78mg/L, utilizando 2g de adsorvente está presente na Figura 10.

**Figura 10** - Curva de ruptura multielementar dos contaminantes AM e Pb+2 tratados com OG/ $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imobilizado em macroalga marrom. Condições: C<sub>0</sub> = 16mg.L<sup>-1</sup> para o AM e C<sub>0</sub> = 78mg.L<sup>-1</sup> para o chumbo, vazão Q = 1, 20mL.min<sup>-1</sup> e 4,5cm altura do leito.



Fonte: Autor (2025)

O desempenho da curva de ruptura indica que, inicialmente, a massa do adsorvente retira o contaminante, reduzindo a concentração da saída da coluna devido à alta disponibilidade dos sítios ativos. Nessa condição, a camada que recebe os contaminantes à coluna está insaturada e ocorre a adsorção através da ZTM (MEMLAK, 2019). O comportamento pode ser observado na Figura 4 (Página 30), onde o adsorvente está removendo as concentrações do AM e Pb<sup>+2</sup> na saída da coluna. Ao decorrer da adsorção, com a ocupação dos sítios ativos, a adsorção torna-se menos efetiva e, conseqüentemente, a concentração de saída começa aumentar até que o ponto de saturação seja atingido, comportamento também evidenciado por (Nascimento Júnior, 2023; Memlak, 2019).

Os parâmetros obtidos através da curva de ruptura estão na Tabela 5.

**Tabela 5** – Parâmetros operacionais da coluna de leito fixo.

<b>Parâmetros</b>	<b>Azul de Metileno</b>	<b>Pb<sup>+2</sup></b>
C <sub>0</sub> (mg. L <sup>-1</sup> )	16,00	78,00
Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )	1,20	1,20
Comprimento do leito	4,50	4,50
V <sub>r</sub> (L)	3,384	1,728
V <sub>e</sub> (L)	17,28	6,728
t <sub>r</sub> (h)	47	24
t <sub>e</sub> (h)	240	94
t <sub>x</sub> (h)	240	94
t <sub>δ</sub> (h)	193	70
t <sub>f</sub> (h)	98,18	48,97
F	0,49	0,30
U	1,36	1,55
δ(cm)	3,02	2,03
%S	23,10	32,14
Q <sub>r</sub> (mg. g <sup>-1</sup> )	26,54	69,50
Q <sub>e</sub> (mg. g <sup>-1</sup> )	80,87	122,12

Fonte: Autor (2025)

No ponto de vista industrial que visa a operação em larga escala, as colunas de leito fixo operam até o tempo de ruptura do primeiro contaminante, permitindo o descarte ou utilização do efluente tratado (Nascimento Júnior ,2023). Analisando os resultados obtidos pela Tabela 5, o AM obteve o maior tempo de ruptura 47 h referente ao chumbo 24 h, com volumes tratados respectivamente de 3,384 L e 1,728 L. O tempo de ruptura do azul de metileno ser superior ao do chumbo pode ser explicado pela diferença de difusão das moléculas. Como a carga do AM catiônico é muito maior que do chumbo, AM sofre difusão mais lenta dentro dos poros e da microporosidade do adsorvente e, conseqüentemente, progride mais devagar sobre o leito referente ao chumbo que tem difusividade maior, alcançando mais sítios ativos próximos à entrada do leito mais rapidamente e, por isso, tende a saturar mais rapidamente, gerando ruptura mais cedo que a molécula do AM.

Em estudos de Adeyi *et al* (2020) em sistemas binários dos corantes azul de metileno (AM) e verde malaquita (VM), observou-se comportamento da curva de ruptura semelhante para ambos os corantes com os seguintes parâmetros de operação:  $C_{0AM} = 50\text{mg.L}^{-1}$   $C_{0VM} = 50\text{mg.L}^{-1}$ ; tamanho do leito  $z = 6\text{cm}$  e vazão  $Q = 5\text{mL.min}^{-1}$ . O AM obteve o tempo de ruptura de 480min e VM obteve o tempo de ruptura de 530. A semelhança dos resultados e comportamento da curva de ruptura pode ser atribuída principalmente à natureza catiônica compartilhada dos corantes, que favorece interações eletrostáticas semelhantes com os grupos carboxila e tioureia. Nascimento Júnior (2023) em seu estudo de adsorção em coluna de leito fixo utilizando partículas de alga do gênero *Sargassum* para tratamento de contaminantes orgânicos e inorgânicos como o chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) e o Azul de metileno (AM) obteve 16 e 49 horas respectivamente para os contaminantes. O presente trabalho utilizou-se da mesma amostra de alga para estudo de adsorção em leito fixo, utilizando o compósito  $\text{OG}/\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  ancorado com SGS para melhorar a capacidade de adsorção e utilização do catalisador para eliminação dos componentes orgânicos adsorvidos, como visto na Tabela 5, houve um aumento nos tempos de ruptura tanto do AM quanto do chumbo. Esse aumento nos tempos pode ser explicado pela melhoria das propriedades superficiais e estruturais do material modificado. O óxido de grafeno é conhecido por sua elevada área superficial e pela presença de grupos funcionais oxigenados, os quais fornecem novos sítios de adsorção e aumentam a afinidade pelo contaminante. Assim, a capacidade dinâmica do leito é ampliada com a imobilização do compósito  $\text{OG}/\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  na alga resultando em um atraso na ruptura.

Entre os contaminantes, o AM obteve o maior tempo de exaustão 240 h em seguida do chumbo 94 h, com volumes tratados em 17,28 L e 6,728L respectivamente. O maior tempo de exaustão observado para o azul de metileno em comparação ao chumbo está associado, principalmente, às diferenças nas propriedades moleculares nos mecanismos de interação desses contaminantes com o adsorvente e ao comprimento da ZTM, para o AM obteve 3,02cm e para o chumbo 2,03, mostrando que o AM tem o processo de adsorção mais difuso, referente as propriedades moleculares, o AM é uma molécula orgânica de maior dimensão, referente aos íons de chumbo  $\text{Pb}^{2+}$ . Essa diferença de tamanho influencia diretamente a difusão no interior dos poros do leito adsorvente. Íons de menor raio iônico, como o  $\text{Pb}^{2+}$ , possuem maior mobilidade e atingem rapidamente os sítios ativos disponíveis na

região próxima à entrada da coluna, o que acelera a saturação local e, consequentemente, resulta em um tempo de ruptura e de exaustão menores.

Gong *et al* (2015) estudou a adsorção do  $Pb^{+2}$  e Azul de metileno por areia revestida com OG em coluna de leito fixo em sistema binário em três sistemas, areia/solução única, GO-Areia/solução única e GO-Areia/solução binária. Obteve os tempos de exaustão na ordem dos sistemas para o  $Pb^{+2}$  de 180,440 e 220 min e para o AM 270,680 e 780 min. Observa-se uma redução significativa no tempo de exaustão para a adsorção de  $Pb^{+2}$ , enquanto houve um aumento para o tempo de exaustão do AM. A explicação para isso reside na maior adsorção de AM na superfície de GO-areia em comparação com  $Pb^{+2}$ , o que foi atribuído à interação  $\pi-\pi$  entre AM. e GO na superfície de areia em filtro compactado. Nascimento Júnior (2023) obteve valores dos tempos de exaustão de 43 e 200 horas para o chumbo e AM respectivamente em seu trabalho de adsorção em coluna de leito fixo com SGS. O presente trabalho obteve tempo de exaustão ainda maiores de 94 e 240 horas para o chumbo e AM. Esse aumento está ligado, principalmente, pela ampliação do número de sítios de adsorção oferecidos pelo óxido de grafeno, o qual, em função de sua grande área superficial e da presença de grupos funcionais oxigenados, intensifica as interações com as moléculas do contaminante.

Analisando a Tabela 5, o tempo para o estabelecimento da zona de transferência de massa ( $t_x$ ) para o azul de metileno foi de 240 h em comparação ao chumbo 94 h, essa diferença está relacionada, principalmente, às diferenças no modo de interação de cada contaminante com o adsorvente. O azul de metileno, por ser uma molécula orgânica de maior dimensão e apresentar múltiplos mecanismos de adsorção, como interações eletrostáticas e  $\pi-\pi$ , tende a se fixar com mais afinidade nos sítios ativos, o que retarda o avanço da frente de saturação e prolonga a permanência da zona de transferência de massa na coluna como também foi apresentado no trabalho de Islam *et al* (2018). Já o chumbo, na forma de íon  $Pb^{2+}$ , possui maior mobilidade na fase líquida e interações mais específicas, como troca iônica, que resultam em uma frente de saturação mais compacta e em um tempo menor até a exaustão.

O tempo necessário para o deslocamento da zona de transferência de massa ( $t_b$ ) corresponde ao intervalo em que a frente de adsorção percorre toda a extensão do leito, desde sua formação inicial até alcançar a saída da coluna. Nos ensaios realizados, observou-se que para o azul de metileno esse tempo foi de 193 horas,

enquanto para o chumbo foi de 70 horas, valores que coincidiram com os respectivos tempos de exaustão. Essa coincidência ocorre porque, no momento em que a ZTM atinge a extremidade da coluna, todo o leito já se encontra saturado, não havendo mais capacidade de retenção do soluto, caracterizando, portanto, a condição de exaustão. O maior valor obtido para o azul de metileno pode ser explicado pelas características estruturais e pelos mecanismos de interação dessa molécula com o adsorvente. Por se tratar de um composto orgânico de maior dimensão molecular em comparação ao  $\text{Pb}^{2+}$ , a difusão do corante pelos poros do material é mais lenta, fazendo com que a frente de adsorção avance de maneira gradual ao longo do leito, fazendo a ZTM se desloca de forma mais lenta, prolongando o tempo necessário para que a saturação total do leito seja atingida. Já o chumbo, devido ao seu menor tamanho, ocupa rapidamente os sítios ativos disponíveis na região inicial da coluna, fazendo com que a ZTM percorra o leito em menor intervalo de tempo e resultando em exaustão mais rápida.

