

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ADSORÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA EM CARVÃO**  
**ATIVADO DE CASCA DE BANANA NANICA**

Yukiko Sakomoto Belém

Eng<sup>a</sup>. Química, UEM, 2016

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima

Coorientador: Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida

**Maringá - PR - Brasil**

**Julho de 2018**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ADSORÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA EM CARVÃO**  
**ATIVADO DE CASCA DE BANANA NANICA**

Yukiko Sakomoto Belém

Eng<sup>a</sup>. Química, UEM, 2016

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima

Coorientador: Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida

Dissertação de mestrado  
submetida ao Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química da  
Universidade Estadual de Maringá,  
como parte dos requisitos necessários à  
obtenção do grau de Mestre em  
Engenharia Química, na área de  
Desenvolvimento de Processos.

**Maringá - PR - Brasil**

**Julho de 2018**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR, Brasil)

B428a Belém, Yukiko Sakamoto  
Adsorção do corante tartrazina em carvão ativado de casca de banana nanica / Yukiko Sakamoto Belém. -- Maringá, PR, 2018.  
xxi, 96 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima.  
Coorientador: Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

1. Carvão ativado - Adsorção. 2. Adsorção - Carvão ativado. 3. Casca de banana - Adsorção. 4. Tartrazina. I. Lima, Oswaldo Curty da Motta, orient. II. Almeida, Vitor de Cinque, orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 23.ed. 660.284235

Márcia Regina Paiva de Brito – CRB-9/1267

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Yukiko Sakamoto Belém perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 25 de julho de 2018.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima  
Orientador / Presidente



Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo  
Membro



Prof.ª Dr.ª Djeine Cristina Schiavon Maia  
Membro

*Dedico este trabalho à minha mãe Maria Kazuko Sakomoto (in memoriam), que é a minha inspiração em tudo que faço.*

*Aos meus tios, em especial à minha tia Yukico Sakomoto e ao meu tio Paulo Kazuyoshi Sakomoto, por todo suporte e amor.*

*Aos meus irmãos Túlio Sakomoto Belém e Thiago Sakomoto Belém pelo apoio em todos os momentos.*

*À minha cunhada Cibele Cristina Torres Sakomoto por ser minha melhor amiga e me incentivar a ser alguém melhor sempre.*

*À Elizabeth e Taijiro Sekyama, meus pais de coração, por todo carinho e incentivo para conquistar meus ideais.*

*Ao meu amigo Rafael Colombo, pois sem sua companhia e incentivo esta dissertação não seria possível.*

*Ao meu namorado Júnior pelo companheirismo e amor.*

*E aos meus orientadores Oswaldo Curty da Motta Lima e Vitor de Cinque Almeida, pelos ensinamentos e pela amizade. Vocês são o modelo de professor e pesquisador que quero seguir.*

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela dádiva da vida.

À toda minha família por todo amor, paciência e principalmente por apoiarem e me ajudarem a realizar todos meus sonhos pessoais e profissionais.

À família Sekyama, minha família de coração, por todo carinho que sempre me dedicaram.

Ao professor Oswaldo, meu orientador-pai, pela orientação, amizade e incentivo em todos momentos de ansiedade. Sua paciência e apoio foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao professor Vitor pela orientação, paciência e oportunidade de fazer parte do grupo de pesquisa no departamento de química. Agradeço muito o voto de confiança, mesmo quando eu me sentia incapaz.

Aos meus amigos e amigas do Laboratório de Processo de Separação, em especial às sereias (Fernanda, Natália, Jéssica, Janaína e Ellen) pelos conhecimentos compartilhados e principalmente pela amizade dentro e fora do laboratório. Vocês foram um presente de Deus na pós-graduação.

Ao grupo de pesquisa da Agroquímica pela ajuda, ensinamentos compartilhados e pela receptividade desde o começo. Em especial ao Lucas, pela amizade e orientação em todas etapas deste trabalho.

Às alunas de iniciação científica Taís e Letícia pelo comprometimento e dedicação. Vocês foram fundamentais para que esse projeto acontecesse.

Aos amigos do mestrado: Ana Carolina, Jesus, Rafael Colombo (Dragão), Rafael Santiago, Erick, Luiz, Rubens e Murielk pela amizade verdadeira e rara. Nossa amizade começou há apenas dois anos, mas levarei para vida! Obrigada por todos momentos de estudo e descontração que passamos juntos. Em especial ao Dragão pelas pipocas e chimarrão que ajudaram na hora da escrita.

Aos meus amigos e amigas: Fernando, Vitor, Mara, Allan, Stefânia, Dayene, Daiane, Bruna, Junia, Daniela e Priscila pela amizade verdadeira de sempre e para sempre.

Ao meu namorado Júnior pelo amor, companheirismo, paciência nos meus momentos de ansiedade e pelas várias risadas que me proporcionou! Elas amenizaram minha tensão e me deram força para seguir.

