



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

MAYCON BRUNO BARBOSA VIEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES CARBONÁCEOS COM FERRO
OBTIDOS A PARTIR DA BORRA DE CAFÉ PARA A DEGRADAÇÃO DE
CORANTES ORGÂNICOS VIA PROCESSO SONO-FENTON**

RECIFE

2024

MAYCON BRUNO BARBOSA VIEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES CARBONÁCEOS COM FERRO
OBTIDOS A PARTIR DA BORRA DE CAFÉ PARA A DEGRADAÇÃO DE
CORANTES ORGÂNICOS VIA PROCESSO SONO-FENTON**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciências de Materiais.

Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientador: Prof^o. Dr. Braulio Silva Barros

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Joanna Elzbieta Kulesza

RECIFE

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Vieira, Maycon Bruno Barbosa.

Desenvolvimento de catalisadores carbonáceos com ferro obtidos a partir da borra de café para a degradação de corantes orgânicos via processo sono-fenton / Maycon Bruno Barbosa Vieira. - Recife, 2024.

81f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-graduação em Ciências de Materiais, 2024.

Orientação: Braúlio Silva Barros.

Coorientação: Joanna Elzbieta Kulesza.

1. Processo Sono-Fenton; 2. Tratamento de água; 3. Biocarvão; 4. Borra de café. I. Barros, Braúlio Silva. II. Kulesza, Joanna Elzbieta. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

CDD 620.19

MAYCON BRUNO BARBOSA VIEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES CARBONÁCEOS COM FERRO
OBTIDOS A PARTIR DA BORRA DE CAFÉ PARA A DEGRADAÇÃO DE
CORANTES ORGÂNICOS VIA PROCESSO SONO-FENTON**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 19/02/2024

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Bráulio Silva Barros (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Roosevelt Delano de Sousa Bezerra (Examinador Externo)
Instituto Federal do Piauí

Dedico este trabalho à minha família, verdadeira base da minha existência, aos meus professores, que me inspiraram ao longo de minha formação, aos amigos, luzes nos dias cinzentos, e a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte, *in memoriam*, às minhas tias, Maria Luiza e Maria de Jesus, ao tio Valdir, e ao meu avô Benedito, cuja a memória perdura como inspiração constante.

AGRADECIMENTOS

À medida que concluo esta etapa significativa, reflito sobre a jornada acadêmica que percorri, repleta de desafios e conquistas. Se a graduação foi um marco inicial, este mestrado representa uma jornada ainda mais profunda de crescimento e realização.

Em primeiro lugar, minha gratidão a Deus, cuja presença foi um farol em momentos de incerteza e um conforto nas horas de dúvida. Sua força inabalável foi a base da minha perseverança.

Aos meus queridos pais, Maria José e Francisco, cujo amor e sacrifício são as verdadeiras raízes do meu sucesso. Suas lições de vida e apoio incondicional foram a fundação sobre a qual construí meu caminho acadêmico.

À Beatriz, Sandra e Samya, irmãs que sempre cuidaram e me ofereceram tamanho carinho e suporte, e aos meus padrinhos, Adão e Gelsa, por serem exemplos de amor e dedicação ao longo de toda a minha vida.

Um agradecimento ao grupo de pesquisa SupraMMat, especial ao Prof. Dr. Bráulio Silva Barros e à Prof^a. Dra. Joanna Elzbieta Kulesza. Sob suas orientações sábias, não apenas avancei academicamente, mas também cresci pessoalmente.

A Vitória, Giovanna, Marcos Leonan, Hávyła e Bruno, verdadeiros amigos que se tornaram parte da minha família, meu agradecimento por estarem sempre ao meu lado, oferecendo risadas e apoio nos momentos mais necessários.

Quero expressar minha profunda gratidão a Samuel Soares, cujo apoio transcendeu o ordinário. Sua companhia foi um porto seguro, sua compreensão e paciência foram essenciais em cada fase deste percurso e um dos pilares da minha força e motivação.

Aos meus colegas da graduação e a todos que caminharam comigo durante o mestrado, obrigado por cada momento de companheirismo e aprendizado compartilhado. Cada um de vocês deixou uma marca indelével em minha jornada.

Por fim, estendo minha gratidão a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, mas que não foram citados. A cada um de vocês, minha sincera e profunda gratidão.

RESUMO

O tratamento de águas residuais representa um desafio crescente, especialmente devido à presença de poluentes orgânicos persistentes. Neste contexto, o desenvolvimento de catalisadores carbonáceos a partir de biomassa surge como uma alternativa sustentável e eficaz para a otimização de processos oxidativos avançados, como o processo Sono-Fenton. Neste estudo, relatamos um processo rápido para a obtenção de óxidos de ferro na superfície de biocarvão obtido a partir de borra de café. Assim, o objetivo foi o desenvolvimento e a caracterização de catalisadores ativados com cloreto de ferro III ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em diferentes temperaturas de pirólise (300°C , 525°C e 750°C). As características físicas e químicas dos materiais foram investigadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de dispersão de energia (MEV-EDS) e análise termogravimétrica (TGA). Os resultados de DRX mostraram alta correspondência com os padrões de $\beta\text{-FeOOH}$ e Fe_2O_3 para as amostras. A análise FTIR indicou que os grupos funcionais do precursor, incluindo o CO de fenólicos (1317 cm^{-1}), C-H de aromáticos (860 cm^{-1}) e C-C dos aromáticos (entre 1700 cm^{-1} e 1500 cm^{-1}), permaneceram em grande parte inalterados em diferentes ambientes térmicos. A morfologia porosa e a alta presença de ferro (18,5% no CGFe-P300) foram confirmadas por MEV/EDS. A maior estabilidade térmica dos catalisadores a altas temperaturas sugeriu uma maior resistência à decomposição térmica. Testes controlados mostraram uma redução de 95 a 97% dos poluentes (azul de metileno e laranja de metila) após 45 minutos de irradiação ultrassônica, com eficiência sustentada sob diferentes parâmetros operacionais. Os resultados indicam que os catalisadores desenvolvidos oferecem uma síntese facilitada e alta eficiência na remoção de poluentes orgânicos persistentes em águas residuais.

Palavras-chave: Processo Sono-Fenton; Tratamento de água; Biocarvão; Borra de café.

ABSTRACT

Wastewater treatment is increasingly challenging, particularly due to the presence of persistent organic pollutants. In this regard, the development of carbonaceous catalysts derived from biomass offers a sustainable and effective approach for optimizing advanced oxidative processes, such as the Sono-Fenton process. This study presents a rapid method for synthesizing iron oxides on biochar derived from spent coffee grounds. The objective was to develop and characterize catalysts activated with ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) at different pyrolysis temperatures (300°C , 525°C , and 750°C). The physical and chemical properties of the materials were analyzed using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), and thermogravimetric analysis (TGA). XRD patterns revealed a strong correspondence with $\beta\text{-FeOOH}$ and Fe_2O_3 standards. FTIR spectra showed that the functional groups of the precursor, including CO in phenolic compounds (1317 cm^{-1}), C-H in aromatic structures (860 cm^{-1}), and C-C in aromatic rings (between 1700 cm^{-1} and 1500 cm^{-1}), remained largely intact across different thermal conditions. SEM-EDS confirmed a porous morphology and significant iron content (18.5% in CGFe-P300). TGA indicated increased thermal stability of the catalysts at higher temperatures, suggesting enhanced resistance to thermal degradation. Performance tests demonstrated a 95 to 97% reduction in pollutant concentrations (methylene blue and methyl orange) after 45 minutes of ultrasonic irradiation, with stable efficiency across varying operational parameters. These findings suggest that the developed catalysts provide not only a streamlined synthesis process but also high efficacy in removing persistent organic pollutants from wastewater.

Keywords: Sono-Fenton Process; Water Treatment; Biochar; Coffee Grounds.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Classificação, subclassificação e grupos presentes em moléculas de corantes	22
Figura 2 -	Cavitação induzida por ultrassom	27
Figura 3 -	Principais tipos de processos Fenton otimizados	28
Figura 4 -	Principais métodos de obtenção de biocarvão	34
Figura 5 -	Metodologia de preparação dos biocarvões (biochar) ativados	37
Figura 6 -	Espectros FTIR do resíduo de café utilizado na obtenção dos biocarvões	41
Figura 7 -	Difratograma do resíduo de café utilizado na obtenção dos biocarvões	43
Figura 8 -	Análise TGA e DTG dos resíduos de café utilizados na obtenção dos biocarvões	43
Figura 9 -	Micrografia do resíduo de café utilizado na obtenção dos biocarvões	44
Figura 10 -	Mapa de EDS	45
Figura 11 -	Difratograma dos biocarvões CG, CGFe-P300, CGFe-P525, CGFe-P750	46
Figura 12 -	Micrografia dos biocarvões CGFe-P300, CGFe-P525, CGFe-P750	47
Figura 13 -	Tamanho das partículas na superfície do biocarvão	48
Figura 14 -	Espectros FTIR dos biocarvões CGFe-P300, CGFe-P525, CGFe-P750	49
Figura 15 -	Mapa de EDS dos biocarvões CGFe-P300, CGFe-P525, CGFe-P750	50
Figura 16 -	Análise TGA e DTG dos biocarvões: (a) CG, (b) CGFe-P300, (c) CGFe-P525, (d) CGFe-P750	51
Figura 17 -	Estrutura química dos corantes utilizados como poluentes alvo nos testes catalíticos	52
Figura 18 -	Teste preliminar de degradação dos corantes: (a) azul de metileno, (b) alaranjado com CGFe-P300, CGFe-P525, CGFe-P750	53
Figura 19 -	Espectro de absorção em função do tempo para: (a) CGFe-P300 com azul de metileno, (b) CGFe-P300 com alaranjado de metila, (c) CGFe-P525 com azul de metileno, (d) CGFe-P525 com alaranjado de metila, (e) CGFe-P750 com azul de metileno, (f) CGFe-P750 com alaranjado de metila	54
Figura 20 -	Monitoramento do equilíbrio adsorção-dessorção com CGFe-P300	56

Figura 21 -	Teste de eficiência (%) do catalisador CGFe-P300 variando o pH do meio nos substratos: (a) azul de metileno, (b) alaranjado de metila	57
Figura 22 -	Teste de eficiência (%) do catalisador CGFe-P300 variando a concentração de: (a) azul de metileno, (b) alaranjado de metila	59
Figura 23 -	Teste de eficiência (%) do catalisador CGFe-P300 variando o volume de H ₂ O ₂ para: (a) azul de metileno, (b) alaranjado de metila	61
Figura 24 -	Teste de eficiência (%) do catalisador CGFe-P300 variando a massa do catalisador para: (a) azul de metileno, (b) alaranjado de metila	62
Figura 25 -	Teste de eficiência (%) do catalisador CGFe-P300 variando a amplitude ultrassônica para: (a) azul de metileno, (b) alaranjado de metila	64
Figura 26 -	Teste de eficiência (%) do catalisador CGFe-P300 variando a temperatura para: (a) azul de metileno, (b) alaranjado de metila	66
Figura 27 -	Teste de eficiência (%) do catalisador CGFe-P300 para avaliação do efeito scavenger de radicais em: (a) azul de metileno, (b) alaranjado de metila	68
Figura 28 -	Ajuste dos modelos de cinética de segunda ordem para a degradação de: (a) azul de metileno, (b) alaranjado de metila	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Taxas de reação aparentes para modelo cinético de segunda ordem em diferentes sistemas de degradação e corantes.	70
-------------------	--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de Metileno
BET	Brunauer-Emmett-Teller.
CG	Borra de Café
CGFe-P300	Catalisador CGFe Pirolisado a 300°C
CGFe-P525	Catalisador CGFe Pirolisado a 525°C
CGFe-P750	Catalisador CGFe Pirolisado a 750°C
COD	Crystallography Open Database
C₀	Concentração inicial do corante.
C_t	Concentração do corante no tempo t.
DRX	Difração de Raios-X
EDTA	Ácido Etilenodiaminotetracético
DTG	Termogravimetria Derivada
D%	Eficiência Percentual de Degradação.
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.
H₂O₂	Peróxido de Hidrogênio
k_{app}	Constante de Taxa de Pseudo-Primeira Ordem
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Nm	Nanômetros
OM	Alaranjado de metila
POA	Processos Oxidativos Avançados
r	Coefficiente de Correlação de Pearson
rpm	Rotações Por Minuto.
t	Tempo
T_{1/2}	Tempo de Meia-Vida
TG	Termogravimetria.
UV-vis	Espectrofotometria Ultravioleta-Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

- 2θ** Ângulo de Bragg na difração de raios-X
- $\frac{\partial T}{\partial t}$** Inclinação da Curva de Temperatura em Função do Tempo
- $^{\circ}\text{C}$** Graus Celsius
-)))** Símbolo representativo de irradiação ultrassônica ou sonicação
- e^{-}** Símbolo para elétron
- $h\nu$** quantum de energia luminosa
- h^{+}** elétron buraco

1.	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	GERAL	17
1.1.2	ESPECÍFICOS	17
2.	REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1	POLUIÇÃO DE ÁGUA	18
2.1.1	Corantes orgânicos	19
2.1.2	Classes de corantes orgânicos	20
2.2	PROCESSOS FENTON	23
2.2.1	Histórico da reação fenton	23
2.2.2	Processo Fenton homogêneo e heterogêneo	25
2.2.3	Processo Sono-Fenton	27
2.3.1	Café: Da produção a valorização da borra	30
2.3.2	Biocarvão (<i>biochar</i>)	32
2.3.3	Principais métodos de preparação de <i>biochar</i>	33
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1	MATERIAIS E REAGENTES	36
3.2	MÉTODOS	36
3.2.1	Preparo dos catalisadores	36
3.2.2	Caracterização	37
3.2.2.1	Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-VIS)	37
3.2.2.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	37
3.2.2.3	A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com acoplamento de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	38
3.2.2.4	Análise Termogravimétrica (TGA) e derivada (DTG)	38
3.2.2.5	Análise de Difração por Raios-X (DRX)	39
3.2.3	Testes catalíticos	39
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	41

4.1.1	Caracterização da biomassa	41
4.1.2	Caracterização dos biocarvões	45
4.2	TESTES DE EFICIÊNCIA E EFEITOS DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NA REMOÇÃO DE CORANTE	52
4.2.1	Estudo de triagem dos catalisadores	52
4.2.2	Efeito da adsorção	55
4.2.3	Efeitos do pH da solução	56
4.2.4	Efeitos da concentração do corante	58
4.2.5	Efeito do H ₂ O ₂	60
4.2.6	Efeitos da dosagem de catalisador	62
4.2.7	Efeito da irradiação ultrassônica	63
4.2.8	Efeito da temperatura	65
4.2.9	Efeitos de sequestrantes na remoção de corantes	67
4.2.10	Estudo cinético	68
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
	REFERÊNCIAS	72

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional e o avanço da indústria, a apreensão em relação à contaminação dos recursos hídricos tornou-se uma preocupação crescente, especialmente em países em desenvolvimento. O descarte inadequado de contaminantes provenientes de vários setores da indústria, tais como têxtil, papel, couro e processamento de alimentos, tem representado uma ameaça significativa para a qualidade da água (SAMSAMI et al., 2020).

Dentre os principais poluentes, os corantes são conhecidos por seus efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente, devido à sua toxicidade e potencial carcinogênico. Sendo assim, o impacto negativo dessas substâncias no ecossistema e na saúde humana tem fundamentado a necessidade de abordagens inovadoras e eficazes no tratamento de água contaminadas por substâncias recalcitrantes (HUNGER, 2002; ZHAO et al., 2023).

Nesse contexto, a remoção eficiente de corantes industriais das águas residuais tornou-se um tema de pesquisa relevante, resultando no desenvolvimento e aprimoramento de diversas técnicas para tratamento de efluentes contaminados, abrangendo desde métodos biológicos até os físico-químicos, tais como adsorção, oxidação química e tecnologias de membrana (SHABIR et al., 2022).

Sendo assim, dentre as diversas tecnologias exploradas para o tratamento de efluentes contaminados com corantes, os processos oxidativos avançados (POAs) têm recebido grande atenção nos últimos anos (KANJAL et al., 2023; LI et al., 2019; RUBEENA et al., 2018). Esses processos envolvem a geração de radicais hidroxila capazes de degradar uma ampla gama de contaminantes (DENG; ZHAO, 2015). Em particular, os processos Fenton-like heterogêneos, como é o caso da reação Fenton assistida por ultrassom, tem recebido bastante atenção devido à sua eficácia em condições ambientais mais amenas, em comparação aos tratamentos convencionais (MADHAV et al., 2020; SHABIR et al., 2022).

Nesse cenário, o uso de biomassa como precursor para a síntese de catalisadores verdes surge como uma solução inovadora e sustentável para superar as condições operacionais limitadas da reação fenton convencional, como faixa restrita de pH, aplicabilidade em amostras turvas e custos operacionais mais baixos que processos fenton tradicional (CAVANAGH; BROOKS; RUPASINGHE, 2023).

Essa via destaca-se não apenas pelo baixo custo e ampla disponibilidade, mas também por se obter materiais carbonáceo com propriedades intrínsecas, como alta porosidade e alto teor de carbono (DAI et al., 2021; KOVALCIK; OBRUCA; MAROVA, 2018; MASSARO SOUSA; FERREIRA, 2019).

Nessa perspectiva, o café, uma das bebidas mais consumidas globalmente, gerou em 2021 um comércio de aproximadamente 10,21 milhões de sacas, conforme dados da Organização Internacional do Café (CAVANAGH; BROOKS; RUPASINGHE, 2023). A borra de café, subproduto da produção do café, representa um desafio de sustentabilidade para a indústria cafeeira, dentre eles a grande quantidade de resíduos gerado (KOVALCIK; OBRUCA; MAROVA, 2018; MASSARO SOUSA; FERREIRA, 2019).

Do ponto de vista químico, a composição da borra de café, predominantemente orgânica, inclui celulose, hemicelulose, galactose e manose. No entanto, a reutilização desse resíduo tem enfrentado obstáculos, como alto consumo energético, teor elevado de lignina e geração de material particulado (KOVALCIK; OBRUCA; MAROVA, 2018).

Sendo assim, neste estudo, buscou uma nova abordagem para valorizar a borra de café através da utilização deste resíduo como precursor para o desenvolvimento de catalisadores para reação sono-fenton, obtidos da impregnação de Fe para aprimorar a remoção de corantes orgânicos e otimizar a cinética do processo.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 GERAL

- Este trabalho tem por objetivo geral a síntese, caracterização e investigação da eficiência de biocarvões (*biochar*) ativados com cloreto de ferro (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), produzidos a partir da borra de café, como catalisadores no processo de degradação de corantes têxteis via reação de Fenton assistida por ultrassom

1.1.2 ESPECÍFICOS

- ✓ Preparar biocarvões a partir da borra de café (CG) com modificação de cloreto de ferro (III) em diferentes temperaturas de pirólise (300°C, 525°C e 750°C), denominados CGFe-P300, CGFe-P525 e CGFe-P750;
- ✓ Caracterizar os biocarvões produzidos utilizando técnicas como difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), complementada pela espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS);
- ✓ Testar a eficácia dos biocarvões ativados como catalisadores na degradação de corantes têxteis, utilizando o processo de Fenton assistido por ultrassom (sono-fenton), e correlacionar a performance catalítica com as características estruturais e químicas dos biocarvões;

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLUIÇÃO DE ÁGUA

Ao longo das últimas décadas, a industrialização tem desencadeado uma série de mudanças em diversos setores da sociedade. Se por um lado o crescimento industrial tem impulsionado o desenvolvimento dos processos de fabricação e criação de produtos, por outro também tem aumentado a demanda de recursos naturais, tais como a água, que se faz presente nas diversas etapas do processo de produção, incluindo transporte, refrigeração e limpeza dos produtos (MOLOANTOA et al., 2022).

Dentre os diferentes setores industriais, aqueles referentes a agricultura (MUHAMMED et al., 2023), petróleo e gás (LIU et al., 2021), papel e celulose (PURI; VERMA, 2022), couro (curtume) (SHAIBUR, 2023), têxteis (KHAN et al., 2023), farmacêuticos (SUNDARARAMAN et al., 2022) e de alimentos (SHRIVASTAVA et al., 2022), tem despertado preocupações significativas com relação a redução dos níveis de água dos corpos hídricos e os impactos negativos na qualidade dos efluentes descartadas durante ou ao final dos processos produtivos (KHAN et al., 2023).

A indústria têxtil, por exemplo, tem se destacado pelo seu elevado consumo de água e seu potencial poluidor. Além de uma das áreas mais antiga da indústria, esse setor produtivo tem se estabelecido vital ao longo da história pela sua importância para os primeiros passos para o processo de industrialização e para atual economia mundial. No entanto, devido suas atividades de tingimento e acabamento de materiais têxteis, seus efluentes residuais têm se constituído como uma das principais fontes de resíduos líquidos poluente, apresentando alta concentração de matéria orgânica, incluindo os corantes sintéticos (ISLAM et al., 2022).

Além disso, os efluentes provenientes da indústria têxtil, quando não tratados corretamente, podem conter oligoelementos como Zn, Cu, As e Cr, que representam uma ameaça ao meio ambiente e à saúde humana. Sendo assim, além de tóxico em grandes concentrações, a presença de metais nas águas residuais bloqueia a passagem da luz solar pela superfície da água, dificultando o processo de fotossíntese (KHAN et al., 2023).

Nesse sentido, embora a composição química das complexas matrizes aquáticas da indústria têxtil possam diferir entre países e apresentarem variações específicas de indústria para indústria em razão das divergências entre os

equipamentos utilizados, processos de fabricação e pelos tipos de tecidos produzidos, os corantes tem sido uma das principais precauções, não apenas por alterarem a aparência da água, mas também pela sua toxicidade e por impactam negativamente a potabilidade e capacidade fotossintética da água (GULFAM-E-JANNAT et al., 2023; MADHAV et al., 2020).

Ademais, a presença de corantes e a coloração intensa das águas provenientes das indústrias têxteis está associada a várias doenças, incluindo ulceração da pele, inflamação aguda, hemorragia, náusea e erupções cutâneas aumenta a demanda bioquímica de oxigênio, prejudicando a reoxigenação sequencial da água e, conseqüentemente, impactando negativamente o crescimento de organismos fotoautotróficos (ISLAM et al., 2022; KHAN et al., 2023).

2.1.1 Corantes orgânicos

Por se tratarem de agentes orgânicos altamente coloridos ou fluorescentes, os corantes têm sido amplamente utilizados para conferir tonalidade a um substrato através da absorção seletiva da luz. Na indústria têxtil, por exemplo, os corantes são usados para colorir materiais como fibras e tecidos, desempenhando um importante papel na indústria de acabamento (KHAN et al., 2023).

Originados inicialmente de fontes naturais, a síntese de corantes teve seu início no século XIX com a descoberta do Mauveine, o primeiro corante sintético, obtido em 1856 por William Henry Perkin. Nesse período, Perkin, se dedicava a elucidar a síntese de quinino, um alcalóide utilizado no tratamento da malária. No entanto, como resultado, apesar de falhar na obtenção de quinino foi o responsável por produzir uma nova geração de corantes (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020).