O tempo necessário para a formação inicial da zona de transferência de massa ( $t_f$ ) corresponde ao intervalo até que a frente de adsorção esteja devidamente estabelecida no interior da coluna, marcando o início efetivo da progressão da ZTM ao longo do leito. Os tempos para formação inicial da zona de transferência de massa para o  $\text{Pb}^{+2}$  e AM foram de e 48,97h e 98,18h. A variável está relacionada a capacidade fracional do adsorvente (F) que mede o aproveitamento do leito do adsorvente, mostrando a fração da capacidade máxima que foi utilizada antes que a ZTM ocupasse o leito. Para o chumbo a capacidade fracional do adsorvente foi de  $F = 0,30$  e para o AM  $F = 0,49$ . Os resultados mostram que apenas 30% da capacidade máxima do adsorvente de fato foi aproveitada antes da formação da ZTM em relação ao chumbo e 49% para o azul de metileno, a capacidade do chumbo foi relativamente menor porque o  $\text{Pb}^{2+}$ , sendo um cátion inorgânico pequeno e com alta mobilidade, atravessa mais rapidamente os sítios de adsorção que do AM.

Os dados revelaram que a maior percentagem de percentual de saturação de saturação foi do  $\text{Pb}^{+2}$  com 32,14% com um menor comprimento da ZTM, enquanto para o AM de comprimento maior a saturação foi de 23,10%. De acordo com Gupta *et al* (1997) e Moreira (2008), as menores zonas de transferência de massa darão as melhores percentagens de remoção, quando sua capacidade fracional for relevante. Isso é demonstrado no cálculo da eficiência da coluna onde o chumbo obteve o valor de 34,78% e o AM 19,58%.



As capacidades de adsorção até a ruptura foram determinadas quando  $C/C_0 = 0,05$ . Os valores das capacidades de adsorção do azul de metileno foi de  $26,54 \text{ mg. g}^{-1}$  e do chumbo  $69,50 \text{ mg. g}^{-1}$ . Para as capacidades de adsorção até a exaustão foram determinadas em que  $C/C_0 = 0,90$ , correspondendo a  $80,87 \text{ mg. g}^{-1}$  para o AM e  $122,12$  para o chumbo em sistemas multicomponentes. Em estudos de Adeyi *et al* (2020) para sistemas binários do AM e VM os valores de adsorção até a ruptura foram de  $24 \text{ mg. g}^{-1}$  e máxima de  $33 \text{ mg. g}^{-1}$ , enquanto o verde malaquita capacidade de adsorção até a ruptura  $26,50$  e máxima de  $36,00$ . O estudo ainda mostra que os tempos de ruptura e exaustão estão bem semelhantes quanto as capacidades de adsorção, o comportamento semelhante dos dados está relacionado à natureza catiônica compartilhada dos corantes, contribuindo a interação com o adsorvente utilizado T-PAA reduzindo a competitividade dos cátions no sistema binário de adsorção.

A literatura sobre o uso de óxido de grafeno (OG) como material adsorvente em sistemas de coluna de leito fixo apresenta limitações, sobretudo quando se trata de soluções multicomponentes, nas quais mais de um contaminante compete pelos sítios ativos do adsorvente. A maior parte dos estudos concentra-se em processos de batelada, devido à facilidade experimental e à possibilidade de avaliar com maior detalhamento os mecanismos de adsorção em escala laboratorial, enquanto a preparação de colunas preenchidas de forma estável com OG ainda se mostra complexa. Essa combinação de fatores contribui para a escassez de trabalhos que explorem diretamente a aplicação de OG em leitos fixos, especialmente em sistemas bicomponentes.

Diante dessa ausência, optou-se por realizar uma comparação com estudos que empregaram outros adsorventes em colunas de leito fixo, permitindo estabelecer parâmetros de desempenho e discutir os resultados obtidos à luz da literatura disponível. Essa abordagem possibilita contextualizar o comportamento do sistema mesmo na ausência de dados específicos sobre a performance do óxido de grafeno em condições dinâmicas e multicomponentes. As Tabelas 6 e 7 mostram as comparações de adsorção em leito fixo do AM e  $\text{Pb}^{+2}$  em diferentes adsorventes em sistema multicomponentes.

**Tabela 6** – Comparação da capacidade de adsorção máxima ( $Q_e$ ) e de ruptura  $Q_r$  de diferentes adsorventes na remoção do AM em sistema multicomponente.

Adsorvente	$Q_e$ (mg. g <sup>-1</sup> )	$Q_r$ (mg. g <sup>-1</sup> )	Adsorvato	Referência
Poli (acrilonitrila-co-ácido acrílico) modificado com tiouréia (T-PAA)	36, 48	28,00	MB + VM	Adeyi <i>et al</i> (2020)
Areia revestida com óxido de grafite	0,95	NR	AM + Pb <sup>+2</sup>	Gong <i>et al</i> (2015)
<i>Cupressus sempervirens</i>	132.52	NR	AM + Cr <sup>+3</sup>	Bencheqroun <i>et al</i> (2023)
Partículas de alga do gênero <i>Sargassum</i> (SGS)	50,63	17,14	AM + Pb <sup>+2</sup>	Nascimento Júnior (2023)
SGS-OG/ $\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80,87	26,54	AM + Pb <sup>+2</sup>	Presente trabalho

Fonte: Autor (2025)

A partir da Tabela 5, é possível observar que a capacidade de adsorção máxima ( $Q_e$ ) e a capacidade de ruptura ( $Q_r$ ) variam de forma significativa entre os diferentes adsorventes empregados para a remoção do AM em sistemas multicomponentes. O polímero de poli (acrilonitrila-co-ácido acrílico) modificado com tiouréia (T-PAA) apresentou um desempenho relevante, com  $Q_e$  de 36,48 mg g<sup>-1</sup> e  $Q_r$  de 28,00 mg g<sup>-1</sup> na presença dos corantes azul de metileno (MB) e violeta de metila (VM), demonstrando um bom equilíbrio entre capacidade máxima e resistência à ruptura. Já a areia revestida com óxido de grafite, embora apresente a vantagem de ser um material abundante e de baixo custo, mostrou valores muito inferiores, com  $Q_e$

de apenas  $0,95 \text{ mg g}^{-1}$  na remoção simultânea de AM e  $\text{Pb}^{2+}$ , o que evidencia suas limitações frente a contaminantes mais complexos.

Em contraste, o uso de biomassa de *Cupressus sempervirens* revelou resultados expressivos, com  $Q_e$  de  $132,52 \text{ mg g}^{-1}$  na presença de AM e  $\text{Cr}^{3+}$ , destacando-se como um material altamente eficiente, ainda que a capacidade de ruptura ( $Q_r$ ) não tenha sido reportada. Esse desempenho reforça o potencial de adsorventes naturais modificados ou in natura como alternativas sustentáveis para sistemas reais de tratamento.

O uso de partículas de algas do gênero *Sargassum* (SGS) como material adsorvente em sistemas de leito fixo tem se mostrado promissor para a remoção de corantes e íons metálicos. No estudo conduzido por Nascimento Júnior (2023), a SGS apresentou capacidade máxima de adsorção ( $Q_e$ ) de  $50,63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  e capacidade até a ruptura ( $Q_r$ ) de  $17,14 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  na remoção simultânea de azul de metileno (AM) e chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ). Esses resultados evidenciam o potencial da biomassa marinha como alternativa de baixo custo e abundante para o tratamento de efluentes, aproveitando a presença natural de grupos funcionais na parede celular das algas, os quais favorecem processos de complexação e troca iônica com contaminantes presentes em solução.

Diversos materiais foram empregados em sistemas de leito fixo para a remoção de azul de metileno, apresentando capacidades de adsorção distintas. Adeyi et al. (2020) utilizaram poli(acrilonitrila-co-ácido acrílico) modificado com tiouréia (T-PAA), que apresentou capacidade máxima de  $36,48 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  e capacidade até a ruptura de  $28,00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . Gong et al. (2015) avaliaram areia revestida com óxido de grafite, a qual obteve desempenho reduzido, com capacidade de apenas  $0,95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . Bencheqroun et al. (2023) empregaram *Cupressus sempervirens* e observaram capacidade máxima de  $132,52 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

No trabalho desenvolvido por Nascimento Júnior (2023), foram utilizadas partículas de algas do gênero *Sargassum* (SGS) como material adsorvente, que apresentaram capacidade máxima de  $50,63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  e capacidade até a ruptura de  $17,14 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  na remoção de azul de metileno. Esses resultados evidenciaram a viabilidade da biomassa natural como alternativa de baixo custo e de fácil obtenção para o tratamento de efluentes, associada à presença de grupos funcionais capazes de interagir com moléculas de corantes.

No presente trabalho, a SGS foi modificada por meio da incorporação de óxido de grafeno e hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), originando o compósito SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O material desenvolvido apresentou desempenho superior, com capacidade máxima de 80,87  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e capacidade até a ruptura de 26,54  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  na remoção de azul de metileno.

Em comparação ao material in natura, o compósito obteve um incremento de aproximadamente 60% em  $Q_e$  e 55% em  $Q_r$ . Esse resultado foi associado ao aumento da área superficial e da quantidade de sítios ativos proporcionados pelo óxido de grafeno, além do efeito adicional da hematita, que pode ter contribuído tanto para interações superficiais quanto para processos catalíticos.

Assim, enquanto o estudo com a SGS natural demonstrou o potencial da biomassa na adsorção de corantes, a modificação proposta neste trabalho ampliou significativamente sua eficiência, reforçando a relevância da estratégia de funcionalização para aplicações em tratamento de efluentes e futura utilização para eliminação do contaminante orgânico pela fotocatalise.

**Tabela 7** – Comparação da capacidade de adsorção máxima ( $Q_e$ ) e de ruptura  $Q_r$  de diferentes adsorventes na remoção do Chumbo em sistema multicomponente.