À Universidade Estadual de Maringá (UEM) e ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química por disponibilizarem o local de estudo e pesquisa.

Aos funcionários e professores do Departamento de Engenharia Química pela amizade e auxílio durante a pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Restaurante Universitário da UEM e ao Asilo São Vicente de Paulo pela doação das cascas de banana nanica.

À indústria Nutribonn de São Tomé-PR por fornecer o corante tartrazina.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

*“Sem o passo inicial, ninguém vence as distâncias”.*  
**(Joanna de Ângelis)**



---

**ADSORÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA EM CARVÃO ATIVADO DE CASCA  
DE BANANA NANICA**

**AUTORA: YUKIKO SAKOMOTO BELÉM**

**ORIENTADOR: PROF. Dr. OSWALDO CURTY DA MOTTA LIMA**

**COORIENTADOR: PROF. Dr. VITOR DE CINQUE ALMEIDA**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E46 - 09, CEP 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 25 de julho de 2018. 96 p.

**RESUMO**

O excessivo uso de corantes por diferentes ramos da indústria brasileira, resultou em um aumento na geração de efluentes contendo esses tipos de poluentes, motivando diversos estudos sobre impactos ambientais causados por contaminantes emergentes, porém, o corante alimentício é pouco abordado. Uma técnica eficiente de tratamento é a adsorção, mas para ser economicamente viável necessita de um adsorvente abundante, de baixo custo e com alta capacidade de adsorção. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de remoção do corante alimentício tartrazina pelo carvão ativado de casca de banana nanica, uma fruta muito consumida mundialmente. Para isso, o carvão ativado quimicamente com  $H_3PO_4$  foi sintetizado e caracterizado, assim como seu precursor, por meio das análises: centesimal; PCZ; isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$ ; MEV; EDS; FTIR; XPS; DRX; espectroscopia Raman; e TGA. Em seguida, foi avaliada a influência do pH na adsorção em questão, para, posteriormente, serem determinados os parâmetros cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos. A análise centesimal apresentou altos níveis de materiais voláteis (69,29 %) no precursor, característica desejável para a preparação de carvões ativados mesoporosos. O carvão ativado apresentou  $pH_{PCZ} = 5,89$ , área específica de  $1052 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e características mesoporosas, com diâmetro médio de poros de 4,29 nm, mostrando-se vantajoso para adsorção de moléculas grandes como a da tartrazina. Adicionalmente, as imagens de MEV mostraram que a morfologia do precursor era bastante heterogênea, com múltiplas camadas. Por outro lado, o carvão apresentou orifícios mais regulares e maiores e, após a adsorção, foi verificada a presença de corante na sua superfície, fato confirmado

---

pelo EDS e pelo XPS, que mostraram a presença de oxigênio, enxofre e maior porcentagem de carbono, provavelmente, proveniente da tartrazina. Para o precursor, o EDS apresentou grande quantidade de carbono e oxigênio, por se tratar de um material orgânico, e em menor quantidade potássio e cloro, referentes aos sais minerais da fruta. O EDS e o FTIR da casca mostraram que o carbono era devido à presença de celulose, hemicelulose e lignina, indicando ser um bom precursor para carvões. O carvão indicou uma adsorção efetiva da tartrazina, visto que na comparação com o FTIR do corante puro, as bandas entre 1500 e 600  $\text{cm}^{-1}$  presentes no carvão após a adsorção correspondiam ao corante. O DRX e o espectro Raman mostraram que este carvão ativado é um material amorfo e pelo TGA observou-se que o carvão ativado apresentou maior estabilidade em temperaturas menores em relação ao seu precursor, devido ao uso de ácido fosfórico, que dificultou a degradação do material. Na análise da influência do pH na adsorção, houve maior remoção do corante ( $159,7 \text{ mg g}^{-1}$ ) no pH 2 e este foi utilizado nos demais ensaios. Por fim, a modelagem dos dados experimentais indicou que tanto a fisissorção, quanto a quimissorção ocorreram, sendo um processo espontâneo ( $\Delta G^{\circ} = -15,42 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $30^{\circ}\text{C}$ ) e endotérmico ( $\Delta H^{\circ} = 10,06 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Além disso, o carvão ativado apresentou uma capacidade máxima de adsorção de  $165,28 \text{ mg g}^{-1}$  a  $30^{\circ}\text{C}$ , evidenciando sua alta eficiência para adsorção de tartrazina e seu potencial para remoção de poluentes orgânicos.

*Palavras-chaves:* carvão ativado; casca de banana nanica; tartrazina; adsorção.

---

## TARTRAZINE DYE ADSORPTION IN YELLOW CAVENDISH BANANA PEEL ACTIVATED CARBON

**AUTHOR: YUKIKO SAKOMOTO BELÉM**

**SUPERVISOR: PROF. D.Sc. OSWALDO CURTY DA MOTTA LIMA**

**COSUPERVISOR: PROF. D.Sc. VITOR DE CINQUE ALMEIDA**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, Bl. E46 - 09, CEP 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on 25<sup>th</sup> July 2018. 96 p.

