



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO DA BIOMASSA DE
GRAVIOLA COMO ADSORVENTE DE CORANTE TÊXTIL**

LHORENZO MORANDI

RECIFE

2023

LHORENZO MORANDI

**AVALIAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO DA BIOMASSA DE
GRAVIOLA COMO ADSORVENTE DE CORANTE TÊXTIL**

Monografia apresentada por LHORENZO MORANDI como pré-requisito de conclusão do Curso de Licenciatura em Química, da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

RECIFE

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M829

Morandi, Lhorenzo

AVALIAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO DA BIOMASSA DE GRAVIOLA COMO ADSORVENTE DE CORANTE TÊXTIL / Lhorenzo Morandi. - 2023.
63 f. : il.

Orientadora: Ivoneide de Carvalho Lopes Barros.
Inclui referências.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Licenciatura em Química, Recife, 2023.

1. Carvão Ativado. 2. Biomassa residual. 3. Adsorção. 4. Corante. 5. Estudo cinético. I. Barros, Ivoneide de Carvalho Lopes, orient. II. Título

CDD 540

LHORENZO MORANDI

**AVALIAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO DA BIOMASSA DE
GRAVIOLA COMO ADSORVENTE DE CORANTE TÊXTIL**

Aprovada em: 21 de setembro de 2023

Banca examinadora

Prof. Dra. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros - Orientadora
DQ-UFRPE

Prof. Dra. Katia Cristina Silva De Freitas - 1º Examinador
DQ-UFRPE

Prof. Dr. Wagner Eduardo da Silva - 2º Examinador
DQ-UFRPE

AGRADECIMENTOS

Gostaria inicialmente de agradecer aos meus pais, Sidinei e Rosa, por todo o apoio desde sempre. Eu não poderia ter um ambiente familiar melhor do que me foi proporcionado, além da estrutura e suporte emocional.

Agradeço a minha orientadora, Prof. Ivoneide, pela orientação em toda minha jornada acadêmica, desde o início, sempre me orientando da melhor forma possível, formando uma parceria de longa data.

Agradeço a Sebastião e Camilla, que ao longo dos anos se tornaram muito mais que parceiros de pesquisa, mas grandes amigos, em que dividimos muitas risadas, desesperos, alívios e bons momentos, a jornada foi muito mais leve com a presença de vocês.

Agradeço muito ao amor da minha vida, Marina, que foi de extrema importância no processo da escrita da monografia, me dando muito suporte com tudo, e estando sempre ao meu lado, sou muito grato e sortudo de poder ter você comigo, te amo tanto!

Por fim, agradeço a todos os professores do curso de Licenciatura em Química que contribuíram para minha formação, com todo seu conhecimento e conselhos.

RESUMO

Sabe-se que as indústrias têxteis descartam uma grande quantidade de resíduos poluentes nas águas, e os corantes são um dos principais agentes poluidores, podendo acarretar sérios problemas ambientais. Estudo com carvão ativado produzido da biomassa residual tem demonstrado eficiência no processo de adsorção de corantes em água, isto porque o carvão ativado possui uma grande área superficial e microporosidade, o que reforça sua capacidade de remoção desses contaminantes. Nesse sentido, foi proposta a síntese do carvão ativado a partir da biomassa residual de graviola cuja aplicação como adsorvente de corantes, em meio aquoso, foi avaliada utilizando o corante têxtil preto Remazol B como modelo. Inicialmente, a biomassa de graviola, lavada com água corrente, seca e moída, foi caracterizada através de análise imediata, resultando em teores de umidade, de cinza e de materiais voláteis, de 6,32%, 3,18% e 75,7%, respectivamente, sendo qualificada como material com propriedades de adsorção e ainda apontando que a maior parte do material irá se decompor rapidamente no processo de combustão, facilitando-o. O carvão ativado de biomassa de graviola (CAG) foi preparado por meio da carbonização do resíduo da semente de graviola em forno mufla e ativação com $ZnCl_2$, sendo caracterizado via DRX, FTIR e Ponto de Carga Zero (PCZ). Também foram realizados ensaios de adsorção do CAG, buscando avaliar a influência do pH do meio, da massa de adsorvente e da temperatura frente à remoção do corante têxtil preto remazol B, além de aplicar os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo de *Elovich*. O valor de 5,04 encontrado para o PCZ se mostrou de acordo com os resultados obtidos para os ensaios da influência do pH, pois valores de pH abaixo do PCZ apresentaram uma remoção maior do que valores acima do PCZ. Nesse estudo, O melhor resultado foi para $pH = 2$. Os melhores resultados para a adsorção do corante preto remazol B foram obtidos em soluções com $pH = 2$, concentração de 50 mg.L^{-1} que utilizaram 20 mg do adsorvente CAG, conquistando cerca de 95% de remoção. Na aplicação dos modelos cinéticos, o modelo de *Elovich* obteve o melhor ajuste, podendo explicar que o processo de adsorção do corante utilizando CAG é regido por quimissorção.

Palavras-chave: carvão ativado, biomassa residual, adsorção, corante, estudo cinético.

ABSTRACT

It is well known that the textile industry discharges a large amount of polluting waste into water sources, therefore dyes are one of the main polluting agents, which can cause serious environmental problems. Studies using activated carbon produced from residual biomass have shown efficiency in the process of adsorbing dyes in water, that is because activated carbon has a large surface area and microporosity, which reinforces its ability to remove these contaminants. In this context, the synthesis of activated carbon from residual soursop biomass was proposed whose application as a dye adsorbent in aqueous media was evaluated using the textile dye Remazol black B as a model. Initially, the soursop biomass, was washed with running water, dried and ground and characterized through immediate analysis, resulting in moisture, ash and volatile material contents of 6.32%, 3.18% and 75.7%, respectively, qualifying it as a material with adsorption properties and also indicating that most of the material will decompose quickly in the combustion process, facilitating it. Activated carbon from soursop biomass (CAG) was prepared by carbonizing the soursop seed residue in a muffle furnace and activating it with $ZnCl_2$. It was characterized using XRD, FTIR and Zero Charge Point (ZCP). CAG adsorption tests were also carried out to evaluate the influence of the pH of the medium, the mass of adsorbent and the temperature on the removal of the black textile dye remazol B, in addition to applying the pseudo-first order, pseudo-second order and *Elovich* kinetic models. The value of 5.04 found for the PCZ was in line with the results obtained for the pH influence tests, since pH values below the PCZ showed greater removal than values above the PCZ. In this study, the best result was for $pH = 2$. The best results for the adsorption of the black dye remazol B were obtained in solutions with $pH = 2$ and a concentration of 50 mg.L⁻¹ using 20 mg of the CAG adsorbent, achieving around 95% removal. In the application of kinetic models, the *Elovich* model obtained the best fit and can explain that the dye adsorption process using CAG is governed by chemisorption.

Keywords: activated carbon, residual biomass, adsorption, dye, kinetic study.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Estrutura do corante têxtil preto Remazol B.....	20
Figura 2 -	Estruturas da celulose, hemicelulose e lignina.....	24
Figura 3 -	Tipos de conversão da biomassa.....	25
Figura 4 -	Árvore da espécie <i>Annona muricata L.</i>	27
Figura 5 -	Fruto da espécie <i>Annona muricata L.</i>	27
Figura 6 -	Grupos funcionais presentes na estrutura do carvão ativado.....	29
Figura 7 -	Fluxograma referente a produção do carvão ativado via ativação química. 1: Em uma etapa, com ativação direto na biomassa; 2: Em duas etapas, com ativação no biochar pirolisado.....	30
Figura 8 -	Imagens da Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um carvão sem ativação (a) e um carvão ativado (b).....	31
Figura 9 -	Etapas da cinética de adsorção.....	32
Figura 10 -	Resíduo da semente da graviola.....	41
Figura 11 -	Resíduo de semente de graviola após moagem.....	41
Figura 12 -	Amostra do carvão CAG após etapas impregnação com $ZnCl_2$ e tratamento térmico.....	44
Figura 13 -	Espectros da difração de raios-X dos carvões ativados e da semente in natura: CAG e SG.....	45
Figura 14 -	Espectro no Infravermelho da amostra de semente de graviola (SG).....	46
Figura 15 -	Espectro no infravermelho da amostra de carvão ativado (CAG).....	47
Figura 16 -	Medição do pH de solução inicial.....	48
Figura 17 -	Medição do pH da solução com CAG após 24h sob agitação.....	48
Figura 18 -	Curva de calibração para o corante preto remazol B.....	49
Figura 19 -	Curva de adsorção para remoção do corante preto remazol B em pH 2 utilizando CAG. Concentração do corante: 100 mg.L-1; temperatura: ambiente; massa de adsorvente: 50 mg.....	50
Figura 20 -	Curva de adsorção para remoção do corante preto remazol B em pH 6 utilizando CAG. Concentração do corante: 100 mg.L-1; temperatura: ambiente; massa de adsorvente: 50 mg.....	50

Figura 21 - Percentual de remoção do corante preto remazol B com diferentes massas de CAG, mediante ao tempo de contato. Concentração do corante: 50 mg.L-1; temperatura: ambiente.....	51
Figura 22 - Percentual de remoção do corante preto remazol B com diferentes massas de CAG, mediante ao tempo de contato. Concentração do corante: 100 mg.L-1; temperatura: ambiente.....	52
Figura 23 - Influência do tempo de contato no percentual de remoção do corante preto remazol B. Concentração do corante: 50 mg.L-1; temperatura: 60°C; massa de adsorvente: 20 mg.....	53
Figura 24 - Gráfico da cinética de adsorção do corante preto remazol B para solução com 100 mg.L-1. Temperatura ambiente.....	55
Figura 25 - Gráfico da cinética de adsorção do corante preto remazol B para solução com 50 mg.L-1. Temperatura ambiente.....	56
Figura 26 - Gráfico da cinética de adsorção do corante preto remazol B para solução com 50 mg.L-1. Temperatura: 60°C.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação dos corantes quanto a sua classe química.....	18
Tabela 2 -	Classificação dos corantes quanto a suas aplicações.....	19
Tabela 3 -	Propriedades físico-químicas de diversos tipos de biomassa.....	25
Tabela 4 -	Características da composição química da graviola.....	28
Tabela 5 -	Dados do ensaio de umidade da semente de graviola.....	42
Tabela 6 -	Dados do ensaio de teor de cinzas da semente de graviola in natura.....	43
Tabela 7 -	Dados do ensaio para determinação de materiais voláteis da semente de graviola in natura.....	43
Tabela 8 -	pH inicial e final de cada solução contendo carvão ativado.....	47
Tabela 9 -	Valores otimizados a partir dos modelos cinéticos. Condições reacionais: Massa de adsorvente = 20 mg; pH = 2; Tempo máximo de contato = 150 min; Vsol = 50 mL; Temperatura ambiente.....	53
Tabela 10 -	Valores otimizados a partir dos modelos cinéticos. Condições reacionais: Massa de adsorvente = 20 mg; pH = 2; Tempo máximo de contato = 180 min; Vsol = 50 mL; Temperatura: 60°C.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA	Carvão Ativado
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
uH	Unidade de Hazen
mg Pt/L	mg de Platina por litro
DRX	Difração de Raios-X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho
PCZ	Ponto de Carga Zero
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CAG	Carvão Ativado de Graviola
SG	Semente de Graviola <i>in natura</i>
min	Minutos
h	Horas

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
1. OBJETIVOS	16
1.1. Geral	16
1.2. Específicos	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TÉORICA	17
2.1. Poluição aquática	17
2.2. Corantes	18
2.3. Adsorção e adsorventes	21
2.4. Biomassa e processos de conversão	23
2.5. Biomassa proveniente da semente de graviola	26
2.6. Carvão Ativado	29
2.7. Estudo cinético da adsorção	31
3. METODOLOGIA	35
3.1. Amostragem do resíduo da semente da graviola	35
3.2. Análise imediata da biomassa de graviola	35
3.2.1. Teor de umidade	35
3.2.2. Teor de Cinzas	35
3.2.3. Materiais Voláteis	36
3.3. Preparação do carvão ativado	36
3.3.1. Ativação química	36
3.3.2. Tratamento térmico da amostra	36
3.4. Caracterização do carvão ativado	37
3.4.1. Difração de Raios-X	37
3.4.2. Espectroscopia no Infravermelho	37
3.4.3. Determinação e estudo do PCZ	37
3.5. Ensaio de adsorção do corante preto remazol B	38
3.5.1. Avaliação da influência do pH do meio na adsorção	38
3.5.2. Avaliação da influência da massa de adsorvente na adsorção	38
3.6. Estudo cinético da adsorção	38
3.6.1. Pseudo-primeira ordem	39
3.6.2. Pseudo-segunda ordem	39
3.6.3. Modelo de Elovich	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41

4.1. Amostragem da matéria-prima	41
4.2. Moagem da torta residual das sementes de graviola	41
4.3. Caracterização do resíduo da semente de graviola	42
4.3.1. Teor de Umidade	42
4.3.2. Teor de Cinzas	42
4.3.3. Materiais voláteis	43
4.4. Preparação dos carvões ativados.....	44
4.4.1. Ativação Química	44
4.4.2. Tratamento térmico da amostra	44
4.5. DRX e FTIR do CAG e da biomassa	45
4.5.1. Difração de Raios-X	45
4.5.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	45
4.5.3. Determinação e estudo do PCZ do CAG	47
4.6. Ensaio de adsorção.....	49
4.6.1. Influência do pH na adsorção	49
4.6.2. Influência da massa de adsorvente na adsorção	51
4.6.3. Influência da temperatura na adsorção	52
4.6.4. Estudo cinético de adsorção	53
5. CONCLUSÕES	57
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	58
REFERÊNCIAS	59

INTRODUÇÃO

É de conhecimento comum a série de problemas ambientais causados pelas indústrias, especialmente aquelas que causam a poluição de efluentes, ocasionadas pelas águas descartadas provenientes de indústrias têxteis, alimentícias, de cosméticos e automotivas (NEVES, 2015; DE COSTA; FURMANSKI; DOMINGUINI, 2015). Nesse tipo de poluição, as indústrias têxteis são consideradas as principais agentes, pois além do tamanho desse setor, os rejeitos descartados constituem corantes, que acarretam sérios problemas no meio aquático e social (DE COSTA; FURMANSKI; DOMINGUINI, 2015; FREIRE; NOVA; FILHO, 2017).

Para o processo de tingimento das peças de tecido dentro da indústria têxtil, a água é indispensável, assim como os corantes. Nesse processo, uma pequena parcela desses pigmentos não se fixa às fibras dos tecidos e acaba permanecendo na água, que ao ser lançada de volta ao ambiente, sem o devido tratamento, torna-se um agente poluidor. Mesmo em pequena quantidade, os corantes podem ser agressivos ao meio ambiente por conta de afetarem a transparência da água, solubilidade dos gases e por serem tóxicos em diversas situações (FREIRE; NOVA; FILHO, 2017; PERILLI, 2014). Além disso, podem ser prejudiciais também a população, tanto pela utilização da água como fonte de alimento e renda, como para o uso doméstico da mesma (NAIANA *et al.*, 2020). Um dos corantes mais utilizados na indústria têxtil é o corante preto remazol B, sendo aproximadamente 60% da totalidade dos corantes utilizados nessa área (DE COSTA; FURMANSKI; DOMINGUINI, 2015; FREIRE; NOVA; FILHO, 2017).