De maneira geral, sua estrutura orgânica, insaturada e complexa faz com que estas substâncias se apresentem com propriedades físicas e químicas bastantes distintas, e, embora sejam utilizados com a mesma finalidade que os pigmentos, possuem diferenças bastantes significativas. Enquanto o último é insolúveis e mantém-se em forma de partículas, podendo ser orgânico e inorgânico, e utilizado principalmente na forma de dispersão, os corantes são compostos orgânicos solúveis capazes de provocar modificação, pelo menos temporária, de qualquer organização cristalina através da absorção, solvatação, retenção mecânica ou por meio de ligações

químicas iônicas ou covalentes (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020; SDC, 2023).

Além disso, um corante poder ser mais formalmente definido como uma substância que possuem em suas estruturas grupos de átomos, os cromóforos, localizado no sítio ativo dos corantes, capazes de absorver energia luminosa e sendo frequentemente constituído por grupos como nitro (-NO₂), azo (-N=N-), nitroso (-N=O), tiocarbonil (-C=S), e carbonil (-C=O) (CARMEN et al., 2012; HUNGER, 2002).

De modo geral, além da presença de cromóforos, esses compostos se caracterizam pela presença de auxocromo, grupos de átomos ionizáveis que proporcionam aos corantes a habilidade de se ligarem a outros materiais. Dentre os exemplos mais comuns de grupos auxocromos estão o: -NH₂ (amino), -COOH (carboxila), -SO (CARMEN et al., 2012).

Sendo assim, a cor observada resulta não da fração de luz absorvida pelo corante, mas daquela refletida. Dessa forma, em razão das estruturas químicas com ligações duplas conjugadas serem propícias à absorção de luz, corantes frequentemente apresentam aminas aromáticas (SAMSAMI et al., 2020).

Nessa perspectiva, em razão do aumento significativo na produção de corantes sintéticos, a classificação destas substâncias tornou-se obrigatória devido ao aumento da produção global. Com mais de 10 mil variedades sintéticas, a produção anual deste material tem ficado aproximadamente em torno de 800 mil toneladas e cerca de 140.000 toneladas/ano globalmente, tem sido lançado aos corpos de água e causado impactos adversos na saúde humana e no meio ambiente (ISLAM et al., 2022).

2.1.2 Classes de corantes orgânicos

Devido à necessidade de padronização e estabelecimento de um sistema de nomenclatura para esses materiais, a classificação dos corantes e pigmentos mais utilizados tem sido definida pela *Colour Index*, uma publicação produzida pela *Society of Dyers and Colourists* em Bradford, Inglaterra. Ao criar padrões de nomenclatura e classificação, essa publicação não apenas simplifica a identificação e compreensão desses compostos, mas também desempenha um papel fundamental na terminologia empregada na indústria de corantes e pigmentos (SDC, 2023).

De maneira geral, os corantes têm sido categorizados a partir de duas perspectivas diferentes: com base em sua estrutura química ou de acordo com o

método de aplicação. Além disso, tendo em vista a estrutura química, uma forma bastante utilizada tem sido a categorização dos corantes com base nos diversos grupos cromóforos presentes, tais como trifenilmetano, azo, difenilmetano, oxazina, xanteno, entre outras (SOLAYMAN et al., 2023).

Sendo assim, o *Colour Index*, além de abordar métodos de aplicações e fornecer uma variedade de propriedades de solidez esperadas, isto é, a capacidade de um corante ou pigmento resistir à mudança de cor quando exposto a certas condições, lista, também, as empresas responsáveis pela fabricação de cada produto, nomes comerciais e disponibiliza as constituições químicas pertinentes, sempre que divulgadas pelos fabricantes (CHRISTIE, 2014).

Ademais, na categorização química, os corantes são agrupados com base em características estruturais químicas comuns, como azo (-N=N-), carbonilo (C=O) (compreendendo antraquinonas), ftalocianina, íon arilcarbonium (englobando trifenílicosmetinos), enxofre, polimetino e nitro (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020).

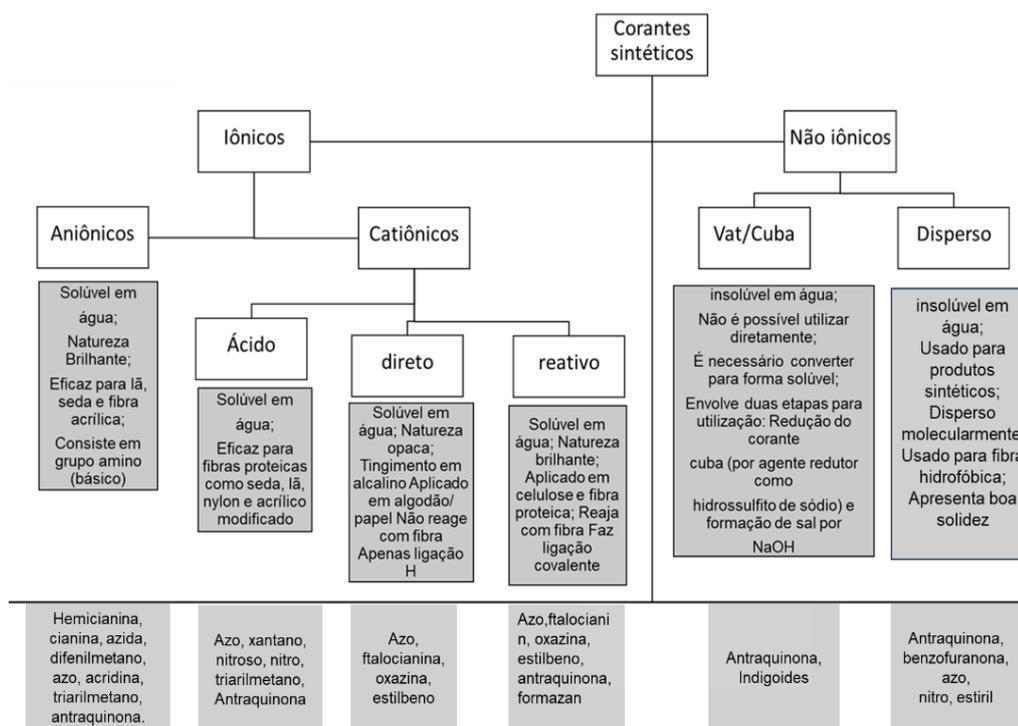
No entanto, para a indústria têxtil, cuja finalidade é aplicar cor a fibras têxteis específicas, a classificação de pigmentos e corantes com base no método de aplicação é, sem dúvida, mais pertinente do que a classificação química. Moléculas desses compostos são estrategicamente desenvolvidas para possuir um conjunto de propriedades adequadas à sua aplicação específica. Requisitos óbvios para ambos os tipos incluem a expressão de cores desejadas em termos de tonalidade, intensidade e brilho, bem como uma gama apropriada de propriedades de solidez. Propriedades de solidez referem-se à capacidade de um composto resistir à mudança de cor quando exposto a condições específicas, como luz, intempéries, calor, lavagem, solventes ou agentes químicos como ácidos e álcalis (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020; CHRISTIE, 2014).

No contexto de aplicações têxteis, as moléculas são formuladas de maneira a serem fortemente atraídas pelas moléculas da fibra à qual são aplicadas, apresentando uma estrutura química única para cada cor (CHRISTIE, 2014). Essas moléculas podem ser denominadas com base na estrutura do seu grupo cromofórico, sendo esse grupo de átomos envolvido no processo de tingimento com base em sua solubilidade, além da eficiência da fixação. Em função da importância da solubilidade, os corantes podem ser classificados levando em consideração a distribuição de carga, como aniônicos (corantes básicos), catiônicos (corantes ácidos, reativos e diretos, isto

é, à aqueles de coloração semipermanente) e os corantes não iônicos (dispersos e vat/cuba) (ABBASI; KHATOON; IKRAM, 2023; ROBINSON et al., 2001).

Na categoria dos corantes aniônicos, que abrange os diretos ácidos e reativos, os corantes reativos e ácidos destacam-se por apresentarem desafios mais significativos devido às suas cores intensas e solubilidade em água durante os procedimentos convencionais de tratamento de águas residuais. Já os corantes não iônicos, como os dispersos, não sofrem ionização no sistema aquoso, enquanto os catiônicos englobam os tipos antraquinona, azo, reativo e disperso (R. M, 2011; RAFAQAT et al., 2022). A Figura 1 exemplifica a classificação de acordo com sua superfície. Além disso, é relatado que os corantes azo são a maior classe de corantes aplicados nas indústrias devido à simplicidade da reação de emparelhamento e às extensas possibilidades de variações estruturais para se adaptarem às necessidades de aplicações complexas.

Figura 1. Classificação, subclassificação e grupos presentes em moléculas de corantes.



Fonte: Adaptado de (PANDA et al., 2021).

Dessa maneira, dado o número crescente de corantes sintéticos em razão de sua maior solidez e custo baixo quando comparado aos corantes naturais, sua presença em efluentes brutos ou parcialmente tratados tem sido uma preocupação

recorrente resultante da enorme carga de nitritos, nitratos, fosfatos e íons de metais pesado. Além disso, produtos químicos nocivos são frequentemente encontrados em corantes sintéticos, tais como benzeno, mercúrio e tolueno. Dessa forma, a relevância dos procedimentos de reciclagem de resíduos líquidos industriais tem aumentado, orientando as pesquisas para progressos e refinamentos dos processos de tratamento de poluentes orgânicos e inorgânicos encontrados nos resíduos gerados por processos industriais (RAWAT et al., 2018).

Nessa perspectiva, nos últimos tempos, a eliminação de corantes das águas residuais das indústrias tem se mostrado um desafio considerável, representando, ao mesmo tempo, uma preocupação ambiental significativa. Contudo, recentemente, diversas tecnologias e métodos avançados para tratamento de água foram desenvolvidos para a remoção de corantes de efluentes industriais, buscando atender às exigências de preservação da qualidade da água. Exemplificando, abordagens físicas (como adsorção, troca iônica e filtração por membrana), químicas (coagulação-floculação, fotólise, eletroquímica), biológicas (com auxílio de enzimas, bactérias e fungos), AOPs (foto-Fenton, ozonização, fotocatalítica, sono catalítico) e abordagens híbridas têm sido implementadas (IHSANULLAH; BILAL; JAMAL, 2022; SHABIR et al., 2022).

2.2 PROCESSOS FENTON

2.2.1 Histórico da reação fenton

Iniciado por Henry John Horstman Fenton em 1876, o processo que leva seu nome, assim como as reações correlatas ditas do tipo Fenton, envolvem, sobretudo, a interação de peróxidos, tipicamente o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), com íons de ferro, resultando na formação de espécies reativas de oxigênio capazes de oxidar compostos orgânicos e inorgânicos. Esta reação foi inicialmente descoberta por Fenton ao demonstrar a capacidade de sais ferrosos (Fe^{2+}) em ativar H_2O_2 para oxidar o ácido tartárico (FENTON, 1894).

Apesar de sua descoberta, este achado só foi mais profundamente investigado em 1894, marcando o verdadeiro início da química de Fenton. Posteriormente, entre 1901 e 1928, Manchot explorou a estequiometria desta reação. A funcionalidade prática do reagente de Fenton, especialmente na oxidação de compostos orgânicos,

ganhou destaque na década de 1930, graças ao trabalho de Haber e Weiss, que propuseram um mecanismo para a reação. Essa perspectiva renovou o interesse no processo. A partir da década de 1960, o processo Fenton emergiu como uma técnica importante para a oxidação de compostos orgânicos tóxicos, consolidando sua importância na química ambiental e no tratamento de águas residuais (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

Nessa perspectiva, desde a sua formulação inicial no final do século XIX, o processo Fenton tem sido objeto de intensa investigação e desenvolvimento científico. Ao longo de mais de cem anos, este método foi submetido a um processo contínuo de aprimoramento e análise detalhada, resultando na elucidação de uma complexa rede de mais de vinte reações químicas inter-relacionadas que constituem o mecanismo global do processo Fenton (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

A identificação e compreensão dessas múltiplas reações permitiram otimizar as condições operacionais, como concentrações de reagentes, pH, e temperatura, para maximizar a eficiência do processo Fenton, tornando-o uma ferramenta poderosa e versátil no tratamento de poluentes orgânicos em águas residuais (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

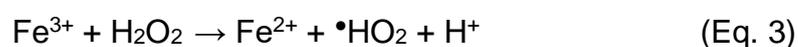
Recentemente, a reação de Fenton tem sido eficientemente utilizada em processos de tratamento de águas residuais para remover uma vasta gama de compostos orgânicos perigosos, dentre eles os corantes têxteis (Pelalak et al., 2023; Zhu et al., 2023). Em vista disso, nas últimas décadas, as reações envolvendo o radical hidroxila (radical $\bullet\text{OH}$) tem sido cada vez mais reconhecida, com mais de 1700 constantes de velocidade para reações deste radical com compostos orgânicos e inorgânicos em solução aquosa sendo catalogadas (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Como dito anteriormente, o mecanismo tradicionalmente aceito para a reação de Fenton é descrito através de várias equações. Tradicionalmente tem sido descrito conforme apresentado na equação (Eq.) 1. Esta envolve a oxidação de íons ferrosos (Fe^{2+}) para íons férricos (Fe^{3+}) e a consequente decomposição do H_2O_2 em radicais hidroxila, conforme se observa na equação. Em razão da reação se dar em meio ácido, a equação 2 se apresenta como uma forma alternativa de descrever o mecanismo Fenton tradicional.





Os íons férricos resultantes têm a capacidade de serem reduzidos por meio da reação com excesso de peróxido de hidrogênio, conforme expresso na equação 3. Este processo é reconhecido como uma reação tipo Fenton (Fenton-like), apresentando uma velocidade mais reduzida em comparação com a reação de Fenton principal. Essa abordagem mais lenta possibilita a reconversão de íons férricos para ferrosos, desencadeando um ciclo eficiente. Na dinâmica da reação Fenton-like, além da regeneração dos íons ferrosos, há a geração de radicais hidroperoxila (radical $\bullet\text{O}_2\text{H}$). Embora esses radicais $\bullet\text{O}_2\text{H}$ também possuem a capacidade de oxidar contaminantes orgânicos, eles exibem uma reatividade inferior em comparação com os radicais hidroxila (POZA-NOGUEIRAS et al., 2018).



Esta reação é frequentemente considerada como o núcleo da química de Fenton. Em vista disso, as taxas dessas reações foram amplamente reportadas na literatura científica, ressaltando a complexidade e a eficácia do processo de Fenton na oxidação de uma variedade de compostos (Babuponnusami & Muthukumar, 2014). Além do processo Fenton tradicional, desenvolvimentos recentes incluem variações conhecidas como processos "Fenton-like" (LI et al., 2023), que expandem e aprimoram a aplicabilidade desta química. Essas variantes utilizam diferentes fontes de ferro ou outros metais de transição, além de operar em condições mais variadas de pH, superando algumas limitações do sistema Fenton clássico. Assim, tanto o processo Fenton quanto suas variações Fenton-like representam avanços na área de tratamento de efluentes e degradação de poluentes, oferecendo alternativas mais eficientes para desafios ambientais contemporâneos

2.2.2 Processo Fenton homogêneo e heterogêneo

Nos estudos de tratamento de águas residuais, os processos oxidativos avançados (POAs) se apresentam como excelente alternativa emergente em remediação ambiental. Dentre os POAs, os processos Fenton e Fenton-like,

tecnologias bastante eficientes na degradação de uma vasta classe de compostos, podem ser subdivididos em duas categorias: heterogêneas e homogêneas (ZHANG et al., 2009).

No processo Fenton homogêneo, a reação ocorre pela interação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com íons de ferro (Fe^{2+}), ou de complexos de íons metálicos, geralmente em meio aquoso. No entanto, é importante destacar que este processo enfrenta desafios significativos. Dentre suas vantagens está tempo de reação, procedimentos operacionais simplificados, catalisadores acessíveis e atóxicos (BOKARE; CHOI, 2014).

Contudo, por apresentar uma estreita faixa de pH, operado com alta eficiência em condições ácidas, a reação pode resultar na formação excessiva de lodo de ferro, o que representa um problema adicional em tratamento de resíduos tóxicos em efluentes. Além disso, a necessidade de controle preciso das condições de reação, como a concentração de íons de ferro e peróxido de hidrogênio, adiciona certa complexidade à aplicação prática deste processo (LIU; WANG, 2023).

Adicionalmente, para enfrentar os desafios apresentados pelo processo Fenton homogêneo, uma variante conhecida como processo Fenton heterogêneo tem sido extensivamente pesquisada numa tentativa de aprimoramentos dos parâmetros envolvidos na química de fenton (LI et al., 2023; LIU; WANG, 2023)

Nessa perspectiva, nos processos heterogêneos, realiza-se a substituição dos íons Fe^{2+} encontrado no reagente de Fenton por um catalisador sólido. No entanto, em ambos os sistemas, as condições reacionais são operacionalmente limitantes, o que tem feito com que tais parâmetros sejam alvos de estudo intensivo, devido ao seu impacto considerável na eficácia oxidativa do reagente Fenton-like. Portanto, a introdução e análise detalhada desses parâmetros é de fundamental importância para otimizar a eficiência do processo (LIU; WANG, 2023; POZA-NOGUEIRAS et al., 2018).

Além disso, em processo fenton heterógenos, o catalisador sólido, em geral, contém alta disponibilidade de sítios ativos e alta área superficial. Dessa forma, as reações de Fenton ocorrem na superfície do catalisador, minimizando a liberação de íons de ferro, expandindo a faixa de pH e diminuindo a quantidade de resíduos de ferro gerados (ZHANG et al., 2019). Neste contexto, este estudo se apresenta como uma fonte detalhada para examinar como os parâmetros operacionais influenciam a

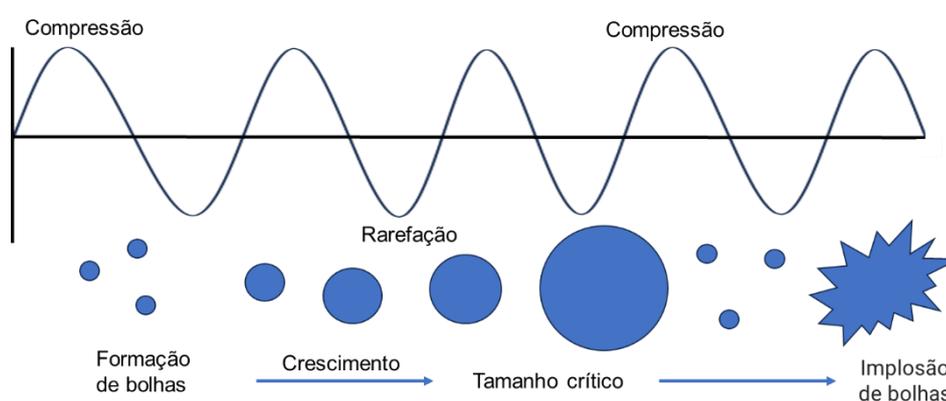
remoção de corantes por meio de um processo fenton heterogêneo, além de desenvolvimento de sistemas capazes de potencializar a eficiência do processo.

2.2.3 Processo Sono-Fenton

O ultrassom, definido como ondas acústicas com frequências superiores à audição humana, ou seja, acima de 20 kHz. Na cavitação as bolhas existem por poucos ciclos acústicos e crescem até um tamanho crítico antes de implodirem violentamente, conforme ilustrado na figura 2. Esse fenômeno de cavitação acústica ocorre quando as ondas ultrassônicas passam pelo líquido, levando à formação e crescimento das bolhas durante a fase de rarefação e ao seu colapso abrupto na fase de compressão (PIRSAHEB; MORADI, 2020).

Esse colapso das bolhas gera fenômenos hidrodinâmicos, como ondas de choque, forças de cisalhamento e microjatos, capazes de danificar paredes celulares ou romper cadeias poliméricas. No interior das bolhas, o vapor de água e as moléculas de oxigênio se dissociam termicamente, formando vários radicais altamente reativos (Cheng et al., 2015).

Figura 2. Cavitação induzida por ultrassom.

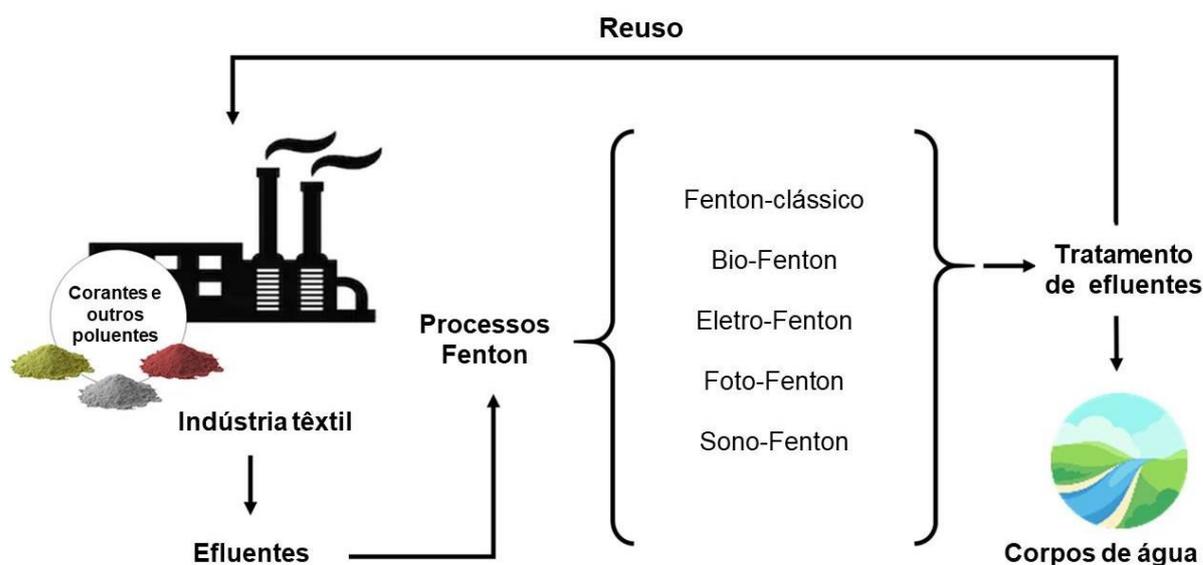


Fonte: Adaptado pelo autor de Pirsahab & Moradi (2020).

Além disso, o colapso transitório das bolhas gera altas temperaturas e pressão locais que conduzem à decomposição pirolítica de substâncias voláteis e poluentes orgânicos presentes nas bolhas de cavitação. Radicais como $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{HO}_2$ e $\bullet\text{HO}$, produtos da sonólise, reagem com compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos, resultando em reações de hidroxilação e oxidação (Cheng et al., 2015).

Recentemente, inovações como a incorporação de luz (J. Li et al., 2022), ultrassom (NADERI et al., 2023) e eletricidade (HU et al., 2023) às reações de Fenton têm sido exploradas para ampliar sua capacidade oxidativa e a eficiência na degradação de poluentes. Essas novas abordagens são geralmente agrupadas sob o termo "reações fenton-like", incluindo técnicas como bio-fenton, foto-Fenton, eletro-Fenton, sono-fenton, conforme sumarizado na figura 3, além de processos que se combinam entre si (Hu et al., 2023).

Figura 3. Principais tipos de processos Fenton otimizados.



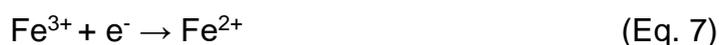
Fonte: Adaptado de Ramos et al., (2021).