Adsorvente	$Q_e$ (mg. g <sup>-1</sup> )	$Q_r$ (mg. g <sup>-1</sup> )	Adsorvato	Referência
Areia revestida com óxido de grafite	0,36	NR	AM + Pb <sup>+2</sup>	Gong <i>et al</i> (2015)
Carvão de ossos contendo areia	38,466	NR	Pb <sup>+2</sup> e Cu <sup>+2</sup>	Li <i>et al</i> (2021)
Clinoptilolita natural	99,94	NR	Pb <sup>+2</sup> e Zn <sup>+2</sup>	Nuic <i>et al</i> (2013)
Partículas de alga do gênero <i>Sargassum</i> (SGS)	31,82	53,91	AM + Pb <sup>+2</sup>	Nascimento Júnior (2023)
SGS-OG/ $\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	122,12	69,50	AM + Pb <sup>+2</sup>	Presente trabalho

Fonte: Autor (2025)

A Tabela 7 apresenta a comparação dos valores de capacidade máxima de adsorção ( $Q_e$ ) e de ruptura ( $Q_r$ ) de diferentes adsorventes aplicados à remoção de chumbo em sistemas multicomponentes. Os resultados mostram que a eficiência dos materiais varia amplamente em função de sua natureza e composição. A areia revestida com óxido de grafite apresentou desempenho limitado, com  $Q_e$  de apenas 0,36 mg g<sup>-1</sup> na remoção conjunta de AM e Pb<sup>2+</sup>, evidenciando baixa afinidade com os contaminantes de carvão com ossos contendo areia apresentou desempenho consideravelmente superior, atingindo  $Q_e$  de 38,47 mg g<sup>-1</sup> na presença simultânea de Pb<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, reforçando a contribuição da matriz carbonácea e da porosidade no processo de adsorção.

Entre os materiais naturais, a clinoptilolita se destacou com  $Q_e$  de 99,94 mg g<sup>-1</sup> para Pb<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, resultado condizente com a elevada capacidade de troca catiônica

típica das zeólitas. Esse desempenho confirma a eficiência do mineral em sistemas competitivos, ainda que os dados de ruptura não tenham sido reportados.

Entre os diferentes materiais estudados para remoção de contaminantes em meio aquoso, as algas marinhas têm recebido destaque devido à sua abundância, baixo custo e composição rica em grupos funcionais capazes de interagir com espécies contaminantes. Nesse contexto, o trabalho desenvolvido por Nascimento Júnior (2023) utilizou partículas de algas do gênero *Sargassum* (SGS) na adsorção de azul de metileno (AM) e íons  $Pb^{2+}$ , alcançando uma capacidade de adsorção em equilíbrio ( $Q_e$ ) de  $31,82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e uma capacidade de recuperação ( $Q_r$ ) de  $53,91 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Esses resultados demonstraram que o material natural apresentou desempenho satisfatório, revelando potencial para aplicações ambientais. Contudo, os valores obtidos também evidenciaram limitações inerentes à biomassa in natura, como a menor área superficial disponível e a quantidade restrita de grupos funcionais ativos responsáveis pela interação com as moléculas e íons presentes na solução.

Quando comparados aos demais estudos reportados na literatura, os resultados apresentaram grande variação. A areia revestida com óxido de grafite (Gong et al., 2015) exibiu desempenho bastante limitado ( $0,36 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), enquanto o carvão de ossos contendo areia (Li et al., 2021) alcançou  $38,466 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , situando-se em um patamar intermediário. Já a clinoptilolita natural (Nuic et al., 2013) mostrou resultados expressivos ( $99,94 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) para  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . Apesar dessas diferenças, todos esses trabalhos apresentaram valores inferiores aos obtidos no presente estudo.

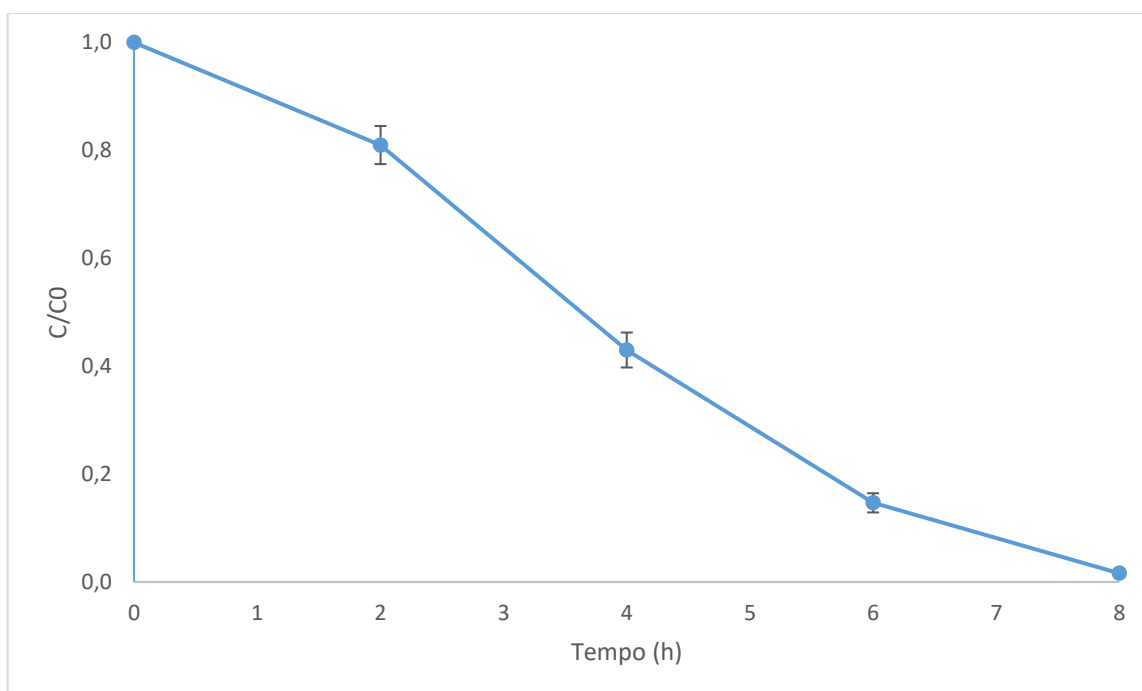
O adsorvente desenvolvido neste trabalho, composto por partículas de *Sargassum* modificadas com óxido de grafeno e hematita (SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), superou amplamente os resultados anteriores, alcançando uma capacidade de adsorção de  $122,12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e uma recuperação de  $69,50 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Essa melhora significativa esteve diretamente relacionada à modificação estrutural realizada. A incorporação do óxido de grafeno aumentou a área superficial e disponibilizou grupos oxigenados, como hidroxilas, carboxilas e epóxidos, que intensificaram as interações eletrostáticas e a complexação com os contaminantes. Dessa forma, o material final apresentou maior afinidade química, maior número de sítios de adsorção disponíveis e melhor estabilidade estrutural.

### 4.3 ENSAIO DA FOTOCATÁLISE

Para determinar a concentração do AM nos ensaios, foi empregado a espectroscopia de UV-VISÍVEL com calibração conforme mostrado na figura 8. Os experimentos foram realizados em triplicata para aumentar a confiabilidade dos resultados.

Utilizando a metodologia de Nascimento Júnior (2023) determinou-se as concentrações individuais e suas respectivas eficiências de remoção dos corantes em função do tempo de tratamento conforme demonstrado na Figura 11.

**Figura 11** – Degradação do AM em triplicata em função do tempo via fotocatalise heterogênea.



Fonte: Autor (2025)

Durante o processo fotocatalítico observou-se uma redução gradual da absorbância do azul de metileno ao longo do tempo, comportamento consistente nos três experimentos realizados. No tempo inicial (0 h), todas as amostras apresentaram absorbância normalizada igual a 1, o que confirma a homogeneidade das soluções. Após 2 horas de irradiação, já era possível notar queda significativa, com valores próximos de 0,86; 0,81 e 0,76, indicando o início da degradação do corante. A redução tornou-se ainda mais expressiva em 4 horas de reação, quando as medidas variaram

entre 0,39 e 0,48. Em 6 horas, os valores foram ainda menores, situando-se em torno de 0,12 a 0,17, e, ao final de 8 horas, praticamente todo o corante havia sido degradado, com absorbâncias próximas a 0,02 e concentrações respectivamente de 0,00187 mMol, em todas as repetições, com taxa de remoção do AM de 98,07, 97,97, 98,44% para os respectivos experimentos esses resultados confirmam a eficiência do sistema fotocatalítico, sobretudo a utilização da hematita como catalisador no sistema do SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

A Tabela 8 mostra os estudos utilizando reação fotocatalítica heterogênea e catalisadores heterogêneos na degradação do AM

**Tabela 8** - Trabalhos publicados utilizando reação fotocatalítica heterogênea com diferentes catalisadores para degradação do AM.

Contaminante	Catalisador	Reação	Resultado	Referência
Azul de Metileno (AM)	NiFeCr-HTL	Fotocatálise	85% 120 min UV-vis	Wang <i>et al.</i> , 2016)
Azul de Metileno (AM)	HT/TiO <sub>2</sub> /Fe e HTDS/TiO <sub>2</sub> /Fe	Fotocatálise	96 % UV-vis 61%COT 120min	Miranda <i>et al.</i> , 2015)
Azul de Metileno (AM)	OG/GCN	Fotocatálise	82,31% 60 min	(Ming Su <i>et al.</i> , 2024)
Azul de Metileno (AM)	0-CTG-5 (TiO <sub>2</sub> /RGO) 7.5-CTG-5 (TiO <sub>2</sub> /RGO)	Fotocatálise	28 % 120min 63 % 120 min	Truc Pham <i>et al.</i> , (2015)

Fonte: Autor (2025)

Nos últimos anos, diferentes estudos têm demonstrado avanços significativos no desenvolvimento de catalisadores para a degradação fotocatalítica do corante azul de metileno (AM). Wang *et al.* (2016), por exemplo, sintetizaram compostos hidrotalcíticos ternários de NiFeCr-HTL e obtiveram uma eficiência de degradação de 85% após 120 minutos sob radiação UV-vis. Em trabalho semelhante, Miranda *et al.*



(2015) utilizaram hidrotalcita associada a  $\text{TiO}_2$  e óxido de ferro, além de sua versão intercalada com dodecil sulfato de sódio, alcançando 96% de remoção do corante em 120 minutos, embora com mineralização relativamente limitada (61% de remoção de COT).