Nos últimos anos houve um aumento na atenção em relação aos despejos de corantes nos efluentes, sendo observados estudos que visam tratar esse rejeito líquido industrial. Processos como precipitação, troca iônica, coagulação, osmose reversa e adsorção vem sendo estudados para esse tipo de tratamento. Dada a sua eficiência, a adsorção é o processo mais amplamente pesquisado, pois além de apresentar possibilidade de reuso da água após um processo de purificação e do adsorvente, apresenta facilidade de implementação e flexibilidade (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A adsorção pode ser vista como um processo de transferência de massa, em que as partículas de uma substância em meio aquoso ou gasoso se concentram e se fixam na superfície de um material sólido, podendo haver assim a separação das substâncias do meio (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Esses processos podem ser regidos de diferentes formas, a

dependem das características do material sólido (adsorvente) e das substâncias a serem separadas, chamadas de adsorvatos. Vários estudos podem ser feitos para medir seus parâmetros, como, a capacidade de adsorção em relação ao tempo, temperatura, pH, a natureza do processo, as interações moleculares, dentre outros (NASCIMENTO *et al.*, 2020; RODRIGUES *et al.* 2019).

Estudos do equilíbrio e estudos cinéticos são os mais utilizados para determinação de alguns desses parâmetros. O estudo do equilíbrio de adsorção analisa a capacidade máxima de adsorção de determinado material, através de dados experimentais aplicados a uma isoterma, gerando um gráfico. Já os estudos cinéticos de adsorção, estudam a capacidade de adsorção frente ao tempo de contato, que pode ser utilizado para determinar a natureza do processo analisado. Para isso, vários modelos cinéticos lineares são utilizados e aplicados a partir de dados obtidos experimentalmente (NASCIMENTO *et al.*, 2020; RODRIGUES *et al.* 2019).

Outro ponto que torna a adsorção um método mais atrativo que outros, é a maneira de se obter adsorventes efetivos, através de matéria orgânica, a exemplo da biomassa. Esta pode ser conceituada como toda matéria orgânica de origem vegetal ou animal, podendo ser derivada de resíduos agrícolas, alimentícios, entre outros. A estrutura da biomassa é composta essencialmente de celulose, hemicelulose e lignina. Por meio da pirólise, um processo de calcinação em altas temperaturas e sem material oxidante, a biomassa pode ser transformada em biocarvão, que pode ser funcionalizado a partir de ativação física, com CO₂ e/ou água ou ativação química, com agentes ativantes químicos, e assim gerar um material conhecido como carvão ativado (CA). O CA também pode ser gerado a partir de ativação química da biomassa, sem passar pelo processo de pirólise. De Costa, Furmanski e Dominghini (2015) produziram carvão ativado de cascas de nozes via ativação química, com agente ativante ZnCl₂ em proporção de 1:5, seguido de tratamento térmico a 600 °C por 2h. Já Moraes *et al.* (2019), produziram um carvão ativado a partir de madeira de eucalipto, via ativação física direta, onde foi biomassa foi colocada *in natura* diretamente no forno de ativação, com agente ativante o vapor de água. (GABRIEL, 2019; MORAIS *et al.*, 2019; TOSCANO, 2018; DE COSTA; FURMANSKI; DOMINGUINI, 2015; VIEIRA *et al.*, 2014).

O carvão ativado (CA) é um dos adsorventes mais utilizados e mais eficazes para remoção de contaminantes em meio aquoso, por conta da sua grande área superficial e microporosidade, além da facilidade de ser obtido a partir da biomassa residual (NEVES, 2015; DE COSTA; FURMANSKI; DOMINGUINI, 2015). Sendo assim, será possível produzir um

adsorvente de alta efetividade e baixo custo através do carvão ativado feito com biomassa residual de graviola?

Neste contexto, o presente trabalho propõe a utilização sustentável de um carvão ativado, produzido a partir da biomassa residual de graviola, como adsorvente de corantes oriundos da indústria têxtil, cuja aplicabilidade do material foi averiguada mediante utilização do corante preto Remazol B, que serviu como molécula modelo para avaliação dos parâmetros físico-químicos provenientes do processo de adsorção.

1. OBJETIVOS

1.1. Geral

- Preparar e caracterizar carvão ativado proveniente da biomassa de graviola para aplicação como adsorvente na remoção do corante têxtil preto remazol B em meio aquoso.

1.2. Específicos

- Preparar e caracterizar via DRX, FTIR e PCZ o carvão ativado a partir da biomassa residual de graviola;
- Realizar testes de adsorção para remoção do corante têxtil preto remazol B de soluções aquosas na presença do adsorvente de biomassa de graviola preparado;
- Realizar estudo cinético da adsorção do corante em meio aquoso, através dos modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Modelo de *Elovich*.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Poluição aquática

Desde os tempos mais antigos a água sempre foi considerada indispensável para os seres humanos, e para o bom funcionamento de cada sociedade já existente. Sendo assim, a qualidade da água fornecida para a população é um dos fatores mais importantes para que haja o desenvolvimento social, já que esta tem ligação direta ao controle de doenças, e conseqüentemente, a qualidade de vida das populações que a utilizam (NEVES, 2015). Em termos microscópios e estruturais, pode-se dizer que a facilidade da água em ser contaminada vem da sua capacidade de dissolver uma gama muito grande de substâncias, trazendo a necessidade de tratamentos adequados para remoção destes contaminantes, que caso contrário, podem chegar até a população consumidora (NEVES, 2015; VIEIRA *et al.*, 2014).

Na maioria dos países, as indústrias se estabelecem como o segundo maior consumidor de água, atrás apenas da agricultura; e uma das maiores dificuldades encontradas por este setor, é no tratamento das águas contaminadas pelos efluentes industriais (NEVES, 2015; VIEIRA *et al.*, 2014).

Dentre todas, as indústrias têxteis são as que melhor se encaixam neste perfil, como grande poluidora de efluentes. No Brasil, em 2005, foi detectado que cerca de 20% dos corantes utilizados por esse tipo de indústria é perdido durante o processo de tingimento das peças, por conta da não fixação completa à fibra do tecido, o que acarreta no descarte indevido dessas substâncias nas águas de rios e mares (VIEIRA *et al.*, 2014). Diversas características da água podem ser alteradas ao receber esses contaminantes. A transferência de oxigênio pode ser alterada, afetando, portanto, a capacidade da água de restaurar as suas características ambientais naturalmente. Além disso, os corantes podem alterar a coloração da água, e conseqüentemente, diminuir a transparência dos corpos hídricos, inibindo a incidência solar, prejudicando a fauna e flora ali presente. Não só acarreta problemas ambientais, mas também problemas sociais, para a população que se utiliza daquela água contaminada (FREIRE; NOVA; FILHO, 2017; VIEIRA *et al.*, 2014).

Existem resoluções que regulam os parâmetros para a qualidade da água, quantidade de despejos, etc., porém, a fiscalização para o cumprimento das normas nem sempre é efetiva, acarretando na naturalização de descartes inapropriados da água contaminada. A Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 do CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE –

CONAMA, discorre a respeito da classificação de corpos hídricos, como águas doces, salobras e salinas, bem como as diretrizes ambientais, para estabelecer a defesa de seus níveis de qualidade (SATURNINO, 2020; NEVES, 2015; BRASIL, 2005).

Já a Resolução do CONAMA n° 357/05, complementar à anterior, estabelece padrões para lançamentos de efluentes (SATURNINO, 2020; BRASIL, 2005). A Resolução declara que o efluente descartado não pode alterar a classificação do corpo receptor, bem como um máximo de coloração, desde virtualmente ausente até 75 uH ou mg Pt/L, onde têm-se as unidades utilizadas para medição de cor de luz transmitida através de líquidos, a unidade de hazen, ou platina por litro, respectivamente. Para a potabilidade da água, a Portaria n° 518 de 25/03/2004 estabelece um valor de cor aparente de 15 mg Pt/L (SATURNINO, 2020; BRASIL, 2005). Sendo assim, o tratamento dos efluentes se faz necessário para que atendam a legislação vigente.

2.2. Corantes

Os corantes podem ser ditos como compostos químicos que absorvem fixas específicas de radiações eletromagnéticas na região do visível, espalhando radiação complementar que resulta no espectro observável (fenômeno cor), e possuem, de forma geral, grupos nitro, nitroso, azo e carbonila em sua estrutura, onde a coloração de cada corante pode ser modificada ou intensificada por grupos auxocromos, como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo (NEVES, 2015; SATURNINO, 2020). Na tabela 1 pode-se observar a classificação dos corantes mediante sua classe química. Já na tabela 2, a classificação referente a suas aplicações:

Tabela 1 - Classificação dos corantes quanto a sua classe química.

Classe química	Aplicação
Acridina	Básicos, pigmentos orgânicos.
Aminoacetona	À tina, mordentes.
Antraquinona	Ácidos, mordentes, à tina, dispersos, azoicos, básicos, diretos, reativos, pigmentos orgânicos.
Ao enxofre	Enxofre, à cuba.
Azina	Ácidos, básicos, solventes, pigmentos orgânicos.
Azo	Ácidos, diretos, dispersos, básicos, mordentes, reativos.
Azóicos	Básicos, naftóis.

Bases de Oxidação	Corantes especiais para tingimento de pelo, pelegos, cabelos.
Difenilmetano	Ácidos, básicos, mordentes.
Estilbileno	Diretos, reativos, branqueadores ópticos.
Ftalocianina	Pigmentos orgânicos, ácidos, diretos, azoicos, à cuba, reativos, solventes.
Indamina e Indofenol	Básicos, solventes.
Indigóide	À tina, pigmentos orgânicos.
Metina e Polimetina	Básicos, dispersos.
Nitro	Ácidos, dispersos, mordentes.
Nitroso	Ácidos, dispersos, mordentes.
Oxazina	Básicos, mordentes, pigmentos orgânicos.
Quinolina	Ácidos, básicos.
Tiazina	Básicos, mordentes.
Tiazol	Branqueadores ópticos, básicos, diretos.
Triarilmetano	Ácidos, básicos, mordentes.
Xanteno	Ácidos, básicos, mordentes, branqueadores ópticos, solventes.

Fonte: Veloso (2021, apud ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA, 2011)

Tabela 2 - Classificação dos corantes quanto a suas aplicações.

Classe	Principais campos de aplicação
À cuba sulfurados	Fibras naturais e fibras artificiais.
À tina	Fibras naturais.
Ácidos	Alimentos, couro, fibras naturais, fibras sintéticas, lã e papel.
Ao enxofre	Fibras naturais.
Azóicos	Fibras naturais, fibras sintéticas.
Básicos	Couro, fibras sintéticas, lã, madeira e papel.
Diretos	Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel
Dispersos	Fibras artificiais e fibras sintéticas.
Mordentes	Alumínio anodizado, lã, fibras naturais e fibras sintéticas.
Reativos	Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel

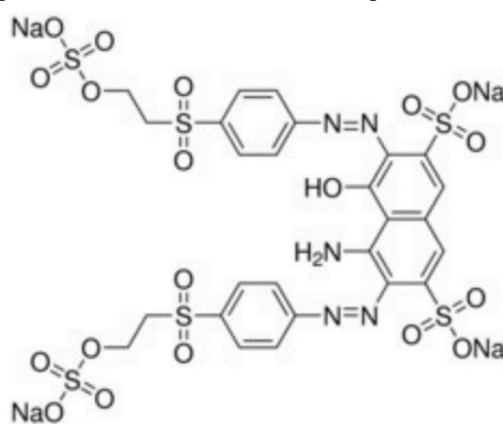
Solventes	Ceras, cosméticos, gasolina, madeira, plásticos, solventes orgânicos, tintas de escrever e vernizes
Pigmentos orgânicos	Tintas gráficas, tintas e vernizes, estamparia têxtil, plásticos.
Pigmentos inorgânicos	Tintas gráficas, tintas e vernizes, estamparia têxtil, plásticos.

Fonte: Adaptado de Veloso (2021, apud ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA, 2011)

Os corantes têxteis são em sua maioria compostos orgânicos utilizados para conferir cor a uma fibra e como pode ser observado na tabela 2, tipos diferentes de fibras requerem o uso de corantes de diferentes categorias (SATURNINO, 2020; VELOSO, 2021)

Os corantes coloridos mais utilizados nas indústrias têxteis, com cerca de 60%, são os corantes do tipo azo reativo, e são cerca de 40% da totalidade do mercado de corantes, pois conseguem atingir uma gama de tonalidades muito grande. Os corantes do tipo azo possuem um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos, como pode-se observar na figura 1, na estrutura do corante preto remazol B, utilizado no presente estudo (NEVES, 2015; FREIRE; NOVA; FILHO, 2017):

Figura 1 - Estrutura do corante têxtil preto remazol B



Fonte: (FREIRE; NOVA; FILHO, 2017)

Os corantes reativos são caracterizados por possuir grupos formadores de ligações covalentes entre o carbono ou fósforo presente na sua estrutura, com oxigênio, nitrogênio ou enxofre do substrato (SATURNINO, 2020; NEVES, 2015). Essas substâncias acabam sendo problemáticas por conta da sua interação com a água, através de reações do grupo eletrofílico com as moléculas de H_2O , hidrolisando o corante, e fazendo com que ele não reaja com a fibra dos tecidos. Essa parcela do corante que não se fixa às peças acaba sendo descartada junto com a água, e com o descarte indevido desses efluentes contaminados, são gerados problemas ambientais e sociais (NEVES, 2015).

O corante preto remazol B, assim como outros corantes azos, tem propriedades e características físico-químicas específicas, que precisam ser ponderadas para realização do tratamento de efluentes contaminados com esse corante. Temperatura, pH do meio e a concentração do corante são fatores que vão influenciar no seu tratamento (NEVES, 2015).

Visando a despoluição, vários métodos de remoção dessas substâncias podem ser aplicados. Dentre vários outros, a adsorção se mostra um método muito efetivo para remoção desse tipo de contaminante de efluentes.

2.3. Adsorção e adsorventes

A adsorção pode ser definida como um processo de transferência de massa, onde uma substância que está presente em fases aquosas ou gasosas, se adere a superfície de um sólido, ficando ali retido, possibilitando assim a separação da substância do meio onde estava (NASCIMENTO *et al.*, 2020; DABROWSKI, 2001, RUTHVEN, 1984). O sólido que possui a capacidade de reter as substâncias em sua superfície é chamado de adsorvente, e a substância retida, adsorvato. Tendo em vista que os componentes adsorvidos se concentram na superfície externa do material sólido, pode-se afirmar que quanto maior essa superfície, mais favorável será a adsorção e por isso, em sua grande maioria, os adsorventes são materiais sólidos com grande área superficial e alta porosidade (NASCIMENTO *et al.*, 2020; DABROWSKI, 2001, RUTHVEN, 1984).

Este método de remoção é um dos mais difundidos e estudados para o tratamento de efluentes, pois muitos outros métodos podem não ser eficazes para remover contaminantes em baixas concentrações e diluídos na água, como é o caso dos corantes (SATURNINO, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2020). Além disso, outros fatores que fazem com que esse processo seja mais atrativo e eficiente são, a sua facilidade de implementação, flexibilidade e a possibilidade de reuso da água após um processo de purificação (DE COSTA; FURMANSKI; DOMINGUINI, 2015)

A adsorção pode ser classificada em dois tipos, baseados na natureza das forças envolvidas no processo, bem como sua intensidade: a quimissorção ou adsorção química, e a fisissorção ou adsorção física (SATURNINO, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2020). A grande diferença desses dois tipos está na interação entre o adsorvente e o adsorvato, onde na adsorção química, essa interação é feita por meio da troca ou compartilhamento de elétrons, o que resulta

em ligações químicas fortes. Já na adsorção física, as interações são estabelecidas através das forças de Van der Waals, que são consideravelmente mais fracas (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Uma diferença importante para esses dois mecanismos é a questão da seletividade do adsorvente em relação ao adsorvato. No caso da quimissorção, existe uma seletividade muito maior, pois não são todas as superfícies do material que possuem sítios ativos com capacidade de reter a substância tida como adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Do ponto de vista termodinâmico, como na adsorção química ocorre uma troca ou compartilhamento efetivo de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, há a liberação de uma quantidade considerável de energia, de mesma ordem de uma reação química, em geral acima de 20 kcal.mol^{-1} , sendo maior que a energia liberada pelo processo de fisissorção, que em geral é abaixo de 10 kcal.mol^{-1} (NASCIMENTO *et al.*, 2020; NEVES, 2015; GEANKOPLIS, 1998). Isso implica em um favorecimento para quimissorção quando há a diminuição da temperatura e aumento da pressão (NEVES, 2015).