Uma alternativa ao processo Fenton tradicional para produção in situ de H_2O_2 envolve a utilização de um biocatalisador alternativo, mais precisamente enzimas. Contudo, uma desvantagem desse método tem sido a perda do catalisador devido à sua desnaturação das enzimas (KAHOUSH et al., 2018).

Uma alternativa a isso, tem sido o emprego da sinergia entre reagentes Fenton e a aplicação de radiações ultravioleta e/ou visível (UV-Vis, $\lambda < 600$ nm) é designada como o processo foto-Fenton, descrito na equação 4. É relevante destacar que a reduzida quantidade de catalisador e, por conseguinte, a formação diminuída de lodo, representam benefícios do foto-Fenton em comparação com o método tradicional de Fenton (RAMOS et al., 2021).



Além disso, outra alternativa tem sido a integração de corrente elétrica com os reagentes Fenton. Conhecida como processo eletro-Fenton, esse processo tem sido uma abordagem eficaz para intensificar a degradação de poluentes orgânicos. De acordo com Divyapriya et al., (2021), os processos eletro-Fenton podem ser categorizados em quatro tipos distintos. No Tipo 1 (Eq. 5), adiciona-se H_2O_2 de forma externa e utiliza-se um ânodo de ferro sacrificial para fornecer Fe^{2+} . No Tipo 2 (Eq. 6), tanto o Fe^{2+} quanto o H_2O_2 são gerados eletroquimicamente, empregando um ânodo sacrificial e um cátodo de aspersão de oxigênio. O Tipo 3 (Eq. 7) caracteriza-se pela adição externa de Fe^{2+} e geração de H_2O_2 através de um cátodo de aspersão de oxigênio. Finalmente, no Tipo 4, ambos Fe^{2+} e H_2O_2 são adicionados externamente ao sistema eletrolítico, onde ocorre a produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{HO}$), com a regeneração de Fe^{2+} no cátodo

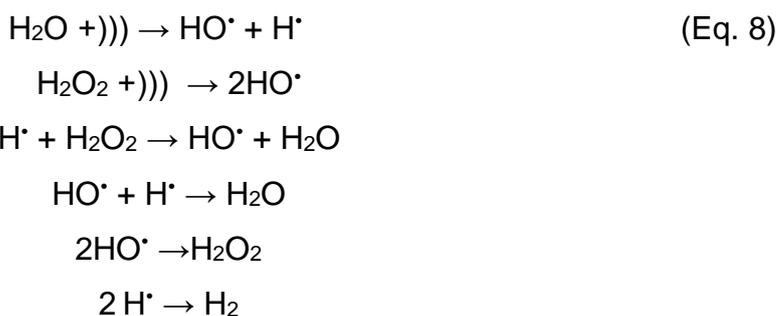


Embora essas variações das reações de Fenton se destacam por sua maior eficiência catalítica, redução dos custos operacionais e menor impacto ambiental quando comparadas às reações Fenton tradicionais, as reações sono-fenton tem se destacado ao demonstrar sucesso no tratamento de poluentes orgânicos e inorgânicos (NADERI et al., 2023; SAEMIAN et al., 2022). Sendo assim, ao emergir como um POA promissor no tratamento de efluentes, o ultrassom tem se destacando por não necessitar de aditivos químicos e ser capaz de degradar poluentes orgânicos através da termólise direta.

Este fenômeno resulta na clivagem pirolítica de moléculas, inclusive da água, dentro das bolhas sob condições extremas, além de reações químicas com os radicais gerados na interface da bolha e no volume líquido. Durante a irradiação ultrassônica, bolhas de cavitação são formadas a partir de núcleos e depois colapsam violentamente, gerando ondas de choque localizadas. Este colapso produz condições

extremas, como temperaturas em torno de 5.000°C e pressão de 500 atm por alguns microssegundos (Naderi et al., 2023; Ramos et al., 2021).

Desta maneira, neste processo, a sonicação beneficia o processo Fenton ao criar ciclos de compressão e rarefação, conduzindo à formação e implosão de tais bolhas. Essa dinâmica facilita a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e outros oxidantes, por meio da quebra de ligações moleculares na água e outras substâncias presentes na solução aumenta a eficiência catalítica. Tais processos estão descritos nas equações abaixo (KARACA et al., 2023).



Adicionalmente, esta técnica tem sido aplicada com sucesso na remoção de diversos corantes orgânicos em água, mostrando-se eficiente na degradação de poluentes (KARACA et al., 2023). Conforme estudos anteriores (DIVYAPRIYA et al., 2021), a remoção de corantes azo e outros contaminantes ocorre tanto na interface entre a bolha e a solução quanto no próprio líquido. Embora a irradiação ultrassônica sozinha já tenha mostrado eficácia na remoção de vários tipos de corantes, a degradação completa desses compostos é mais eficaz quando combinada com Processos Oxidativos Avançados, como o método Fenton (RAHMANI et al., 2019). Essa combinação tem demonstrado resultados bastante interessantes na mineralização total de corantes têxteis e na degradação de uma variedade de poluentes orgânicos nos últimos anos.

2.3 VALORIZAÇÃO DE BIOMASSA

2.3.1 Café: Da produção a valorização da borra

Ao longo do tempo, o café tornou-se uma das bebidas mais consumidas no mundo e, assim como a água, presente no cotidiano da população global (Solomakou et al., 2022). Apesar da ausência de registros precisos sobre sua origem (GEBREEYESSUS, 2022), acredita-se que o hábito de consumir café tenha surgido no século X, na Etiópia, África, e à medida que chegava à Europa, durante o século XVII, difundiu-se entre os europeus, e posteriormente, impulsionou-se para o restante do mundo, transformou-se em um costume global (Kourmentza et al., 2018).

O cultivo do café, presente em aproximadamente 80 nações, destaca-se como uma das bebidas mais consumidas globalmente e ocupa a segunda posição em termos de comércio, logo após o petróleo. Anualmente, a produção de café resulta em uma enorme quantidade de resíduos, sobretudo as borras de café (CG), o que tem demandando estratégias de gestão de resíduos (Murthy & Madhava Naidu, 2012).

Embora sua composição depende do tipo de grão de café, das condições de torra e do processo de extração, a borra de café, enquanto biomassa, é rica em diversos compostos orgânicos, como ácidos graxos, lignina, celulose, hemicelulose e outros polissacarídeos, oferecendo potencial para ser aproveitada na produção de itens de alto valor agregado (Cavanagh et al., 2023; Cheng et al., 2015).

Nessa perspectiva, por apresentar uma estrutura microporosa única, com uma grande área superficial e atividade quelante de metais. Em vista disto, o CG tem sido amplamente utilizado como agente ou fonte precursora em adsorção (Kovalcik et al., 2018).

Tendo em vista suas propriedades físico-químicas, o CG têm sido relatados com um tamanho de partícula entre 0,225 mm e 0,550 mm (KUA et al., 2019). Saberian et al., (2021), ao abordar sobre a microestrutura da borra de café, discorre sobre a análise de Brunauer-Emmett-Teller (BET) realizada em CGs. Tais materiais têm sido descritos como não porosos devido ao volume total de poros e à superfície específica serem menores em comparação com o café fresco, resultante da reação com água. Além disso, a área superficial específica dos CGs pode variar de 0,305 a 0,88 m²/g, enquanto o volume total de poros situa-se entre 0,02 e 0,07 cm³/g (SABERIAN et al., 2021).

Aliado a isto, medidas alternativas de valorização de biomassa têm sido cada vez mais implementadas. Tendo isso em vista, esses bioresíduos se apresentam como uma fonte renovável de carbono orgânico que pode ser transformada em

diversos bioprodutos, incluindo biomateriais, bioquímicos e biocombustíveis (MASSARO SOUSA; FERREIRA, 2019).

Sendo assim, os biocarvões, do inglês biochar, vêm ganhando destaque devido à sua sustentabilidade, eficiência de custo, porosidade ajustável, variedade de grupos funcionais em suas superfícies, e estabilidade química e mecânica, que podem ser otimizadas por meio da seleção de condições de processamento específicas (MASSARO SOUSA; FERREIRA, 2019; WANG; WANG, 2019). Atualmente, um vasto número de pesquisas foca na aplicação de biochar para o tratamento de efluentes, como melhorador de solos, e na purificação de gases ((Saberian et al., 2021; Senadheera et al., 2023).

2.3.2 Biocarvão (*biochar*)

O biocarvão, ou biochar, refere-se a uma matriz consideravelmente complexa que exibe uma diversidade de composições químicas e potenciais estruturas físicas, apresentando distintos níveis de desenvolvimento de folhas aromáticas ligadas (grafíticas) e a ocorrência associada dessas estruturas com defeitos ((LEHMANN; JOSEPH, 2015).

O biocarvão, derivado de diversas biomassas, é composto principalmente por celulose, hemicelulose, lignina e outros compostos orgânicos, cujas proporções variam conforme a matéria-prima utilizada. Caracteriza-se por sua estrutura porosa e elevado teor de carbono, o que lhe confere uma notável capacidade de retenção de água, afetando sua manipulação. Contudo, essa característica pode ser ajustada ao se estudar como o tipo de biomassa e as condições de pirólise (temperatura, pressão e velocidade de pirólise, por exemplo) influenciam a distribuição porosa e a morfologia do biocarvão (Senadheera et al., 2023).

A composição química do biocarvão varia de acordo com a matéria-prima e o processo de pirólise utilizado. Em termos elementares, o biocarvão é formado principalmente por carbono, hidrogênio e oxigênio, com quantidades menores de nitrogênio e enxofre, além de traços de microelementos como cálcio, zinco, potássio e magnésio. A estrutura do biocarvão é mais amorfa em temperaturas de pirólise mais baixas (300–450 °C), enquanto sua porosidade se acentua em temperaturas mais elevadas (acima de 1000 °C). Em tais condições, não se formam estruturas

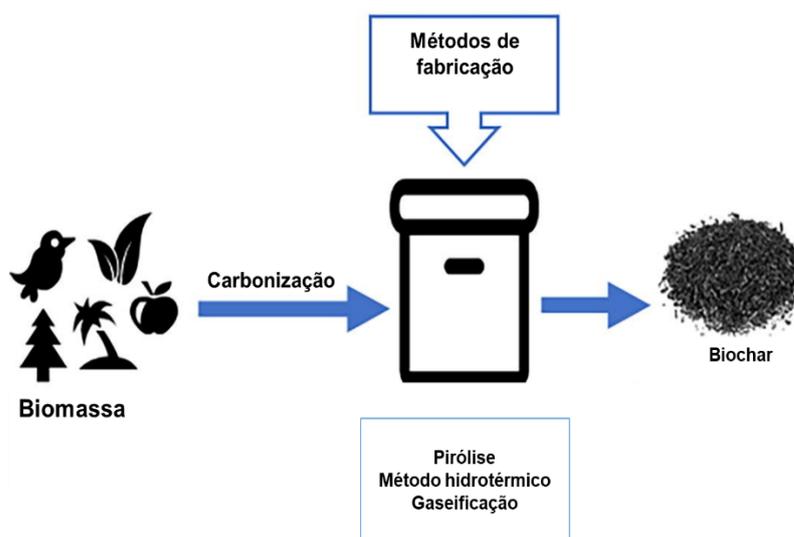
bidimensionais regulares como o grafeno, mas sim arranjos desordenados e irregulares (Choi et al., 2012; Keiluweit et al., 2010).

2.3.3 Principais métodos de preparação de *biochar*

A fabricação de biocarvão pode ser realizada através de diversos métodos, cada um com características e condições operacionais próprias. A pirólise, um dos métodos mais comuns, envolve a decomposição térmica de materiais orgânicos em ambientes sem oxigênio, operando numa faixa de temperatura de 300 a 900 °C (Cha et al., 2016; Manyà, 2012).

Neste processo, a biomassa, composta por celulose, hemicelulose e lignina, passa por reações de reticulação, despolimerização e fragmentação em temperaturas específicas, produzindo uma gama de produtos sólidos, líquidos e gasosos. Os produtos sólidos e líquidos são conhecidos como carvão e bio-óleo, respectivamente, enquanto a mistura gasosa contendo CO, CO₂, H₂ e hidrocarbonetos é chamada de gás de síntese. O rendimento desses produtos varia conforme as características da biomassa e o método de pirólise escolhido. É importante notar que o tempo de residência no processo de pirólise afeta diretamente o rendimento do biocarvão, com uma tendência de diminuição deste com o aumento do tempo de residência na mesma temperatura (Amalina et al., 2022).

Figura 4. Principais métodos de obtenção de biocarvão.



Fonte: Adaptado de Wang & Wang (2019).

Outro método, a gaseificação, é um processo termoquímico de oxidação parcial que transforma materiais carbonosos em produtos gasosos, utilizando agentes como ar, vapor, oxigênio, CO₂ ou uma mistura desses gases. Durante a gaseificação, formam-se produtos gasosos, líquidos e sólidos. A gaseificação foca principalmente na produção de gases, resultando em um rendimento de biocarvão de apenas cerca de 5 a 10% da massa da biomassa original, um valor menor que o obtido pela pirólise rápida (MOHAN et al., 2014).

A carbonização hidrotérmica é uma alternativa aos métodos secos, como pirólise e gaseificação, particularmente adequada para biomassa com altos teores de umidade. Este método envolve a mistura da biomassa com água em um reator fechado, onde a temperatura é elevada e a pressão aumentada para manter a água em estado líquido. Apesar do carvão produzido via processo hidrotérmico ser frequentemente referido como hidrocarvão, neste contexto, o termo biocarvão é utilizado para abranger tanto o biocarvão quanto o hidrocarvão (PONNUSAMY et al., 2020).

Além das técnicas de preparação, as modificações do biochar têm sido amplamente empregadas para modular as propriedades do biocarvão para fins ambientais. A utilização de sais metálicos, por exemplo, ou óxidos metálicos, altera suas propriedades, visando melhorar a adsorção de poluentes, facilitar a reciclagem e aprimorar características catalíticas (Wang & Wang, 2019).

Há duas principais abordagens para essa modificação: a mistura de sais ou óxidos metálicos com a matéria-prima antes da pirólise ou a imersão do biochar já produzido em sais ou óxidos metálicos. Por sua vez, a ativação com FeCl₃ é considerada um método eficiente e único, que combina a pirólise, a ativação e a fixação de ferro na superfície do biochar. Esse processo transforma a matéria-prima sólida em biochar ativado de alta área superficial, incorporando diversos óxidos de ferro. Essas técnicas têm sido aplicadas em diversos tipos de biochar, tais como os derivados de CG ao possibilitar modificações e favorecer a eficácia na remoção de variados contaminantes, além de conferir propriedades magnéticas e catalíticas aprimoradas ao biochar (Wang & Wang, 2019; Zeng & Kan, 2022).

Ademais, a aplicação da pirólise, especificamente na faixa térmica de 200 a 300°C, geralmente designada como torrefação, destaca-se por seus benefícios específicos. Nesse contexto, o principal propósito reside na preservação e

concentração eficiente do conteúdo energético do material sólido, ao mesmo tempo em que promove melhorias substanciais em suas propriedades mecânicas. Diante dessas vantagens identificadas na torrefação, a escolha de empregar 300°C no processo de pirólise para a produção de biochar é respaldada pela intenção de otimizar a retenção de energia e aprimorar as características mecânicas da biomassa convertida (WEBER; QUICKER, 2018).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional: A biomassa foi obtida de cápsulas de café Nestlé® Dolce Gusto Lungo; Cloreto de Ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97% Sigma-aldrich CAS 10025-77-1); Peroxido de hidrogênio 35% (Neon CAS 7722-84-1); álcool terc-butanol (t-BuOH), Ácido ascórbico, EDTA2Na (Cromato Produtos Quimicos Ltda); Azul de metileno (sigma aldrich); Alaranjado de metila (sigma aldrich); Estufa (Lucadema, modelo LUCA-80/27); sonda ultrassônica (SONICS VIBRA-CELL VC 505 - 500 W de potência1 e 20 KHz); Banho ultratermostático (Lucadema, modelo LUCA- 152/10); Agitador magnético (Ika C-MAG HS7); Água ultrapura (Milli-Q®); Centrífuga (Centrilab Spinplus Modelo CE1161); estufa a vácuo SL 104/12 conectada a uma bomba a vácuo SL-60 (SOLAB); Forno mufla (3000 10P EDG); espectrofotômetro UV/visível (BEL EQUIPAMENTOS ANALÍTICOS LTDA modelo UV-M51); Infravermelho com Transformada de Fourier (Perkin Elmer, Spectrum 400); Difrátômetro de Raios X Multifuncional Automatizado (DRX Rigaku modelo SmartLab com D/Tex Ultra 250);

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparo dos catalisadores

Inicialmente o resíduo de café (borra) foi lavado com água destilada, seca em uma estufa a 105 °C por 6 horas e macerada. Posteriormente, foram adicionados 4,14g do pó obtido a uma solução contendo 3g de cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em 30 mL⁻¹ de água destilada, e mantida sob agitação magnética a 80 °C durante 2h. O material pré-tratado com FeCl_3 foi transferido para um almofariz e seco em estufa a 105 °C por 5h. Após macerado, o material foi colocado diretamente em forno mufla e pirolisado à 300, 525 e 750°C. Os biocarvões carregados com Fe obtidos foram denominados CGFe300p, CGFe525p e CGFe750p, respectivamente, com base na temperatura de pirolise e deixados esfriar naturalmente até a temperatura ambiente. Em seguida, os materiais foram lavados três vezes com água Milli-Q e secos em uma estufa a 60°C. Os pós obtidos foram macerados e

peneirados em uma peneira com malha de 325 *mesh* para se obter tamanho homogêneo do catalisador.

Figura 5. Metodologia de preparação dos biocarvões (*biochar*) ativados.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.2.2 Caracterização

Para avaliação de sua microestrutura e obtenção de informações físico-químicas, a biomassa e os catalisadores obtidos foram submetidos a diversas técnicas de caracterização.

3.2.2.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

A espectroscopia UV-Vis foi utilizada para analisar a interação do material com a luz na faixa do ultravioleta e visível, fornecendo informações sobre a degradação dos poluentes modelos utilizados em um modelo UV-M51 BEL EQUIPAMENTOS ANALÍTICOS LTDA.

3.2.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho (FTIR) foi empregada para obter informações sobre a presença de grupos funcionais característicos. As análises foram

realizadas na Central Analítica do departamento de Química Fundamental (DQF), localizado na UFPE, em um espectrômetro Bruker, modelo IFS66.

As amostras foram preparadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr) e analisadas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.2.2.3 A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com acoplamento de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada para uma análise detalhada da morfologia e topografia da superfície do material, revelando características como tamanho de partícula e porosidade.

Para tal, a preparação da amostra seguiu um processo específico: aproximadamente 10 mg da amostra foi misturada em um béquer de 15 mL contendo água destilada. A mistura foi sonicada durante 3 min (6on 4off) com 20% da amplitude do equipamento, de modo a favorecer a desagregação e dispersão do material. Em seguida, uma gota do material foi coletada e despejada em um *stub* contendo fita de carbono e metalizadas com ouro em uma metalizadora Quorum Q300T T Plus.

Após seca, as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de microscopia eletrônica no prédio do programa de pós graduação em ciências de materiais da UFPE e analisado em um Microscópio eletrônico de varredura com fonte por emissão de campo (FEG) modelo MIRA3 LMH marca TESCAN.

Além disso, a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foi empregada para determinar a composição elementar das amostras a partir de espectrômetro para análise microelementar (EDS) Oxford acoplado ao MEV e a distribuição do tamanho das partículas obtido a partir da análise de 100 valores obtidos por meio do software imageJ .

3.2.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria derivada (DTG)

Por oferecer informações sobre a estabilidade e os eventos na decomposição térmica do material, a análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) foram realizadas utilizando um instrumento Shimadzu DTG-60H, cerca de 10 mg do material foi colocado em um suporte de amostra, seguido de aquecimento de 50 a 900°C a uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de fluxo de nitrogênio.

3.2.2.5 Análise de Difração por Raios-X (DRX)

As informações sobre a ordenação atômica e possíveis fases cristalinas presentes nas amostras foram obtidas por análise de difração de Raios-X (DRX). Os difratogramas foram obtidos pelo método de pó, em uma faixa de 5° a 85° e uma varredura com velocidade de 2°/min em um difratômetro DRX Rigaku modelo SmartLab com D/Tex Ultra 250 utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com um filtro de níquel, tensão de 40kV e corrente elétrica de 30 mA.

3.2.3 Testes catalíticos

A capacidade catalítica dos biocarvões carregados com Fe foi investigada utilizando corantes orgânicos como poluentes modelo. O azul de metileno (MB) serviu como modelo catiônico, enquanto o alaranjado de Metila (MO) foi escolhido como modelo aniônico. As eficiências de degradação foram investigadas sob várias condições operacionais.

Resumidamente, os experimentos envolveram a adição de 20 mg do catalisador a 100 mL⁻¹ de uma solução aquosa do corante a uma concentração de 25 mg.L⁻¹, com pH ajustado para 7, quando necessário, usando soluções de 0,1 M de HCl ou NaOH. A fim de estabelecer o equilíbrio adsorção-dessorção entre a superfície do catalisador e o poluente modelo, a solução foi mantida sob agitação continuamente por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 0,6 mL de H₂O₂ (35%), e a solução foi submetida à irradiação ultrassônica em um processador ultrassônico SONICS Vibra-Cell modelo VC 505 (500 W) equipado com uma sonda de liga de titânio de 13 mm, operando em 20 kHz de frequência e amplitudes de 20, 40 e 60%, correspondente a 6,63, 25,03, 36,60 W.

A potência acústica (P) foi determinada por um processo calorimétrico conforme descrito por (FERREIRA PEREIRA et al., 2020). O aumento da temperatura foi medido a cada 10 segundos durante 6 minutos e uma curva foi plotada em função do tempo. A inclinação da curva foi utilizada para calcular a potência acústica, conforme a equação 9:

$$P = mC_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde m é a massa do líquido em (g), C_p é a capacidade térmica específica do meio ($J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C$) e $\frac{\partial T}{\partial t}$ a inclinação da curva de temperatura em função do tempo ($^\circ C \cdot s^{-1}$).

A temperatura do sistema foi controlada em $25^\circ C \pm 2$ através de água circulante. Durante o processo, as alíquotas foram coletadas a cada 5 minutos, ao longo de 45 minutos. Cada alíquota consistiu em uma amostra de 1 mL, que foi diluída em 4 partes de água destilada e centrifugada por 5 minutos a 5000 rpm para remover o catalisador. Posteriormente, a solução centrifugada foi recolhido e analisada por espectrofotometria UV-vis, monitorando a banda em 664 nm na faixa de 800 a 200 nm para MB e 466 nm na faixa de 600 a 200 nm para MO.

A eficiência percentual de degradação (D%) foi determinada usando a equação:

$$\text{taxa de degradação (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 10})$$

onde C_0 é a concentração em $mg \cdot L^{-1}$ inicial da solução corante C_t é a concentração $mg \cdot L^{-1}$ após determinado tempo (t) de irradiação ultrassônica.

A cinética de degradação dos sistemas foi calculada na presença dos catalisadores por meio da Eq. 11 e seguem o modelo de cinética de segunda ordem (YOUSSEF et al., 2016):

$$\frac{1}{c_0} - \frac{1}{c_t} = k_2 t \quad (\text{Eq. 11})$$

onde C_0 e C_t correspondem, respectivamente, à concentração inicial e no tempo t do corante em $mg \cdot L^{-1}$; k_1 e k_2 é a constante de velocidade aparente (min^{-1}) para o modelo cinético e t é o tempo (min).