### ABSTRACT

The overuse of dyes in different branches of the Brazilian industry, resulted in an increase in the generation of effluents containing this type of pollutants, motivating several studies over the environmental impacts caused by the emerging contaminants, but food dye is little approached. An efficient treatment technique is the adsorption, but to be economically viable it needs an abundant absorbent with a high absorption capacity. Therefore, the objective of this essay was to evaluate the removal capacity of the food dye tartrazine by the yellow cavendish peel activated carbon, a highly consumed fruit worldwide. For this purpose, the chemically activated carbon with  $H_3PO_4$  was prepared and characterized, as well as its precursor, through the analyzes: centesimal; PCZ; isotherms of  $N_2$  adsorption/desorption; SEM; EDS; FTIR; XPS; XRD; Raman Spectroscopy and TGA. Then the influence of the pH in the adsorption in the question was evaluated in order to then determine the kinetic, equilibrium and thermodynamics parameters. The centesimal analyzes presented high levels of volatile materials (69,29%) in the precursor, desirable characteristic to prepare the mesoporous activated carbon. The activated carbon presented  $pH_{PCZ} = 5,89$ , specific area of  $1052 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and mesoporous characteristics, with 4,29 nm average pores diameter, showing itself advantageous for adsorption of large molecules such as tartrazine. Additionally, the SEM images showed that the precursor morphology was heterogeneous with multiple layers, whereas the carbon presented more regular and larger holes, and after the adsorption it presented dye in its surface, fact confirmed by EDS and XPS that showed the presence of oxygen, sulfur and

higher percentage of carbon, probably coming from tartrazine. For the precursor the EDS showed high carbon and oxygen amount; since it is an organic material, and lower amount of potassium and chlorine, concerning the fruits mineral salts. The EDS and FTIR of the peel showed that the carbon was due to the presence of cellulose, hemicellulose and lignin, demonstrating a good carbon precursor. This carbon showed an efficient adsorption of tartrazine, since the comparison with the FTIR of pure dye, the bands between 1500 and 600  $\text{cm}^{-1}$  present in the carbon after the adsorption corresponded to the dye. The XDR and the Raman spectrum showed that this activated carbon is an amorphous material and through the TGA it was observed that it presented higher stability in lower temperatures in relation to its precursor, due to the use of phosphoric acid, that made the material degradation difficult. On the pH influence in adsorption, there was higher removal of the dye (159,7  $\text{mg g}^{-1}$ ) on pH 2 and this was used in the following trials. Ultimately, the experimental data modelings indicated that the physisorption as well as the chemisorption occurred, being a spontaneous process ( $\Delta G^\circ = -15,42 \text{ kJ mol}^{-1}$  a 30  $^\circ\text{C}$ ) and endothermic ( $\Delta H^\circ = 10,06 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Furthermore, the activated carbon presented a maximum adsorption capacity of 165,28  $\text{mg g}^{-1}$ , evidencing its high tartrazine adsorption efficiency and its organic pollutants removal potential.

*Keywords:* activated carbon; yellow cavendish banana peel; tartrazine; adsorption.

---

**LISTA DE FIGURAS**

|  |    |
|--|----|
| Figura 1- Porcentagem de uso de corantes, no mundo, pelas indústrias de alimentos e bebidas. ....  | 7  |
| Figura 2 - Estrutura química da tartrazina (a) e fórmula estrutural da tartrazina em 3D otimizada (comprimento molecular de 18,0 Å e diâmetro cinético de 5,9 Å) (b). ....         | 10 |
| Figura 3 - As quatro etapas do processo de adsorção.....   | 13 |
| Figura 4 - Classificação dos tipos de isotermas na adsorção gás-sólido.....  | 17 |
| Figura 5 - Tipos de histereses na adsorção gás-sólido.....   | 19 |
| Figura 6 – Classificação das isotermas em Sistema sólido-líquido. ....   | 20 |
| Figura 7 - Tipos de isotermas sólido-líquido. ....   | 21 |
| Figura 8 - Superfície de um adsorvente.....  | 27 |
| Figura 9 - Grupos funcionais presentes nas superfícies dos CAs.....  | 28 |
| Figura 10 - Os dez maiores produtores mundiais de banana até 2013.....   | 34 |
| Figura 11 - Crescimento da produção de banana entre os anos 1961-2013 dos seis maiores produtores mundiais (Índia, China continental, Filipinas, Brasil, Indonésia e Equador)..... | 34 |
| Figura 12 - Distribuição da produção brasileira de banana no ano de 2015.....  | 35 |
| Figura 13 - pH no ponto de carga zero do carvão ativado da casca de banana nanica. ....  | 49 |
| Figura 14 - Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> no carvão ativado. ....  | 50 |
| Figura 15 – Distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado de casca de banana nanica a partir do método DFT. ....   | 50 |
| Figura 16 – Imagens de MEVs da casca de banana ampliadas 500 x (a) e 1000 x (c) e do CA antes da adsorção ampliadas 500 x (b) e 1000 x (d). ....                                   | 52 |
| Figura 17 – Imagens de MEVs do CA antes da adsorção ampliadas 2000 x (a) e 5000 x (b) e após a adsorção ampliadas 2000 x (c) e 5000 x(d). ....                                     | 53 |
| Figura 18 - Espectroscopia de energia dispersiva da casca de banana nanica (precursor). ....   | 54 |
| Figura 19 - Espectroscopia de energia dispersiva do carvão ativado antes da adsorção.....  | 54 |
| Figura 20 - Espectroscopia de energia dispersiva do carvão ativado após a adsorção.....  | 55 |
| Figura 21 - Espectro de FTIR da casca de banana nanica. ....   | 56 |