Outras propostas recentes exploraram a aplicação de materiais à base de óxido de grafeno. Ming Su et al. (2024) relataram a utilização de uma heterojunção bidimensional de óxido de grafeno associado ao grafite carbonitrato (OG/GCN), atingindo 82,31% de degradação do AM em 60 minutos de irradiação. Já Truc Pham et al. (2015) investigaram filmes finos de  $\text{TiO}_2$  dopado com cobre e combinado a óxido de grafeno reduzido (RGO), com desempenhos mais modestos: apenas 28% de remoção para o sistema sem cobre e até 63% quando dopado com 7,5% de Cu, ambos após 120 minutos de tratamento.

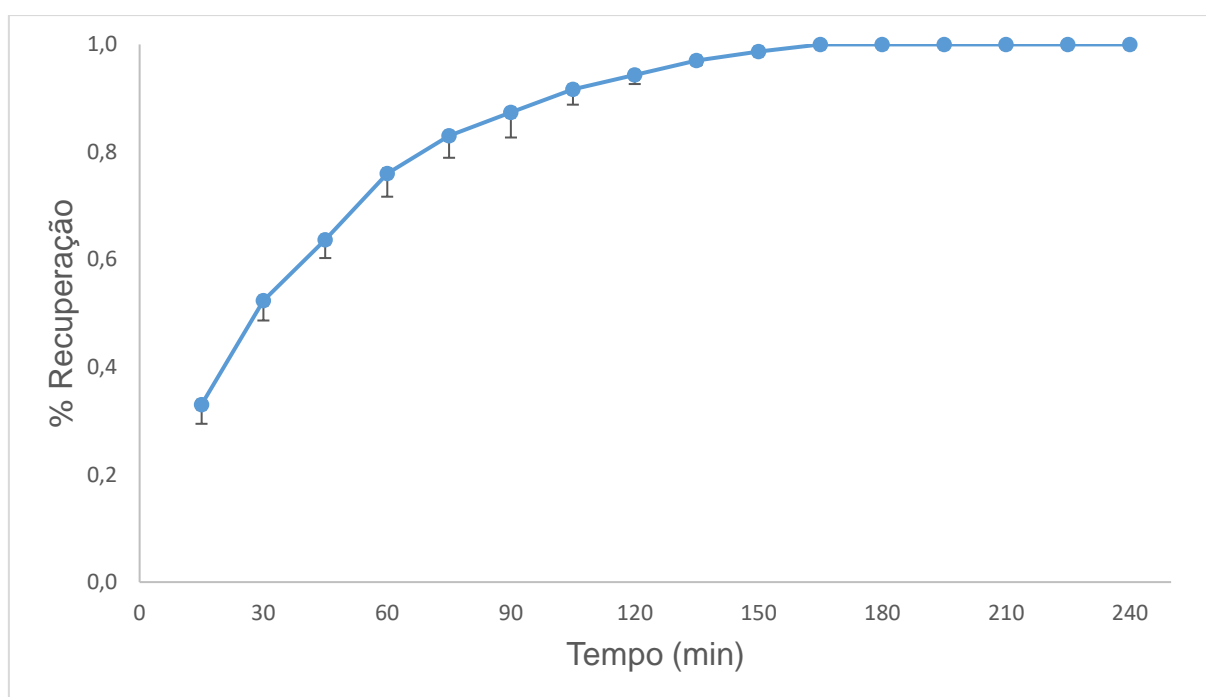
Com esses resultados, observa-se que o catalisador utilizado neste trabalho, SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ , apresentou desempenho bastante expressivo, promovendo a degradação do azul de metileno entre 97% e 98%. Além da elevada eficiência, podemos destacar que a combinação de óxido de grafeno com hematita possibilitou maior estabilidade e aproveitamento da radiação. Assim, quando comparado aos trabalhos da literatura, o sistema proposto demonstrou resultados superiores aos de hidrotalcitas (Wang et al., 2016; Miranda et al., 2015) e, sobretudo, aos fotocatalisadores à base de óxido de grafeno já descritos (Su et al., 2024; Pham et al., 2015), reforçando sua aplicabilidade promissora no tratamento de efluentes contendo corantes.

Ademais foi realizada análise de carbono orgânico total (TOC) com concentração inicial na solução contendo azul de metileno (AM) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) foi de 2922,4 mg  $\text{L}^{-1}$ . Após a fotocatalise, os valores obtidos em triplicata foram de 45,2; 44,0 e 41,64 mg  $\text{L}^{-1}$ , correspondendo a uma redução superior a 98%. Esses resultados indicam que o processo não apenas degradou o corante, mas promoveu a mineralização da matéria orgânica, convertendo a maior parte das moléculas em produtos inorgânicos, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Nascimento Júnior (2023) obteve valores entre 93 e 97% na remoção de carbono total utilizando SGS-OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  em estudos de adsorção e fotocatalise integrada. A proximidade dos valores finais demonstra também a reprodutibilidade e estabilidade do sistema fotocatalítico.

#### 4.4 ENSAIOS DE DESSORÇÃO

O estudo de dessorção do chumbo foi conduzido em escala de bancada utilizando  $\text{HNO}_3$  0,5 M como eluente, em um volume correspondente a 10% da solução inicial, aplicado até o tempo de exaustão do  $\text{Pb}^{2+}$ , conforme apresentado na Tabela 5. O experimento foi realizado em triplicata, garantindo maior confiabilidade estatística dos resultados, e amostras de 10 mL foram coletadas a cada 10 minutos, possibilitando o acompanhamento em tempo real da liberação dos íons metálicos do leito adsorvente. A partir desses dados, foi possível determinar a cinética de dessorção, a cinética demonstra a média da triplicata junto com barras de erros conforme ilustrado na Figura 12.

**Figura 12** - Porcentagem da remoção dos íons metálicos do leito adsorvente utilizando  $\text{HNO}_3$  0,5M como eluente.



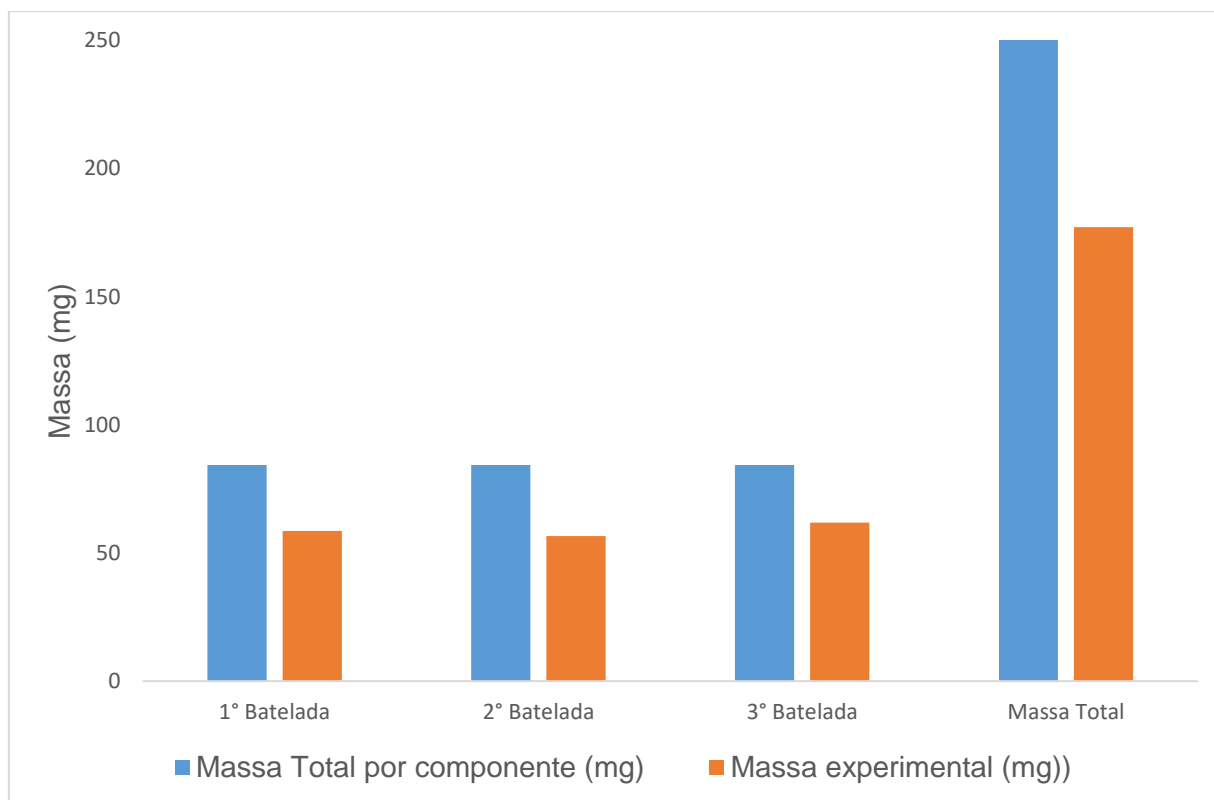
Fonte: Autor (2025)

De acordo com a Figura 16, o ácido nítrico apresentou excelente desempenho como agente dessorvente, promovendo a remoção quase completa dos íons de chumbo nas três repetições realizadas. Observa-se que, em torno de 180 minutos, o processo já havia atingido a completa liberação dos íons metálicos, com um consumo total de 180 mL de eluente. Esse resultado indica não apenas a eficiência do  $\text{HNO}_3$

em romper as interações eletrostáticas entre o chumbo e os sítios ativos do adsorvente, mas também a estabilidade do processo ao longo das bateladas.