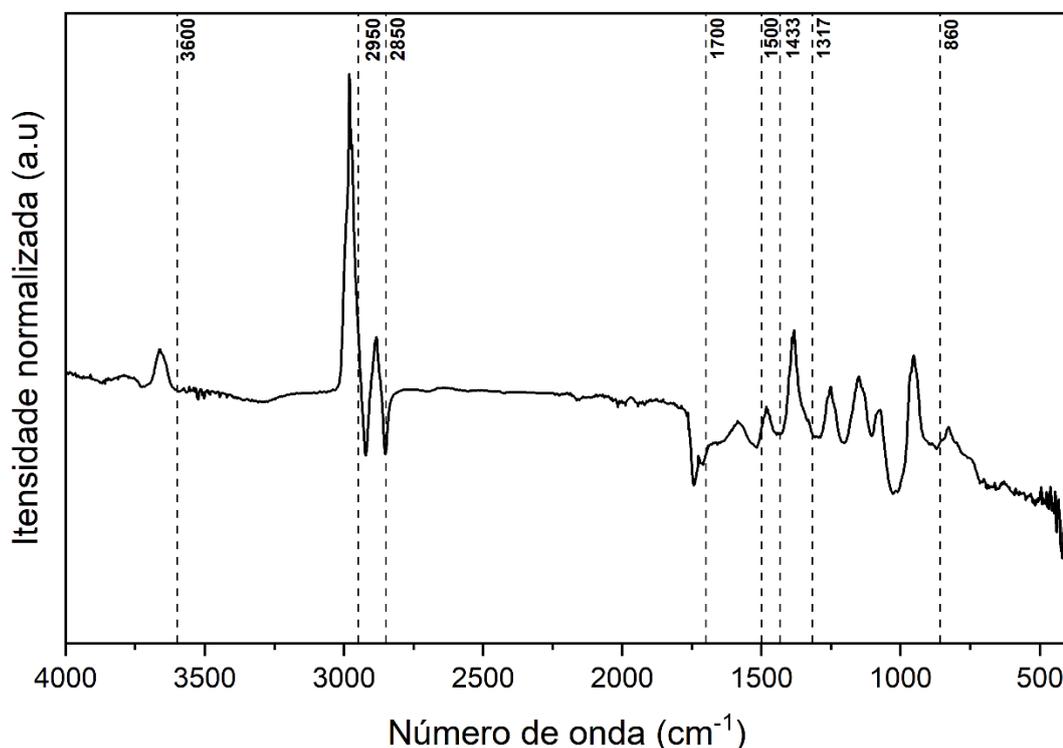
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

4.1.1 Caracterização da biomassa

A caracterização da biomassa é fundamental para compreender suas características estruturais e propriedades intrínsecas, o que desempenham um bastante relevante nas etapas subsequentes do processo. Além disso, tendo em vista que os produtos da pirólise são altamente dependentes da matéria-prima utilizada, esta seção aborda as principais técnicas de caracterização da biomassa empregados na síntese de catalisadores sono-fenton deste trabalho – a borra do café (CG). Desse modo, ao realizar tais caracterização, são exploradas as propriedades físicas e químicas da biomassa, fornecendo uma perspectiva para a compreensão de seu desempenho nas etapas subsequentes do estudo (Weber & Quicker, 2018),

Figura 6. Espectros no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do resíduo de café utilizado na obtenção dos biocarvões.



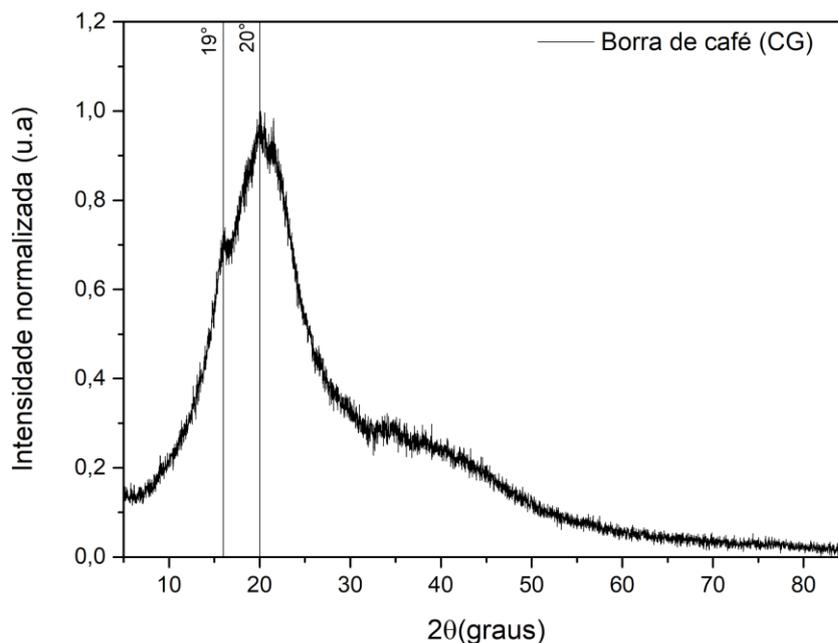
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A Figura 6 mostra o espectro de Espectros no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos resíduos de café na faixa de números de onda de 500 a 4000 cm^{-1} . Assim, a análise de FTIR da biomassa de CG revela características estruturais importantes relacionadas à composição lignocelulósica do material, com principais bandas sumarizadas na tabela 1.

O pico localizado em 860 cm^{-1} é atribuído ao estiramento C-H dos carbonos aromáticos, com uma banda característica identificada entre 860 e 680 cm^{-1} (TALA; CHANTARA, 2019). A banda situada entre 1000 e 1350 cm^{-1} está associada à vibração de valência das ligações CO e das ligações OH presentes em grupos carboxílicos, fenólicos, éteres e lactonas (KHENNICHE et al., 2023), com um pico específico em torno de 1317 cm^{-1} , que é atribuído a CO aromático e OH fenólico. O pico em 1433 cm^{-1} é relacionado à curvatura C-H do grupo carboníl (MUJTABA et al., 2021). A banda observada entre 1700 e 1500 cm^{-1} corresponde à curvatura C=C de compostos aromáticos. A banda situada entre 2950 e 2850 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-H de grupos alifáticos (DIN et al., 2021). Finalmente, a banda em torno de 3600 cm^{-1} é associada ao estiramento -OH, resultante da desidratação de hemicelulose e celulose (KONNEH et al., 2021).

A análise de difração de raios-X (DRX) da biomassa de CG apresentada na figura 7, revela características típicas de materiais carbonáceos especialmente a presença de picos distintos em 19° e 20° 2 θ . Esses picos podem ser atribuídos principalmente aos padrões da celulose presente na biomassa de café (Ballesteros et al., 2014). A celulose, sendo um componente estrutural chave nas paredes celulares das plantas, exibe padrões de difração característicos associados à sua estrutura cristalina. Os picos em 19° e 20° 2 θ são indicativos da organização molecular da celulose. Tais picos de difração são cruciais para o comportamento térmico da biomassa durante a pirólise, que ocorre na faixa de temperatura de 200 a 300°C (BISWAL et al., 2020).

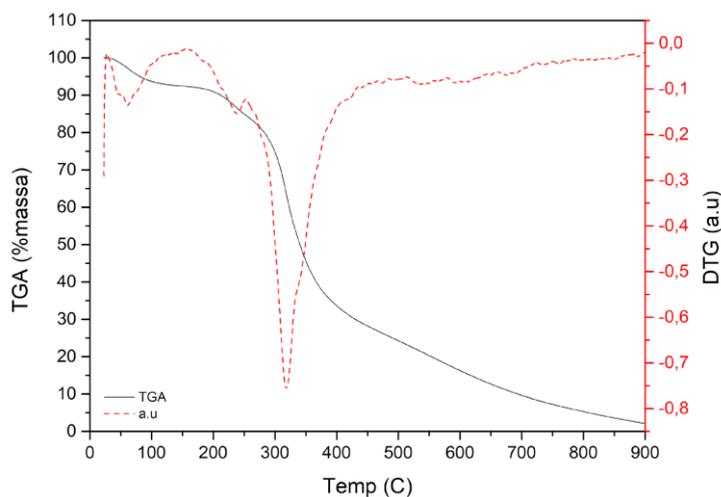
Figura 7. Difratoograma do resíduo de café utilizado na obtenção dos biocarvões.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A análise termogravimétrica da borra de café residual foi realizada entre 50 e 900 °C, conforme ilustrado na Figura 8, que apresenta tanto a curva de perda de massa (TG) quanto a sua derivada (DTG). Inicialmente, a redução de massa até 150 °C é principalmente devido à evaporação da água presente nos poros ou superficialmente na borra de café, como destacado por (ALVES et al., 2019).

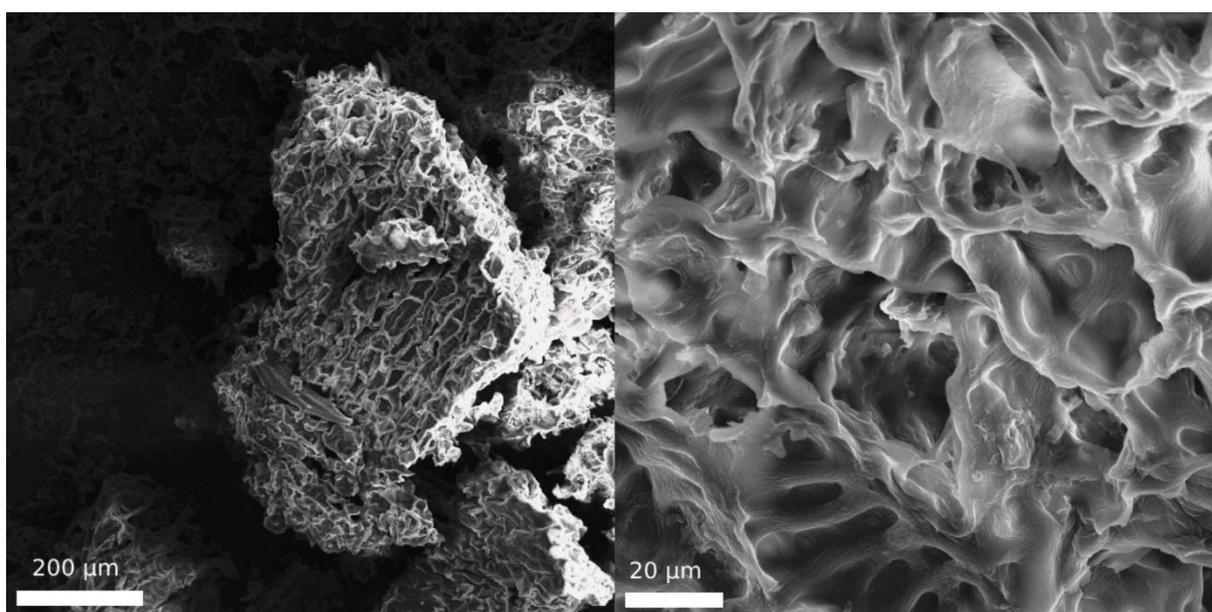
Figura 8. Análise de termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) dos resíduos de café utilizados na obtenção dos biocarvões.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Quando a temperatura aumenta além de 200 °C, observa-se uma perda de massa significativa, associada à decomposição de componentes estruturais da borra de café, tais como a hemicelulose, celulose e parte da lignina. Especificamente, a hemicelulose se degrada na faixa de 200 a 300 °C, enquanto a celulose se decompõe predominantemente entre 300 e 400 °C, conforme descrito por (YANG et al., 2007). A lignina, por outro lado, é mais resistente e se decompõe a temperaturas acima de 400 °C. Finalmente, a partir dos 600 °C, nota-se a estabilização da perda de massa da borra de café (ESSABIR et al., 2018).

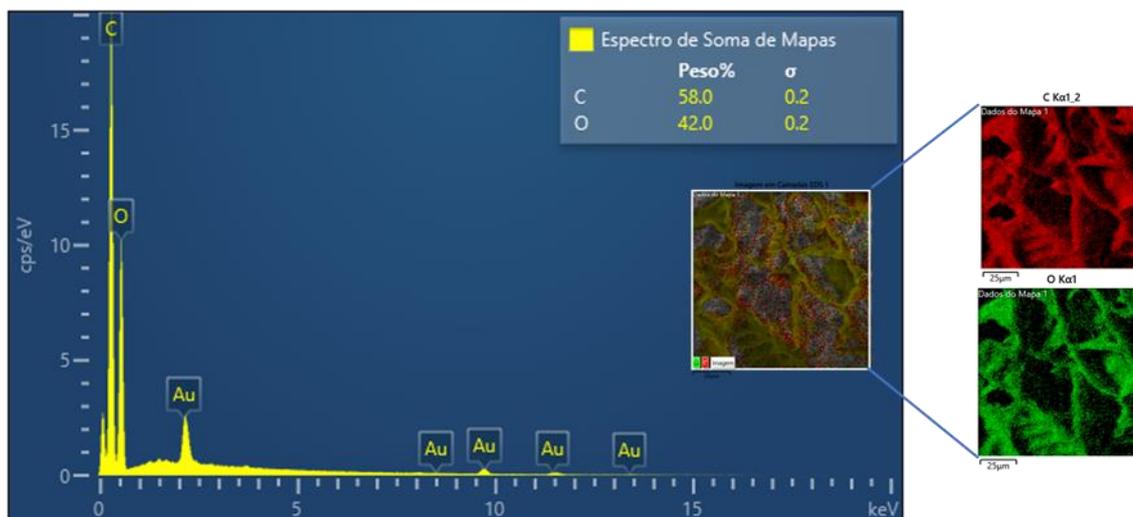
Figura 9. Micrografia do resíduo de café utilizado na obtenção dos biocarvões.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura revelam que a matéria-prima (Figura 9) exibe uma superfície porosa consideravelmente abertas e sem um padrão aparente, corroborando os dados descritos por Safarik et al., (2012). Ademais, a análise de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) foi empregada para investigar a composição elemental da amostra. Nesse contexto, os resultados indicaram que a microestrutura do CG é predominantemente composta por carbono e oxigênio (SAFARIK et al., 2012).

Figura 10. Mapa de EDS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

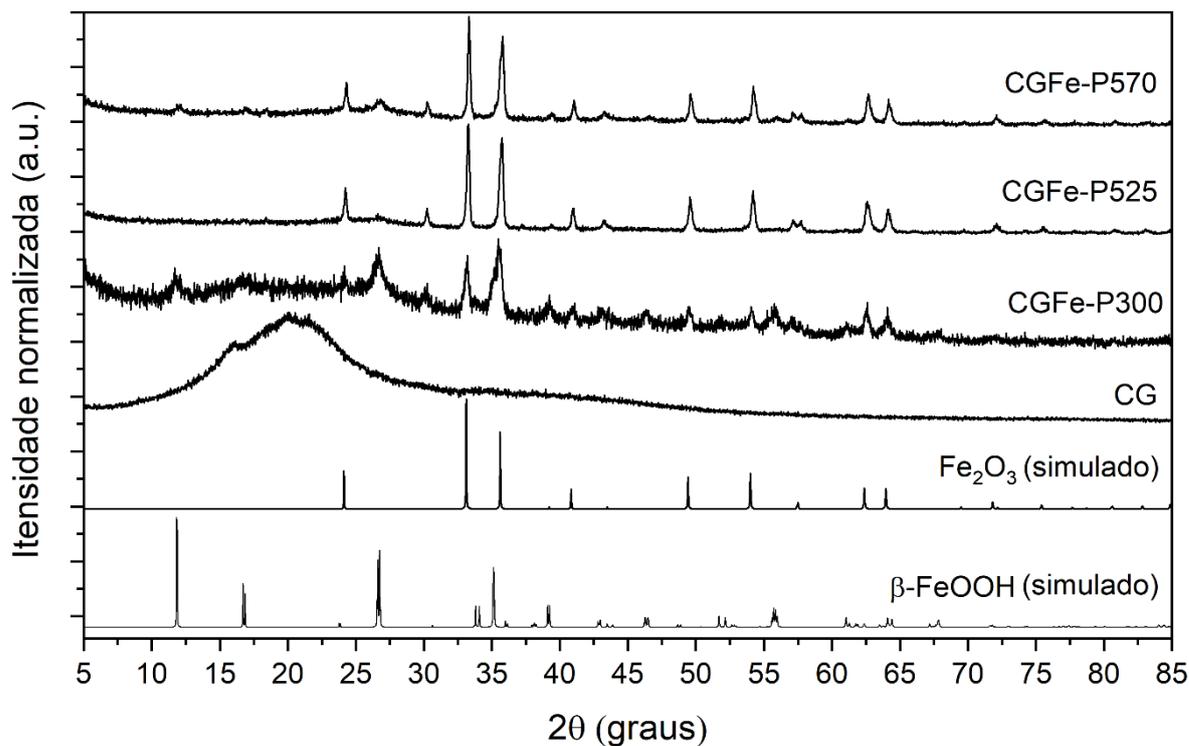
4.1.2 Caracterização dos biocarvões

A ativação de biocarvão (*biochar*) por pré-tratamento com FeCl_3 foi reconhecida como um método simples, em uma única etapa, capaz de obter a ativação e fixação de ferro na superfície de um suporte carbonáceo, resultando na conversão de biomassa em um biocarvão ativado com alta porosidade e área superficial (ABBASI; KHATOON; IKRAM, 2023; WANG; WANG, 2019; ZHU et al., 2016).

Além disso, considerando características como baixa toxicidade, alta eficiência catalítica, fácil separação do produto de reação, o FeCl_3 foi utilizado como catalisador de reticulação e facilitar as transições termoquímicas e formar produtos de não voláteis (WEN et al., 2019; XIA et al., 2018).

Considerando que o tipo de matéria-prima, temperatura de pirólise e a duração do tratamento térmico são três dos principais fatores que influencia a propriedades dos biocarvões (LENG; HUANG, 2018), os catalisadores preparados neste trabalho foram carbonizados em diferentes temperaturas de pirolise, afim de investigar a influência nas propriedades químicas e microestruturais.

Figura 11. Difratograma dos biocarvões CG, CGFe-P300, CGFe-P525, CGFe-P750.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

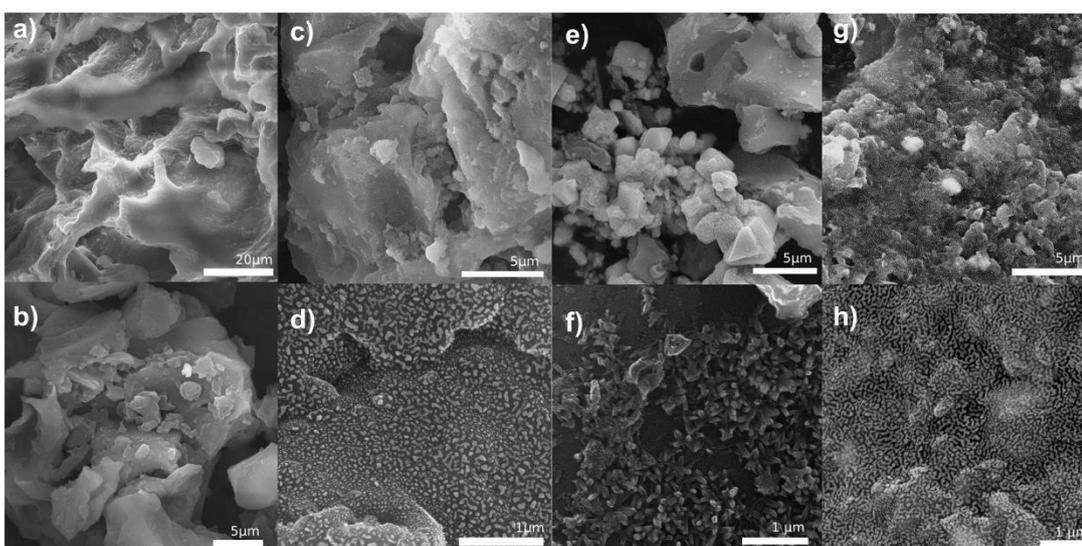
Conforme mostrado na figura 11, é possível observar na amostra CGFe-P300 os principais picos de difração em 11,78°, 16,61°, 26,68°, 34,97°, 39,18°, 46,35°, 54,08°, 55,77° e 62,55°, que correspondem ao padrão calculado para a akaganita (β -FeOOH, #12 I2/m COD No. 9001319). Os picos específicos em 24,14°, 33,16°, 35,48°, 39,18°, 40,92°, 49,51°, 54,08°, 62,55° e 64,09° em 2θ , observados tanto nos catalisadores CGFe-P525 quanto CGFE-P750, correspondem ao padrão calculado para a maghemita (Fe₂O₃) (COD 9000139). Este fenômeno é consistente com os mecanismos propostos para a transformação térmica e química dos materiais lignocelulósicos na presença de agentes catalíticos, que atuam como catalisadores de reticulação para facilitar as transições termoquímicas e formar produtos de carbono não voláteis, uma vez que cloretos de metais de transição podem variar o comportamento termoquímico de certos hidrocarbonetos por meio do efeito de coordenação (GONG; GUO; WANG, 2009).

Dessa forma, a presença de Fe₂O₃ é observado em ambos os catalisadores pirolisados à 525 e 750° C, confirmada pelos picos correspondentes identificados no padrão de DRX. O mecanismo de formação pode ser explicado pela

transformação do FeOOH amorfo em Fe₂O₃ durante o processo de carbonização. Este fenômeno está em consonância com os mecanismos propostos para a transformação térmica e química de materiais lignocelulósicos na presença de agentes catalíticos como o cloreto de ferro (GONG; GUO; WANG, 2009).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizada para avaliação da morfologia dos catalisadores produzidos sob diferentes condições de pirólise, está apresentada na figura 12. As figuras 12a e 12b mostram a microestrutura da matéria-prima, o CG (borra de café), em diferentes magnificações. Estas micrografias corroboram as características já discutidas anteriormente, evidenciando a superfície porosa e irregular típica da borra de café (KIM; KIM; BAEK, 2023).

Figura 12. Micrografia dos biocarvões CGFe-P300, CGFe-P525, CGFe-P750.



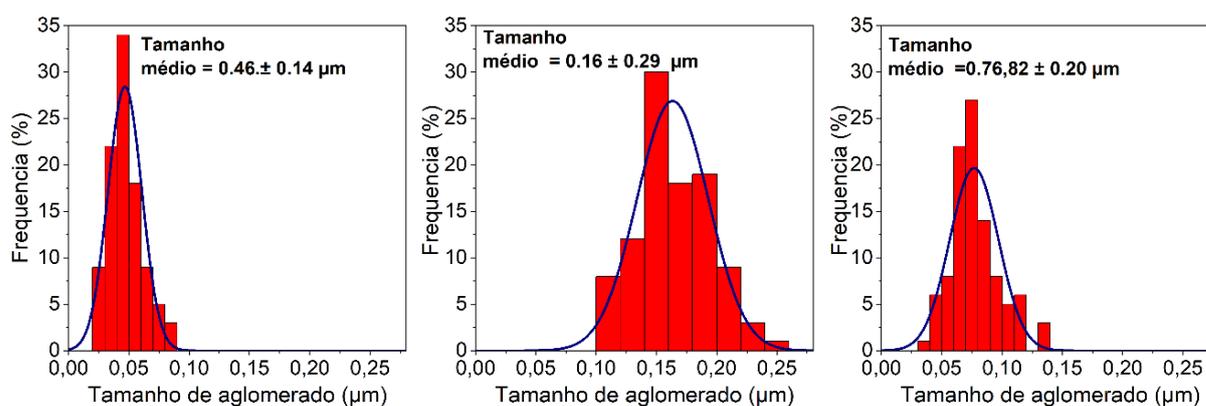
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Ao analisar o CGFe-P300, mostrado nas figuras 12c e 12d, observa-se que o catalisador apresenta uma superfície com a presença de estruturas particulada irregular. A ampliação em 1 μm (Figura 12d) revela claramente a formação de rugosidades como resultado do β-FeOOH confirmado pelo DRX. Este fenômeno é mais acentuado no CGFe-P750, como evidenciado na figura 12h, que exibe uma morfologia ainda mais disforme (Figura 12g), indicando mudanças significativas na estrutura do material devido a presença de Fe₂O₃ (Bedia et al., 2020).