---

|   |    |
|---|----|
| Figura 22- Espectro de FTIR do carvão ativado antes e após a adsorção.....  | 58 |
| Figura 23- Espectro de FTIR da tartrazina. ....   | 58 |
| Figura 24 – Varredura exploratória de XPS para o carvão ativado antes da adsorção.....  | 59 |
| Figura 25 - Varredura exploratória de XPS para o carvão ativado após a adsorção. ....   | 60 |
| Figura 26 – Padrões de DRX para o carvão ativado antes e após a adsorção da tartrazina. ....  | 61 |
| Figura 27 – Espectro Raman do carvão ativado de casca de banana nanica. ....  | 62 |
| Figura 28– Curva de TG da casca de banana nanica (precursor). ....  | 63 |
| Figura 29 - Curva de TG do carvão ativado antes e após a adsorção. ....   | 64 |
| Figura 30 - Efeito do pH na adsorção do AT sobre CA.....  | 65 |
| Figura 31 - Cinéticas de adsorção do AT sobre CA. Concentrações iniciais de 50, 200 e 500 mg L <sup>-1</sup> , 25,0 mL, massa do CA = 25,0 mg, 30 °C, pH 2,0, 200 rpm, tempo de 0 a 360 min (6 h).....  | 66 |
| Figura 32 - Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais. Solução do corante com concentração de 50 mg L <sup>-1</sup> . ....   | 67 |
| Figura 33- Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais. Solução do corante com concentração de 200 mg L <sup>-1</sup> . ....   | 68 |
| Figura 34 - Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais. Solução do corante com concentração de 500 mg L <sup>-1</sup> . ....  | 68 |
| Figura 35 – Cinética de difusão intrapartícula da adsorção de tartrazina em carvão ativado de casca de banana nanica na concentração de solução de 50 mg L <sup>-1</sup> . ..   | 70 |
| Figura 36 - Cinética de difusão intrapartícula da adsorção de tartrazina em carvão ativado de casca de banana nanica na concentração de solução de 200 mg L <sup>-1</sup> . 70  |    |
| Figura 37 - Cinética de difusão intrapartícula da adsorção de tartrazina em carvão ativado de casca de banana nanica na concentração de solução de 500 mg L <sup>-1</sup> . 70  |    |
| Figura 38 - Isotherma de adsorção do AT sobre CA na temperatura de 30°C. Condições operacionais: 25,0 mL de solução; concentração inicial variando de 25 a 500 mg L <sup>-1</sup> ; 25,0 mg de carvão ativado; 30 °C; pH 2,0; 200 rpm; 360 min (6h). 74 |    |
| Figura 39 – Ajuste dos modelos de equilíbrio aos dados de adsorção de tartrazina na temperatura de 30 °C, variando a concentração inicial de 25 a 500 mg L <sup>-1</sup> . ....   | 75 |

---

|  |    |
|--|----|
| Figura 40 – Sobrenadantes resultantes da adsorção do AT sobre CA. Temperatura de 30°C, concentração inicial de 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mg L <sup>-1</sup> da esquerda para direita..... | 77 |
| Figura 41 - Influência da temperatura na capacidade de adsorção do AT sobre CA. ....   | 78 |
| Figura 42 - Gráfico de $1/T$ versus $\ln (Kc)$ .....   | 79 |

---

**LISTA DE QUADRO**

|   |    |
|---|----|
| Quadro 1 - Comparação entre adsorção física e química ..... | 12 |
|---|----|