Já a fisissorção, ocorre como a maioria dos processos de purificação e separação, com as forças atuantes sendo do tipo Van der Waals, que atuam em estados líquido, sólido e gasoso. Nesse tipo de adsorção, não há uma seletividade do adsorvente, pois como é um mecanismo físico, toda a sua superfície irá agir e reter o adsorvato (SATURNINO, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2020; NEVES, 2015). Mesmo sendo diferentes, ambos os processos, quimissorção e fisissorção, podem coexistir, não sendo completamente independentes um do outro (SATURNINO, 2020). Uma forma de interpretação da adsorção física, sugere que ela ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (CLAUDINO, 2003).

Considerando que os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação das forças envolvidas na quimissorção e fisissorção, vários fatores influenciam nesse processo. São eles, a natureza do material precursor, a polaridade, distribuição dos grupos funcionais, área superficial específica, porosidade e tamanho dos poros (NASCIMENTO *et al.*, 2020; RUTHVEN, 1984). Em relação ao adsorvato, pode existir ou não uma afinidade com o adsorvente, mesmo este sendo considerado efetivo. A propriedade mais impactante para o adsorvato nesse quesito, é a sua polaridade (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Outros fatores que podem influenciar na capacidade de adsorção são a temperatura e o pH do meio, além do Ponto de Carga Zero (PCZ) do adsorvente. (OLIVEIRA *et al.*, 2020). Como o pH influencia no grau de distribuição das espécies químicas, o mesmo afeta

diretamente o processo de adsorção, porém a intensidade desse efeito irá depender da composição e características da superfície do adsorvente. Sabendo disso, pode-se caracterizar o adsorvente com relação ao ponto onde a sua carga superficial será nula, ou seja, o ponto de carga zero (PCZ) (OLIVEIRA *et al.*, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2020). Isso quer dizer que, para valores de pH inferiores ao valor do PCZ, a carga superficial é positiva, o que favorece a adsorção de ânions; já para valores de pH maiores que o PCZ, a carga na superfície é negativa, e isso favorece a adsorção de cátions (NASCIMENTO *et al.*, 2020; APEEL; MA; RHUEL, 2003).

Essa definição é sustentada pela teoria que assume que os prótons H^+ e os grupos OH^- agem como íons determinantes em potencial. Isso quer dizer que quando o adsorvente é submetido a um meio aquoso, ele pode adsorver íons H^+ ou OH^- , a depender do pH do meio e da característica do adsorvente. Sendo assim, os sítios ativos do adsorvente podem se dissociar ou associar de prótons H^+ da solução, o que irá gerar uma superfície de sítios ativos positivamente carregada, caso haja a associação com os prótons da solução, em meios ácidos ou negativamente carregadas, quando ocorre a perda ou dissociação de prótons para a solução, em meios básicos (NASCIMENTO *et al.*, 2020; CEROVIC *et al.*, 2007).

Sabendo que os adsorventes são em sua maioria materiais sólidos que possuem alta área superficial e partículas porosas, o carvão ativado (CA) se dá como um ótimo adsorvente, se encaixando nessas características, além da sua facilidade de obtenção, a partir de biomassa residual (SATURNINO, 2020; RUTHVEN, 1984).

2.4. Biomassa e processos de conversão

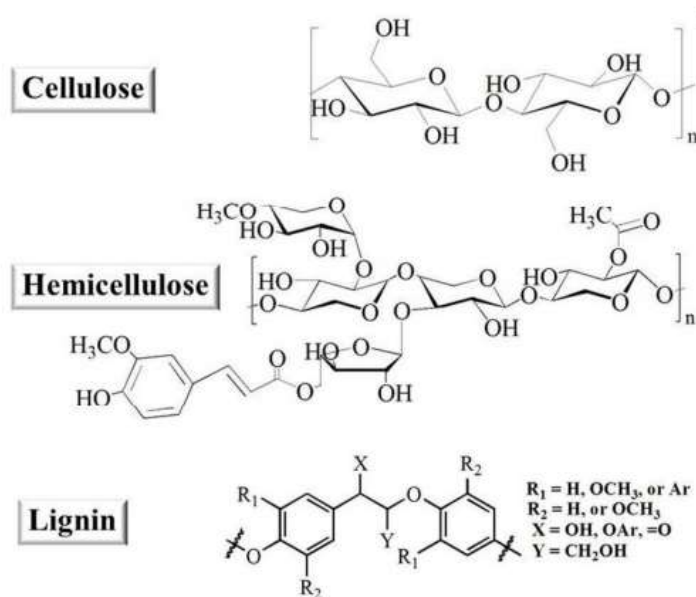
A biomassa é caracterizada como toda a matéria orgânica de origem vegetal ou animal, proveniente de diversas fontes e a importância do seu uso está relacionada com a geração de energia e produção de biocombustíveis através da conversão térmica, além da diminuição de resíduos sem uma destinação definida, no caso da biomassa residual. A queima da biomassa provoca a quebra das moléculas orgânicas, liberando para o ambiente, dióxido de carbono e água (LIMA; MOURA, 2016). A lignina, celulose e hemicelulose são os principais componentes da estrutura da biomassa, mas além dessas moléculas, existem em sua composição vários sais e minerais, que podem influenciar nas reações de conversão térmica. (GABRIEL, 2019).

A celulose, presente na parede celular dos vegetais, logo, presente na biomassa, é um carboidrato ou polissacarídeo de cadeia longa e não ramificada, tendo sua composição dada como $(C_6H_{10}O_5)_n$, e possui uma alta resistência à decomposição e digestão (GABRIEL, 2019).

Já a hemicelulose, é um polissacarídeo mais estável que a celulose, possuindo uma composição variada, com possíveis ramificações e encurtamentos na cadeia. As aberturas na cadeia e o menor grau de polimerização são o que a tornam mais estável (GABRIEL, 2019; LIMA; MOURA, 2016).

A lignina, terceiro componente principal, se dá pela polimerização de álcoois, que resultam em diferentes tipos de compostos e estruturas e confere uma proteção biológica e mecânica para os tecidos vegetais, como macromolécula (GABRIEL, 2019; LIMA; MOURA, 2016). A figura 2 abaixo demonstra a estrutura dessas 3 moléculas presentes da biomassa:

Figura 2 - Estruturas da celulose, hemicelulose e lignina.



Fonte: (DENG *et al.*, 2016)

Muitos fatores podem alterar as características físico-químicas da biomassa, principalmente aqueles relacionados com a sua produção. O clima, colheita, armazenamento, local de plantio e processos de pré-produção são os principais. O teor de cinzas, carboidratos e umidade podem ser alguns dos fatores alterados (TOSCANO, 2018). Essa variação nas propriedades das biomassas pode ser vista na tabela abaixo, que mostra algumas propriedades físico-químicas de diferentes tipos de biomassa e do carvão (“Coal” na tabela 1).

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas de diversos tipos de biomassa

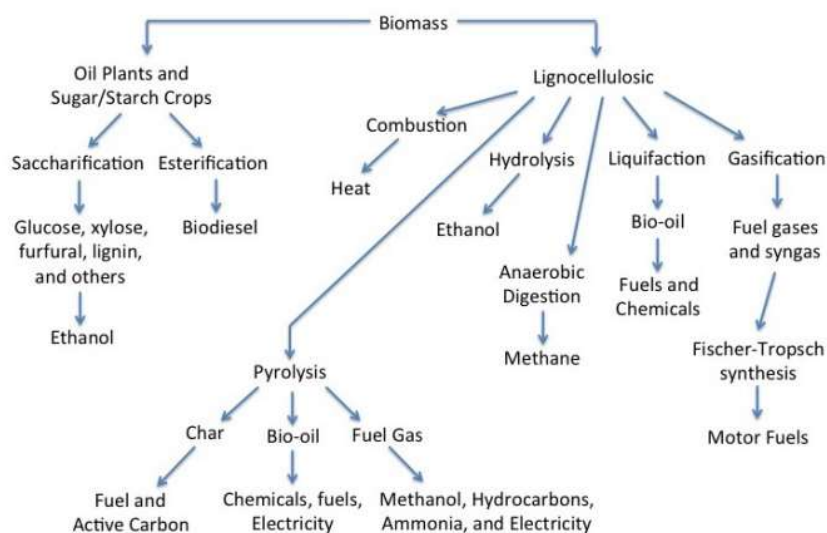
Tipo de biomassa	Análise imediata (base seca, %)			Análise Elemental (base seca, %)						
	Umidade	Material Volátil	Cinzas	Carbono Fixo	C	H	O	N	S	Cl
Madeira	4,7–62,9 ^{1,2,3}	69,5–86,3 ^{1,3}	0,1–16,5 ^{2,3}	12,3–26,3 ^{1,3}	48,7–57,0 ^{1,4,5}	5,4–10,2 ^{1,3,6,7,8,9}	32,0–45,3 ^{1,4,5}	0,1–0,7 ^{1,2,3,6,7,10}	0,01–0,42 ^{2,3,11}	0,01–0,05 ^{1,2,3,6,10,12,13}
Gramíneas	4,5–42,0 ³	73,4–81,6 ^{2,3,14}	0,9–9,8 ^{3,14}	13,7–18,1 ^{2,3}	46,1–52,0 ^{3,14}	5,1–6,5 ^{3,14}	42,5–44,5 ^{2,3,14}	0,3–2,6 ³	0,04–0,27 ^{3,14}	0,04–0,83 ³
Palha	7,4–16,8 ^{3,15}	64,3–80,5 ^{3,4,5,16,17}	4,7–20,1 ^{3,15,16,17}	13,6–19,5 ^{3,4,5}	48,5–50,6 ^{3,15}	5,6–6,4 ^{10,15,18}	40,1–44,6 ^{3,4,5}	0,5–2,8 ^{3,4,5,15}	0,08–0,28 ^{3,4,5,15}	0,03–0,64 ¹⁵
Resíduos Agrícolas	4,4–47,9 ^{3,19}	59,3–85,5 ^{3,13}	1,4–18,0 ^{3,20}	12,4–37,9 ^{3,13}	42,2–58,4 ¹⁵	3,2–9,2 ¹⁹	34,2–49,0 ¹⁵	0,1–3,4 ¹⁹	0,01–0,60 ¹⁹	0,01–0,21 ^{3,15,19,21}
Algas ^{22,23}	10,7	50,5	23,6	25,9	43,2	6,2	45,8	2,2	2,60	3,34
Coal ^{24,25}	0,4–20,2	12,4–51,8	5,7–52,0	20,0–71,8	62,9–86,9	3,5–6,3	4,4–29,9	0,5–2,9	0,2–9,8	0,005–0,11

Fonte: (TOSCANO, 2018)

É possível observar na tabela que o teor de oxigênio das biomassas fica entre 32,0 e 49,0%, pois grande parte das fontes de biomassa possuem altos níveis de compostos oxigenados. Entretanto, o carvão apresenta um teor bem mais baixo de oxigênio, na faixa de 4,4 - 29,9%. Outra importante observação é o baixo teor de enxofre das biomassas, entre 0,01 e 2,6%, fazendo com que sua queima não seja prejudicial ao meio ambiente, pois os compostos de enxofre liberados na atmosfera serão irrisórios (TOSCANO, 2018).

Considerando o tratamento e transformação de resíduos de biomassa, atualmente, a conversão termoquímica se constitui a tecnologia mais viável. Os processos de conversão termoquímica mais relevantes na literatura são: combustão, gaseificação, liquefação e pirólise (GABRIEL, 2019; PEREIRA, 2016) Na figura 3, podem ser observados os processos de conversão e os respectivos produtos gerados.

Figura 3 - Tipos de conversão da biomassa.



Fonte: (DICKERSON; SORIA, 2013)

Dentre os processos de conversão, a pirólise se destaca como o que possui o maior potencial de aplicação para conversão termoquímica da biomassa (LIMA; MOURA, 2016;

DICKERSON; SORIA, 2013). A partir dela, são obtidos produtos gasosos, líquidos e sólidos, como o biochar. A depender das condições utilizadas, pode haver otimização de tais produtos (GABRIEL CHAIB, 2019).

Pode-se dizer que a pirólise se dá pela transformação de um material combustível em outra substância, possuindo uma diferente qualidade e conteúdo energético. Os produtos obtidos a partir da pirólise são o bio-óleo (produto líquido), biochar ou biocarvão (produto sólido) e o bio-gás (produto gasoso) (GABRIEL CHAIB, 2019). Outro produto que pode ser obtido a partir tanto da biomassa quanto do biochar, é o carvão ativado (MORAIS *et al.*, 2019).

Tendo em vista que a biomassa pode ser de diversas fontes, os resíduos de sementes e cascas de frutas, constituem um tipo muito utilizado de biomassa.

2.5. Biomassa proveniente da semente de graviola

A graviola, como é chamada no Brasil, é um fruto proveniente do gênero *Annona*, de árvore produtora *Annona muricata L.* O gênero *Annona* provém da família *Annonaceae*, e dentre cerca de 135 gêneros dessa família, é um dos três produtores de frutos comestíveis, junto com os gêneros *Rollinia* e *Duguetia*. Como fonte de frutos, é o mais importante dos três (DAVID, 2017; AÉCIO, 1984). 162 espécies de árvores e arbustos do gênero *Annona L.* são catalogadas no Brasil. Dentre elas, 13 produzem frutos e 9 são cultivadas, porém, apenas 3 possuem destaque no mercado: *Annona muricata L.*, *Annona squamosa* e *Annona cherimola* (DAVID, 2017).

Annona muricata L., árvore produtora da graviola, possui cerca de 4 a 8 metros de altura, possuindo um tronco único, com ramificação assimétrica. Seus frutos atingem um estado de desenvolvimento pleno entre o sexto e o oitavo ano (DAVID, 2017). A árvore, juntamente com seus frutos, pode ser observada na figura 4:

Figura 4 - Árvore da espécie *Annona muricata* L.



Fonte: Wikimedia Commons. Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Graviola_tree_.jpg

O fruto obtido dessa espécie, a graviola, possui uma baga composta, em formato ovoide, com uma casca verde-escura e espículas rígidas na mesma (Figura 4) (DAVID, 2017). O fruto possui uma polpa branca bastante aquosa, contendo até cerca de 500 sementes de coloração preta, conforme ilustrado na figura 5 (DAVID, 2017).

Figura 5 - Fruto da espécie *Annona muricata* L.