Interessantemente, a figura 12e, que mostra o CGFe-P525, revela uma superfície com certa rugosidade sobre partículas disformes aglomeradas. Este padrão

sugere uma transição na morfologia do material, possivelmente devido à interação intermediária entre a borra de café e o FeCl_3 na temperatura de 525°C (ZHANG et al., 2023). Esta hipótese é reforçada pela Figura 12f, que apresenta diferenças no padrão de partículas sobre a superfície do biocarvão, refletindo uma transformação estrutural distinta em comparação com as temperaturas mais baixas e mais altas de pirólise.

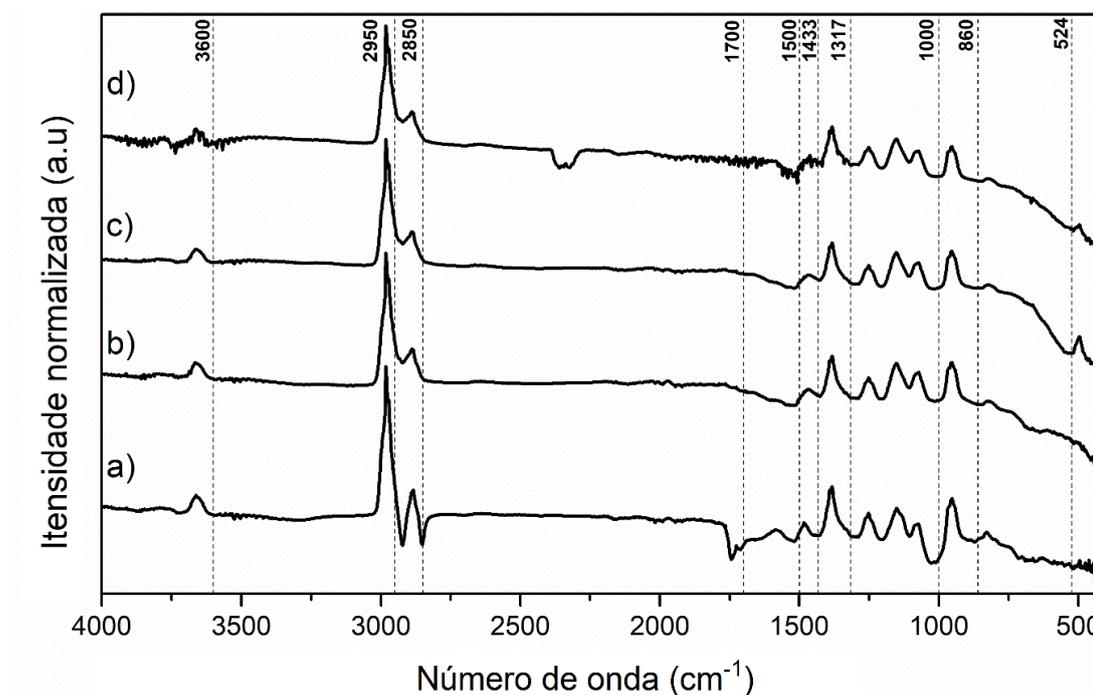
Figura 13. Tamanho das partículas presente na superfície do biocarvão.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A distribuição de partículas indicou variações nos tamanhos médios para os biocarvões GCFe-P300, GCFe-P525 e GCFe-P750, conforme pode se observar na figura 13. O GCFe-P300 apresentou um tamanho médio de $0,46 \pm 0,14$ micrômetros, indicando partículas relativamente menores em comparação com os outros dois catalisadores. Por outro lado, o GCFe-P525 exibiu um tamanho médio significativamente maior de $0,163 \pm 0,29$ micrômetros, enquanto o GCFe-P750 apresentou um tamanho médio de $0,76 \pm 0,20$ micrômetros (KHATAEE; AREFI-OSKOU; SAMAEI, 2018).

Figura 14. Espectros no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos biocarvões CGFe-P300, CGFe-P525, CGFe-P750.



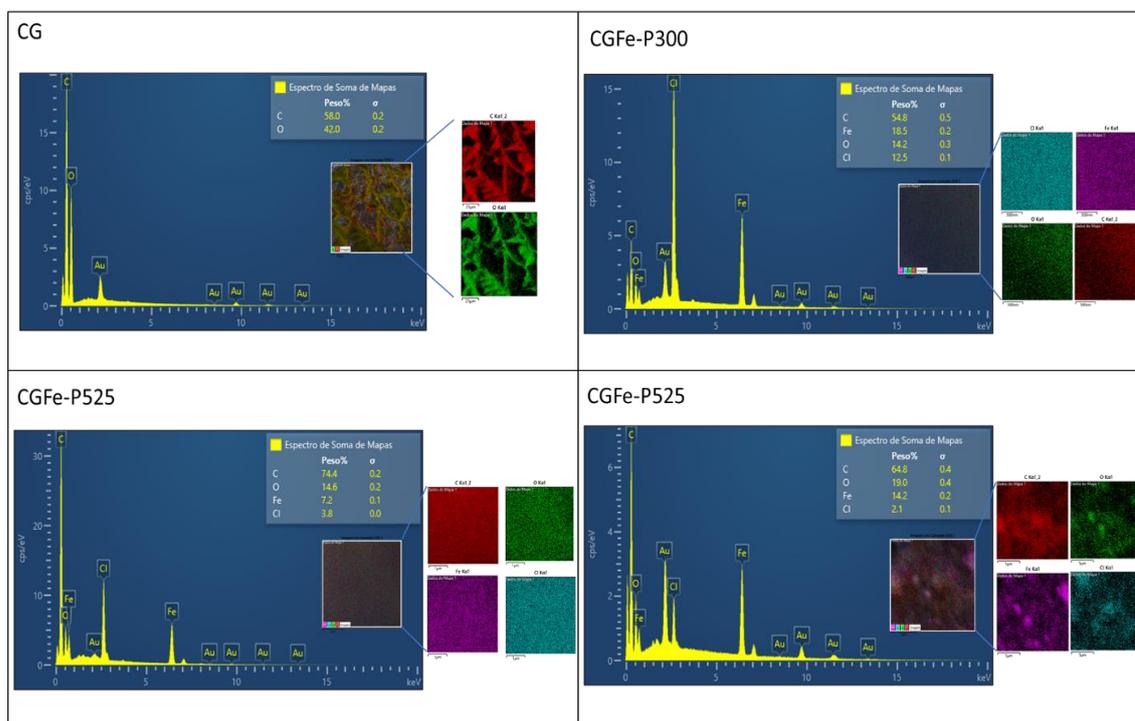
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A análise de FTIR dos biocarvões CGFe-P300, CGFe-P525 e CGFe-P750, mostrado na figura 14, revelou um perfil interessante quanto à presença dos grupos funcionais. Nas temperaturas mais baixas, como no CGFe-P300, observou-se a preservação dos principais grupos funcionais da biomassa, sem alterações significativas nas características espectrais originais da biomassa. Esse fato é evidenciado pela constância das vibrações de CO (956 cm⁻¹) em grupos ésteres, éteres, fenólicos e carboxílicos, assim como nas vibrações C-H (1379 cm⁻¹) em grupos alifáticos e C-C (1582 cm⁻¹) em grupos aromáticos (KHENNICHE et al., 2023).

Contudo, ao elevar a temperatura de pirólise para 525°C e 750°C (CGFe-P525 e CGFe-P750), notou-se algumas alterações mais significativas. Na faixa de 500°C a 750°C, ocorreu modificações notais, possivelmente atrelada a formação de óxidos decorrente da decomposição térmica do FeCl₃ visto na difratometria de raios-x (AHMED et al., 2016). Apesar dessas alterações, as características fundamentais da biomassa original, se mantiveram relativamente estáveis,

sugerindo que a essência química da biomassa de café foi preservada mesmo sob condições de pirólise variadas, possivelmente em função do tempo de queima.

Figura 15. Mapa de EDS dos biocarvões CGFe-P300, CGFe-P525, CGFe-P750.



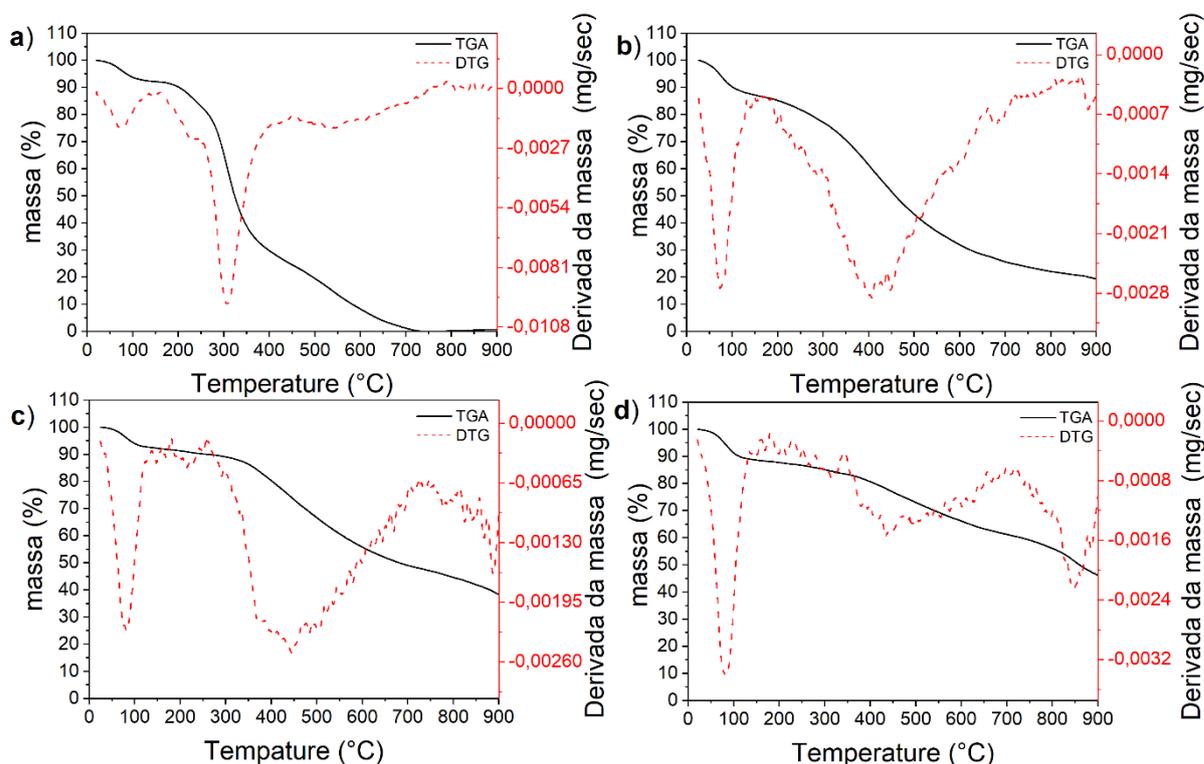
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A realização de análises de espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS) nos biocarvões CGFe-P300, CGFe-P525 e CGFe-P750 foi utilizada para avaliar a distribuição e quantificação de ferro na superfície desses materiais. Os EDS, mostrados na figura 15, revelaram a presença de ferro em todas as amostras de biocarvão, com percentuais de peso de 18,5%, 7,2% e 14,2% para CGFe-P300, CGFe-P525 e CGFe-P750, respectivamente.

Esses dados são especialmente relevantes no contexto da degradação de corantes têxteis via reação de Fenton, onde a presença e a distribuição do ferro são fundamentais para a eficácia do processo catalítico (BOKARE; CHOI, 2014). A variação na porcentagem de ferro entre as diferentes temperaturas de pirólise indica que o processo de impregnação e as condições de pirólise influenciam a quantidade de ferro depositada na superfície do biocarvão. Isso pode, por sua vez, afetar a eficiência do processo de degradação catalítica, sendo um fator importante a ser

considerado no desenvolvimento de biocarvões para aplicações ambientais (LEE et al., 2021).

Figura 16. Análise de termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) dos biocarvões (a) CG, (b) CGFe-P300, (c) CGFe-P525, (d) CGFe-P750.



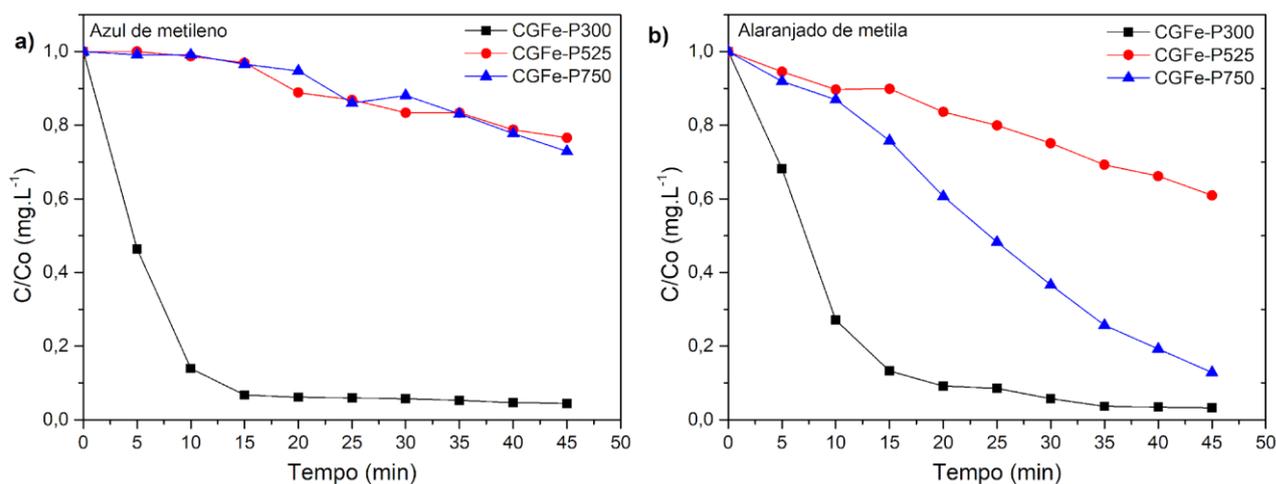
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A análise termogravimétrica (TGA), apresentada na Figura 16, é possível obter informações sobre o comportamento térmico da biomassa (figura 16a) e dos catalisadores CGFe-P300 (figura 16b), CGFe-P525 (figura 16c) e CGFe-P750 (figura 16d). Na curva DTG do CGFe-P300, observa-se uma perda significativa de compostos voláteis na faixa de 50 a 150 °C, um fenômeno comum a todos os catalisadores estudados, mas mais acentuado no material pirolisado a 300 °C. Essa perda inicial de massa é geralmente atribuída à evaporação de água ocluída nos poros ou adsorvida na superfície do material (ELTAWEL et al., 2022).

Entre 200 °C e 600 °C, todos os catalisadores mostram uma decomposição gradual, com o CGFe-P300 apresentando uma perda de massa mais pronunciada. Esta perda de massa pode ser atribuída principalmente à decomposição de componentes lignocelulósicos, como hemicelulose, celulose e lignina. A hemicelulose e a celulose começam a decompor-se em temperaturas mais baixas, enquanto a

Para avaliar a eficácia dos diferentes catalisadores preparados (CGFe-P300, CGFe-P525, CGFe-P750) na degradação desses corantes, testes iniciais foram realizados sob condições operacionais controladas. Os resultados obtidos revelaram padrões distintos na degradação, refletindo as características intrínsecas de cada catalisador, conforme se pode observar na figura 18.

Figura 18. Teste preliminar de degradação dos corantes a) azul de metileno e b) alaranjado utilizando os catalisadores CGFe-P300, CGFe-P525, CGFe-P750 (25 mg.L⁻¹ do corante, 20 mg do catalisador; 0.6 ml de H₂O₂; 60% da amplitude do ultrassom; pH 7, 25° C).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Ao avaliar a figura 18, fica evidente que o CGFe-P300 demonstrou ser particularmente eficiente, reduzindo significativamente a concentração de ambos os corantes nos primeiros 10 minutos. Esta alta eficácia pode ser atribuída a distribuição de carga na superfície do catalisador, visto que é um fator importante para interação catalisador-substrato (Kamali et al., 2022), além de características específicas do CGFe-P300, como uma distribuição eficiente de sítios ativos, que potencialmente favoreceram uma interação mais efetiva com os corantes.

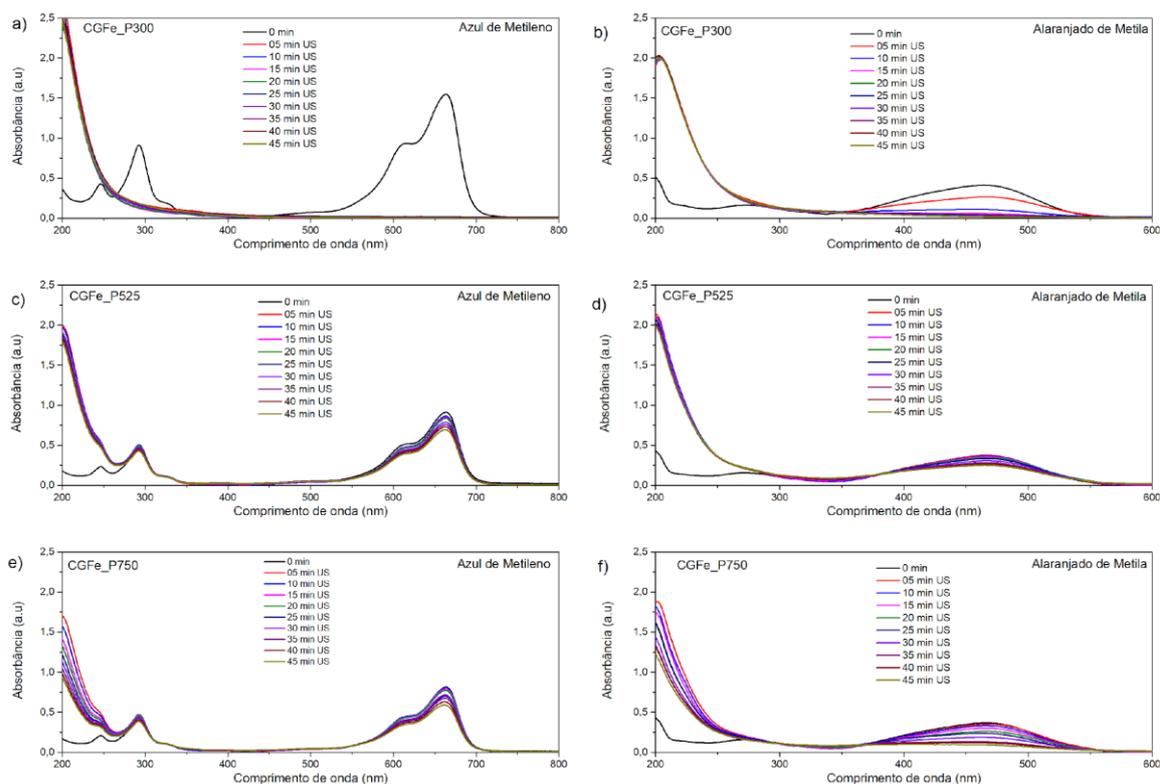
Em contraste, o CGFe-P525 não mostrou uma redução notável na concentração de nenhum dos corantes testados. Esse desempenho limitado pode estar relacionado a características menos favoráveis do catalisador, tais como uma menor área superficial ou uma distribuição menos eficaz de sítios ativos, o que poderia ter afetado negativamente sua capacidade de interagir com os corantes (Wang & Wang, 2019).

Interessantemente, o CGFe-P750, apesar de não ser muito eficaz na degradação do azul de metileno, apresentou uma eficiência considerável na degradação do alaranjado de metila. Esse resultado sugere uma especificidade na interação entre o catalisador CGFe-P750 e o corante alaranjado de metila, indicando que a estrutura química e as propriedades físico-químicas desse corante podem ser mais compatíveis com substratos aniônicos.

Essa variação observada na performance dos diferentes catalisadores sublinha a relevância de entender as interações específicas entre cada catalisador e corante. A otimização das propriedades dos catalisadores, como a área superficial e a distribuição de sítios ativos, é fundamental para melhorar a eficiência na degradação de corantes específicos.

As observações mencionadas encontram respaldo nos espectros de absorção eletrônica dos corantes na presença dos catalisadores, conforme demonstrado na figura 19.

Figura 19. Espectro de absorção em função do tempo para: a) CGFe-P300 com azul de metileno; b) CGFe-P300 com alaranjado de metila; c) CGFe-P525 com azul de metileno; d) CGFe-P525 com alaranjado de metila; e) CGFe-P750 com azul de metileno; f) CGFe-P750 com alaranjado de metila. (Condições: 25 mg. L⁻¹ de corante, 20 mg de catalisador, 0.6 mL de H₂O₂, 60% de amplitude do ultrassom, pH 7, 25°C).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Nota-se, portanto, uma diminuição significativa das bandas características em ambos os corantes têxteis utilizados. Isso valida a eficiência do biocarvão preparado a uma temperatura de 300°C, onde se observou uma redução substancial na concentração dos corantes (MB \cong 95%; MO \cong 97%). No entanto, esta redução não foi observada no biocarvão preparado a 500°C para nenhum dos substratos (MB \cong 24%; MO \cong 40%), enquanto que o biocarvão preparado a 750°C mostrou-se eficiente somente para o corante catiônico (MB \cong 28%; MO \cong 88%).

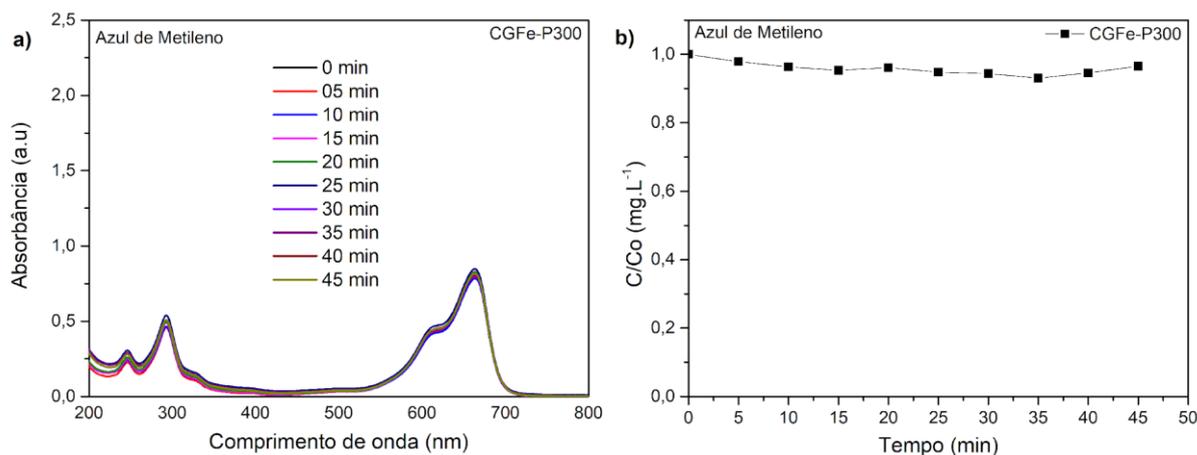
Dessa forma, os resultados descritos neste estudo indicam que o biocarvão preparado a uma temperatura de 300°C (CGFe-P300) apresentou a maior eficiência na degradação de ambos os corantes, alaranjado de metila e azul de metileno. Diante desta constatação, os esforços subsequentes em testes de variação de parâmetros operacionais se concentraram especificamente para este catalisador. Essa abordagem tem como objetivo otimizar as condições de degradação, buscando maximizar a eficácia do processo e entender melhor os mecanismos envolvidos na interação entre o CGFe-P300 e os corantes têxteis.