---

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 – Trabalhos relevantes da literatura que abordam a síntese de CA utilizando $H_3PO_4$ como agente ativante e a remoção do AT por diferentes adsorventes.....  | 37 |
| Tabela 2 - Análise centesimal (umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo) de vários precursores.....  | 48 |
| Tabela 3 – Propriedades texturais do carvão ativado de casca de banana nanica .....  | 51 |
| Tabela 4 - Área específica de carvões ativados com ácido fosfórico a partir de diferentes precursores.....   | 51 |
| Tabela 5- Composição elementar relativa do carvão ativado antes e após a adsorção.....   | 60 |
| Tabela 6 – Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de tartrazina em carvão ativado .....   | 69 |
| Tabela 7 – Parâmetros cinéticos do modelo de difusão intrapartícula para as concentrações de 50, 200 e 500 mg L <sup>-1</sup> da tartrazina no carvão ativado de casca de banana nanica nas 3 regiões encontradas..... | 72 |
| Tabela 8 - Parâmetros isotérmicos dos modelos não-lineares de Freundlich, Langmuir e Redlich- Peterson para adsorção de tartrazina em carvão ativado de casca de banana nanica .....                                   | 76 |
| Tabela 9 – Capacidade máxima experimental de adsorção de tartrazina por diferentes adsorventes .....   | 77 |
| Tabela 10 – Propriedades termodinâmicas.....   | 79 |

---

**LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

|         |   |
|---------|---|
| Abracen | Associação Brasileira das Centrais de Abastecimento;  |
| Abs     | Absorbância lida no espectrofotômetro;  |
| ANVISA  | Agência Nacional de Vigilância Sanitária;   |
| ARE     | Erro relativo médio (average relative error);   |
| AT      | Amarelo tartrazina;   |
| BET     | Método de Brunauer, Emmett e Teller;  |
| BJH     | Método de Barrett, Joyner e Halenda;  |
| C       | Constante relacionada com a resistência à difusão ( $\text{mg g}^{-1}$ );                                   |
| CA      | Carvão ativado;   |
| $C_0$   | Concentração inicial da solução de tartrazina ( $\text{mg L}^{-1}$ );                                       |
| $C_e$   | Concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );   |
| CEASA   | Centrais de abastecimento;  |
| CNA     | Confederação Nacional da Agricultura;   |
| Conc    | Concentração da solução de tartrazina obtida pela curva de calibração ( $\text{mg L}^{-1}$ );               |
| COMCAP  | Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa;   |
| Conab   | Companhia Nacional de Abastecimento;  |
| $C_t$   | Concentração remanescente em um tempo determinado da solução de tartrazina ( $\text{mg L}^{-1}$ );          |
| DEQ     | Departamento de Engenharia Química;   |
| DFT     | Density Functional Theory (Teoria da densidade funcional);  |
| DRX     | Difratometria de raios X;   |
| EDS     | Espectroscopia de Energia Dispersiva;   |
| FAO     | Food and Agriculture Organization of the United Nations;  |
| FDA     | U.S. FOOD & DRUG Administration;  |
| FTIR    | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier;  |
| IUPAC   | International Union of Pure and Applied Chemistry;  |
| JECFA   | Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives;   |
| $k_1$   | Velocidade específica de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );                 |
| $k_2$   | Velocidade específica de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ); |

---

|                      |   |
|----------------------|---|
| $K_C$                | Constante de equilíbrio (adimensional);   |
| $K_d$                | Constante de distribuição ( $L g^{-1}$ );   |
| $K_{di}$             | Coefficiente de difusão intrapartícula ( $mg g^{-1} min^{-0,5}$ );                |
| $K_F$                | Constante de Freundlich ( $mg g^{-1}$ );  |
| $K_L$                | Constante de Langmuir ( $L mg^{-1}$ );  |
| $K_{RP}$             | Constante de Rendlich-Peterson ( $L mg^{-1}$ );                                   |
| LabEQ2               | Laboratório de Engenharia Química II;   |
| LATI                 | Laboratório de Adsorção e Troca Iônica;   |
| m                    | Massa de adsorvente (g);  |
| MERCOSUL             | Mercado Comum do Sul;   |
| MEV                  | Microscopia Eletrônica de Varredura;  |
| N                    | Número de pontos experimentais;   |
| $n_F$                | Expoente do modelo de Freundlich;   |
| $p/p_0$              | Pressão relativa;   |
| PCZ                  | Ponto de carga zero;  |
| q                    | Capacidade de adsorção de tartrazina por massa de carvão ativado ( $mg g^{-1}$ ); |
| $q_e$                | Capacidade de adsorção no equilíbrio ( $mg g^{-1}$ );                             |
| $q_{e, cal}$         | Capacidades máxima de adsorção prevista pelo modelo ( $mg g^{-1}$ );              |
| $q_{e, calc\ média}$ | Capacidades máxima de adsorção prevista pelo modelo média ( $mg g^{-1}$ );        |
| $q_{e, exp}$         | Capacidade máxima de adsorção experimental ( $mg g^{-1}$ );                       |
| $Q_m$                | Capacidade máxima de adsorção ( $mg g^{-1}$ );                                    |
| $q_t$                | Capacidade de adsorção no tempo determinado ( $mg g^{-1}$ );                      |
| R                    | Constante universal dos gases ( $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$ );                      |
| $R^2$                | Coefficiente de determinação;   |
| $R_L$                | Parâmetro de separação adimensional de Langmuir;                                  |
| T                    | Temperatura ( $^{\circ}C$ ou K);  |
| t                    | Tempo de adsorção (min);  |
| TGA                  | Análise Termogravimétrica;  |
| UEM                  | Universidade Estadual de Maringá;   |
| V                    | Volume de solução de adsorvato (L);   |
| XPS                  | Espectroscopia fotoeletrônica de raios X;   |