Fonte: (ALVES, 2020). Disponível em: <https://bernadetealves.com/2020/04/16/graviola-propriedades-medicinais-e-como-consumir>

Na tabela 4, são mostradas algumas características químicas provenientes da Graviola:

Tabela 4 - Características da composição química da Graviola

Determinações*	Verde	Madura
pH	4,60	4,20
Acidez titulável (em ácido cítrico %)	-	0,92
Sólidos solúveis (g/100 g)	5,40	17,10
ácido ascórbico (mg/100 g)	-	10,50
Taninos (mg/100 g)	250,00	225,00
Umidade (%)	79,60	85,30
Cinza (%)	0,96	0,80
Proteína (%)	1,30	0,62
Extrato etéreo (%)	0,40	0,32
Fibra (%)	0,50	-
Açúcares redutores (%)	3,60	10,20
Açúcares não-redutores (%)	1,20	2,60
Amido (%)	8,20	0,92
Pectina (%)	traços	traços
Cálcio (mg/100 g)	56,70	41,63
Ferro (mg/100 g)	2,40	0,60
Fósforo (mg/100 g de P ₂ O ₅)	124,30	78,40

Fonte: (AÉCIO *et.al.*, 1984)

A graviola possui uma ampla utilização no setor comercial de alimentos, em que sua polpa pode ser usada para a fabricação de diversos produtos, como sorvetes, sucos, polpas, cremes, etc., além de ser consumida *in natura*. Porém, a produção desses derivados não faz uso das sementes e cascas dessa fruta, descartando essas partes do fruto, gerando resíduos em larga escala. Uma vez que esses materiais não sejam utilizados, o acúmulo deles é de grande impacto ambiental (DAVID, 2017; AÉCIO, 1984).

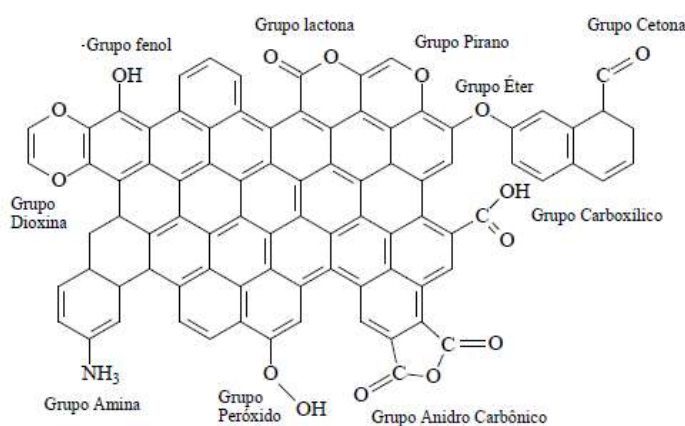
Dentro do território brasileiro, grande parte das frutas tropicais são produzidas pelo Nordeste, e a Graviola faz parte do grupo de frutas em que a região é a principal produtora, possuindo aproximadamente 70% da produção total do país. Isso se deve por conta da adaptabilidade das plantas às características climáticas da localidade, facilitando sua produção (DAVID, 2017; AÉCIO, 1984). Naturalmente, sendo a principal região produtora, também é a região que gera mais resíduos, trazendo importância para práticas que deem destinação a esses resíduos.

O presente estudo tem por finalidade aproveitar esses resíduos da graviola, para seu uso como biomassa, recebendo todos os benefícios do seu uso, tanto na diminuição dos resíduos descartados, como fonte de energia renovável.

2.6. Carvão Ativado

O carvão ativado (CA) é considerado um sólido amorfo, que pode se apresentar em pó ou granulado, e é tido como uma forma microcristalina e não grafítica de carbono (SATURNINO, 2020; CLAUDINO, 2003). O CA é um dos materiais mais utilizados e estudados como adsorvente para o tratamento de águas, por possuir uma elevada capacidade de adsorção devido as suas características, como a baixa reatividade térmica, capacidade de regeneração, estrutura quimicamente inerte, alta permeabilidade, e a principal, sua estrutura muito porosa, com grande área superficial e grupos funcionais na superfície (SATURNINO, 2020; NEVES, 2015), conforme ilustrado na figura 6:

Figura 6 – Grupos funcionais presentes na estrutura do carvão ativado.



Fonte: Adaptado de Hue (2020)

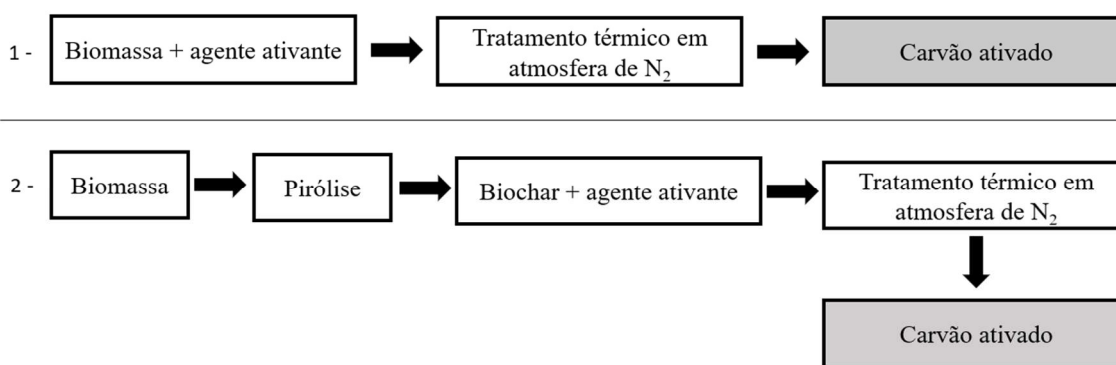
A produção do CA pode ser feita através de dois processos principais: a carbonização (pirólise/tratamento térmico) e a ativação do material, em que ambos podem ser realizados em uma única etapa, com a ativação feita diretamente na biomassa, ou em duas etapas, com a obtenção do biochar, e depois feita a ativação sobre ele (MORAIS *et al.*, 2019).

A ativação propriamente dita consiste na submissão do material a reações secundárias, com o objetivo de aumentar sua área superficial, sendo fundamental para que haja o aumento da porosidade do carvão obtido (CLAUDINO, 2003). Ela pode ser dividida em física ou química.

A ativação física é comumente utilizada no biochar obtido pós-pirólise, e consiste na submissão do material a uma gaseificação parcial e controlada, a altas temperaturas, com gases que se comportam como oxidantes moderados em temperaturas de 800 a 1000 °C, como CO₂ e H₂O, ou uma mistura de ambos (MORAIS *et al.*, 2019; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; CLAUDINO, 2003).

Já na ativação química, há a impregnação do material precursor, podendo este ser a biomassa ou o biochar obtido da pirólise (MORAIS *et al.*, 2019; CLAUDINO, 2003). Um fluxograma do processo de obtenção do carvão ativado a partir dos dois precursores na ativação química pode ser visto na figura 7:

Figura 7 – Fluxograma da produção do carvão ativado via ativação química. 1: Em uma etapa, com ativação direto na biomassa; 2: Em duas etapas, com ativação no biochar pirolísado.

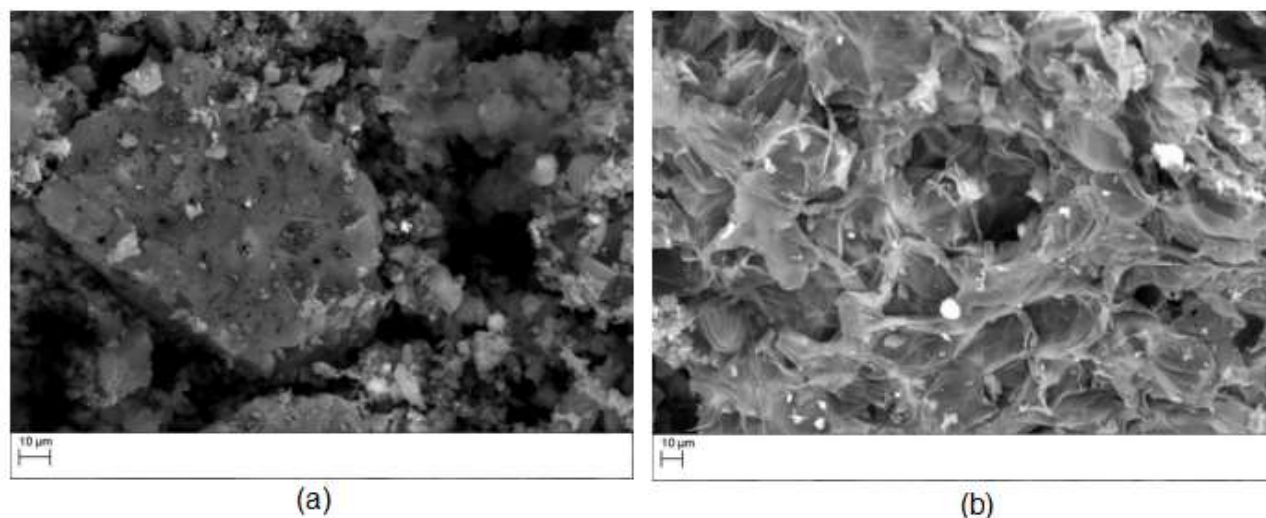


Fonte: Autor.

O agente ativante químico desidratante pode ser um sal, um ácido ou uma base, como por exemplo H_3PO_4 , H_2SO_4 , ZnCl_2 , KOH ou NaOH , que são agentes ativantes comumente utilizados. Como pode ser observado no fluxograma, a impregnação é seguida por um processo de tratamento térmico em atmosfera inerte, sendo realizada na biomassa ou no biochar. Após o tratamento térmico é necessária uma etapa de lavagem para remoção do reagente químico, específica para cada agente ativante (MORAIS *et al.*, 2019; DANISH; AHMAD, 2018; CLAUDINO, 2003).

A alta capacidade de adsorção do CA é atribuída em grande parte pela extensa área superficial, e os microporos presentes na estrutura, bem como a reatividade dessa área superficial, devido à complexidade dos grupos químicos presentes na superfície, formados após ativação. A área da superfície do carvão ativado pode variar de 200 a $1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, a depender do método de ativação, e dos agentes ativantes utilizados (SATURNINO, 2020; NEVES, 2015). Na Figura 8 pode-se ver a estrutura porosa de um carvão sem ativação (a) e um carvão pós ativação (b), ativado quimicamente com agente ativante ZnCl_2 e oriundo de madeira de eucalipto, obtida via microscopia eletrônica de varredura (MEV). Pode-se observar como o processo de ativação do carvão proporcionou o surgimento de poros na forma de pequenas cavidades, espalhados por toda a superfície do material (DE COSTA; FURMANSKI; DOMINGUINI, 2015).

Figura 8 – Imagens da Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um carvão sem ativação (a) e um carvão ativado (b).



Fonte: (DE COSTA; FURMANSKI; DOMINGUINI, 2015)

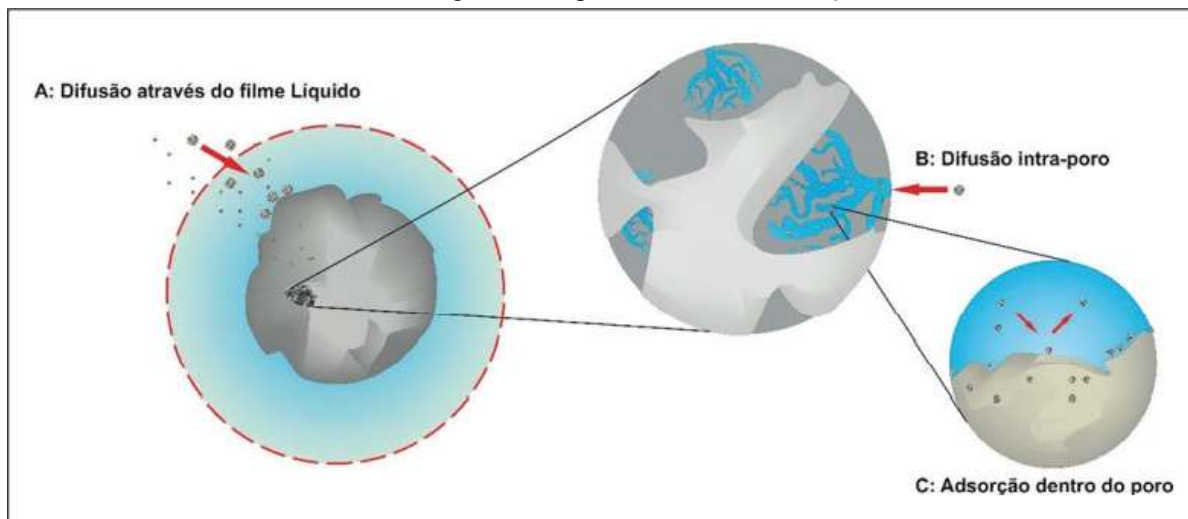
O fato é que o uso da biomassa residual para produção do carvão ativado faz com que o custo de produção desse tipo de material seja reduzido, já que sua matéria-prima tem origem residual, barateando toda a cadeia de produção, além de reaproveitar resíduos que não teriam uma destinação adequada.

2.7. Estudo cinético da adsorção

A cinética de adsorção pode ser expressa como a taxa de remoção da substância presente na fase fluida (adsorvato) em relação ao tempo, onde as partículas do adsorvato irão para as regiões mais internas do adsorvente, através dos macroporos, envolvendo a transferência de massa (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Existem alguns diferentes processos que podem conduzir a cinética de adsorção: a transferência de massa externa, que nada mais é do que a própria transferência de moléculas da fase fluida, para a superfície do adsorvente; a difusão no poro, que é ocasionada pela difusão das moléculas que estão no fluido, para o interior dos poros; e a difusão na superfície, que corresponde à difusão das moléculas que foram totalmente adsorvidas ao longo da superfície dos poros (NASCIMENTO *et al.*, 2020; INGLEZAKIS *et al.*, 2019). A figura 9 abaixo ilustra as principais etapas da cinética de adsorção:

Figura 9 - Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: (NASCIMENTO *et al.*, 2020)

Segundo Clark (2010), a sequência de etapas do mecanismo de adsorção pode ser descrita como:

- Transporte das moléculas do fluido para a superfície externa do sólido adsorvente, em que a concentração do fluido e a agitação podem afetar diretamente esta etapa, com o aumento da concentração favorecendo a difusão e consequentemente a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente (SATURNINO, 2020);
- Movimento das moléculas do fluido através da interface, e adsorção nos sítios externos, em que esta etapa está ligada a natureza das moléculas do adsorvato (SATURNINO, 2020);
- Migração das moléculas do fluido nos poros (CLARK, 2010);
- Interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis na superfície interna do adsorvente (CLARK, 2010).

A velocidade da adsorção é variável a depender de fatores como pH, força iônica, temperatura, tamanho dos poros do adsorvente, concentração do adsorvato, agitação dentre outros (NASCIMENTO *et al.*, 2020; SATURNINO, 2020; RUTHVEN, 1984). O uso de modelos cinéticos se faz adequado para que haja o entendimento do processo de adsorção de um adsorvente em relação a um adsorvato (SATURNINO, 2020).

Os modelos cinéticos lineares são equações que podem ser aplicadas às curvas de remoção obtidas experimentalmente, durante um processo de adsorção. São utilizados com o objetivo de analisar o mecanismo controlador de um processo específico de adsorção, como reações químicas, controle da difusão e transferência de massa. Os modelos mais utilizados são os modelos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A aplicação do modelo de pseudo-primeira ordem é uma análise da cinética de adsorção realizada pela equação de Lagergren, baseada na capacidade dos sólidos, e é dada pela equação 1 (NASCIMENTO *et al.*, 2020; LAGERGREN, 1898):

$$\frac{dq}{dt} = k_f(q_e - q_t) \quad \text{Equação 1}$$

- q_t é a quantidade de adsorvato que foi adsorvido em um determinado tempo t (mg g^{-1});
- q_e é a capacidade de adsorção no estado de equilíbrio (mg.g^{-1});
- k_f é a constante de pseudo-primeira ordem (h^{-1});
- t é o tempo de contato (h).