4.2.2 Efeito da adsorção

Em vista que a adsorção é um fenômeno no qual as moléculas de uma substância se fixam na superfície de um sólido, enquanto a dessorção representa o processo oposto, em que essas moléculas se desligam da superfície, o entendimento aprofundado desses processos é fundamental para desvendar a dinâmica de interação entre poluentes, como corantes, e catalisadores utilizados em tratamentos de adsorção ou degradação (LI et al., 2023).

Desse modo, afim de avaliar a compreensão sobre a interação entre o catalisador desenvolvido e os corantes testados, um estudo preliminar focado na dinâmica de adsorção foi realizado e os resultados disposto na figura 20. Este estudo consistiu em uma observação detalhada e contínua das flutuações nas concentrações dos corantes, permitindo uma avaliação precisa do comportamento de adsorção do catalisador.

Figura 20. Monitoramento do equilíbrio adsorção-dessorção em uma solução de 100 mL a 25 mg.L^{-1} de azul de metileno contendo 20mg do catalisador CGFe-P300 a 25° C .



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Conforme observado na Figura 20b, após a adição do catalisador, a concentração do corante alterou-se de maneira muito discreta, indicando que não ocorreram alterações significativas no sistema em termos de adsorção do corante. Este resultado foi corroborado pelo gráfico de absorbância em função do tempo, apresentado na figura 20a, que mostra variações mínimas na absorbância ao longo do tempo indicando, também, que não houve grandes alterações.

Este achado sugere que, nas condições testadas, a interação entre o corante e o catalisador é limitada. Isso implica que o principal mecanismo de degradação do corante no sistema estudado pode não ser intensamente influenciado por processos de adsorção no catalisador.

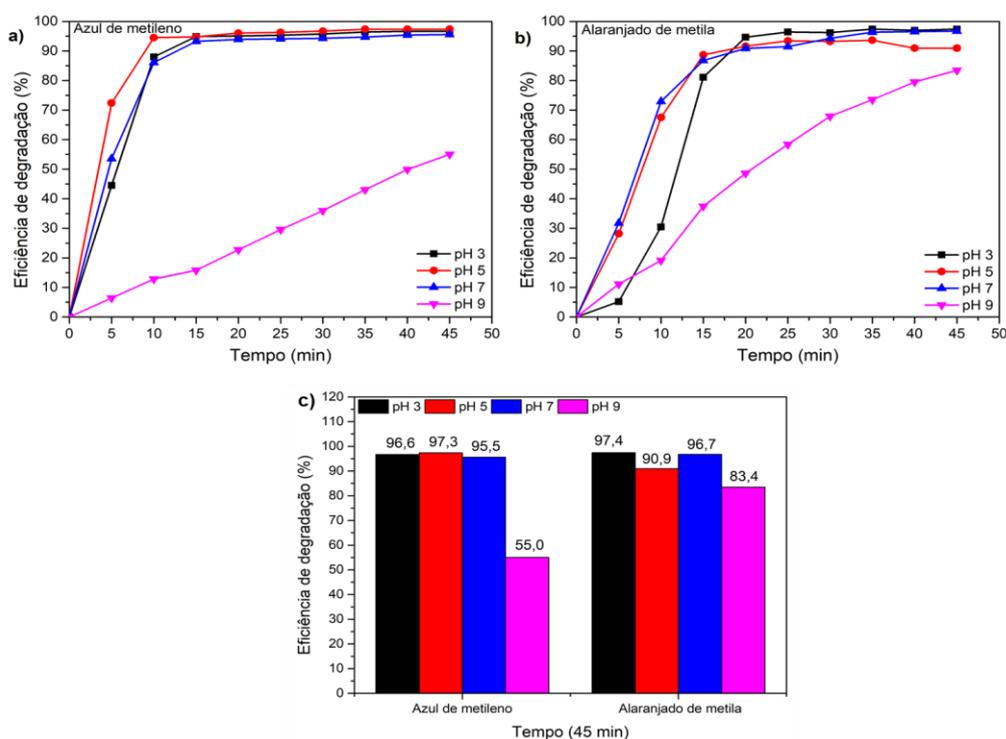
4.2.3 Efeitos do pH da solução

Sabe-se que a eficácia da reação de Fenton sob condições de pH altamente ácido se eleva notavelmente por diversos motivos. Dentre eles, um ambiente ácido propicia a solubilidade dos íons ferrosos (Fe^{2+}), fundamentais para dar início à reação de Fenton, desta forma avaliar a eficiência do catalisador em uma ampla faixa de pH se mostra bastante atrativa em virtude das especificidades das matrizes poluentes (RAMOS et al., 2021).

Ao avaliar a eficiência do catalisador CGFe_P300 na degradação de diferentes substratos, particularmente azul de metileno e alaranjado de metila, observou-se um impacto significativo do pH do meio na eficiência do processo. No caso do azul de metileno (figura 21b), a eficiência do catalisador manteve-se elevada e relativamente constante em uma ampla faixa de pH, variando de ácido a neutro (pH 3, 5 e 7), com eficiências de 96%, 97% e 95%, respectivamente. Isso indica que o catalisador CGFe_P300 é robusto e eficaz nessa gama de pH para degradar o corante catiônico. Porém, ao elevar o pH para 9, uma queda significativa na eficiência para 55% foi observada.

Vale destacar que em um pH reduzido, os íons ferro têm menor propensão a formar precipitados como hidróxidos, permanecendo assim disponíveis para reação com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Adicionalmente, o meio ácido contribui para a estabilização do peróxido de hidrogênio, atrasando sua decomposição em água e oxigênio e assegurando sua disponibilidade para interagir com os íons de ferro. Isso resulta em uma maior eficiência na geração de radicais hidroxila ($\cdot OH$) (KHATAEE; AREFI-OSKOUI; SAMAEI, 2018; ZHANG et al., 2009).

Figura 21. Teste de eficiência (%) do catalisador CGFe_P300 variando o pH do meio nos substratos a) azul de metileno b) alaranjado de metila. (25 mg.L^{-1} do corante; 20 mg do catalisador; 0.6 ml de H_2O_2 ; 60% da amplitude do ultrassom, 25° C).



Fonte: Autor (2024).

Quando analisada a eficiência do catalisador CGFe_P300 na degradação do corante alaranjado de metila sob diferentes condições de pH, notou-se uma tendência interessante. A eficiência foi notavelmente alta em pH 3 (97%), diminuindo ligeiramente em pH 5 (90%), mantendo-se elevada em pH 7 (96%), mas caindo para 83% em pH 9. Esses resultados sugerem que o catalisador é, também, efetivo em uma ampla faixa de pH em substratos aniônicos, com uma leve preferência por condições ácidas a neutras.

Adicionalmente, essa diminuição na eficiência em ambos corantes sob pH 9 pode ser explicada por vários fatores, dentre eles, um pH mais elevado pode influenciar a carga na superfície do catalisador, potencialmente reduzindo a interação entre o catalisador e o corante azul de metileno, que é catiônico. Em pH mais alto, a superfície do catalisador pode se tornar mais negativamente carregada, diminuindo a atração eletrostática com o corante, que também apresenta carga negativa nesse pH, reduzindo assim a eficácia da adsorção e, conseqüentemente, da degradação (ERTUGAY; ACAR, 2017).

Além disso, o pH alcalino pode alterar a química e a estabilidade do próprio corante, bem como do peróxido de hidrogênio utilizado no processo. O peróxido de hidrogênio é menos estável em condições alcalinas e pode se decompor mais rapidamente em água e oxigênio, sem gerar os radicais hidroxila necessários para a degradação eficiente do corante (KHATAEE; AREFI-OSKOU; SAMAEI, 2018).

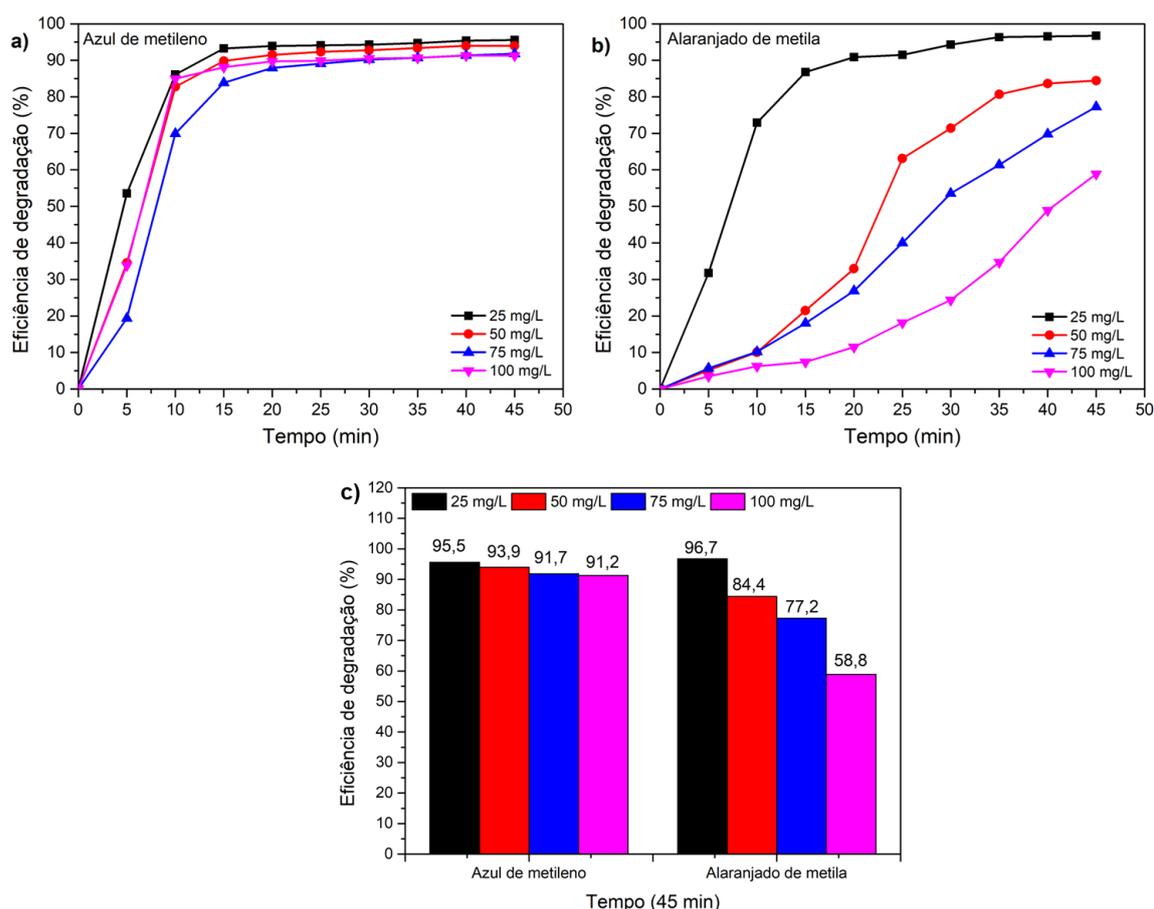
No que diz respeito ao uso de um sonocatalisador, a importância do pH é fundamental, pois ele influencia diretamente a carga superficial e o nível de agregação do sonocatalisador. Essa característica é essencial, pois a habilidade do sonocatalisador em adsorver moléculas poluentes em sua superfície é um elemento chave para a eficiência na remoção de poluentes pelo processo sonocatalítico (KHATAEE; AREFI-OSKOU; SAMAEI, 2018).

4.2.4 Efeitos da concentração do corante

A eficácia do biocarvão na sonodegradação de poluentes, como demonstrado pela variação na degradação dos corantes Azul de Metileno e Alaranjado de Metila em diferentes concentrações, revela aspectos importantes sobre sua capacidade de degradação e reatividade do catalisador.

Conforme ilustrado na Figura 19, o biocarvão CGFe_P300 manteve uma alta eficiência na degradação do Azul de Metileno em concentrações variadas (25 mg a 100 mg), com uma ligeira redução conforme o aumento da concentração. Isso sugere que o biocarvão possui uma forte afinidade pelo Azul de Metileno, com capacidade suficiente para tratar concentrações mais altas do corante. A degradação mais acentuada nos primeiros 15 minutos indica uma reação rápida inicialmente.

Figura 22. Teste de eficiência (%) do catalisador CGFe_P300 variando a concentração de a) azul de metileno b) alaranjado de metila (20 mg do catalisador; 0.6 ml de H₂O₂; 60% da amplitude do ultrassom; pH 7, 25° C).



Fonte: Autor (2024).

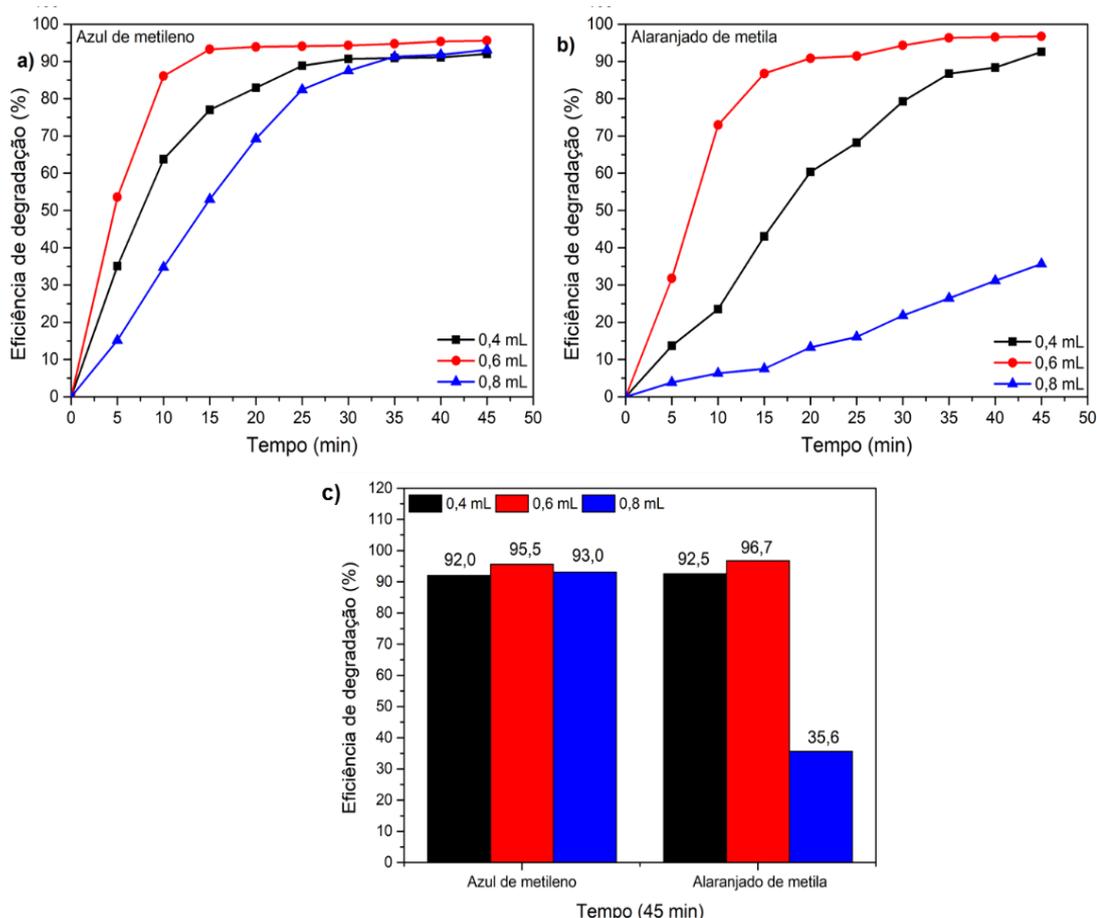
Por outro lado, a eficiência na degradação do alaranjado de metila diminui de forma mais significativa com o aumento da concentração. Esta tendência pode ser explicada por uma saturação mais rápida dos sítios de adsorção do biocarvão quando expostos a maiores quantidades do corante alaranjado, que é aniônico. A natureza e a estrutura química do OM podem resultar em interações menos favoráveis com a superfície do biocarvão, em comparação com o MB.

Além disso, a degradação mais discreta do alaranjado de Metila ao longo do tempo sugere uma interação mais complexa e possivelmente mais fraca com o biocarvão, resultando em uma taxa de degradação mais lenta e menos eficiente, especialmente em concentrações mais altas. Essas observações destacam a importância da estrutura química dos poluentes e da concentração na determinação da eficácia do biocarvão como um material sonocatalítico para tratamento de águas residuais. Com o aumento da concentração inicial do corante há um desbalanço com os radicais gerados, fazendo com que a reação ocorra em processo mais lento, além do provável que a quantidade de intermediários gerados durante o processo de decomposição também aumente (MECHATI et al., 2023). Existe a possibilidade de que as moléculas dos poluentes e os intermediários produzidos durante o processo de degradação compitam entre si pela reação com os radicais hidroxila. Conseqüentemente, a eficiência de remoção diminui, e a quantidade do corante remanescente na solução aumenta (Adityosulindro et al., 2017).

4.2.5 Efeito do H₂O₂

Com o objetivo de otimizar a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e, conseqüentemente, aumentar a eficiência de degradação dos poluentes, foi investigada a influência de diferentes volumes de H₂O₂ na degradação dos corantes. A adição de H₂O₂ é fundamental para intensificar a produção de radicais $\bullet\text{OH}$, mas é importante notar que um excesso deste reagente pode levar à formação do radical hidroperoxila ($\bullet\text{O}_2\text{H}$), que possui menor reatividade em comparação com $\bullet\text{OH}$ e não contribui efetivamente para a remoção de corantes orgânicos (DU et al., 2016; LEE et al., 2021). Neste contexto, foram testados diferentes volumes de H₂O₂, como 0,4 ml, 0,6 ml e 0,8 ml, no processo de degradação do azul de metileno e alaranjado de metila, sob condições previamente otimizadas.

Figura 23. Teste de eficiência (%) do catalisador CGFe_P300 variando o volume de H_2O_2 dos substratos a) azul de metileno b) alaranjado de metila. (25 mg.L⁻¹ do corante; 20 mg do catalisador; 60% da amplitude do ultrassom; pH 7, 25° C).



Fonte: Autor (2024).

Os resultados obtidos, ilustrados na Figura 23, indicaram que para o azul de metileno, os volumes de 0,4 ml e 0,6 ml de H_2O_2 alcançaram eficiências de degradação de 92% e 95%, respectivamente, enquanto 0,8 ml resultou em uma eficiência ligeiramente menor de 93%. Por outro lado, no caso do alaranjado de metila, os volumes de 0,4 ml e 0,6 ml de H_2O_2 proporcionaram eficiências de 92% e 96%, respectivamente, mas com 0,8 ml houve uma redução drástica na eficiência, caindo para 35%.

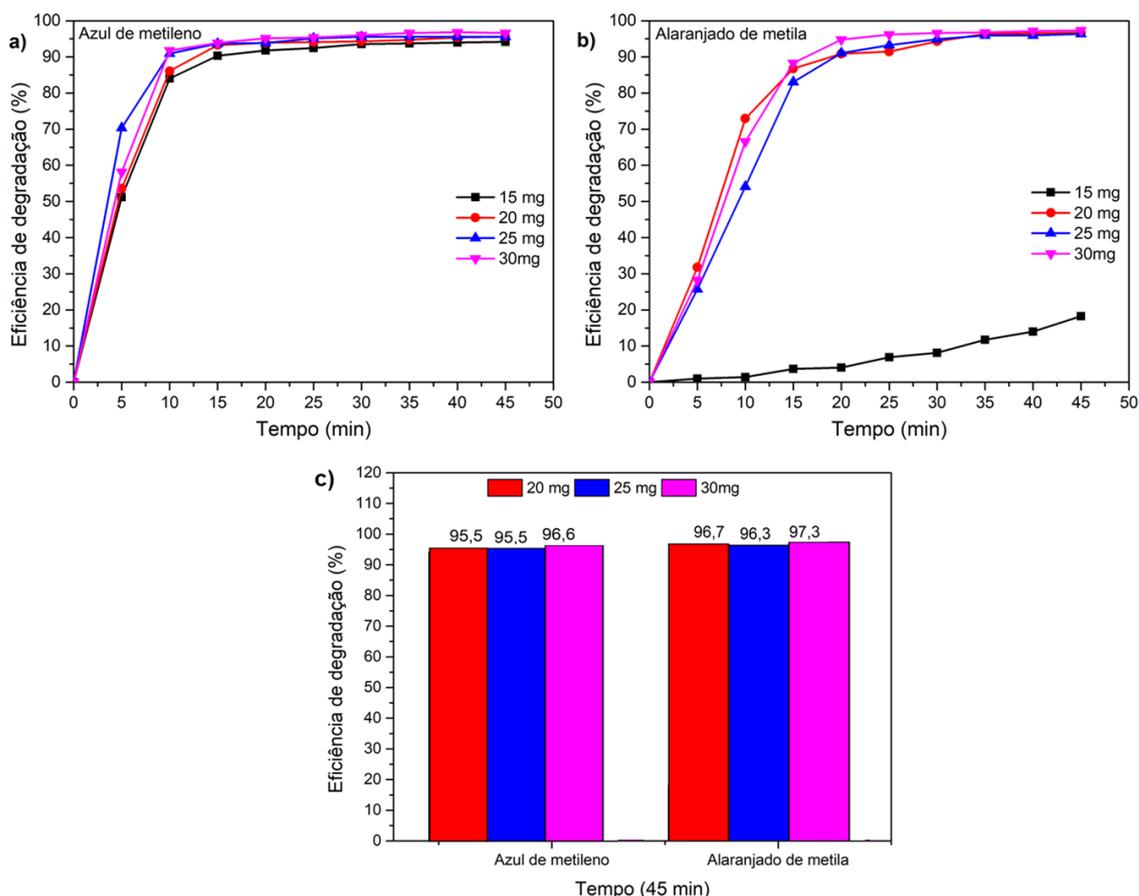
Essa queda significativa na eficiência de degradação com o aumento do volume de H_2O_2 para 0,8 ml pode ser atribuída à geração excessiva de radicais $\bullet OH$, que em altas concentrações começam a reagir com o próprio H_2O_2 , formando o radical hidroperoxila ($\bullet O_2H$) (GOEL et al., 2004). Este fenômeno reduz a disponibilidade de radicais $\bullet OH$ para a degradação dos corantes, diminuindo assim a eficiência do

processo. Além disso, a presença de quantidades excessivas de H_2O_2 pode interferir na propagação das ondas ultrassônicas, afetando a eficiência da sonocatálise. Portanto, esses resultados ressaltam a importância de calibrar cuidadosamente a quantidade de H_2O_2 adicionada para maximizar a eficácia do processo de degradação de corantes utilizando sonocatálise.