---

|                        |   |
|------------------------|---|
| $\Delta G^\circ$       | Varição da energia livre padrão de Gibbs ( $\text{J mol}^{-1}$ );                       |
| $\Delta H^\circ$       | Varição da entalpia padrão de solução ( $\text{J mol}^{-1}$ );                          |
| $\Delta q_e$           | Desvio padrão normalizado;  |
| $\Delta S^\circ$       | Varição da entropia padrão de solução ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ );            |
| $\alpha$               | Taxa de adsorção inicial do modelo de Elovich ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ );   |
| $\alpha_{\text{RP}}$   | Constante de afinidade do modelo de Redlich-Peterson ( $\text{L mg}^{-1}$ );            |
| $\beta$                | Relação do grau de cobertura da superfície no modelo de Elovich ( $\text{mg g}^{-1}$ ); |
| $\beta_{\text{RP}}$    | Parâmetro de heterogeneidade do modelo de Redlich-Peterson (adimensional);              |
| $\lambda_{\text{máx}}$ | Comprimento de onda de máxima absorvância (nm).   |

---

**SUMÁRIO**

|  |      |
|--|------|
| RESUMO.....  | viii |
| ABSTRACT.....  | x    |
| LISTA DE FIGURAS .....   | xii  |
| LISTA DE QUADRO.....   | xv   |
| LISTA DE TABELAS .....   | xvi  |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....  | xvii |
| 1.INTRODUÇÃO.....  | 1    |
| 2.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....  | 5    |
| 2.1.CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS.....  | 5    |
| 2.2.CORANTES.....  | 5    |
| 2.2.1.Corantes alimentícios.....   | 6    |
| 2.2.2.Amarelo tartrazina .....   | 8    |
| 2.3.MÉTODOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS.....  | 10   |
| 2.3.1.Adsorção.....  | 11   |
| 2.3.2.Cinética de adsorção.....  | 12   |
| 2.3.3.Modelos cinéticos .....  | 13   |
| 2.3.4.Isotermas de adsorção .....  | 16   |
| 2.3.5.Modelos de equilíbrio de adsorção .....  | 22   |
| 2.3.6.Termodinâmica de adsorção .....  | 24   |
| 2.4.MATERIAIS ADSORVENTES.....   | 26   |
| 2.4.1.Carvão ativado .....   | 26   |
| 2.4.2.Método de preparação dos CAs.....  | 29   |
| 2.4.2.1.Agente de ativação - ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ).....                                    | 31   |
| 2.4.3.Precursores.. ..   | 32   |
| 2.4.3.1.Banana ( <i>Musa spp</i> ).....  | 33   |
| 2.5.REMOÇÃO DO AT POR DIFERENTES ADSORVENTES E CAs UTILIZANDO H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> COMO AGENTE ATIVANTE..... | 36   |

---

|  |    |
|--|----|
| 2.6. CONCLUSÃO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                                   | 37 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS .....   | 39 |
| 3.1. CORANTE.....  | 39 |
| 3.2. MATERIAL PRECURSOR.....   | 39 |
| 3.3. PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE BANANA.....                      | 39 |
| 3.4. CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR E DO ADSORVENTE .....                         | 40 |
| 3.4.1. Análise centesimal.....   | 40 |
| 3.4.2. Ponto de carga zero (PCZ) .....   | 40 |
| 3.4.3. Fisissorção de N <sub>2</sub> .....                                     | 41 |
| 3.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....                         | 41 |
| 3.4.5. Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) .....                       | 41 |
| 3.4.6. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..... | 42 |
| 3.4.7. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).....                     | 42 |
| 3.4.8. Difratomia de raios X (DRX) .....                                       | 42 |
| 3.4.9. Espectroscopia Raman.....   | 42 |
| 3.4.10. Análise termogravimétrica (TGA).....                                   | 43 |
| 3.5. ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA.....                                      | 43 |
| 3.5.1. Avaliação da influência do pH na adsorção do AT sobre CA.....           | 43 |
| 3.5.2. Cinética de adsorção.....   | 44 |
| 3.5.3. Equilíbrio de adsorção .....  | 44 |
| 3.5.4. Ajustes dos modelos .....   | 45 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....  | 47 |
| 4.1. CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR E DO ADSORVENTE .....                         | 47 |
| 4.1.1. Análise centesimal do precursor e rendimento do CA.....                 | 47 |
| 4.1.2. Ponto de carga zero (PCZ) .....   | 48 |
| 4.1.3. Propriedades texturais - Fisissorção de N <sub>2</sub> .....            | 49 |
| 4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....                         | 52 |