Quando se integra a equação definindo as condições iniciais em $q_t=0$ para $t=0$ e $q_t=q_t$ para $t=t$, tem-se:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_f \cdot t \quad \text{Equação 2}$$

Após rearranjar a equação em uma equação cinética não-linear de pseudo-primeira ordem, obtém-se a equação final para o modelo de pseudo-primeira ordem (NASCIMENTO *et al.*, 2020; LAGERGREN, 1898):

$$q_t = q_e \cdot [1 - e^{-k_f \cdot t}] \quad \text{Equação 3}$$

O modelo de pseudo-segunda ordem possui relação com a quantidade adsorvida ao quadrado, podendo ser expresso pela equação 4 (NASCIMENTO *et al.*, 2020; HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{dq}{dt} = k_s(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 4}$$

- q_t é a quantidade de adsorvato que foi adsorvido em um determinado tempo t (mg g^{-1});
- q_e é a capacidade de adsorção no estado de equilíbrio (mg.g^{-1});
- k_s é a constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

Ao integrar a equação, com as condições iniciais $q_t=0$ para $t=0$ e $q_t=q_t$ para $t=t$, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem não-linear é (NASCIMENTO *et al.*, 2020; HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{k_s q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad \text{Equação 5}$$

O modelo cinético de *Elovich* é outro modelo muito utilizado para analisar o mecanismo controlador de um processo adsorptivo. Inicialmente foi proposto para descrever o processo de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido, porém este modelo também pode ser aplicado para descrever o processo de adsorção de várias substâncias em meio líquido (NASCIMENTO *et al.*, 2020; ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934). A equação 6 é equação final descrita para o modelo:

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad \text{Equação 6}$$

- α é a taxa de adsorção inicial ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$);
- β é a constante de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);
- qt é a quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) no tempo t (min)

É importante destacar que a adequação dos modelos cinéticos se dá pela plotagem dos gráficos das equações sobre as curvas experimentais, apresentando uma relação linear próxima a 1 (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

3. METODOLOGIA

3.1. Amostragem do resíduo da semente da graviola:

As amostras residuais de semente de graviola (*annona muricata L.*) foram coletadas na antiga Usina Experimental de Biodiesel de Caetés, unidade do CETENE no estado de Pernambuco. A torta residual de graviola foi inicialmente lavada em água corrente, e depois, seca à 60 °C por 24h na estufa. Após o resfriamento, os resíduos foram triturados em um moinho de facas.

3.2. Análise imediata da biomassa de graviola:

3.2.1. Teor de umidade

Para a determinação do teor de umidade foi utilizada a norma D1762-84 (ASTM, 2013). Foram colocados cadinhos de porcelana em um forno tipo mufla, durante 10 minutos a 750 °C, e antes de serem pesados, ficaram uma hora no dessecador. Foi então acrescentada aos cadinhos cerca de 1g da amostra, e levados novamente a mufla por duas horas a 150 °C. As amostras foram pesadas depois de passar por uma hora no dessecador. Esse procedimento foi realizado em triplicada para obtenção do teor de umidade médio. A equação 7 foi utilizada para determinação do teor de umidade:

$$\% \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

m_1 = massa úmida

m_2 = massa seca

3.2.2. Teor de Cinzas

Foi utilizada a norma D1762-84 (ASTM, 2013) para a determinação do teor de cinzas. Cerca de 1g da amostra foi calcinada por seis horas a 750 °C em um forno tipo mufla, e pesada após ficar uma hora no dessecador. O procedimento foi realizado em triplicata, para obtenção do teor cinzas médio. A equação 8 foi utilizada para determinação do teor de cinzas:

$$\% \frac{(m_1 - m_0)}{m} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

m = massa seca e sem cinza

m_1 = massa final

m_0 = massa inicial

3.2.3. Materiais Voláteis

Para a determinação do teor de materiais voláteis foi utilizada a norma D1762-84 (ASTM, 2013). Com a mufla pré-aquecida até uma temperatura de 950 °C, e resfriada, a amostra foi posta sobre a borda externa da mesma, por dois minutos a uma temperatura de 300 °C, e depois, 500 °C, onde permaneceu por três minutos. Os cadinhos foram pesados após passar uma hora no dessecado. O procedimento foi realizado em triplicata para determinação do teor de materiais voláteis médio. A equação 9 foi utilizada para sua determinação (ASTM, 2013).

$$\% \frac{(m_2 - m_1)}{m} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

m_1 = massa seca e sem cinza

m_1 = massa final

m_2 = massa inicial

3.3. Preparação do carvão ativado:

3.3.1. Ativação química

A ativação química da amostra da torta da semente de graviola foi feita através da impregnação da biomassa com o agente ativante $ZnCl_2$. A biomassa de graviola foi misturada com $ZnCl_2$ em proporção mássica de 1:1, e após homogeneização da mistura, ficou por 24h sob vácuo no dessecador. Passado esse tempo, a amostra foi então submetida a tratamento térmico.

3.3.2. Tratamento térmico da amostra

A carbonização da amostra da torta residual da semente já quimicamente ativada foi realizada em um cadinho com tampa em forno mufla, com rampa de aquecimento de 150 °C por 30 minutos, 360 °C por 30 minutos e por fim, 500 °C por 1 hora. A amostra obtida foi lavada por filtração à vácuo com solução de HCl 0,1 mol/L e água deionizada. A lavagem se deu da seguinte forma: Após uma certa quantidade de HCl passado pela amostra, no filtrado foi realizado o teste de precipitação de $Zn(OH)_2$, onde foi adicionada uma solução saturada de NaOH, para analisar se haveria formação do precipitado. Enquanto era detectada a presença do precipitado, a lavagem com HCl continuava, até não ser mais perceptível a presença de $Zn(OH)_2$

com a adição da solução de NaOH. A partir deste ponto, a lavagem continuou apenas com água deionizada, até que se obtivesse o pH da água utilizada. A amostra obtida ficou então na estufa por 24h a 60 °C para retirada de toda a umidade, e então armazenada e nomeada como CAG.

3.4. Caracterização do carvão ativado:

A caracterização do carvão ativado foi realizada através das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), e Ponto de Carga Zero (PCZ) do CAG.

3.4.1. Difração de Raios-X

O método do pó foi utilizado para análise de difração de raios-X. Nele, as amostras foram moídas com almofariz de ágata, e seguidas para análise em um difratômetro de raios-X, com radiação CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), tensão de 30.0 KV, corrente de 30.0 mA, com taxa de varredura $2\theta = 5^\circ$ e 50° em uma taxa de 0,02° por segundo.

3.4.2. Espectroscopia no Infravermelho

Para essa caracterização, foi feita adição de KBr no graal de ágata, onde foi colocada uma quantidade mínima das amostras, em uma proporção de 1% de amostra para 99% de KBr, e em seguida, misturadas. Após isso, foi colocada uma quantidade significativa da mistura na prensa para preparação da pastilha. Depois de prensada, a pastilha foi colocada no porta-amostra e analisada em um espectrômetro, na região do infravermelho.

3.4.3. Determinação e estudo do PCZ

Para o estudo do PCZ (ponto de carga zero) do carvão ativado de semente de graviola, foi utilizado o método dos 11 pontos, onde 11 pontos de pH são utilizados para fazer a análise. Foram então preparadas soluções com pH de 1 a 11, e para isso, utilizada uma solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ como solução eletrolítica. O pH é ajustado com adição de solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ e/ou HCl 0,1 mol.L⁻¹, a depender do pH desejado. Para a medição do pH, foi utilizado um pHmetro de bancada. Foram utilizados 50 ml de solução para cada ponto de pH, e em cada solução adicionadas 50 mg de CAG, onde manteve-se cada solução sob agitação constante por 24h. Após esse tempo, o pH de cada solução foi medido novamente, com o auxílio do pHmetro de bancada. Para a determinação do PCZ, todos os pH's finais foram analisados, e foi feita a média dos que tiveram a menor variação entre si, onde a média aritmética correspondeu ao PCZ.

3.5. Ensaios de adsorção do corante preto remazol B:

Os ensaios de adsorção com carvão ativado de graviola foram realizados utilizando o corante preto remazol B 133%. Para isso, primeiramente foi feita uma curva de varredura para solução de 100 mg.L^{-1} do corante preto remazol B no espectrofotômetro Uv-Vis Agilent 8453, onde foi observada absorvância máxima na faixa dos 597 nm. Então, no mesmo equipamento, foi feita a curva analítica, em que foram preparadas soluções de 15, 25, 50, 100 e 125 mg.L^{-1} , através de uma solução estoque de 250 mg.L^{-1} , que foi diluída para obtenção das concentrações desejadas.

3.5.1. Avaliação da influência do pH do meio na adsorção

Para avaliação da influência do pH na adsorção, foram utilizadas 3 soluções de 50 ml, com pH 2, 6 e 10, contendo 50 mg de carvão ativado cada uma, e as 3 com concentração de 100 mg.L^{-1} . Essas soluções foram postas em agitação constante, e de 30 em 30 minutos, uma alíquota foi retirada para medição da concentração de corante remanescente, no Uv-Vis, até ser observado o equilíbrio do adsorvente com o corante.

3.5.2. Avaliação da influência da massa de adsorvente na adsorção

Os ensaios para avaliação da influência da massa de adsorvente (carvão ativado) na adsorção do corante preto remazol B foram conduzidos em soluções aquosas de 50 mg.L^{-1} e 100 mg.L^{-1} de corante, e em cada uma dessas concentrações, foi variada a massa de adsorvente, o carvão ativado de graviola. As massas de CAG foram de 20, 35 e 50 mg. Baseando-se nos resultados obtidos com o PCZ relacionado com o estudo da influência do pH no meio reacional, foi determinado o $\text{pH} = 2$ para este ensaio. Também foi realizado o ensaio a 60°C para a concentração de 50 mg.L^{-1} , nas mesmas condições. As soluções ficaram sob agitação constante, e para medição da quantidade de corante adsorvido, uma alíquota foi retirada de 30 em 30 min e levada até o espectrofotômetro Uv-Vis, até observado o equilíbrio. A determinação da quantidade de corante adsorvido foi feita seguindo a lei Beer-Lambert ($\text{Abs} = f(C)$).

3.6. Estudo cinético da adsorção:

A partir dos resultados dos testes anteriores, o pH do meio e a massa de adsorvente que obtiveram melhores resultados foram utilizados para o estudo cinético de adsorção, sendo $\text{pH} = 2$ e massa de adsorvente = 20 mg. O estudo foi feito de acordo com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo de *Elovich*.

3.6.1. Pseudo-primeira ordem

A equação de Lagergren (equação 10) é utilizada para descrever este modelo cinético, que apresenta o mecanismo de adsorção de adsorvatos em fase líquida através da descrição do processo de difusão entre o adsorvato e a superfície do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2020; LAGERGREN, 1898):

$$\frac{dq}{dt} = k_f(q_e - q_t) \quad \text{Equação 10}$$

- q_t é a quantidade de adsorvato que foi adsorvido em um determinado tempo t (mg g^{-1});
- q_e é a capacidade de adsorção no estado de equilíbrio (mg.g^{-1});
- k_f é a constante de pseudo-primeira ordem (h^{-1});
- t é o tempo de contato (h).

Quando se integra a equação definindo as condições iniciais em $q_t=0$ para $t=0$ e $q_t=q_t$ para $t=t$, tem-se:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_f \cdot t \quad \text{Equação 11}$$

Após rearranjar a equação em uma equação cinética não-linear de pseudo-primeira ordem, obtém-se a equação:

$$q_t = q_e \cdot [1 - e^{-k_f \cdot t}] \quad \text{Equação 12}$$

3.6.2. Pseudo-segunda ordem

Este modelo tem dependência da quantidade adsorvida ao quadrado, e pode ser representado pela equação 13 (NASCIMENTO *et al.*, 2020; HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{dq}{dt} = k_s(q_{eq} - q_t)^2 \quad \text{Equação 13}$$

- k_s é a constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

Ao integrar a equação, com as condições iniciais $q_t=0$ para $t=0$ e $q_t = q_t$ para $t=t$, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem não-linear é:

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{k_s q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad \text{Equação 14}$$

3.6.3. Modelo de Elovich

O modelo cinético de *Elovich* foi inicialmente proposto para descrever o processo de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido, porém este modelo também pode ser aplicado para descrever o processo de adsorção de várias substâncias em meio líquido (NASCIMENTO *et al.*, 2020; ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934):

A equação 15 é equação final descrita para o modelo:

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

Equação 15

- α é a taxa de adsorção inicial ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$);
- β é a constante de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);
- qt é a quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) no tempo t (min)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Amostragem da matéria-prima:

As amostras residuais de semente de graviola (*annona muricata L.*) (figura 10) foram coletadas na antiga Usina Experimental de Biodiesel de Caetés, unidade do CETENE no estado de Pernambuco. Antes de serem moídas, a torta residual das sementes foi lavada com água corrente e secas a uma temperatura de 60°C por 24h, em estufa.

Figura 10 - Resíduo da semente da graviola.



Fonte: Autor

4.2. Moagem da torta residual das sementes de graviola:

A moagem de aproximadamente 500g de amostra foi feita assim que a torta residual das sementes foi retirada da estufa, em um moinho de facas tipo Willey, com peneira de aço inox com malha mesh 20.

Figura 11 - Resíduo de semente de graviola após moagem.



Fonte: Autor

4.3. Caracterização do resíduo da semente de graviola

4.3.1. Teor de Umidade:

O teor de umidade é determinado pela diferença de massa da amostra após seu aquecimento, em que toda água presente nos poros e nas áreas intermoleculares é removida (LIMA; MOURA, 2020; DO VALE *et al.*, 2011).

Os teores de umidade encontrados para a semente de graviola podem ser observados na tabela 5:

Tabela 5 - Dados do ensaio de umidade da semente de graviola.

AMOSTRA	MASSA DO CADINHO (G)	MASSA DA AMOSTRA (G)	TEOR DE UMIDADE (%)
CADINHO 1	42,868	1,002	6,48
CADINHO 2	19,766	1,000	6,3
CADINHO 3	33,239	1,003	6,18

Fonte: Autor

Se comparado com outros tipos de biomassa presentes na literatura, o teor de umidade obtido da semente de graviola *in natura*, na faixa de 6,32%, pode ser dito como baixo. Claudino (2003) encontrou um teor de umidade de 21,34% para biomassa de turfa, já Gabriel (2019) encontrou valores de 46% para galhos de *Metrosideros excelsa* e 59% para Folhas verdes de *Metrosideros excelsa*.

O baixo valor encontrado para o teor de umidade da semente de graviola faz com que o seu armazenamento seja simplificado, pois a baixa umidade retarda a proliferação de fungos nas cascas das sementes, bem como a sua degradação, além de ser positivo para um uso dessa biomassa como combustível, pois o teor de umidade apresenta uma relação inversa com o poder calorífico (LIMA; MOURA, 2020; DO VALE *et al.*, 2011).

4.3.2. Teor de Cinzas:

O teor cinzas é uma medida aproximada do teor de minerais e de material inorgânico presente na biomassa, sendo estrutural ou extrativo, que deve ser medido como sendo parte da composição total da mesma. As cinzas extrativas são os materiais inorgânicos que podem ser removidos com lavagem ou extração do material, como por exemplo, a areia e terra presentes nos resíduos das sementes. Já no caso das cinzas estruturais, são parte do material inorgânico presente na estrutura da biomassa (TOSCANO, 2018).

Os resultados obtidos na medição do teor de cinzas podem ser vistos na tabela 6.

Tabela 6 - Dados do ensaio de teor de cinzas da semente de graviola in natura.