Para estimar a massa de chumbo recuperada, foi aplicado um balanço de massa considerando a integral da curva  $(1 - C/C_0)$ , o que permitiu quantificar a carga adsorvida até o ponto de saturação do leito e, em seguida, a fração efetivamente recuperada em cada ciclo de dessorção. Os resultados consolidados encontram-se na Figura 13.

**Figura 13** – Massa de chumbo recuperada no processo de dessorção realizada em triplicata.



Fonte: Autor (2025)

Conforme apresentado na Figura 17, a recuperação global do sistema alcançou 70,08%, demonstrando que uma fração significativa do metal adsorvido pôde ser regenerada. Entre as repetições, a ordem de eficiência obtida foi: 3ª batelada > 1ª batelada > 2ª batelada, evidenciando variações experimentais que podem estar relacionadas tanto à heterogeneidade superficial do adsorvente quanto às diferenças de difusão interna durante a etapa de eluição.

Melhor desempenho da recuperação da massa de chumbo pode estar associado a diferentes fatores intrínsecos ao processo de dessorção. Parte dos íons pode permanecer retida de forma irreversível em microporos ou em sítios de elevada

afinidade presentes no adsorvente, dificultando sua liberação mesmo na presença do eluente. Além disso, é possível que ocorram reações secundárias entre o  $\text{Pb}^{2+}$  e grupos funcionais da superfície, originando espécies menos solúveis e, portanto, de difícil remoção. Outro aspecto relevante refere-se às limitações difusionais, que podem restringir a mobilidade dos íons e impedir sua completa saída em tempos reduzidos de operação.

Apesar dessas limitações, a recuperação observada de 70,08% demonstra que o processo apresenta resultados satisfatórios, permitindo considerar a técnica como viável para a regeneração do adsorvente e reutilização em novos ciclos de adsorção. No entanto, os dados também sugerem a necessidade de estudos complementares voltados à otimização de parâmetros, como a concentração do eluente, o tempo de contato e a avaliação de múltiplos ciclos sucessivos de regeneração. Tais ajustes podem contribuir para ampliar a eficiência do sistema e, conseqüentemente, prolongar a vida útil do material adsorvente.

Com o objetivo de avaliar a eficiência de recuperação do chumbo em diferentes sistemas, realizou-se uma comparação com estudos previamente reportados na literatura. A Tabela 9 apresenta um resumo de diferentes adsorventes empregados, os eluentes utilizados — com destaque para soluções de ácido nítrico em distintas concentrações — e os percentuais de recuperação obtidos. Essa síntese permite estabelecer uma análise comparativa entre o desempenho do material desenvolvido neste trabalho (SGS-OG/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e outros adsorventes de natureza variada, abrangendo desde biomassa e resíduos agroindustriais até compósitos modificados.

**Tabela 9** – Comparação da capacidade de recuperação de chumbo em alguns adsorventes utilizando diferentes concentrações de HNO<sub>3</sub>.

<b>Adsorvente</b>	<b>Recuperação Pb</b>	<b>Eluente</b>	<b>Referência</b>
Carvão ativado granular	52%	HNO <sub>3</sub> 0,5 M	Goel et al., 2005
Algina + magadiita	88%	HNO <sub>3</sub> 0,5 M	Attar et al., 2019
Biochar de agulha de pinheiro do Himalaia	80% e 90%	HNO <sub>3</sub> 0,005– 0,01 M	Choudhary et al., 2020
Biomassa Nostoc muscorum	80%	HNO <sub>3</sub> 0,1 M	Bayuo., Abukari., Peling-Ba (2020)
Biomassa de levedura / algas	85	HNO <sub>3</sub> 0,1 M	Martín Lara et al., (2012)
Resíduo de pimenta-da-Jamaica	90	HNO <sub>3</sub> 0,1 M	Cruz Olivares et al., (2013)
SGS-OG/ $\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70,08%	HNO <sub>3</sub> 0,5M	Presente trabalho

Fonte: Autor (2025)

A partir da comparação dos dados obtidos no presente estudo com resultados reportados na literatura, é possível observar que a eficiência de recuperação do chumbo após a etapa de dessorção apresenta variação considerável em função do tipo de adsorvente, do eluente e de suas condições experimentais. Goel *et al.* (2005), por exemplo, utilizando carvão ativado granular e HNO<sub>3</sub> 0,5 M, relataram uma recuperação em torno de 52%, evidenciando limitações do material frente à regeneração. Resultados superiores foram encontrados por Attar et al. (2019), que ao empregar um compósito de algina e magadiita obteve 88% de recuperação utilizando também HNO<sub>3</sub> 0,5 M, mostrando que a modificação estrutural do adsorvente favorece a etapa de eluição.

Na mesma direção, Choudhary et al. (2020) avaliaram biochar produzido de agulhas de pinheiro do Himalaia e verificaram taxas de recuperação variando entre 80% e 90% com concentrações mais brandas de  $\text{HNO}_3$  (0,005–0,01 M), sugerindo que a química superficial do biochar contribui de forma significativa para a facilidade de liberação do metal. Já Bayuo, Abukari e Peling-Ba (2020) registraram 80% de recuperação com biomassa de *Nostoc muscorum* e  $\text{HNO}_3$  0,1 M, enquanto Martín Lara et al. (2012) reportaram valores próximos, cerca de 85%, em sistemas de biomassa de levedura e algas. Outro exemplo bastante expressivo foi descrito por Cruz Olivares et al. (2013), em que o uso de resíduos de pimenta-da-Jamaica resultou em uma taxa de recuperação de aproximadamente 90% com  $\text{HNO}_3$  0,1 M, indicando a viabilidade de materiais de origem agroindustrial na etapa de regeneração.

No presente trabalho, o material SGS-OG/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  alcançou 70,08% de recuperação de  $\text{Pb}^{2+}$  quando dessorvido com  $\text{HNO}_3$  0,5 M. Embora este valor esteja ligeiramente abaixo dos melhores resultados encontrados na literatura, ele ainda representa uma recuperação significativa e demonstra a efetividade do processo. Além disso, deve-se destacar que as diferenças entre os percentuais de recuperação podem estar associadas não apenas ao tipo de adsorvente, mas também à concentração do ácido, ao tempo de contato e às condições operacionais específicas de cada estudo.

## 5 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento, caracterização e aplicação de um compósito híbrido formado por óxido de grafeno decorado com hematita (OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) imobilizado em macroalga marrom (SGS), avaliado em sistema contínuo de adsorção em coluna de leito fixo para a remoção simultânea do corante Azul de Metileno (AM) e do íon metálico Chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ). Os resultados obtidos ao longo da pesquisa confirmaram a elevada eficiência do material e evidenciaram seu potencial de aplicação no tratamento de efluentes industriais contendo contaminantes de natureza orgânica e inorgânica.

A caracterização do material demonstrou que o processo de síntese foi conduzido de forma bem-sucedida, resultando em um compósito com área superficial específica de  $230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , diâmetro médio de poro de  $6,4 \text{ }\mu\text{m}$  e porosidade aproximada de 39%, parâmetros que corroboram com a elevada capacidade adsortiva apresentada nos ensaios em coluna. As análises de MEV/EDS evidenciaram a boa ancoragem do OG/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  na biomassa da macroalga, além da presença significativa de ferro, confirmando a incorporação da hematita e seu potencial catalítico nos processos fotocatalíticos subsequentes.

Nos ensaios de adsorção dinâmica, observou-se que o compósito apresentou desempenho satisfatório frente aos dois contaminantes estudados. Para o Azul de Metileno, a capacidade de adsorção até o ponto de ruptura ( $Q_r$ ) foi de  $26,54 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , enquanto a capacidade máxima até a exaustão ( $Q_e$ ) atingiu  $80,87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , com tempos de ruptura e exaustão de 47 horas e 240 horas, respectivamente. No caso do  $\text{Pb}^{2+}$ , a eficiência foi ainda mais expressiva, com  $Q_r$  de  $69,50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  e  $Q_e$  de  $122,12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , atingindo tempos de ruptura e exaustão de 24 horas e 94 horas, respectivamente. Esses resultados superam grande parte dos valores reportados na literatura, confirmando o elevado potencial do compósito para remoção simultânea de contaminantes em sistemas multicomponentes.

A integração do processo adsortivo com a fotocatalise heterogênea representou outro ponto de destaque. A presença da hematita atuou como catalisador eficiente, promovendo a degradação do Azul de Metileno e favorecendo a regeneração do adsorvente. Nos testes realizados em triplicata, as taxas de remoção do corante foram de 98,07%, 97,97% e 98,44%, enquanto a análise de carbono

orgânico total (COT) indicou redução de 98,45%, 98,49% e 98,58%, valores que evidenciam não apenas a adsorção, mas também a degradação efetiva do contaminante.

Além disso, o estudo de dessorção química demonstrou que o material pode ser regenerado e reutilizado com relativa eficiência. A recuperação de  $Pb^{2+}$  alcançou 70,08%, comprovando a possibilidade de reaproveitamento do metal em processos industriais e a redução da geração de resíduos perigosos, tornando o processo mais sustentável. A soma desses resultados evidencia que a integração entre adsorção, fotocatalise e dessorção não apenas amplia a vida útil do adsorvente, mas também reduz custos e impactos ambientais associados à geração e descarte de resíduos.

De forma geral, os resultados desta dissertação confirmam que o compósito OG/ $\alpha Fe_2O_3$  imobilizado em macroalga marrom apresenta elevado potencial como material multifuncional para tratamento de efluentes aquosos em sistemas contínuos, conciliando alta eficiência de remoção, capacidade regenerativa e viabilidade ambiental. Assim, este estudo contribui significativamente para o avanço da área de adsorventes híbridos e sustentáveis, reforçando a importância da integração entre adsorção e fotocatalise como estratégia para mitigar a poluição aquática.

## 5.1 SUGESTÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Embora os resultados apresentados tenham demonstrado a eficiência do compósito desenvolvido, novas investigações são fundamentais para consolidar sua aplicação em escala real. A complexidade dos efluentes industriais, a variabilidade das condições operacionais e os desafios inerentes à transposição de escala demandam aprofundamento em diferentes frentes experimentais.