---

|  |    |
|--|----|
| 4.1.5. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....                         | 53 |
| 4.1.6. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..... | 55 |
| 4.1.7. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).....                     | 58 |
| 4.1.8. Difractometria de raios X (DRX) .....                                   | 60 |
| 4.1.9. Espectroscopia Raman.....   | 61 |
| 4.1.10. Análise termogravimétrica (TGA).....                                   | 62 |
| <i>4.2. ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA</i> .....                              | 64 |
| 4.2.1. Avaliação da influência do pH na adsorção do AT sobre CA.....           | 64 |
| 4.2.2. Cinética de adsorção.....   | 65 |
| 4.2.3. Difusão intrapartícula .....  | 69 |
| 4.2.4. Equilíbrio de adsorção .....  | 73 |
| 4.2.5. Termodinâmica.....  | 78 |
| 5. CONCLUSÕES.....   | 81 |
| 6. REFERÊNCIAS .....   | 82 |
| APÊNDICE... ..   | 96 |

## 1. INTRODUÇÃO

Os desenvolvimentos de novas tecnologias e produtos são responsáveis pela melhoria da qualidade de vida da população. No entanto, a disposição final dos resíduos resultantes de processos industriais e tratamentos de esgotos, quando não adequadamente tratados, podem causar contaminação ambiental e interferir diretamente na vida dos seres vivos (LIU et al., 2016).

Nesse cenário, estudos realizados nos últimos anos demonstraram uma preocupação relacionada aos impactos ambientais causados pela presença de contaminantes emergentes, os quais compreendem compostos e/ou microrganismos, cuja presença foi recentemente detectada no ambiente (águas residuais, subterrâneas e superficiais), e seus efeitos na biota e na sociedade são incertos. Entre os vários contaminantes emergentes existentes, pode-se mencionar os compostos dos produtos farmacêuticos, de higiene pessoal, veterinários, agroquímicos, resíduos da indústria têxtil e aditivos alimentares (BELTRAME et al., 2018; BHATTACHARYYA et al., 2017; LIU et al., 2016). Desses resíduos industriais, ressaltam-se os corantes, que são amplamente empregados para valorizar os produtos, tornando-os mais atrativos.

Atualmente, existem mais de 10 mil tipos de corantes e pigmentos utilizados por diversas indústrias como as têxteis, alimentícias, de tintas, de papéis, entre outras, em quantidade equivalente a cerca de 800 mil toneladas por ano. Além de consumir elevado volume de água, algumas indústrias geram grandes volumes de efluentes contaminados com corante, que não foram consumidos durante os processos (BELISÁRIO et al., 2010; CRINI, 2006; DOTTO et al., 2011; WANG et al., 2015).

Dentre os vários tipos de corantes existentes, os azos corantes representam a maior classe, que correspondem a mais de 60% dos corantes sintéticos utilizados pelas indústrias. Entre os azos corantes, o amarelo tartrazina (AT) é um dos mais comumente usados na coloração de alimentos, bebidas e fármacos. Este corante é considerado tóxico e aparenta causar mais reações alérgicas e/ou reações de intolerância do que os demais corantes azóicos, especialmente entre aqueles com intolerância à aspirina e asmáticos. A sensibilidade manifesta-se principalmente por urticária, mas também pode agir como um catalisador de hiperatividade e outros problemas comportamentais;



além de poder causar asma, enxaquecas, eczema, câncer de tireóide e lúpus. Entretanto, o AT é um dos corantes alimentícios mais empregados e permitido em países como Brasil, Canadá, Estados Unidos e na União Européia (DOTTO et al., 2012; KOBYLEWSKI; JACOBSON, 2010; MITTAL et al., 2006; PRADO; GODOY, 2003; WAWRZKIEWICZ; HUBICKI, 2009).

Neste sentido, devido ao uso desenfreado de corantes, há um aumento inevitável na geração de efluentes contendo esses tipos de poluentes. A descarga de águas residuais contendo corantes em corpos d'água, sem tratamento adequado, resulta em graves danos ambientais, causando riscos aos ecossistemas, organismos vivos e saúde humana, devido a seus efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Diante disso, métodos ecológicos e eficientes para remoção de corantes em águas residuais têm sido extensivamente estudados pela comunidade científica e vários tratamentos já foram empregados, como: precipitação; degradação química; biodegradação; eletrocoagulação; coagulação química; e adsorção. A adsorção é um dos processos mais adaptáveis e eficazes de tratamento de águas residuais, por ser um método simples, de fácil operação e de baixo custo (BHATTACHARYYA et al., 2017; PEZOTI et al., 2016a).