4.2.6 Efeitos da dosagem de catalisador

É conhecido que a quantidade de catalisador desempenha um papel significativo na eficiência de remoção dos corantes poluentes. Os resultados, apresentados na figura 24, revelaram que, com o aumento da dosagem inicial do catalisador, houve um aumento correspondente na eficiência de remoção dos corantes.

Figura 24. Teste de eficiência (%) do catalisador CGFe_P300 variando a massa do catalisador nos substratos a) azul de metileno b) alaranjado de metila (25 mg.L⁻¹ do corante; 0.6 ml de H₂O₂; 60% da amplitude do ultrassom; pH 7, 25° C).



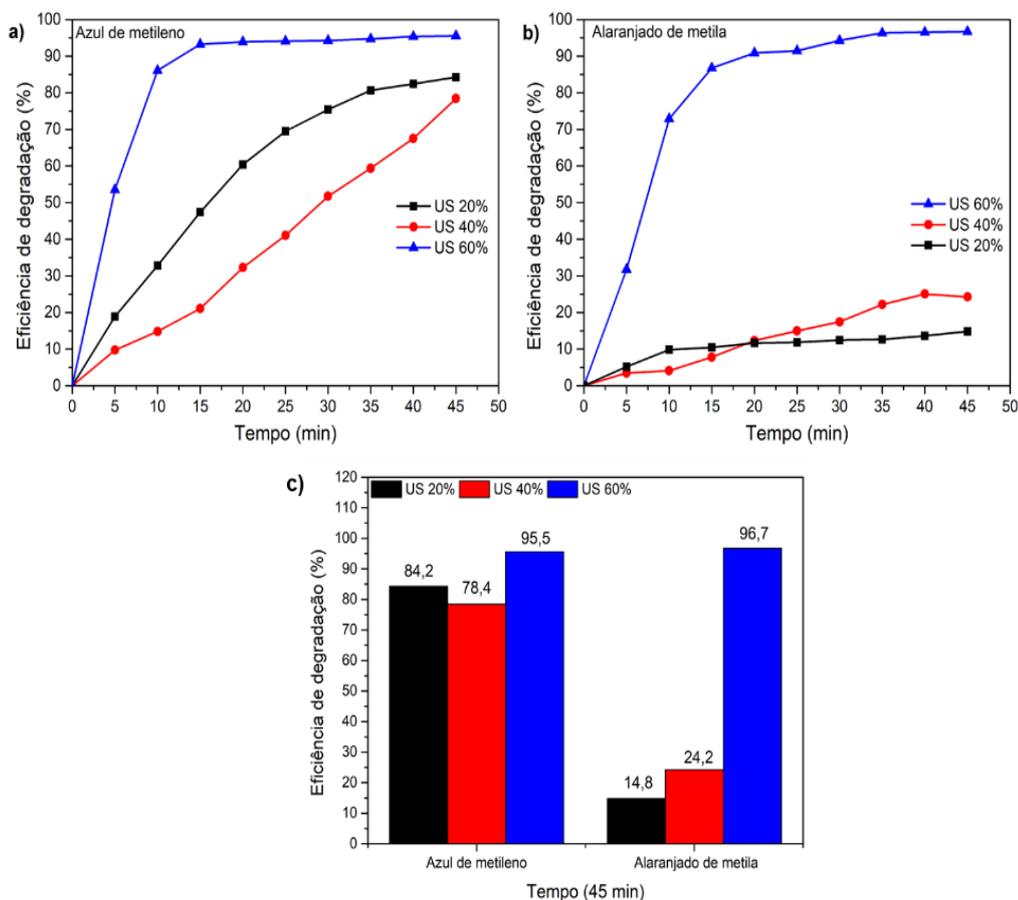
Fonte: Autor (2024).

No estudo, diferentes dosagens de catalisador foram testadas: para o azul de metileno, as dosagens de 20, 25 e 30 mg resultaram em eficiências de remoção de 95%, 95% e 96%, respectivamente. Para o alaranjado de metila, as dosagens de 20, 25 e 30 mg levaram a eficiências de remoção de 96%, 96% e 97%, respectivamente. Esses resultados indicam que, para o azul de metileno, já se observa uma alta eficiência de remoção com dosagens mais baixas do catalisador, enquanto para o alaranjado de metila, a eficiência aumenta drasticamente a partir de uma certa quantidade do catalisador. Este aumento na eficiência pode ser atribuído à maior disponibilidade de locais ativos para a reação do tipo Fenton e ao consequente aumento na formação de radicais e na degradação dos corantes. Entretanto, quando o catalisador é usado em excesso, ele tende a se aglomerar, absorvendo e dissipando a energia ultrassônica e criando barreiras à sua transmissão pela solução (Pang et al., 2011; Pang & Abdullah, 2013).

4.2.7 Efeito da irradiação ultrassônica

A influência da amplitude do ultrassom na degradação dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila foi analisada, e os resultados demonstraram variações notáveis na eficiência de remoção em função da amplitude utilizada, conforme consta na imagem 25. Para o azul de metileno, as amplitudes de 20%, 40% e 60% resultaram em eficiências de remoção de 84%, 78% e 95%, respectivamente. Já para o alaranjado de metila, as eficiências correspondentes foram de 14%, 24% e 96%.

Figura 25. Teste de eficiência (%) do catalisador CGFe_P300 variando a amplitude ultrassônica nos substratos a) azul de metileno b) alaranjado de metila. (25 mg.L⁻¹ do corante; 20 mg do catalisador; 0.6 ml de H₂O₂; pH 7, 25° C).



Fonte: Autor (2024).

Esses resultados podem ser explicados pela influência da amplitude do ultrassom na transferência de massa e na geração de cavitação acústica. Em baixas amplitudes, como 20% e 40%, observou-se uma diminuição na eficiência de degradação, o que pode ser atribuído à insuficiente transferência de massa e à geração ineficaz de cavitação. A cavitação acústica é um fenômeno chave nos processos sonocatalíticos, onde as bolhas formadas no líquido colapsam violentamente, gerando locais de altas temperaturas e pressões, que podem quebrar as ligações químicas dos poluentes. Em baixas amplitudes, a intensidade da cavitação é limitada, resultando em uma menor eficácia na degradação dos corantes (Watcharenwong et al., 2023).

Por outro lado, ao aumentar a amplitude para 60%, a eficiência de degradação melhorou significativamente, atingindo 95% para o azul de metileno e 96% para o

alaranjado de metila. Este aumento na eficiência pode ser devido a uma maior geração de cavitação, melhorando a transferência de massa e aumentando a interação entre os corantes e os radicais hidroxila produzidos durante o processo sonocatalítico.

No entanto, é importante notar que em amplitudes muito altas, apesar de uma maior geração de cavitação, pode ocorrer além da degradação dos corantes e a subsequente formação de outros compostos químicos, o colapso do catalisador. Isso pode levar à complexidade na remoção final dos poluentes e à necessidade de tratamentos adicionais para lidar com os subprodutos gerados. Portanto, a escolha da amplitude ideal é fundamental para maximizar a eficiência de degradação, ao mesmo tempo em que se minimiza a formação de compostos secundários indesejáveis (KHATAEE; AREFI-OSKOU; SAMAEI, 2018; NADERI et al., 2023).

4.2.8 Efeito da temperatura

A influência da temperatura na degradação dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila foi estudada em diferentes temperaturas operacionais, e os resultados obtidos mostraram variações significativas na eficiência de degradação. Como pode-se observar na figura 26, no caso do azul de metileno, as eficiências de remoção a 20°C, 25°C e 30°C foram de 76%, 95% e 94%, respectivamente. Para o alaranjado de metila, as eficiências foram de 95% a 20°C, 96% a 25°C e 90% a 30°C.

Estes resultados podem ser explicados pelo impacto da temperatura nos coeficientes de transferência de massa e nos parâmetros cinéticos do processo de degradação (ROKHINA; REPO; VIRKUTYTE, 2010). À medida que a temperatura aumenta, ocorre uma redução na viscosidade e na tensão superficial da solução, o que diminui o limiar para a ocorrência de cavitação (PIRSAHEB; MORADI, 2020). Em temperaturas mais elevadas, as bolhas de cavitação são geradas mais facilmente, o que pode aumentar a eficiência da degradação dos corantes. Esse efeito é observado claramente com o aumento da eficiência de degradação do azul de metileno de 76% a 20°C para 95% a 25°C.

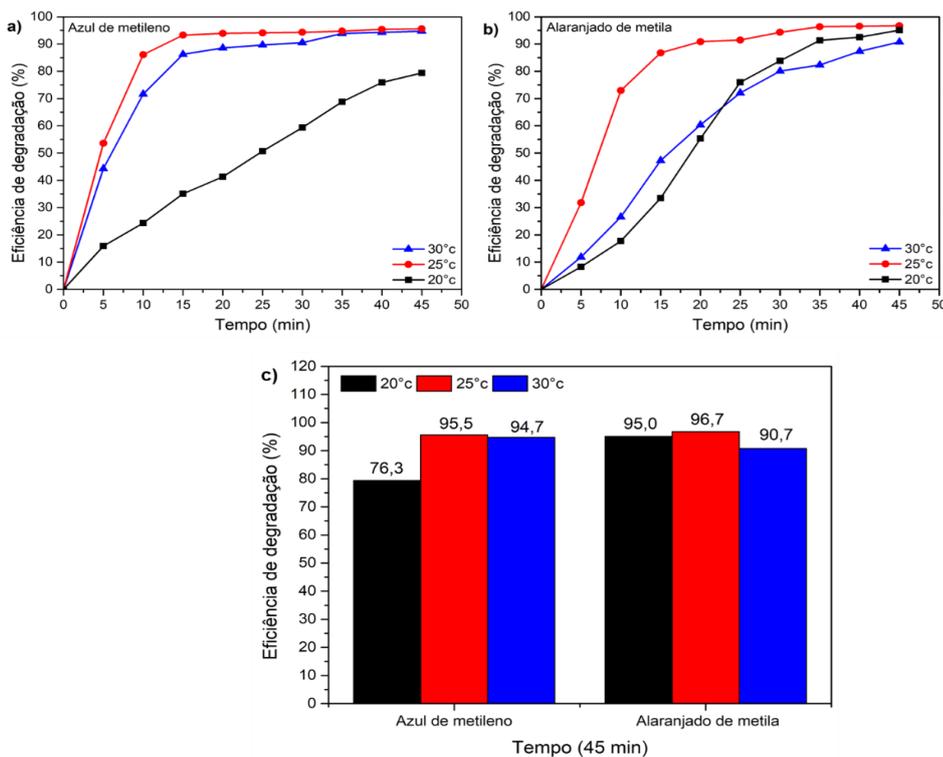
No entanto, em temperaturas mais altas, como 30°C, a eficiência de degradação começa a diminuir. Isso pode ser atribuído ao fato de que, em temperaturas mais elevadas, a cavitação ultrassônica tende a ter uma natureza mais vaporosa, o que pode amortecer o impacto da implosão das cavidades durante a fase de colapso. Como resultado, a temperatura do ponto quente dentro das bolhas

cavitacionais é reduzida, assim como a extensão dos radicais livres gerados, o que pode levar a uma diminuição na eficiência de degradação (CHENG et al., 2015; PIRSAHEB; MORADI, 2020).

No caso do alaranjado de metila, a redução na eficiência de degradação a 30°C pode ser explicada por um mecanismo semelhante. A natureza mais vaporosa da cavitação a esta temperatura pode resultar em uma menor geração de radicais livres e, conseqüentemente, em uma menor eficiência na decomposição do corante.

Portanto, a temperatura operacional tem um papel crucial no processo de degradação sonocatalítica dos corantes. Enquanto um aumento moderado da temperatura pode melhorar a eficiência de degradação, temperaturas muito altas podem ter um efeito adverso devido às mudanças na natureza da cavitação ultrassônica e na geração de radicais livres (CHENG et al., 2015; PIRSAHEB; MORADI, 2020).

Figura 26. Teste de eficiência (%) do catalisador CGFe_P300 variando a temperatura nos substratos a) azul de metileno b) alaranjado de metila. (25 mg.L⁻¹ do corante; 20 mg do catalisador; 0.6 ml de H₂O₂; 60% da amplitude do ultrassom; pH 7).



Fonte: Autor (2024).

4.2.9 Efeitos de sequestrantes na remoção de corantes

Os resultados obtidos com o teste de eficiência do catalisador CGFe_P300, conforme ilustrado na Figura 27, fornecem informações sobre o papel dos sequestradores (*scavengers*) de radicais nos processos de degradação dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila. Estes achados são fundamentais para compreender os mecanismos de ação envolvidos na degradação catalítica.

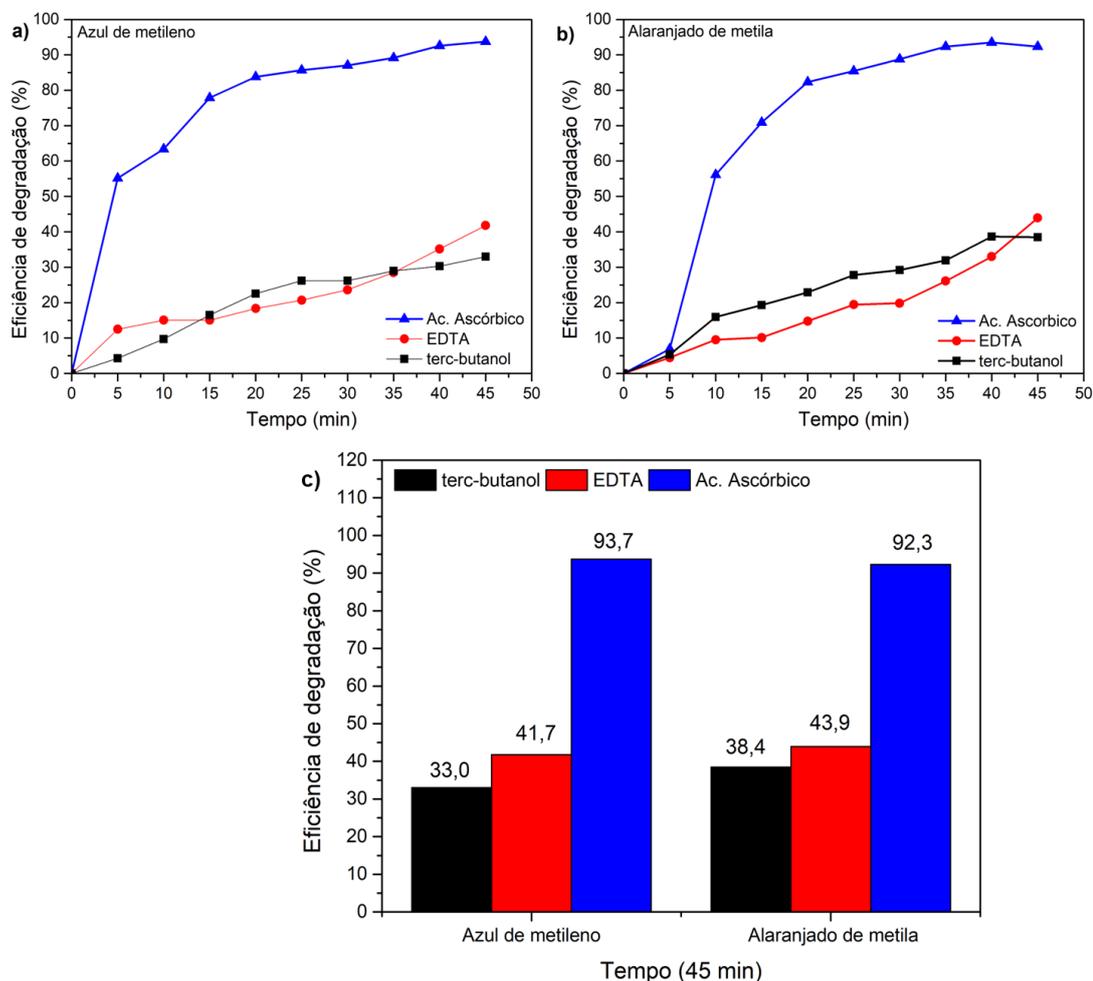
No caso do azul de metileno, a eficiência de degradação foi de 33% com o uso de t-butanol, 41% com EDTA e 93% com ácido ascórbico. Para o alaranjado de metila, observou-se uma eficiência de 38% com t-butanol, 43% com EDTA e 92% com ácido ascórbico. Essas variações na eficiência sugerem interações distintas entre os *scavengers* e os mecanismos de degradação.

O t-butanol, um conhecido *scavenger* de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), ao reduzir a eficiência de degradação de ambos os corantes, indica que os radicais hidroxila são cruciais no processo. A presença de t-butanol, ao competir com os corantes pela reação com os radicais hidroxila, diminui a quantidade destes últimos disponíveis para degradar os corantes, explicando a redução na eficiência (CHU et al., 2020; KHAN; LEE; CHO, 2014; MIAN; LIU, 2019).

Já o EDTA, que atua como um agente capturador de elétron-buraco (h^+) (LABARAN; VOHRA, 2014) e, ao também reduzir a eficiência, sugere que h^+ atua na degradação de ambos os corantes utilizados, conforme o sequestro destes pelo EDTA inibe parcialmente o processo de geração de radicais, resultando em menor eficiência de degradação (ELMETWALLY et al., 2019).

Curiosamente, a presença de ácido ascórbico, um antioxidante eficaz usado para extinguir o radical ânion superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) (WU; DHANASEKARAN, 2020), resultou em uma redução pouco pronunciável na eficiência de degradação quando comparada aos parâmetros ótimos. Este resultado sugere que o superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) não participa do processo de degradação (CHEN et al., 2022).

Figura 27. Teste de eficiência (%) do catalisador CGFe_P300 para avaliação do efeito *scavenger* de radicais nos substratos a) azul de metileno b) alaranjado de metila. (25 mg.L⁻¹ do corante, 20 mg do catalisador; 0.6 ml de H₂O₂; 60% da amplitude do ultrassom; pH 7, 25° C).



Fonte: Autor (2024).

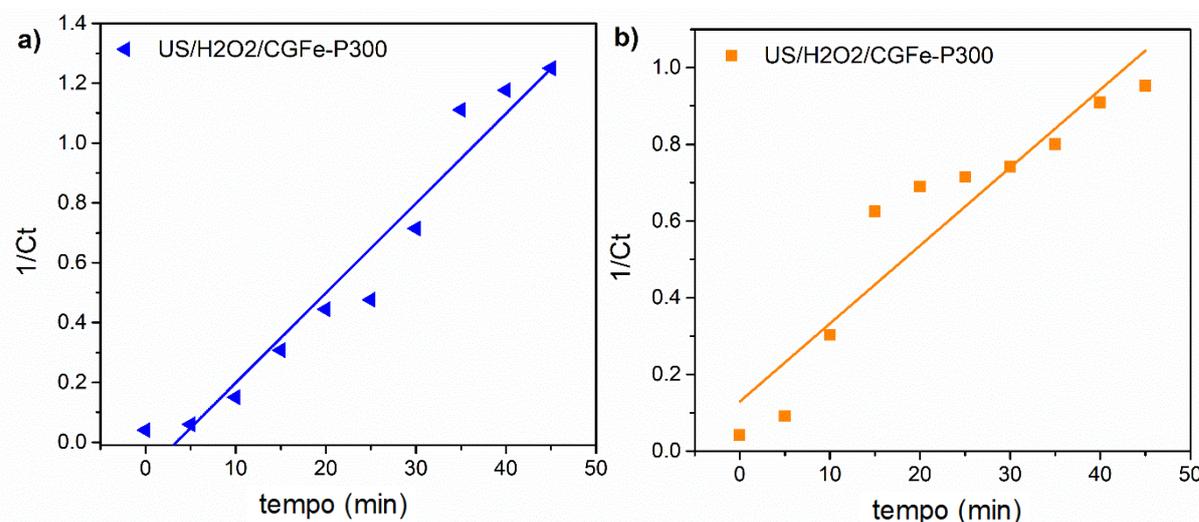
Em resumo, estes resultados ressaltam a importância dos radicais $\cdot\text{OH}$ e h^+ no processo de degradação dos sistemas de reação que envolvem o biochar e os processos catalíticos do tipo fenton. A interação entre os *scavengers* e o catalisador CGFe_P300 influencia diretamente a eficiência de degradação dos corantes, fornecendo insights valiosos para futuras pesquisas e aplicações práticas na remoção de poluentes orgânicos.

4.2.10 Estudo cinético

Na Figura 28 e na Tabela 1 é apresentada informações sobre a eficiência catalítica do catalisador CGFe-P300 em processos heterogêneos do tipo sono-Fenton.

A cinética de degradação foi ajustada ao modelo de pseudo-segunda ordem conforme mostrado na Figura 28. Os parâmetros de ajuste estão listados na Tabela 1.

Figura 28. Ajuste dos modelos de cinética de segunda ordem para a degradação de a) azul de metileno e b) alaranjado de metila para os dados experimentais ótimas.



Fonte: Autor (2024).

Os sistemas testados demonstram seguir uma cinética de pseudo-segunda ordem para a degradação dos corantes azul de metileno (MB) e laranja de metila (OM). As constantes de taxa de pseudo-segunda ordem (k_2) para ambos os corantes são significativamente altas, com o laranja de metila apresentando um k_2 de $0,03001 \text{ min}^{-1}$, enquanto o azul de metileno tem um k_2 de $0,02076 \text{ min}^{-1}$. Os altos valores de R^2 indicam uma boa aderência ao modelo cinético.

A eficiência aprimorada observada nos sistemas que utilizam o catalisador CGFe-P300 em conjunto com ultrassom e H₂O₂ pode ser atribuída a vários fatores sinérgicos. Primeiramente, a presença do catalisador CGFe-P300 potencializa a reação Fenton, aumentando a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Além disso, a aplicação de ultrassom intensifica a decomposição do H₂O₂, levando à formação adicional de radicais $\bullet\text{OH}$. Esta combinação resulta em uma maior taxa de degradação dos corantes (KHATAEE; AREFI-OSKOU; SAMAEI, 2018; LINARES-HERNÁNDEZ et al., 2022)

Tabela 1. Taxas de reação aparentes para modelo cinético de segunda ordem em diferentes sistemas de degradação e corantes.

Sistemas com alaranjado de metila	K_2 (min^{-1})	R^2
US	$3,934 \times 10^{-5}$	0,8376
H_2O_2	$1,209 \times 10^{-4}$	0,9350
H_2O_2 / US	$3,005 \times 10^{-5}$	0,5824
H_2O_2 / CGFe-P300	$3,238 \times 10^{-4}$	0,9820
US/ CGFe-P300	$2,372 \times 10^{-5}$	0,9445
H_2O_2 / US/ CGFe-P300	0,03001	0,9444
Sistemas com azul de metileno	K_2 (min^{-1})	R^2
US	$1,090 \times 10^{-7}$	0,94331
H_2O_2	$5,366 \times 10^{-6}$	0,81602
H_2O_2 / US	$7,620 \times 10^{-6}$	0,92777
H_2O_2 / CGFe-P300	$2,290 \times 10^{-5}$	0,85666
US/ CGFe-P300	$7,571 \times 10^{-6}$	0,97627
H_2O_2 / US/ CGFe-P300	0,02033	0,87646

* k_2 é a constante de velocidade prevista na eficiência máxima de teste de degradação
Fonte: Autor (2024).