AMOSTRA	MASSA DO CADINHO (G)	MASSA DA AMOSTRA (G)	TEOR DE CINZAS (%)
CADINHO 1	38,6640	0,9941	2,95
CADINHO 2	42,8408	1,008	3,49
CADINHO 3	51,9105	1,002	3,11

Fonte: Autor

O teor médio obtido foi de 3,18%. Esse teor se mostra próximo a teores obtidos para diversos outros tipos de biomassa na literatura. Toscano (2018) encontrou um teor médio de cinzas de 10% para biomassa de bagaço de cana-de-açúcar, enquanto Nakashima *et al.* (2017) encontraram valores de 1,35% para biomassa de Eucalipto; 3,80% para capim elefante e 3,71% para fibra de coco (TOSCANO, 2018; NAKASHIMA *et al.*, 2017). Comparados com a totalidade de componentes do material (100%), esses teores são baixos, e isso implica em um possível aumento na capacidade de adsorção, uma vez que o material orgânico possa ser volatilizado completamente, fazendo com que após a ativação, ocorra um aumento na área superficial do material, enfatizando os microporos (LIMA; MOURA, 2020; DICKERSON, 2013).

4.3.3. Materiais voláteis

Esse método tem o objetivo de medir a quantidade de produtos gasosos e materiais voláteis presentes nas amostras, e pode ser determinado através do aquecimento do material estudado sob condições controladas. O resultado será uma perda de massa, que ao ser corrigida com a umidade da amostra, estabelece o teor de materiais voláteis da mesma (TOSCANO, 2018).

Os dados obtidos estão presentes na tabela 7, onde foi obtido um teor de materiais voláteis de 75,7%.

Tabela 7 - Dados do ensaio para determinação de materiais voláteis da semente de graviola in natura.

AMOSTRA	MASSA DO CADINHO (G)	MASSA DA AMOSTRA (G)	MATERIAIS VOLÁTEIS (%)
SEMENTE DE GRAVIOLA	21,872	1,000	75,7

Fonte: Autor.

Na literatura, os teores encontrados para biomassas variam de 65 a 90%, sendo o teor encontrado para biomassa de semente de graviola, um resultado coerente. Toscano (2018)

obteve um teor médio de 88% para biomassa de bagaço de cana-de-açúcar, e Nakashima *et al.* (2017) encontraram teores de 80,54% para biomassa de serragem de eucalipto, 74,01% para fibra de coco, 75,73% para casca de Licuri (TOSCANO, 2018; NAKASHIMA *et al.*, 2017). Um alto teor de materiais voláteis na composição da biomassa implica em uma facilidade nos processos de combustão, visto que os materiais voláteis se degradam rapidamente, exigindo assim menos tempo de residência nos equipamentos de queima e pirólise (LIMA; MOURA, 2020; DICKERSON, 2013).

4.4. Preparação dos carvões ativados:

4.4.1. Ativação Química

A torta da semente de graviola tratada foi impregnada com o agente ativante $ZnCl_2$ numa proporção mássica igual, de 1:1, e após homogeneização da mistura e repouso em dessecador por 24h, foi então submetida a tratamento térmico.

4.4.2. Tratamento térmico da amostra

A carbonização da amostra da semente já quimicamente ativada foi realizada em um cadinho em forno mufla, com rampa de aquecimento de 150 °C por 30 minutos, 360 °C por 30 minutos e por fim, 500 °C por 1 hora. A amostra obtida foi lavada por filtração à vácuo com solução de HCL 0,1 mol/L e água deionizada. A lavagem foi feita até pH neutro e não se obter mais precipitado na presença de NaOH. A amostra lavada ficou então na estufa por 24h a 60 °C para retirada de toda a umidade e depois, armazenada e nomeada de CAG (figura 12).

Figura 12 - Amostra do carvão CAG após etapas impregnação com $ZnCl_2$ e tratamento térmico.



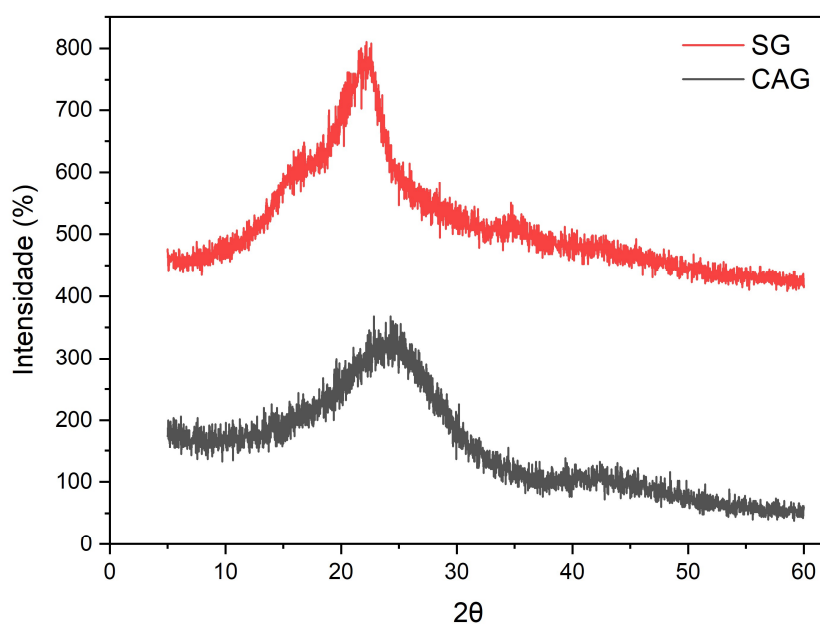
Fonte: Autor

4.5. DRX e FTIR do CAG e da biomassa:

4.5.1. Difração de Raios-X (DRX)

O espectro da difração de raios-X do carvão ativado obtido a partir do resíduo da graviola impregnado com $ZnCl_2$ (CAG), juntamente com o espectro da semente de graviola *in natura* (SG), podem ser vistos na figura 13. Ambos os difratogramas exibiram reflexões variando entre 20° e 30° , demonstrando, portanto, o estado amorfo característico desses materiais, que possuem planos grafiticos desordenados (SANTOS, 2014; HADOUN, 2013).

Figura 13 - Espectros da difração de raios-X dos carvões ativados e da semente in natura: CAG e SG.



Fonte: Autor.

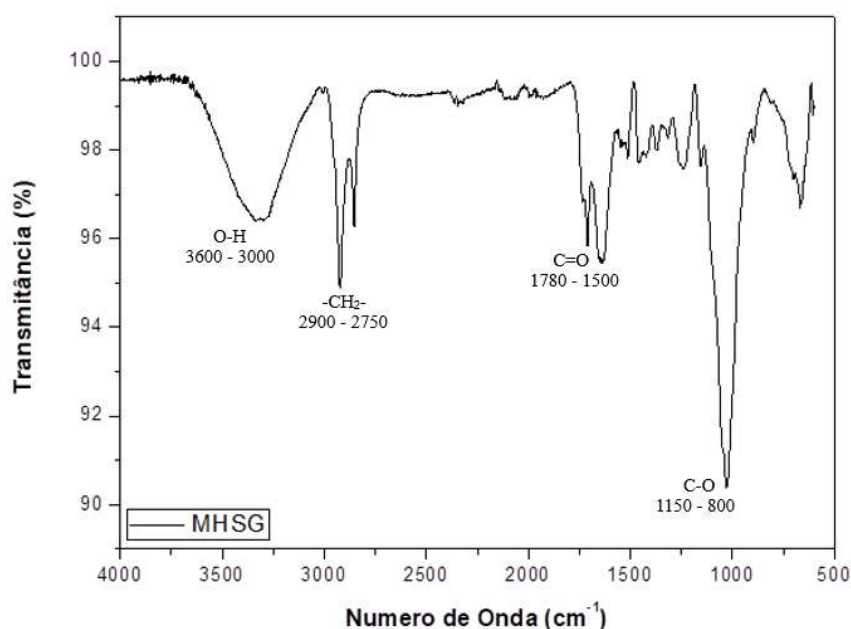
4.5.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR do resíduo da semente de graviola *in natura*, SG, e do carvão ativado, CAG, podem ser observados nas figuras 14 e 15, respectivamente.

Para a biomassa de graviola, foi observada uma larga banda entre 3600 e 3000 cm^{-1} , que pode ser atribuída a um estiramento vibracional de grupos OH, de ácido carboxílico, fenol ou álcool e água. As absorções em 2900 e 2750 cm^{-1} são relacionadas ao estiramento simétrico e assimétrico de grupos $-CH_2-$; já em 1780 e 1500 cm^{-1} , ao estiramento $C=O$, e em 1150 a 800 cm^{-1} são associadas a vibração de deformação axial de C-O. Estas absorções são características de componentes como celulose, lignina, compostos fenólicos, entre outros, presentes na biomassa. A banda em torno de 1400 e 1175 cm^{-1} está relacionada à vibração do anel aromático da lignina (SANTOS, 2014).

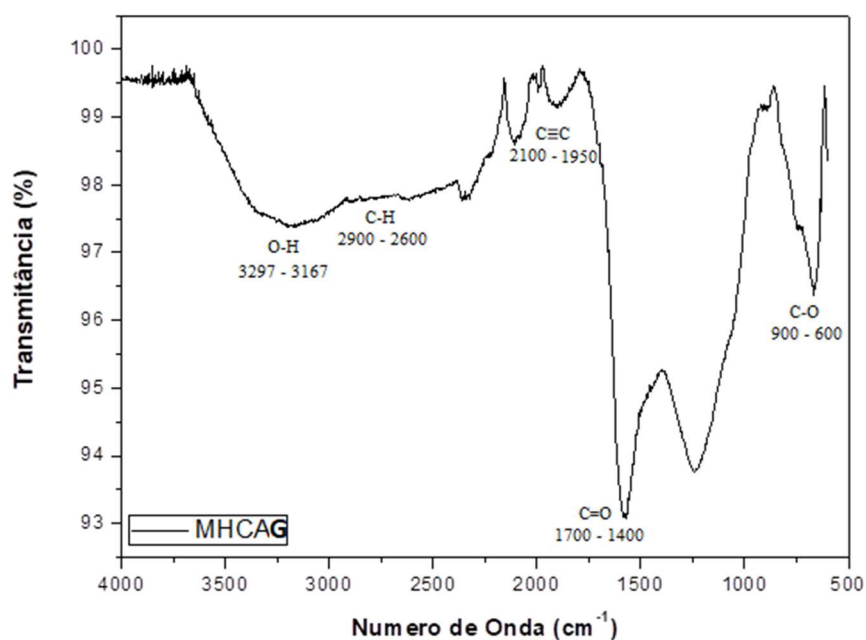
Para o espectro do carvão ativado CAG (Figura 15), foi observada uma redução da intensidade das bandas presentes na semente de graviola *in natura*, o que pode indicar a quebra de ligações mais fracas no processo de ativação e tratamento térmico. Assim, foram observadas bandas largas, como o estiramento de grupos -OH de ácidos carboxílicos, por volta de 3297 cm^{-1} e 3167 cm^{-1} , absorções em 2920 cm^{-1} , que podem ser ditas como estiramentos assimétricos e simétricos -CH, e as absorções próximas a 1025 cm^{-1} , características de -CO de álcoois e fenóis. Também foram identificadas outras bandas características na amostra de CAG, correspondentes a $\text{C}\equiv\text{C}$ em 2103 cm^{-1} e $\text{C}=\text{C}$ de aromáticos em 1575 e 1240 cm^{-1} (SANTOS, 2014; PEREIRA, 2014).

Figura 14 - Espectro no infravermelho da amostra de semente de graviola (SG).



Fonte: Autor.

Figura 15 - Espectro no Infravermelho da amostra de carvão ativado (CAG).



Fonte: Autor.

4.5.3. Determinação e estudo do PCZ do CAG

O estudo do PCZ foi feito com intuito de obter os valores de pH ideais para os ensaios de adsorção. Com isso, pode-se observar na tabela 8 abaixo, os valores de pH inicial e final, de pH's iniciais 1 a 11. Nota-se que os pH's finais que menos variaram, foram os correspondentes a pH's iniciais 5, 6 e 7. A determinação do PCZ é feita através da média aritmética desses valores de pH final, que resultou em 5,04.

Tabela 8 - pH inicial e final de cada solução contendo carvão ativado.

pH inicial	pH final
1	1,21
2	2,01
3	2,99
4	4,41
5	4,79
6	5,13
7	5,22
8	4,54
9	5,07
10	5,46
11	6,94

Fonte: Autor.

O valor de 5,04, referente ao PCZ, significa o ponto onde a concentração superficial dos sítios ativos se iguala a dos sítios negativos, totalizando uma carga igual a zero, ou seja, quando a carga superficial do adsorvente entra em equilíbrio (NASCIMENTO *et al.*, 2020; FREIRE;

NOVA; FILHO, 2017; CLAUDINO, 2003). A teoria mais aceita para explicar os fenômenos observados com o PCZ é de que os grupos H^+ e OH^- presentes na superfície do adsorvente agem como íons determinantes em potencial, em que os sítios ativos do adsorvente podem se dissociar ou associar de prótons H^+ da solução. Ou seja, em valores de pH abaixo dos valores do PCZ, haverá uma associação da superfície do adsorvente com prótons da solução, gerando uma superfície de sítios ativos positivamente carregada, favorecendo assim a adsorção de ânions. Já em valores de pH acima do valor do PCZ, ocorre a dissociação dos prótons para a solução, gerando uma superfície negativamente carregada, favorecendo a adsorção de cátions (NASCIMENTO *et al.*, 2020; 2020; FREIRE; NOVA; FILHO, 2017; CLAUDINO, 2003; CEROVIC *et al.*, 2007). Sabendo que a solução do corante preto Remazol B é aniônica, é esperado que sua adsorção seja mais efetiva em valores de pH's inferiores ao valor do PCZ, de 5,04, o que foi analisado nos testes posteriores.

Figura 16 - Medição do pH de solução inicial.



Fonte: Autor.

Figura 17 - Medição do pH da solução com CAG após 24h sob agitação.

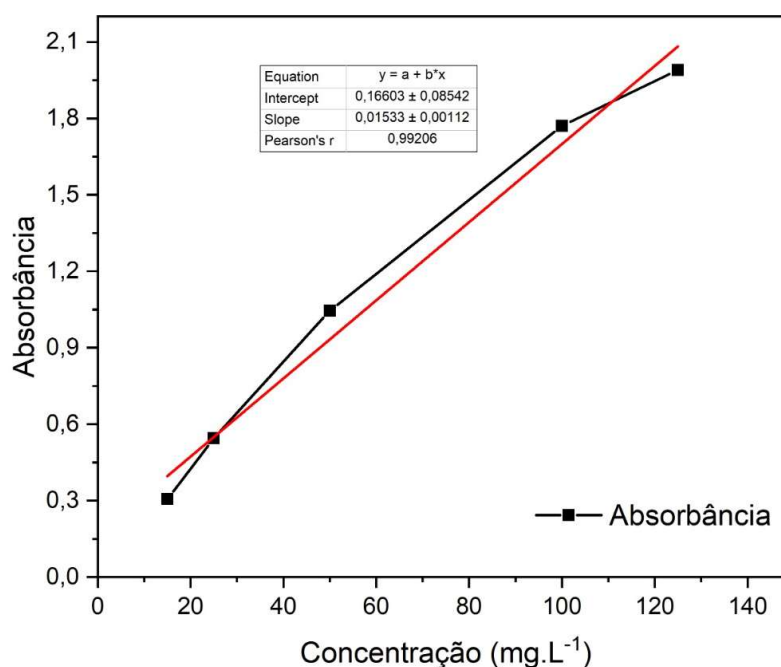


Fonte: Autor.

4.6. Ensaio de adsorção:

Os ensaios de adsorção foram realizados para avaliar a influência do Ponto de Carga Zero (PCZ) do CAG e a influência da massa do adsorvente na presença do corante preto remazol B, além de avaliar como o processo de adsorção ocorre, utilizando os modelos cinéticos apropriados. Assim, na figura 18, pode-se observar a curva de calibração feita no Espectrômetro UV-Vis, com as concentrações de 15, 25, 50, 100 e 125 mg.L⁻¹ do corante. A curva de calibração foi feita para encontrar a relação entre a concentração e absorvância para cada solução preparada do corante, seguindo a lei Beer-Lambert ($Abs = f(C)$) (NEVES, 2015)

Figura 18 – Curva de calibração para o corante preto remazol B.