Uma das primeiras recomendações é a análise da influência de parâmetros operacionais ainda não explorados neste trabalho, como a variação da gramatura do adsorvente na coluna, a alteração da vazão de alimentação e a investigação do efeito do pH sobre o processo de adsorção. Também é essencial avaliar a resposta do material frente a diferentes concentrações iniciais dos contaminantes, uma vez que a força motriz de transferência de massa pode impactar diretamente na eficiência e na cinética de adsorção. De forma resumida, destacam-se as seguintes propostas de continuidade:



- Avaliar a influência da gramatura do adsorvente na coluna sobre a capacidade de remoção.
- Investigar diferentes vazões de alimentação e seus efeitos sobre a transferência de massa.
- Estudar a influência do pH na seletividade e eficiência do compósito.
- Testar o material em diferentes concentrações iniciais dos contaminantes.
- Ampliar os ensaios para sistemas multicomponentes mais complexos.
- Realizar ciclos repetidos de adsorção, dessorção e fotocatálise para avaliar a estabilidade a longo prazo.
- Realizar análises de viabilidade econômica e ambiental do processo.

## REFERÊNCIAS

- ACHEAMPONG, M. A. et al. Removal of Cu(II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 841–848, 2013
- ADEYI, A. A. et al. Simultaneous Adsorption of Malachite Green and Methylene Blue Dyes in a Fixed-Bed Column Using Poly(Acrylonitrile-Co-Acrylic Acid) Modified with Thiourea. **Molecules**, v. 25, n. 11, p. 2650, 7 jun. 2020.
- AKTAS, O.; ÇEÇEN, F. Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of 2-chlorophenol with activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 769-77, Mar 22 2007
- ALMEIDA, A. F. de. **Síntese do óxido de grafeno e incorporação do óxido de ferro visando suas aplicações em adsorção de corantes**. 2020. 74 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2020.
- ALMEIDA, Anna Flávia de. **Síntese do óxido de grafeno e incorporação do óxido de ferro visando suas aplicações em adsorção de corantes**. 2020. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2020.
- ANDRADE, L. H. et al. **Nanofiltração para tratamento de águas residuárias de mineração do ouro**. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais...**São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2015..
- APIRATIKUL, Ronbanchob. Application of analytical solution of advection-dispersion-reaction model to predict the breakthrough curve and mass transfer zone for the biosorption of heavy metal ion in a fixed bed column. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 137, p. 58-65, 2020.
- ARAÚJO, A. P. B. et al. **Aplicação de fotoperoxidação, foto-oxidação e nanofiltração para tratamento de águas residuárias têxteis**. Blucher Chemical Engineering Proceedings. **Anais...**São Paulo: Editora Blucher, 2019.
- ARAUJO, C. M. B. DE et al. Systematic study of graphene oxide production using factorial design techniques and its application to the adsorptive removal of methylene blue dye in aqueous medium. **Materials Research Express**, v. 5, n. 6, p. 065042, 26 jun. 2018.
- ARAÚJO, K. S. et al. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387, 2016.
- ATTAR, K. et al. Sorption and desorption studies of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solutions by a new composite based on alginate and magadiite materials. **Polymers**, v. 11, n. 2, p. 340, fev. 2019.

BASU, H. et al. Graphene oxide encapsulated in alginate beads for enhanced sorption of uranium from different aquatic environments. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 1625–1633, abr. 2018.

BATISTA, Mariana Monteiro. **Tratamento Eletroquímico de Efluentes Têxteis: Reutilização de Efluentes Têxteis em Novos Tingimentos**. 2015. Tese de Doutorado. Universidade da Beira Interior (Portugal).

BATISTEL, Nathali Ribeiro. Estudo de adsorção de Cr (VI) em coluna de leito fixo utilizando rejeito de carvão de beneficiamento de Moatize. 2018. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

BELTRAN, L. B.; JANUÁRIO, E. F. D.; ARAÚJO, L. A.; SOUZA, A. C.; MELONI, C. E. P.; MAGIERO, P. E.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S. Processo de bioadsorção de corante utilizando casca de tangerina (*Citrus reticulata*). *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 6, p. 41760-41771, 2020

BERTAGNOLLI, C. **Bioadsorção de cromo na alga *Sargassum filipendula* e em seus derivados**. 2013. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2013.

BORDIGNON, V.A.; RIBEIRO, C.; BORBA, C.E.; SCHEUFELE, F.B. **Obtenção das curvas de ruptura de adsorção do corante Azul 5G utilizando escamas do peixe *Oreochromis niloticus***. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Anais do III Encontro Paraense de Engenharia e Ciência, Toledo, 2013.

BOYJOO, Yash et al. A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. **Chemical engineering journal**, v. 310, p. 537-559, 2017.

CAMPOS, C. S. et al. **Caracterização e aplicação de resíduo de laranja como bioadsorvente na remoção de corantes têxteis**. Anais do Encontro Científico de Física Aplicada. **Anais...Vitória, Espírito Santo: Even3**, 2023.

CAMPOS, L. et al. Avaliação do potencial de adsorção de íons metálicos e do corante azul de metileno em argila in natura e tratada superficialmente. In: **XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 2019, Uberlândia. Anais eletrônicos. Uberlândia: Editora Blucher, 2019. p. 931–937.

CANTELI, A. M. D. et al. Fixed-bed column adsorption of the coffee aroma compound benzaldehyde from aqueous solution onto granular activated carbon from coconut husk. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie [Food science and technology]**, v. 59, n. 2, p. 1025–1032, 2014.

CARDOSO, E. R. **Nanotubos de carbono decorados com óxido de ferro aplicados a sensores de gás**. 2018. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

CARDOSO, S.L. **Avaliação do resíduo de extração sólido-líquida de alginato da alga *Sargassum filipendula* para bioadsorção de íons metálicos (Zn<sup>2+</sup>) em**

**soluções aquosas diluídas.** Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017

CAROLIN, C. F. et al. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2782–2799, jun. 2017

CAROLIN, C. F. et al. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 3, p. 2782-2799, 2017.

CAROLIN, C. F.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A.; JOSHIBA, G. J.; NAUSHAD, M. E. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2782-2799, 2017

CHAI, W. S. et al. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *Journal of Cleaner Production*, v. 296, p. 126589, maio 2021.

CHAVEZ, N. O; CARVALHO, L. C. F; OLIVEIRA, R. M. P. B. As principais técnicas utilizadas para remoção de corantes das águas residuais da indústria têxtil: uma revisão. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia - ISSN 1984-5693**, v. 14, 2022.

CHENG, Z. et al. Flocculation inspired combination of layered double hydroxides and fulvic acid to form a novel composite adsorbent for the simultaneous adsorption of anionic dye and heavy metals. **Journal of colloid and interface science**, v. 618, p. 386–398, 2022.

CHIAVOLA, A.; D'AMATO, E.; BACIOCCHI, R. Ion exchange treatment of groundwater contaminated by arsenic in the presence of sulphate. Breakthrough experiments and modeling. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 223, n. 5, p. 2373–2386, 2012

CHOUDHARY, V. et al. Batch and continuous fixed-bed lead removal using Himalayan pine needle biochar: isotherm and kinetic studies. **ACS Omega**, v. 5, n. 27, p. 16366–16378, jul. 2020.

COSTA, Fábio Moraes da et al. Tratamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos utilizando Processos Fenton e Foto-Fenton Solar. **Revista Ambiente & Água**, v. 10, p. 107-116, 2015.

COSTA, H.P.S.; SILVA, M.G.C.; VIEIRA, M.G.A. **Biosorption of aluminum ions from aqueous solutions using non-conventional low-cost materials:** A review. *Journal of Water Process Engineering*, v.40, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101925>. Acessado em 7 de Julho de 2025.  
COSTA, P. D. DE; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1272–1285, 2015.

CURBELO GARNICA, A. I. et al. Remoção do óleo da água produzida utilizando o carvão ativado comercial. **HOLOS**, v. 8, p. 12–31, dez. 2017.

DA SILVA, L. F. et al. Treatment of paint manufacturing wastewater by coagulation/electrochemical methods: Proposals for disposal and/or reuse of treated water. **Water Research**, v. 101, p. 467–475, set. 2016.

DANESHVAR, Ehsan et al. Acidic dye biosorption onto marine brown macroalgae: isotherms, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 204, p. 225-234, 2012.

DAS, S. **Regeneration potential of activated petroleum coke for application in oil sands process-affected water**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) – The University of Western Ontario, London, 2017.

DE OLIVEIRA, Ana Karla Costa et al. **REMOÇÃO DE CHUMBO (PB) DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO**. 2023.

DENBINSKI, Luiz Gustavo et al. Tratamento do efluente da indústria de couro utilizando coluna de adsorção em leito fixo. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 9, p. 14059-14073, 2019.

DENG, F. et al. Engineering paths of sustainable and green photocatalytic degradation technology for pharmaceuticals and organic contaminants of emerging concern. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 29, p. 100465, jun. 2021.

DENTI, A. F. et al. Uso da fotocatalise heterogênea com semicondutores baseados em hidrotalcita e dióxido de titânio para o tratamento de efluentes com corantes. **Revista CIATEC – UPF**, vol.14 (3), p.p.75-92, 2022.

DOTTO, G. L.; MCKAY, G. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103988, ago. 2020.

EGBOSIUBA, T.; CHINEDU; ABDULKAREEM, A. Highly efficient as-synthesized and oxidized multi-walled carbon nanotubes for copper (II) and zinc (II) ion adsorption in a batch and fixed-bed process. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 15, p. 2848–2872, 2021.

EL GAMAL, M. et al. Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, v. 197, p. 345-359, 2018.

ELIADES, D. G. et al. Contamination event diagnosis in drinking water networks: A review. **Annual reviews in control**, v. 55, p. 420–441, 2023.

FERNANDEZ, R. M. D. et al. Experimental design and breakthrough curve modeling of fixed-bed columns utilizing a novel 3D coconut-based polyurethane-activated carbon composite adsorbent for lead sequestration. **Sustainability**, v. 15, n. 19, p. 14344, set. 2023.