Na tabela 1, é possível observar que a combinação do catalisador CGFe-P300 com a sonicação e a adição de H_2O_2 em condições otimizadas resulta em uma melhoria significativa na taxa de degradação dos corantes, conforme evidenciado pelos valores elevados de k_2 . Este resultado corrobora a eficácia do processo sono-Fenton heterogêneo na degradação de poluentes orgânicos em solução aquosa, tendo a otimização dos parâmetros operacionais com a dosagem de 25 mg do catalisador, 60% de amplitude do ultrassom, 0,6 ml de H_2O_2 a uma temperatura de 25°C.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As investigações realizadas neste estudo oferecem insights significativos sobre a eficácia dos biocarvões CGFe-P300, CGFe-P525 e CGFe-P750 na remoção de corantes têxteis através da reação de sono-fenton. A caracterização desses catalisadores mostrou que a variação da temperatura de pirólise (300°C, 525°C e 750°C) não induziu mudanças substanciais nos grupos funcionais presentes. Essa estabilidade nos perfis de grupos funcionais, sugere que as propriedades intrínsecas do material percussor foram mantidas em grande parte, mesmo sob diferentes condições térmicas. Além disso, foi observada a formação de óxidos nos biocarvões CGFe-P525 e CGFe-P750 e a presença de β -FeOOH no CGFe-P300, confirmado pelo DRX.

A análise de EDS revelou a presença de ferro em todos os biocarvões, com porcentagens de peso de 18,5% para CGFe-P300, 7,2% para CGFe-P525 e 14,2% para CGFe-P750, confirmando a impregnação bem-sucedida de ferro, essencial para a catálise da reação de Fenton. A análise termogravimétrica indicou que a temperatura de pirólise mais elevada contribui para uma maior estabilidade térmica dos materiais, evidenciada pela redução na perda de massa.

Os testes de eficiência utilizados para avaliar o catalisador com melhor desempenho mostraram que o biocarvão preparado a uma temperatura de 300°C, onde se observou uma redução substancial na concentração dos corantes (MB \cong 95%; MO \cong 97%). Além disso, este catalisador se apresentou bastante estável aos testes de variação de parâmetros, sobretudo ao catalisador catiônico, com comportamento cinético de pseudo-segunda ordem, apresentando um k_2 de 0,03001 min^{-1} para alaranjado de metila, enquanto o azul de metileno tem um k_2 de 0,02076 min^{-1} .

Desse modo, este estudo fornece uma compreensão abrangente dos efeitos da temperatura de pirólise na composição química e nas propriedades físicas dos biocarvões, bem como em sua aplicação para a remoção de contaminantes em processos de tratamento de água.

REFERÊNCIAS

- ABBASI, A.; KHATOON, F.; IKRAM, S. A review on remediation of dye adulterated system by ecologically innocuous “biopolymers/natural gums-based composites”. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 231, p. 123240, 15 mar. 2023.
- ADITYOSULINDRO, S. et al. Sonolysis and sono-Fenton oxidation for removal of ibuprofen in (waste)water. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 39, p. 889–896, 1 nov. 2017.
- AHMED, M. B. et al. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 836–851, 1 ago. 2016.
- ALVES, A. C. F. et al. Activated carbon produced from waste coffee grounds for an effective removal of bisphenol-A in aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 24, p. 24850–24862, 1 ago. 2019.
- AMALINA, F. et al. A comprehensive assessment of the method for producing biochar, its characterization, stability, and potential applications in regenerative economic sustainability – A review. **Cleaner Materials**, v. 3, p. 100045, 1 mar. 2022.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 1 mar. 2014.
- BALLESTEROS, L. F.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, n. 12, p. 3493–3503, 1 dez. 2014.
- BEDIA, J. et al. Review on Activated Carbons by Chemical Activation with FeCl₃. **C 2020, Vol. 6, Page 21**, v. 6, n. 2, p. 21, 10 abr. 2020.
- BENKHAYA, S.; M' RABET, S.; EL HARFI, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, p. 107891, 1 maio 2020.
- BISWAL, S. et al. A novel reforming approach of utilizing spent coffee grounds to produce iron. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 163, p. 105067, 1 dez. 2020.
- BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121–135, 30 jun. 2014.
- BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, 9 dez. 2009.

CARMEN, Z. et al. Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update**, 24 fev. 2012.

CAVANAGH, Q.; BROOKS, M. S. L.; RUPASINGHE, H. P. V. Innovative technologies used to convert spent coffee grounds into new food ingredients: Opportunities, challenges, and prospects. **Future Foods**, v. 8, p. 100255, 1 dez. 2023.

CHA, J. S. et al. Production and utilization of biochar: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 1–15, 25 ago. 2016.

CHEN, X. et al. Fe₃O₄ core–shell catalysts supported by nickel foam for efficient heterogeneous electro-Fenton degradation of salicylic acid at neutral pH. **Separation and Purification Technology**, v. 301, p. 121993, 15 nov. 2022.

CHENG, X. et al. The principles of ultrasound and its application in freezing related processes of food materials: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 27, p. 576–585, 1 nov. 2015.

CHOI, W. C.; YUN, H. DO; LEE, J. Y. Mechanical Properties of Mortar Containing Bio-Char From Pyrolysis. **Journal of the Korea institute for structural maintenance and inspection**, v. 16, n. 3, p. 67–74, 30 maio 2012.

CHRISTIE, R. **Colour Chemistry**. [s.l.] The Royal Society of Chemistry, 2014.

CHU, J. H. et al. Application of magnetic biochar derived from food waste in heterogeneous sono-Fenton-like process for removal of organic dyes from aqueous solution. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, p. 101455, 1 out. 2020.

DAI, Z. et al. Nitrogen-doped and hierarchically porous carbon derived from spent coffee ground for efficient adsorption of organic dyes. **Carbon Letters**, v. 31, n. 6, p. 1249–1260, 1 dez. 2021.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 3, p. 167–176, 1 set. 2015.

DIN, S. U. et al. Investigation on Cadmium Ions Removal from Water by a Nanomagnetite Based Biochar Derived from *Eleocharis Dulcis*. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 31, n. 1, p. 415–425, 1 jan. 2021.

DIVYAPRIYA, G. et al. Advanced Treatment of Real Wastewater Effluents by an Electrochemical Approach. p. 85–122, 2021.

DU, J. et al. Mesoporous sulfur-modified iron oxide as an effective Fenton-like catalyst for degradation of bisphenol A. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 184, p. 132–141, 5 maio 2016.

ELMETWALLY, A. E. et al. Insight into heterogeneous Fenton-sonophotocatalytic degradation of nitrobenzene using metal oxychlorides. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 452–462, 8 fev. 2019.

ELTAWAIL, A. S. et al. Novel Biogenic Synthesis of a Ag@Biochar Nanocomposite as an Antimicrobial Agent and Photocatalyst for Methylene Blue Degradation. **ACS Omega**, v. 7, n. 9, p. 8046–8059, 8 mar. 2022.

ERTUGAY, N.; ACAR, F. N. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1158–S1163, 1 fev. 2017.

ESSABIR, H. et al. Thermo-mechanical performances of polypropylene biocomposites based on untreated, treated and compatibilized spent coffee grounds. **Composites Part B: Engineering**, v. 149, p. 1–11, 15 set. 2018.

FENTON, H. J. H. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, n. 0, p. 899–910, 1 jan. 1894.

FERREIRA PEREIRA, L. et al. Ultrasound irradiation effect on morphological and adsorptive properties of a nanoscale 3D Zn-coordination polymer and derived oxide. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 69, p. 105275, 1 dez. 2020.

GEBREEYESSUS, G. D. Towards the sustainable and circular bioeconomy: Insights on spent coffee grounds valorization. **Science of The Total Environment**, v. 833, p. 155113, 10 ago. 2022.

GOEL, M. et al. Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds - A comparative study. **Water Research**, v. 38, n. 19, p. 4247–4261, 1 nov. 2004.

GONG, X.; GUO, Z.; WANG, Z. Variation of Char Structure during Anthracite Pyrolysis Catalyzed by Fe₂O₃ and Its Influence on Char Combustion Reactivity. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 9, p. 4547–4552, 17 set. 2009.

GULFAM-E-JANNAT, S. et al. Industrial Water Demand and Wastewater Generation: Challenges for Bangladesh's Water Industry. **ACS ES and T Water**, v. 3, n. 6, p. 1515–1526, 9 jun. 2023.

HU, Y. et al. Defect-engineered WO₃-x@MoS₂ hollow tube exhibiting enhanced Fenton-like and photocatalytic activities via electric field rearrangement and band alignment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 320, p. 122013, 1 jan. 2023.

HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. [s.l.] Wiley, 2002.

IHSANULLAH, I.; BILAL, M.; JAMAL, A. Recent Developments in the Removal of Dyes from Water by Starch-Based Adsorbents. **The Chemical Record**, v. 22, n. 7, p. e202100312, 1 jul. 2022.

ISLAM, T. et al. Impact of textile dyes on health and ecosystem: a review of structure, causes, and potential solutions. **Environmental Science and Pollution Research** **2022** **30:4**, v. 30, n. 4, p. 9207–9242, 2 dez. 2022.

KAHOUSH, M. et al. Bio-Fenton and Bio-electro-Fenton as sustainable methods for degrading organic pollutants in wastewater. **Process Biochemistry**, v. 64, p. 237–247, 1 jan. 2018.

KAMALI, M.; ESMAEILI, H.; TAMJIDI, S. Synthesis of Zeolite Clay/Fe-Al Hydrotalcite Composite as a Reusable Adsorbent for Adsorption/Desorption of Cationic Dyes. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 47, n. 5, p. 6651–6665, 1 maio 2022.

KANJAL, M. I. et al. A Study of Treatment of Reactive Red 45 Dye by Advanced Oxidation Processes and Toxicity Evaluation Using Bioassays. **Sustainability** **2023**, Vol. 15, Page 7256, v. 15, n. 9, p. 7256, 27 abr. 2023.

KARACA, M. et al. Usage of MnFe₂O₄-rGO Nanocomposite as efficient Fenton catalyst for Tetracycline removal by heterogeneous sono Fenton process: Characterizations, catalytic performance assessment, and mechanism. **Materials Chemistry and Physics**, v. 309, p. 128379, 1 nov. 2023.

KEILUWEIT, M. et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 1247–1253, 2010.

KHAN, M. M.; LEE, J.; CHO, M. H. Au@TiO₂ nanocomposites for the catalytic degradation of methyl orange and methylene blue: An electron relay effect. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1584–1590, 25 jul. 2014.

KHAN, W. U. et al. A critical review of hazardous waste generation from textile industries and associated ecological impacts. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 100, n. 1, p. 100829, 1 jan. 2023.

KHATAEE, A.; AREFI-OSKOUI, S.; SAMAEI, L. ZnFe-Cl nanolayered double hydroxide as a novel catalyst for sonocatalytic degradation of an organic dye. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 703–713, 1 jan. 2018.

KHENNICHE, L. et al. Single-step and two-step syntheses of magnetic carbons from coffee residue: elimination of sulfamethazine by adsorption. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 20, n. 1, p. 755–768, 1 jan. 2023.

KIM, J. G.; KIM, H. BIN; BAEK, K. Novel electrochemical method to activate biochar derived from spent coffee grounds for enhanced adsorption of lead (Pb). **Science of The Total Environment**, v. 886, p. 163891, 15 ago. 2023.

KONNEH, M. et al. Adsorption and desorption of nutrients from abattoir wastewater: modelling and comparison of rice, coconut and coffee husk biochar. **Heliyon**, v. 7, n. 11, p. e08458, 1 nov. 2021.

KOURMENTZA, C. et al. Spent coffee grounds make much more than waste: Exploring recent advances and future exploitation strategies for the valorization of an emerging food waste stream. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 980–992, 20 jan. 2018.

KOVALCIK, A.; OBRUCA, S.; MAROVA, I. Valorization of spent coffee grounds: A review. **Food and Bioproducts Processing**, v. 110, p. 104–119, 1 jul. 2018.

KUA, T. A. et al. Environmental and economic viability of Alkali Activated Material (AAM) comprising slag, fly ash and spent coffee ground. **International Journal of Sustainable Engineering**, v. 12, n. 4, p. 223–232, 4 jul. 2019.

LABARAN, B. A.; VOHRA, M. S. Photocatalytic removal of selenite and selenate species: effect of EDTA and other process variables. **Environmental Technology**, v. 35, n. 9, p. 1091–1100, 3 maio 2014.

LEE, J. C. et al. Iron-impregnated spent coffee ground biochar for enhanced degradation of methylene blue during cold plasma application. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 98, p. 383–388, 25 jun. 2021.

LEHMANN, J. ; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management**. [s.l.] Routledge, 2015.

LENG, L.; HUANG, H. An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability. **Bioresource Technology**, v. 270, p. 627–642, 1 dez. 2018.

LI, J. et al. Application of α -Fe₂O₃-based heterogeneous photo-Fenton catalyst in wastewater treatment: A review of recent advances. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108329, 1 out. 2022.

LI, L. et al. Degradation of naphthalene with magnetic bio-char activate hydrogen peroxide: Synergism of bio-char and Fe–Mn binary oxides. **Water Research**, v. 160, p. 238–248, 1 set. 2019.

LI, L. et al. Insights into reactive species generation and organics selective degradation in Fe-based heterogeneous Fenton-like systems: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 454, p. 140126, 15 fev. 2023.

LINARES-HERNÁNDEZ, I. et al. Degradation of commercial paraquat in a solar-Fenton pilot lagoon using iron oxalate as a chelating agent: Hydro-thermal analysis with CFD. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 429, p. 113914, 1 ago. 2022.

LIU, Y. et al. A review of treatment technologies for produced water in offshore oil and gas fields. **Science of The Total Environment**, v. 775, p. 145485, 25 jun. 2021.

LIU, Y.; WANG, J. Multivalent metal catalysts in Fenton/Fenton-like oxidation system: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 466, p. 143147, 15 jun. 2023.

MADHAV, S. et al. Water Pollutants: Sources and Impact on the Environment and Human Health. p. 43–62, 2020.

MANYÀ, J. J. Pyrolysis for biochar purposes: A review to establish current knowledge gaps and research needs. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 15, p. 7939–7954, 7 ago. 2012.

MASSARO SOUSA, L.; FERREIRA, M. C. Spent coffee grounds as a renewable source of energy: An analysis of bulk powder flowability. **Particuology**, v. 43, p. 92–100, 1 abr. 2019.

MECHATI, S. et al. Modeling and Optimization of Hybrid Fenton and Ultrasound Process for Crystal Violet Degradation Using AI Techniques. **Water 2023, Vol. 15, Page 4274**, v. 15, n. 24, p. 4274, 14 dez. 2023.

MIAN, M. M.; LIU, G. Sewage sludge-derived TiO₂/Fe/Fe₃C-biochar composite as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of methylene blue. **Chemosphere**, v. 215, p. 101–114, 1 jan. 2019.

MOHAN, D. et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 191–202, 1 maio 2014.

MOLOANTOA, K. M. et al. Nitrate Water Contamination from Industrial Activities and Complete Denitrification as a Remediation Option. **Water 2022, Vol. 14, Page 799**, v. 14, n. 5, p. 799, 3 mar. 2022.

MUHAMMED, H. A. et al. Mitigating water contamination by controlling anthropogenic activities of organochlorine pesticides (OCPs) for surface water quality assurance. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 8, p. 100474, 1 dez. 2023.

MUJTABA, G. et al. Physio-Chemical Characterization of Biochar, Compost and Co-Composted Biochar Derived from Green Waste. **Sustainability 2021, Vol. 13, Page 4628**, v. 13, n. 9, p. 4628, 21 abr. 2021.

MURTHY, P. S.; MADHAVA NAIDU, M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 66, p. 45–58, 1 set. 2012.

NADERI, M. et al. Ultrasound assisted Sono-Fenton process including FeMnO₃ nanocatalysts for degradation of phenazopyridine. **Journal of Molecular Liquids**, v. 390, p. 122916, 15 nov. 2023.

PANDA, S. K. et al. Magnetite nanoparticles as sorbents for dye removal: a review. **Environmental Chemistry Letters 2021 19:3**, v. 19, n. 3, p. 2487–2525, 13 jan. 2021.

PANG, Y. L.; ABDULLAH, A. Z. Fe³⁺ doped TiO₂ nanotubes for combined adsorption-sonocatalytic degradation of real textile wastewater. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 473–481, 7 jan. 2013.

PANG, Y. L.; ABDULLAH, A. Z.; BHATIA, S. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. **Desalination**, v. 277, n. 1, p. 1–14, 15 ago. 2011.

PELALAK, R. et al. State-of-the-art recent applications of layered double hydroxides (LDHs) material in Fenton-based oxidation processes for water and wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 474, p. 145511, 15 out. 2023.

PIRSAHEB, M.; MORADI, N. Sonochemical degradation of pesticides in aqueous solution: investigation on the influence of operating parameters and degradation pathway – a systematic review. **RSC Advances**, v. 10, n. 13, p. 7396–7423, 18 fev. 2020.

PONNUSAMY, V. K. et al. Review on sustainable production of biochar through hydrothermal liquefaction: Physico-chemical properties and applications. **Bioresource Technology**, v. 310, p. 123414, 1 ago. 2020.

POZA-NOGUEIRAS, V. et al. Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts – A review. **Chemosphere**, v. 201, p. 399–416, 1 jun. 2018.

PURI, S.; VERMA, A. Color removal from secondary treated pulp & paper industry effluent using waste driven Fe–TiO₂ composite. **Chemosphere**, v. 303, p. 135143, 1 set. 2022.

R. M, C. **Handbook of Textile and Industrial Dyeing- 17-Fluorescent dyes**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2011.

RAFAQAT, S. et al. Recent progress in treatment of dyes wastewater using microbial-electro-Fenton technology. **RSC Advances**, v. 12, n. 27, p. 17104–17137, 9 jun. 2022.

RAHMANI, A. R. et al. Integrated advanced oxidation process, sono-Fenton treatment, for mineralization and volume reduction of activated sludge. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 168, p. 120–126, 30 jan. 2019.

RAMOS, M. D. N. et al. A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 155, p. 366–386, 1 nov. 2021.

RAWAT, D. et al. Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 528–537, 1 fev. 2018.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 247–255, 1 maio 2001.

ROKHINA, E. V.; REPO, E.; VIRKUTYTE, J. Comparative kinetic analysis of silent and ultrasound-assisted catalytic wet peroxide oxidation of phenol. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 3, p. 541–546, 1 mar. 2010.

RUBEENA, K. K. et al. Iron impregnated biochars as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of acid red 1 dye. **Journal of Environmental Management**, v. 226, p. 320–328, 15 nov. 2018.

SABERIAN, M. et al. Recycling of spent coffee grounds in construction materials: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 289, p. 125837, 20 mar. 2021.

SAEMIAN, T. et al. Synthesis and characterization of CoFe₂O₄/SiO₂/Cu-MOF for degradation of methylene blue through catalytic sono-Fenton-like reaction. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 138, p. 109305, 1 abr. 2022.

SAFARIK, I. et al. Magnetically modified spent coffee grounds for dyes removal. **European Food Research and Technology**, v. 234, n. 2, p. 345–350, 8 fev. 2012.

SAMSAMI, S. et al. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 143, p. 138–163, 1 nov. 2020.

SDC. **Society of Dyers and Colourist. Definitions of a dye and a pigment.** Disponível em: <<https://colour-index.com/definitions-of-a-dye-and-a-pigment>>. Acesso em: 11 dez. 2023.

SENADHEERA, S. S. et al. Application of biochar in concrete – A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 143, p. 105204, 1 out. 2023.

SHABIR, M. et al. A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 112, p. 1–19, 25 ago. 2022.

SHAIBUR, M. R. Heavy metals in chrome-tanned shaving of the tannery industry are a potential hazard to the environment of Bangladesh. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 7, p. 100281, 1 jun. 2023.

SHRIVASTAVA, V. et al. Wastewater in the food industry: Treatment technologies and reuse potential. **Chemosphere**, v. 293, p. 133553, 1 abr. 2022.

SOLAYMAN, H. M. et al. Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, p. 109610, 1 jun. 2023.

SOLOMAKOU, N.; TSAFRAKIDOU, P.; GOULA, A. M. Valorization of SCG through Extraction of Phenolic Compounds and Synthesis of New Biosorbent. **Sustainability** 2022, Vol. 14, Page 9358, v. 14, n. 15, p. 9358, 30 jul. 2022.

SUNDARARAMAN, S. et al. Emerging pharma residue contaminants: Occurrence, monitoring, risk and fate assessment – A challenge to water resource management. **Science of The Total Environment**, v. 825, p. 153897, 15 jun. 2022.

TALA, W.; CHANTARA, S. Use of spent coffee ground biochar as ambient PAHs sorbent and novel extraction method for GC-MS analysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 13, p. 13025–13040, 1 maio 2019.

WANG, J.; WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 1002–1022, 1 ago. 2019.

WATCHARENWONG, A. et al. Decolorization of Melanoidin Using Sono–Fenton and Photo–Fenton Processes. **Waste 2023, Vol. 1, Pages 455-467**, v. 1, n. 2, p. 455–467, 5 maio 2023.

WEBER, K.; QUICKER, P. Properties of biochar. **Fuel**, v. 217, p. 240–261, 1 abr. 2018.

WEN, X. et al. Large-scale converting waste coffee grounds into functional carbon materials as high-efficient adsorbent for organic dyes. **Bioresource Technology**, v. 272, p. 92–98, 1 jan. 2019.

WU, X.; DHANASEKARAN, S. Protective effect of leaf extract of *Abutilon indicum* on DNA damage and peripheral blood lymphocytes in combating the oxidative stress. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 28, n. 8, p. 943–950, 1 ago. 2020.

XIA, J. et al. Three-dimensional porous graphene-like sheets synthesized from biocarbon via low-temperature graphitization for a supercapacitor. **Green Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 694–700, 5 fev. 2018.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 1 ago. 2007.

YOUSSEF, N. A. et al. Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 3, p. 317–321, 1 set. 2016.

ZENG, S.; KAN, E. FeCl₃-activated biochar catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of antibiotic sulfamethoxazole in water. **Chemosphere**, v. 306, p. 135554, 1 nov. 2022.

ZHANG, H. et al. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, n. 3, p. 325–330, 1 mar. 2009.

ZHANG, M. HUI et al. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. **Science of The Total Environment**, v. 670, p. 110–121, 20 jun. 2019.

ZHAO, X. et al. Application of electrochemistry technology to effectively inhibit dye pollution and unfixed dye transfer in a washing microenvironment. **Chemical Papers**, v. 77, n. 4, p. 1951–1970, 1 abr. 2023.

ZHU, X. et al. Controllable synthesis of magnetic carbon composites with high porosity and strong acid resistance from hydrochar for efficient removal of organic pollutants: An overlooked influence. **Carbon**, v. 99, p. 338–347, 1 abr. 2016.

ZHU, Y. et al. The differences in heterogeneous Fenton catalytic performance and mechanism of various iron minerals and their influencing factors: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 325, p. 124702, 15 nov. 2023.