Fonte: Autor.

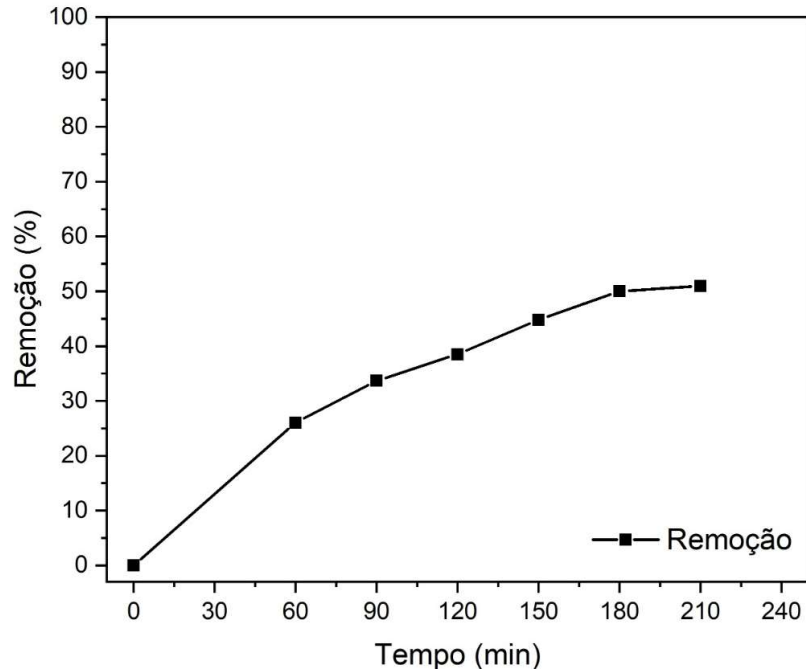
4.6.1. Influência do pH na adsorção

A influência do pH e sua relação com o PCZ foi analisada por 3 soluções com pH diferentes, sendo elas com pH = 2, 6 e 10, todas com 50 mg de CAG e concentração de corante de 100 mg.L⁻¹. Para a solução de pH = 2, pode-se observar no gráfico da figura 19 que houve um máximo de adsorção em torno de 55%. Enquanto, para pH = 6 (figura 20), pode-se notar uma diminuição na adsorção máxima, com 18%, indicando que a solução de pH = 2 obteve melhores resultados para remoção do corante.

O equilíbrio de adsorção para a solução de pH = 2 foi observado por volta de 210 minutos, enquanto para a solução de pH = 6, foi de 160 minutos. Para a solução de pH = 10, foi

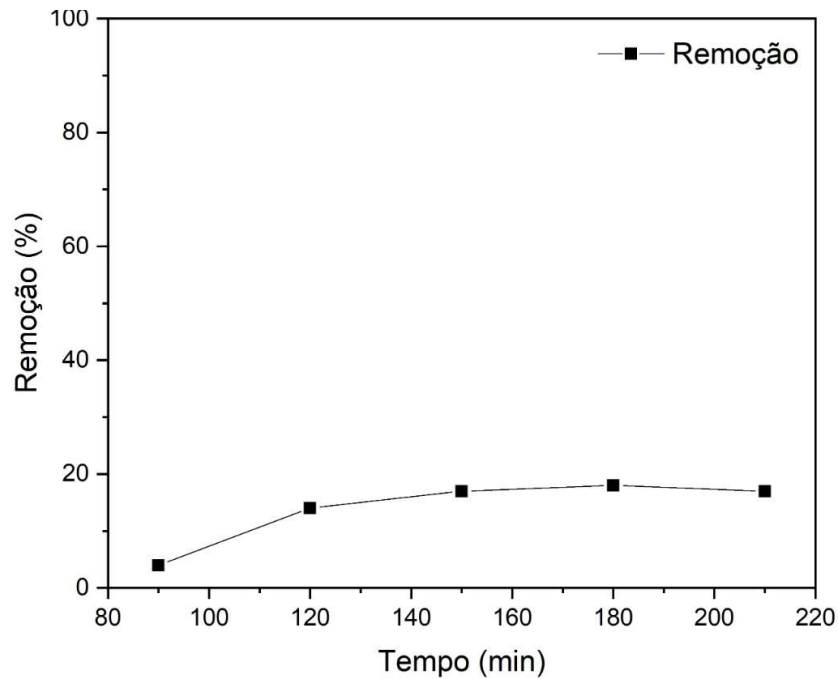
medida a concentração apenas após 210 minutos, e constatada uma remoção insignificante de 1% da massa do corante.

Figura 19 - Curva de adsorção para remoção do corante preto remazol B em pH 2 utilizando CAG. Concentração do corante: 100 mg.L^{-1} ; temperatura: ambiente; massa de adsorvente: 50 mg.



Fonte: Autor.

Figura 20 - Curva de adsorção para remoção do corante preto remazol B em pH 6 utilizando CAG. Concentração do corante: 100 mg.L^{-1} ; temperatura: ambiente; massa de adsorvente: 50 mg.



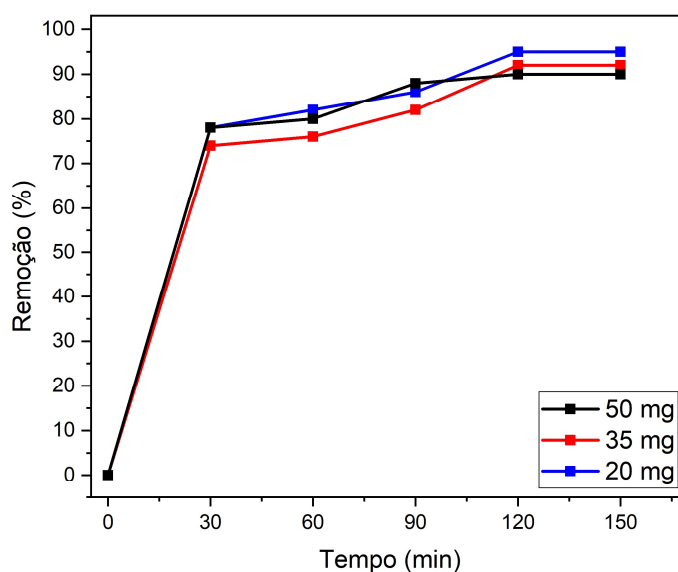
Fonte: Autor.

Os resultados acima indicam a influência do PCZ na capacidade de adsorção do material CAG, estando de acordo com o valor obtido do PCZ para o CAG, que foi de 5,04. Isso porque, como o corante preto remazol B é considerado uma solução aniônica, para valores de pH menores que 5,04, o esperado é que a adsorção seja mais efetiva do que para valores de pH acima de 5,04. Isso foi confirmado no caso dos ensaios de adsorção em que sob condição de pH = 2 houve uma remoção de aproximadamente 55% de preto remazol B e para pH = 6 e pH = 10, uma remoção bem menor, de 18% e 1%, respectivamente.

4.6.2. Influência da massa de adsorvente na adsorção

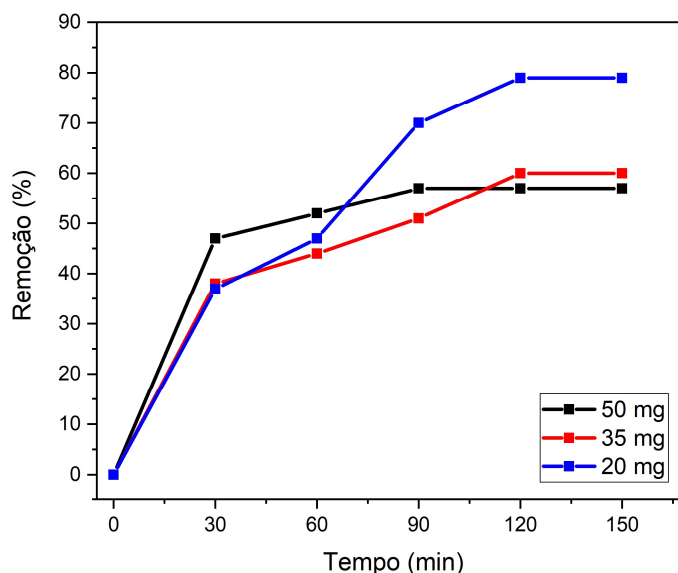
A partir dos resultados obtidos com o PCZ e com os ensaios avaliativos da influência do pH no meio reacional, os testes seguintes foram realizados em pH = 2. Assim, foram analisadas 3 quantidades diferentes do adsorvente CAG nos ensaios com pH = 2. As quantidades escolhidas foram 20, 35 e 50 mg, aplicadas em soluções com concentrações diferentes de corante, de 50 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹. Foi realizado também um ensaio com a concentração de 50 mg.L⁻¹, com 20 mg de CAG a 60°C. Nas figuras 21 e 22 abaixo, podem ser vistos os gráficos dos percentuais de remoção das diferentes massas de CAG frente ao corante preto remazol B. Para ambas as concentrações do corante, a massa de adsorvente com maior efetividade de remoção máxima foi 20 mg, com cerca de 95% para 50 mg.L⁻¹ e 79% para 100 mg.L⁻¹. De acordo com os gráficos, quanto maior foi a massa utilizada, menor a capacidade máxima de adsorção do corante.

Figura 21 - Percentual de remoção do corante preto remazol B com diferentes massas de CAG, mediante ao tempo de contato. Concentração do corante: 50 mg.L⁻¹; temperatura: ambiente.



Fonte: Autor.

Figura 22 - Percentual de remoção do corante preto remazol B com diferentes massas de CAG, mediante ao tempo de contato. Concentração do corante: 100 mg.L⁻¹; temperatura: ambiente.



Fonte: Autor.

A menor capacidade de adsorção para 30 e 50 mg de CAG pode ser explicada pela agregação das partículas, pois um aumento da massa de carvão ativado gera essa agregação, promovendo uma redução da área superficial total de adsorvente presente na solução, já que muitas partículas estarão no centro dessa agregação, diminuindo assim a capacidade de adsorção em uma maior quantidade de massa de adsorvente. Outro fator que pode ser determinante para diminuição da remoção do corante com o aumento da massa de CAG é a insaturação dos sítios de adsorção (NEVES, 2015; RUTHVEN, 1984).

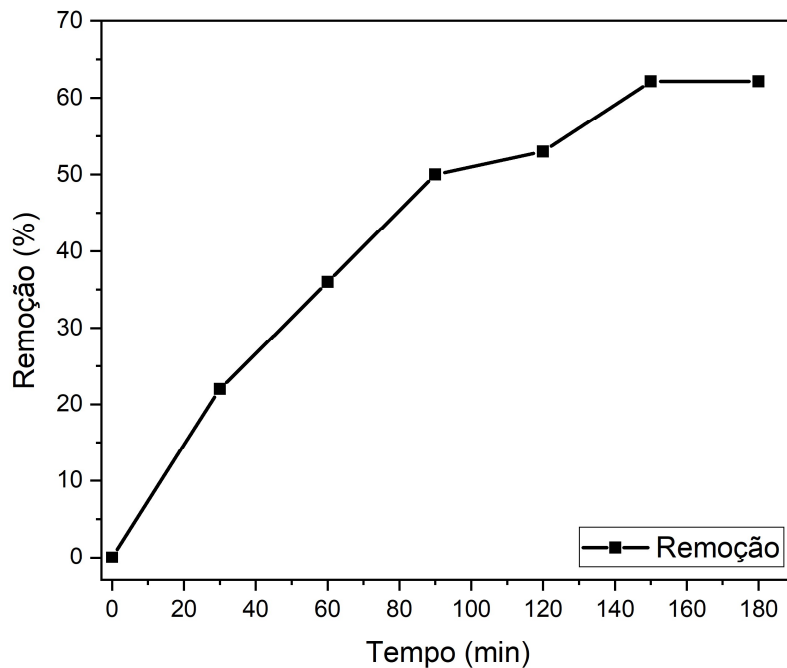
Para os testes seguintes, a massa de CAG foi fixada em 20 mg, devido a obtenção de melhores resultados em relação as outras quantidades testadas.

4.6.3. Influência da temperatura na adsorção

Fixando a massa de adsorvente em 20 mg pelos resultados anteriores, foi analisada a influência da temperatura no processo de adsorção. Na figura 23 tem-se o gráfico com o percentual de remoção do corante na concentração de 50 mg.L⁻¹ a uma temperatura de 60°C. Ao comparar com os dados obtidos à temperatura ambiente, utilizando igual concentração e 20 mg de adsorvente (figura 21), observa-se maior remoção na temperatura mais baixa (t.a.), chegando a 95%, contratando com 63% em temperatura mais alta, em 60°C.

Essa observação pode estar relacionada com o tipo de interações desse processo de adsorção. A quimissorção possui uma maior liberação de energia durante o processo, na ordem de uma reação química, e isso favorece o aumento da adsorção em temperaturas menores. Sendo assim, a diminuição no percentual de remoção do corante, com o aumento da temperatura, pode estar relacionada com o fato desse processo de adsorção ser via quimissorção (NEVES, 2015; (GEANKOPLIS, 1998).

Figura 23 – Influência do tempo de contato no percentual de remoção do corante preto remazol B. Concentração do corante: 50 mg.L⁻¹; temperatura: 60°C; massa de adsorvente: 20 mg.



Fonte: Autor.

4.6.4. Estudo cinético de adsorção

Para o estudo cinético de adsorção do corante preto remazol B, os parâmetros foram otimizados de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo de *Elovich*. Os respectivos valores podem ser vistos nas tabelas 9 e 10.

Tabela 9 - Valores otimizados a partir dos modelos cinéticos. Condições reacionais: Massa de adsorvente = 20 mg; pH = 2; Tempo máximo de contato = 150 min; $V_{sol} = 50 \text{ mL}$; Temperatura ambiente.

	CAG	
	50 g.mL ⁻¹	100 g.mL ⁻¹
Pseudo-segunda ordem		
q_e (mg.g ⁻¹)	123,84	313,64
K_s (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	$8,465 \times 10^{-4}$	$3,922 \times 10^{-5}$
R^2	0,9870	0,9752
Pseudo-primeira ordem		
q_e (mg.g ⁻¹)	113,38	225,67
K_f (h ⁻¹)	0,0591	0,0149
R^2	0,9749	0,9753
Modelo de Elovich		
α (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	294,4896	4,486
β (mg. g ⁻¹)	0,06754	0,00982
R^2	0,994	0,99907

Fonte: Autor.

Tabela 10 - Valores otimizados a partir dos modelos cinéticos. Condições reacionais: Massa de adsorvente = 20 mg; pH = 2; Tempo máximo de contato = 180 min; $V_{sol} = 50 \text{ mL}$; Temperatura: 60°C.

	CAG
	50 g.mL ⁻¹
Pseudo-segunda ordem	
q_e (mg.g ⁻¹)	111,8941
K_s (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	$1,0644 \times 10^{-4}$
R^2	0,9932
Pseudo-primeira ordem	
q_e (mg.g ⁻¹)	81,3057
K_f (h ⁻¹)	0,01431
R^2	0,9966
Modelo de Elovich	
α (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	1,5974
β (mg. g ⁻¹)	0,02857
R^2	0,9987

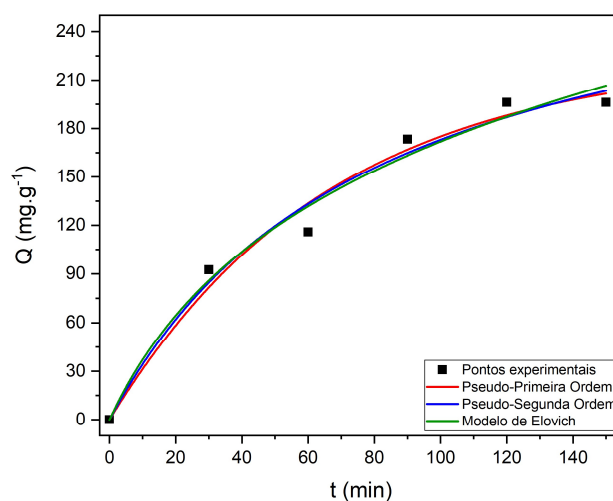
Fonte: Autor.