FLORA, R. A. S. **Determinação dos metais chumbo, cádmio, níquel e cromo em massa de modelar (slime)**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2021.

FOROUTAN, R. et al. Calcined Umbonium vestiarium snail shell as an efficient adsorbent for treatment of wastewater containing Co (II). **3 biotech**, v. 9, n. 3, p. 78, 2019.

FRANCO, A. DOS S. et al. Danos causados à saúde humana pelos metais tóxicos presentes no lixo eletrônico. **Diversitas Journal**, v. 6, n. 2, p. 2025–2039, 2021.

FRANCO, M. A. E. **Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2018.

FREITAS, E.D.; ALMEIDA, H.J.; ALMEIDA NETO, A.F.; VIEIRA, M.G.A. Continuous adsorption of silver and copper on Verde-lodo bentonite in a fixed bed flowthrough column. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 613-621, 2018.

GARCIA, É. N. A; MORENO, D. A. A. C; FERNANDES, A. L. V. A importância da preservação e conservação das águas superficiais e subterrâneas: um panorama sobre a escassez da água no Brasil. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 11, n. 6, 2015.

GEORGIN, J.; MARQUES, B. S.; PERES, E. C.; ALLASIA, D.; DOTTO, G. L. Biosorption of cationic dyes by Pará chestnut husk (*Bertholletia excelsa*). **Water Science & Technology**, v. 77, n. 6, p. 1612-1621, 2018

GONG, J.-L. et al. Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. **Applied Surface Science**, v. 330, p. 148–157, mar. 2015.

GUO, Qing et al. Fundamentals of TiO<sub>2</sub> photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges. **Advanced Materials**, v. 31, n. 50, p. 1901997, 2019.

GUO, Y. et al. Enhanced photocatalytic reduction activity of uranium( VI ) from aqueous solution using the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –graphene oxide nanocomposite. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 43, p. 14762–14770, 2017.

GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S.K; MOHAN, D.; SHARMA, S. Design parameters for fixed bed reactor of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. **Waste management**, v 17, p. 517-522, 1997

GUSAIN, R. et al. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive

HE, X. et al. Ozone regeneration of granular activated carbon for trihalomethane control. **J Hazard Mater**, v. 326, p. 101-109, Mar 15 2017. ISSN 1873-3336.

HUSSEIN, M. S.; AHMED, M. J. Fixed bed and batch adsorption of benzene and toluene from aromatic hydrocarbons on 5A molecular sieve zeolite. **Materials chemistry and physics**, v. 181, p. 512–517, 2016.

ISLAM, M. S. et al. Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. **Ecological indicators**, v. 48, p. 282–291, 2015.



ISLAM, M. T. et al. Adsorption of methylene blue and tetracycline onto biomass-based material prepared by sulfuric acid reflux. **RSC Advances**, v. 8, n. 57, p. 32545–32557, 2018.

JIANG, Z.-Y. et al. Hydrothermal deposition of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on activated carbon fibers promotes atrazine removal via physical adsorption and photo-Fenton degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105940, out. 2021

JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G. D. O. S. **Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar**. Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. **Anais...**São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2015.

JÚNIOR, W. J. N. **Desenvolvimento de adsorvente fotocatalítico integrado AFCI a base de óxido de grafeno, óxidos de ferro e macroalga marrom para o tratamento de contaminantes orgânicos e inorgânicos**. 2023. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco (Brasil).

JUSTINO, N. M. et al. Degradação sazonal de efluentes têxteis por processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato: descoloração e comportamento dos sólidos. **Engenharia sanitaria e ambiental**, v. 24, n. 1, p. 33–43, 2019.

KAMAL, K. H. et al. Kinetics and isotherms of lead ions removal from wastewater using modified corncob nanocomposite. **Inorganic chemistry communications**, v. 130, n. 108742, p. 108742, 2021.

LEMOS, E. S. et al. A novel graphene oxide–microalgae hybrid material for the removal of pentavalent arsenic from natural water and industrial wastewater. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 10, n. 11, p. 2796–2808, 2024.

LEMUS, J. et al. Fixed-bed adsorption of ionic liquids onto activated carbon from aqueous phase. **Journal of environmental chemical engineering** v. 5, n. 6, p. 5347–5351, 2017.

LERMEN, A. M. et al. A utilização de resíduos agroindustriais para adsorção do corante azul de metileno: uma breve revisão. **Brazilian Applied Science Review**, v. 5, n. 1, p. 273–288, 2021.

LI, H. et al. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in the seawater and sediment of Yalujiang Estuary. **Marine pollution bulletin**, v. 117, n. 1–2, p. 499–506, 2017.

LI, H.; LIN, L.; YE, S.; LI, H.; FAN, J. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in the seawater and sediment of Yalujiang estuary. *Marine Pollution Bulletin*, v. 117, n 1-2, p. 499-506, 2017.

LI, X. et al. Bibliometric analysis of artificial intelligence in wastewater treatment: Current status, research progress, and future prospects. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 12, n. 4, p. 113152, 2024.

LI, X. et al. Comprehensive review of emerging contaminants: Detection technologies, environmental impact, and management strategies. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 278, n. 116420, p. 116420, 2024.

LOZI, A. A. **Toxicidade comparada dos metais tóxicos, arsênio, cádmio, chumbo, cromo e níquel, sobre parâmetros reprodutivos de camundongos machos adultos após exposição aguda**. 2019. 77 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Animal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2019.

LU, W. et al. Tailoring and properties of a novel solar energy-triggered regenerative bionic fiber adsorbent for CO<sub>2</sub> capture. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 449, n. 137885, p. 137885, 2022.

LUCENA, L. G.; ROCHA, E. M. R. Processo foto-Fenton solar no tratamento de lixiviados. **Revista DAE**, v. 63, n. 200, p. 49–63, 2015.

MARCON, J. S. et al. Geopolímeros porosos são adsorventes alternativos para a adsorção de metais tóxicos? Análise das recentes descobertas. **AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica**, v. 16, n. 2, p. 535–562, 2023.

MARTÍN-LARA, M. A. et al. Multiple biosorption–desorption cycles in a fixed-bed column for Pb(II) removal by acid-treated olive stone. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 3, p. 1006–1012, maio 2012.

MELNIKOV, P. et al. Thermal decomposition mechanism of iron(III) nitrate and characterization of intermediate products by the technique of computerized modeling. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 145–151, jan. 2014.

MEMLAK, D. M. **Aplicação de coluna de leito fixo na adsorção e dessorção mono e multicomponente de metais tóxicos presentes em água utilizando adsorvente alternativo**. 2019. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Pinhalzinho, 2019.

MILHOME, M. A. L. et al. Diagnóstico da Contaminação do Solo por Metais Tóxicos Provenientes de Resíduos Sólidos Urbanos e a Influência da Matéria Orgânica. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 1, p. 59–72, 2018.

MIRANDA, L. D. L.; BELLATO, C. R.; MILAGRES, J. L.; MOURA, L. G.; MOUNTEER, A. H.; ALMEIDA, M. F. Hydrotalcite-TiO<sub>2</sub> magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of Environmental Management**, v. 156, p. 225 – 235, 2015.

MONDAL, S.; AIKAT, K.; HALDER, G. Journal of Environmental Chemical Engineering Ranitidine hydrochloride sorption onto superheated steam activated biochar derived from mung bean husk in fixed bed column. **Biochemical Pharmacology**, v. 4, n. 1, p. 488–497, 2016

MOREIRA, D.R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. [Dissertação]. PUCRS- Programa de pós-graduação em engenharia e tecnologia de materiais. Porto Alegre, março de 2020



MOREIRA, T. M.; GENOVA, L. A. Influência da composição e distribuição de tamanho de microesferas de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , produzidas por gelificação interna, na adsorção de metais tóxicos. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 28, n. 2, p. 20230004, 2023.

MUDUSU, D. et al. Recent advances in graphene monolayers growth and their biological applications: A review. **Advances in colloid and interface science**, v. 283, n. 102225, p. 102225, 2020.

MULOVHEDZI, R. et al. A novel structured graphene oxide@microalgae nanohybrids as adsorbents for removal of  $\text{Cr(VI)}$  ions in aqueous solutions. **Adsorption**, v. 31, n. 4, 17 mar. 2025.

MULOVHEDZI, R. et al. A novel structured graphene oxide@microalgae nanohybrids as adsorbents for removal of  $\text{Cr(VI)}$  ions in aqueous solutions. **Adsorption**, v. 31, n. 4, p. 63, abr. 2025.

MUTHUKRISHNARAJ, A. et al.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  /reduced graphene oxide nanorod as efficient photocatalyst for methylene blue degradation. **Materials Research Innovations**, v. 19, n. 4, p. 258–264, jun. 2015.

NASCIMENTO JÚNIOR, Welenilton José do. **Desenvolvimento de adsorvente fotocatalítico integrado AFCl a base de óxido de grafeno, óxidos de ferro e macroalga marrom para o tratamento de contaminantes orgânicos e inorgânicos**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco (Brasil).

NASCIMENTO, É. V. **Adsorção de corantes em óxidos mistos: estudos cinéticos, de equilíbrio e de reúso do adsorvente**. 2015.235 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal de Sergipe, 2020.

NASCIMENTO, R. F. do. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. **Imprensa Universitária**. Fortaleza, 2014.

NIASAR, H. S. et al. 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.

NÓBREGA, Romerito. **Eficiência de membranas filtrantes de nanofiltração e osmose inversa no pós-tratamento de esgoto doméstico**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

NUNES, Giovanna Ribeiro. **Geração e tratamento de efluentes da indústria têxtil**. 2019.

OCHS, C. et al. Contamination of aquatic ecosystems by persistent organic pollutants (POPs) originating from landfills in Canada and the United States: A rapid scoping review. **The Science of the total environment**, v. 924, n. 171490, p. 171490, 2024.

OLIVEIRA, J. L. do E. S. **O uso de bioissorventes na remoção do corante azul de metileno: um caso investigativo**. 2023. 133 f. Monografia (Graduação em Química) – Universidade Federal de Sergipe, Itabaiana, 2023.