As figuras 24, 25 e 26 mostram os gráficos obtidos através dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo de *Elovich*. Através das tabelas 9 e 10 e dos gráficos, é possível dizer que, para os ensaios sob temperatura ambiente, o modelo de *Elovich* foi o que melhor se ajustou para ambas as concentrações (50 e 100 g.mL⁻¹). Isso foi indicado pelo valor do seu R², que foi de 0,994, e quanto mais próximo de 1 está este valor, mais próxima é a curva obtida pelo modelo da curva obtida experimentalmente. Para o teste com 60°C na concentração de 50 mg.L⁻¹, os 3 modelos se ajustaram bem, com o valor do R² satisfatório, próximo de 1.

Ho e Mckay (1999) avaliaram que os processos de adsorção que se ajustam ao modelo de pseudo-primeira ordem podem ser descritos como fenômenos químicos, com interações entre o adsorvente e o adsorvato por meio de reações químicas. Para o modelo de pseudo-segunda ordem, um bom ajuste do modelo com o processo de adsorção também indica uma adsorção química, através da troca de íons ou por uma ligação covalente (HO; MCKAY, 1999).

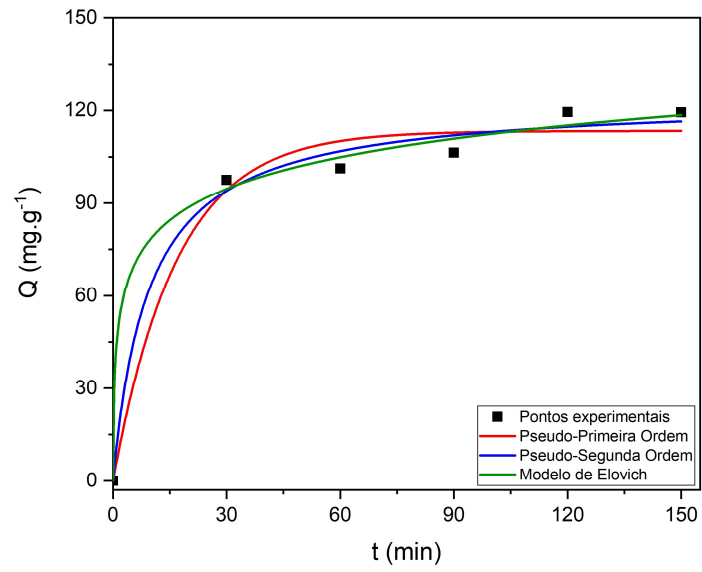
Quanto ao modelo cinético de *Elovich*, quando há um bom ajuste do modelo com o procedimento experimental, também pode-se dizer que o processo de adsorção é controlado pela quimissorção (ELKADY; IBRAHIM; EL-LATIF, 2011) Desse modo, considerando o ajuste majoritário do modelo de *Elovich*, e os ajustes dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem na temperatura de 60°C, pode-se recomendar que o processo de adsorção do corante preto remazol B em solução aquosa utilizando o carvão ativado com ZnCl₂, foi realizado através de quimissorção, ou seja, mediante interações químicas entre a superfície do adsorvente CAG e as moléculas do corante preto remazol B.

Figura 24 - Gráfico da cinética de adsorção do corante preto remazol B para solução com 100 mg.L⁻¹. Temperatura ambiente.



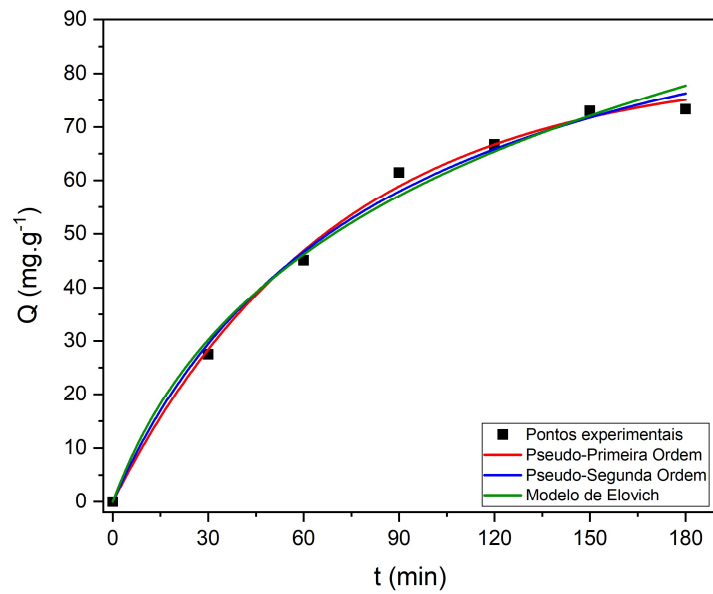
Fonte: Autor.

Figura 25 - Gráfico da cinética de adsorção do corante preto remazol B para solução com 50 mg.L⁻¹.
Temperatura ambiente.



Fonte: Autor.

Figura 26 - Gráfico da cinética de adsorção do corante preto remazol B para solução com 50 mg.L⁻¹.
Temperatura: 60°C.



Fonte: Autor.

5. CONCLUSÕES

A análise imediata da biomassa (torta da semente de graviola *in natura*) apresentou teores de umidade, de cinzas e de materiais voláteis de 6,32%, 3,18%, e 75,7%, respectivamente. O baixo teor de cinzas pode influenciar positivamente nas propriedades de adsorção do material, enquanto o alto teor de materiais voláteis facilita o processo de combustão, já que boa parte do material irá se decompor rapidamente. Resultados de DRX e FTIR confirmaram a formação do Carvão Ativado da biomassa residual de graviola com $ZnCl_2$ e o estudo do Ponto de Carga Zero (PCZ) do material foi efetivo, onde os testes da influência do pH do meio reacional estiveram de acordo com o valor obtido para o PCZ, onde a adsorção foi mais efetiva em pH inferior ao valor do ponto de carga zero. Os ensaios de adsorção mostraram que uma menor quantidade de adsorvente, 20 mg, removeu mais corante da solução do que maiores quantidades, 35 e 50 mg. Além de que, na solução de 50 mg.L^{-1} do contaminante houve maior remoção máxima, se comparada com a solução de 100 mg.L^{-1} , onde 20 mg de adsorvente CAG removeu cerca de 95% para a solução de 50 mg.L^{-1} , e 79% para 100 mg.L^{-1} . A diminuição da remoção com o aumento da massa de adsorvente pode ser explicada através da insaturação dos sítios ativos para adsorção, e da agregação das partículas do carvão, que pode acontecer quando há o aumento da massa, diminuindo assim a área superficial total do adsorvente.

Com relação ao estudo cinético da adsorção do corante preto remazol B, para os modelos testados, de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo de *Elovich*, pode-se dizer que o modelo de *Elovich* foi o que melhor se adequou ao processo experimental, pelo valor do R^2 e que isso indica que o processo de adsorção do corante preto remazol B com carvão ativado é controlado pela quimissorção, com interações químicas entre adsorvente e adsorvato. Também foi observado que uma maior temperatura promoveu redução na remoção do corante na solução, o que acontece em processos de quimissorção, estando de acordo com o estudo cinético do material.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

As perspectivas futuras para este trabalho giram em torno de novas caracterizações do material adsorvente, o Carvão ativado, bem como estudos da adsorção. Em relação as caracterizações, análises de BET e MEV são objetivos futuros, visto que são caracterizações importantes de área superficial. Para avaliação do processo de adsorção do material, além do estudo cinético, podem ser feitos estudos de equilíbrio, obtendo as isotermas de adsorção, para melhorar a avaliação desse processo.

REFERÊNCIAS

- DE CASTRO, F.A; MAIA, G.A; HOLANDA, L.F.F; GUEDES, Z.B.L; FÉ, J.A.M. Características físicas e químicas da graviola. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v. 19, n. 3, p. 361-365, março 1984.
- ARAÚJO, Ingrid Maria Cardoso de. **Caracterização bioativa de resíduos de frutas tropicais**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.
- ASTM Standard D1762-84. Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. Philadelphia, USA: **American Society for Testing and Materials**, 2013.
- BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 de março de 2005.
- CARVALHO, L. **Tratamento de biochar de semente de goiaba para imobilização de lipase e aplicação em reação de transesterificação**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, p. 109. 2019.
- ČEROVIĆ, L. S.; MILONJIĆ, S. K.; TODOROVIĆ, M. B.; TRTANJ, M. I.; POGOZHEV, Y. S.; BLAGOVESCHENSKII, Y.; LEVASHOV, E. A. Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 297, n. 1-3, p. 1-6, jan./set. 2007.
- CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. Universidade Federal de Minas Gerais, Dissertação de Mestrado: Belo Horizonte, 2010.
- CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- DAJBROWSKI, A. **Adsorption—from theory to practice**. *Advances in colloid and interface science*, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.
- DANISH, M.; AHMAD, T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 87, p. 1-21, 2018.
- DAVID, A. **Extração e caracterização do óleo das sementes do fruto da graviola (Annona muricata L.)** Dissertação (Mestrado em Energia da Biomassa) - Universidade Estadual de Alagoas. Rio Largo, p. 76. 2017.
- DE ALMEIDA, M. A.; COATTI, L.; GHANI, Y. A.; COLOMBO, R. Desenvolvimento de carvão ativado a partir de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na adsorção de ácido orgânico. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 4, n. 3, p. 2955-2965, 2021.

DE COSTA, Patrícia D.; FURMANSKI, Luana M.; DOMINGUINI, Lucas. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. **Revista virtual de química**, v. 7, n. 4, p. 1272-1285, 2015.

DENG, Jiang et al. Effects of cellulose, hemicellulose, and lignin on the structure and morphology of porous carbons. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 7, p. 3750-3756, 2016.

DICKERSON, ; SORIA, Catalytic Fast Pyrolysis: A Review. **Energies**, v. 6, p. 514-538, Janeiro 2013. ISSN 1996-1073.

ELKADY, M. F.; IBRAHIM, A. M.; EL-LATIF, M. M. A. Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. **Desalination**, v. 278, n. 1-3, p. 412-423, 2011.

FREIRE, A.; NOVA, N. C.; FILHO, M. L. Estudo de Adsorção para Remoção do Corante Remazol Preto B em Solução Aquosa Utilizando Carvão Ativado. **Processos Químicos**, Recife, p. 71-76, dezembro 2017.

GABRIEL, J. **Produção de biochar por pirólise de resíduos verdes de um horto e avaliação do seu potencial no crescimento de Lactuca sativa**. Dissertação (Mestrado em Energias Sustentáveis) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, p. 122. 2019.

GEANKOPLIS, C. J. **Processos de Transporte y Operaciones Unitarias**. 3ª ed. México: Ceca, 1998.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2018.

HADOUN, H., SADAoui, Z., SOUAMI, N., SAHEL, D. & TOUMERT, I. Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H₃PO₄ chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 280, p 1-7, 2013.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. Resources. **Conservation and Recycling**, v. 25, n. 3-4, p. 171-193, ago./ago. 1999

HUE, Nguyen. Biochar for maintaining soil health. **Soil health**, p. 21-46, 2020.

INGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; PARK, J. Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. **Journal of hazardous materials**, v. 367, n. 5, p. 224-245, 2018.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

Lima, T. V.; Moura, A. R. **A biomassa no contexto ecológico**. Publicado em 2016 na plataforma digital Webartigos. Acesso em: 08 de dezembro de 2020. Disponível em: <https://www.webartigos.com/artigos/a-biomassa-no-contexto-ecologico/139542>.

MORAIS, Rayssa et al. Produção de carvão ativado a partir de *Eucalyptus dunnii* para adsorção de corante azul de metileno. *Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)*, v. 10, n. 1, 2019.

NAIANA S. C. S.; NEVES, Ada A.; BARBOSA, Ingrid Larissa S.; SANTANA Pedro Manoel N. Pereira, PACHECO, Jose Geraldo A.; ROCHA Mohand Benachour & Otidene R. S.: Treatment of bicomponent textile dyes using combined photocatalysis and adsorption process made from residue-based reactor and adsorbent material, **Chemical Engineering Communications**, DOI: 10.1080/00986445.2020.179893.

NASCIMENTO, R. F. D.; LIMA, A. C. A. D.; VIDAL, C. B.; MELO, D. D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2020.

NEVES, Henrique John Pereira. **Avaliação experimental e modelagem do processo de remoção de corante têxtil remazol preto B de fase aquosa por adsorção com carvão ativado**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, p. 140. 2015.

OLIVEIRA, F. F.; MOURA, K. O.; COSTA, L. S.; VIDAL, C.B.; LOIOLA, A.R.; NASCIMENTO, R.F. Reactive Adsorption of Parabens on Synthesized Micro- and Mesoporous Silica from Coal Fly Ash: pH Effect on the Modification Process. **ACS Omega**, Fortaleza, v. 5, n.7, 2020, p. 3346-3357, fevereiro, 2020. DOI: 10.1021/acsomega.9b03537.

PEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, n. 1-2, p. 77-93, nov./ago. 2003.

PERILLI, T. A. G.; SICUPIRA, D. C.; MANSUR, M. B.; LADEIRA, A. C. Q. Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado para a remoção de manganês. **HOLOS**, v. 3, p. 264-271, 2014.

RODRIGUES, E. V. F.; de VILHENA, A. E. G.; PINHEIRO, D.; MARTELLI, M. Análise do ponto de carga zero (PCZ) e curva cinética para teste de adsorção de carvão ativado, oriundo da semente de maracujá, em solução de azul de metileno. In: **Congresso brasileiro de engenharia química em iniciação científica**. 2019.

ROGINSKY, S. Z.; ZELDOVICH, J. Die katalytische oxydation von kohlenmonoxyd auf mangandioxyd. **Acta Physicochima USSR**, v. 1, p. 554, 1934.

RUTHVEN, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: **John Wiley & Sons**, 1984.

Santos, C.M. **Estudo do carvão ativado da casca de cupuaçu como suporte na catálise heterogênea**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus-AM, 2014.

SATURNINO, Iara Marques. **Estudo da adsorção no tratamento de corantes presentes em efluentes têxteis: uma revisão sistemática das monografias da Universidade Federal do Rio Grande do Norte**". Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2020.

TOSCANO, N. **Investigação das condições operacionais para produção de bio-óleo e biochar a partir de bagaço de cana-de-açúcar por meio de simulação e aplicação em planta piloto.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 312. 2018.

VALE, Ailton Teixeira do et al. Potencial energético da biomassa e carvão vegetal do epicarpo e da torta de pinhão manso (*Jatropha curcas*). **Cerne**, v. 17, p. 267-273, 2011.

VELOSO, Luana de Andrade. DOSSIÊTÉCNICO: Corantes e Pigmentos. 2012. **Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas (SBRT) - Instituto de Tecnologia do Paraná.** Disponível em: Acesso em: 28 ago. 2019.

VIEIRA, G. E. G.; NUNES, A. P.; TEIXEIRA, L. F.; COLEN, A. G. N. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 15, n. 24, p. 105-212, jul./dez. 2014.