ONODERA, T. et al. Differences in the isotopic signature of activated sludge in four types of advanced treatment processes at a municipal wastewater treatment plant. **Journal of environmental management**, v. 286, n. 112264, p. 112264, 2021.

PATEL, H.; VASHI, R. T. Fixed-bed column studies of dyeing mill wastewater treatment using naturally prepared adsorbents. In: **Characterization and Treatment of Textile Wastewater**. [S.l.]: Elsevier, 2015. p. 127–145.

PEREIRA, I. C. **Lodo industrial têxtil como adsorvente alternativo na adsorção e dessorção de azul de indigotina e vermelho ponceau em solução aquosa mono e multicomponente**. 2024. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2024.

QIN, C. et al. Fabrication and visible-light photocatalytic behavior of perovskite praseodymium ferrite porous nanotubes. **Journal of power sources**, v. 285, p. 178–184, 2015.

RADHIKA, R. et al. 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. ISSN 09575820.

RAZMI, B. et al. Application of Taguchi optimization for evaluating the capability of hydrochar, biochar, and activated carbon prepared from different wastes in multi-elements bioadsorption. **Journal of cleaner production**, v. 347, n. 131292, p. 131292, 2022.

RECK, I. M; PAIXÃO, R. M. Impactos ambientais dos corantes azo e tratamentos de remoção: uma revisão. **Uningá Review**, v. 28, n. 2, p 61-66, 2016.

REN, F. et al. Facile preparation of 3D regenerated cellulose/graphene oxide composite aerogel with high-efficiency adsorption towards methylene blue. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 532, p. 58–67, 2018.

RODRIGUES, Gabriela Zimmermann Prado; MACHADO, Aline Belem; GEHLEN, Günther. Influência de metais no comportamento reprodutivo de peixes, revisão bibliográfica. **Revista Geama**, p. 4-13, 2019.

SAVASSI, L. A. **Efeitos da contaminação por Metais tóxicos e Biomarcadores de Impacto Ambiental em Peixes da Bacia do Rio São Francisco**, MG. Programa de Pós-graduação em Biologia Celular. 59f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2019

SHOW, K.-Y. et al. Laboratory and full-scale performances of integrated anaerobic granule-aerobic biofilm-activated sludge processes for high strength recalcitrant paint wastewater. **Bioresource Technology**, v. 310, p. 123376, ago. 2020.

SHOW, Kuan-Yeow et al. Laboratory and full-scale performances of integrated anaerobic granule-aerobic biofilm-activated sludge processes for high strength recalcitrant paint wastewater. **Bioresource technology**, v. 310, p. 123376, 2020.

SILVA, A. M. P. da. **Fotocatálise e adsorção com TiO<sub>2</sub> suportado em esferas Poraver: análise da metodologia de impregnação e aplicação do modelo FAST em simulações de reator de leito fixo para remoção de azul de metileno**. 2025.

98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2025.

SILVA, Érika Ribeiro. **Estudo da cinética e dos mecanismos da fototransformação de corantes ciânicos com dois cromóforos em interação com sistemas biomiméticos sob a ação da luz visível**. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SILVA, Joanna Cysneiros. **Degradação de mistura de corantes têxteis empregando processos oxidativos avançados**. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

SILVA, M. E. P. da. **Produção e utilização de bioissorventes utilizando endocarpo do *Spondias mombin* L. (cajá) para o tratamento de efluentes: estudo da viabilidade de proteção**. 2021. 38 f. Relatório (Mestrado Profissional em Propriedade Intelectual e Transferência de Tecnologia para Inovação) – Instituto Federal da Paraíba, Campina Grande, 2021.

SINGH, P. et al. Systematic review on applicability of magnetic iron oxides–integrated photocatalysts for degradation of organic pollutants in water. **Materials Today Chemistry**, v. 14, p. 100186, dez. 2019.

SOARES, V. C. **Avaliação das propriedades adsorptivas de carvões ativados produzidos via tratamento termoquímico convencional e não convencional com vistas à remoção de cádmio em meio aquoso**. 2017. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)- Universidade Federal de Minas Gerais, 2017

SONG, J. et al. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. **Desalination**, v. 265, n. 1–3, p. 119–125, jan. 2011.

SOUZA, S. P. M. C. **Potencialidade do tratamento eletroquímico oxidativo associado à adsorção para remediação de corantes têxteis**. 2015. 132 f. Tese (Doutorado em Química) –Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SULTAN, M. B.; ANIK, A. H.; RAHMAN, M. M. Emerging contaminants and their potential impacts on estuarine ecosystems: Are we aware of it? **Marine pollution bulletin**, v. 199, n. 115982, p. 115982, 2024.

SULTANA, M. et al. A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. **Cleaner engineering and technology**, v. 6, n. 100382, p. 100382, 2022.

SYEDA, H.I.; SULTAN, I.; RAZAVI, K.S.; YAP, P. Biosorption of heavy metals from aqueous solution by various chemically modified agricultural wastes: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v.46, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102446>. Acessado em 10 de Julho de 2025.

TEIXEIRA, R. A. **Desenvolvimento de adsorventes híbridos e compósitos com o foco na remoção de fármacos e corantes sintéticos em águas**. 2023. 281 f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2023.

TOVAR-GÓMEZ, R. et al. Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 228, p. 1098–1109, 2013.

VALLEJO, M.; ROMÁN, M. F. S. R.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A. Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 118, p. 44–56, 2015.

VIDAL, C. B. et al. Multielement adsorption of metal ions using Tururi fibers ( *Manicaria Saccifera* ): experiments, mathematical modeling and numerical simulation. **Desalination and Water Treatment**, n. June, p. 1–8, 2015.

VITAL, B. et al. Treatment of acid mine drainage by forward osmosis: Heavy metal rejection and reverse flux of draw solution constituents. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 332, p. 85–91, 2018.

VITAL, B.; BARTACEK, J.; ORTEGA-BRAVO, J. C.; JEISON, D. Treatment of acid mine drainage by forward osmosis: Heavy metal rejection and reverse flux of draw solution constituents. **Chemical Engineering Journal**, v.332, p. 85-91, 2018.

WANG, K.; MA, J.; YAO, Z.; ZHANG, W.; KOMARNENI, S. Synthesis and photocatalytic properties of new ternary Ni–Fe–Cr hydrotalcite-like compounds. **Ceramics International**, v. 42, p. 15981 – 15988, 2016.

YAHYA, N. et al. A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7411–7425, dez. 2018.

YANG, Jia et al. Fabrication of multifunction-integrated adsorbent based on zwitterion functionalized cellulose with high adsorption performance for anionic/cationic dyes and heavy metal ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 683, p. 133012, 2024.

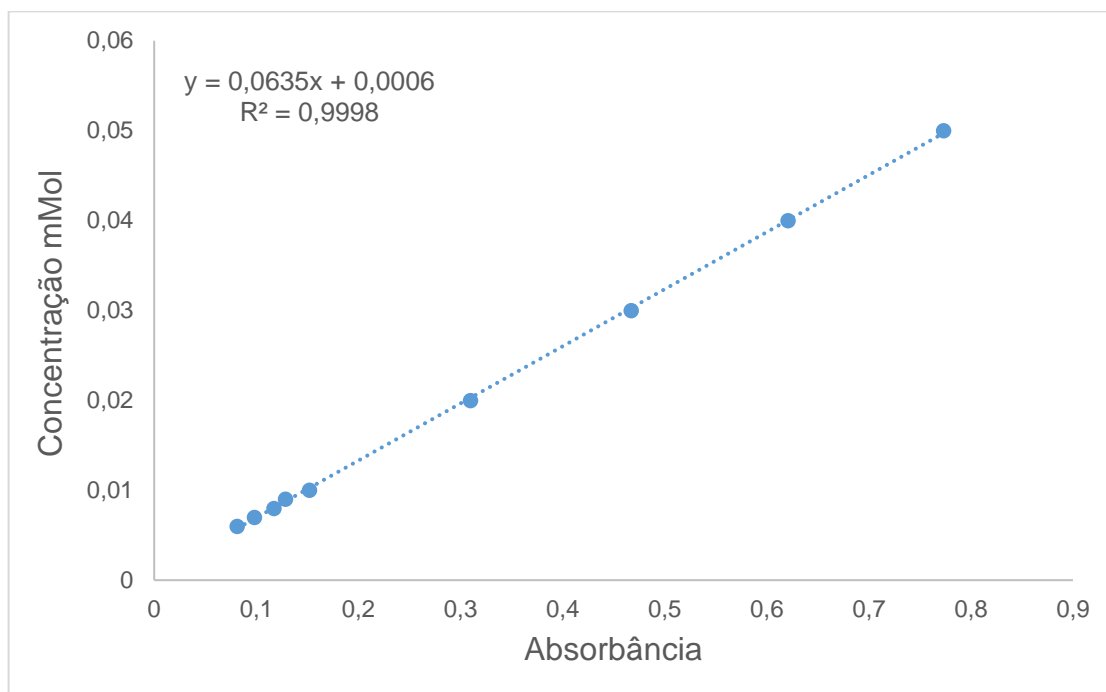
ZHANG, X.; LIU, Y. Reverse osmosis concentrate: An essential link for closing loop of municipal wastewater reclamation towards urban sustainability. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 421, n. 127773, p. 127773, 2021

ZHOU, Y. et al. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. **Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)**, v. 252, n. Pt A, p. 352–365, 2019

ZIMMERMANN PRADO RODRIGUES, G.; MACHADO, A. B.; GEHLEN, G. Influência de metais no comportamento reprodutivo de peixes: revisão bibliográfica. **Geama**, v. 5, n. 1, p. 4–13, 2019.

## APÊNDICE A - Método UV-VISÍVEL para azul de metileno (AM)

Curva de calibração referente ao azul de metileno (664 nm).



**APÊNDICE B – Método AAS em chama para Pb(II) .**

Curva de calibração referente ao chumbo.