Os carvões ativados (CAs) consistem nos materiais adsorventes mais usados em processos de adsorção, pois são eficientes na remoção de uma grande variedade de poluentes inorgânicos (KARMACHARYA et al., 2016) e orgânicos (ACOSTA et al., 2016). Nos últimos anos, várias pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de obter novos CAs de fontes renováveis, como resíduos agroindustriais, e a partir de novos métodos de preparação (LIU et al., 2016). Estes métodos compreendem o processo de pirólise, envolvendo ativadores físicos e/ou químicos. Na metodologia de ativação física,  $\text{CO}_2$  e vapor de água são usados como agentes ativadores. Por outro lado, a ativação química faz uso de reagentes químicos como  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{ZnCl}_2$ . A ativação química oferece características atraentes em comparação com métodos de ativação física, como: simplicidade; uso de temperaturas mais baixas; tempos de ativação mais curtos; maiores rendimentos; e maior desenvolvimento de estruturas porosas nos materiais (BELTRAME et al., 2018).

A ativação química com ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) pode fornecer aos CAs mesoporosidade bem desenvolvida a partir de uma ampla variedade de precursores. Além disso, tem poucas restrições ambientais e toxicológicas, e

pode ser usado em temperaturas de ativação mais baixas do que outros agentes de ativação química (XU et al., 2014).

Quase todo material lignocelulósico pode ser usado como precursor para produzir carvão ativado e as propriedades variam de acordo com as características dos precursores e do método de ativação empregado (AHMED; THEYDAN, 2012). Os precursores de CAs, usualmente, são caros e não renováveis, como resíduos de petróleo e carvão mineral. Além de prejudicar o ambiente, os altos custos de produção e regeneração associados aos CAs comerciais limitam seu uso em estações de tratamento de água em larga escala (ALI et al., 2012). Assim, recentemente, novos CAs obtidos de resíduos agroindustriais têm sido propostos, para serem usados em tecnologias baseadas na adsorção, pois são materiais abundantes, renováveis e apresentam menor custo de produção (AHMED, 2017). Dentre os vários precursores renováveis, podem-se citar: resíduos de bambu (WANG, 2012); resíduos de pneus (BETANCUR et al., 2009); casca de coco (IRIARTE-VELASCO et al., 2008); casca de arroz (FOO; HAMEED, 2011); bagaço de cana-de-açúcar (GONÇALVEZ et al., 2016); melação de cana-de-açúcar (GONÇALVEZ et al., 2016); casca de amêndoa (OMRI et al., 2014); casca de laranja (HASHEMIAN et al., 2014); e casca de banana (PATHAK; MANDAVGANE, 2015).

A casca de banana, que representa cerca de 40% da massa total da fruta, é encontrada em abundância o ano inteiro. Além disso, esta possui compostos carbônicos favoráveis para produção de CAs (AHMAD; DANISH, 2018).

A literatura apresenta trabalhos que usaram casca de banana como precursores de bioissorventes para a adsorção de metais tóxicos (ANWAR et al., 2010), corantes têxteis (AMEL et al., 2012), pesticidas (MOHAMMAD et al. 2015a), e como precursores de CAs para a adsorção de metais tóxicos (VAN THUAN et al., 2017), e outros compostos orgânicos, porém, há poucos relatos sobre o seu uso como precursores de adsorventes de corantes alimentícios (AHMAD; DANISH, 2018; DOTTO et al., 2011; DOTTO et al., 2012).

Neste sentido, o objetivo geral deste trabalho foi sintetizar carvão ativado (CA) quimicamente com  $H_3PO_4$  para investigar sua capacidade na adsorção do corante amarelo tartrazina (AT). Para tanto, os principais objetivos específicos foram:

- 
- Sintetizar CA da casca de banana usando  $H_3PO_4$  como agente de ativação química.
  - Caracterizar os materiais mediante as análises: centesimal; fisissorção de  $N_2$ ; microscopia eletrônica de varredura (MEV); espectroscopia por energia dispersiva (EDS); espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS); difratometria de raios X (DRX), espectroscopia Raman e termogravimetria (TGA).
  - Realizar estudos de adsorção do AT sobre CA a partir de solução aquosa, investigando: o efeito do pH de adsorção, a cinética e o equilíbrio de adsorção, bem como a descrever a cinética e o equilíbrio utilizando modelos matemáticos disponíveis na literatura.
  - Avaliar o comportamento termodinâmico do processo de adsorção.

O presente trabalho está estruturado em seis capítulos e um apêndice. No Capítulo 1, apresenta-se uma introdução e contextualização do assunto abordado, assim como os objetivos a serem alcançados. No Capítulo 2, é apresentada a fundamentação teórica, que fornece um embasamento para compreensão deste projeto e a revisão bibliográfica com trabalhos relevantes da literatura. No Capítulo 3, são descritos os materiais e métodos utilizados na realização dos ensaios experimentais. No Capítulo 4, estão apresentados os resultados obtidos e as discussões realizadas para a adsorção do corante alimentício tartrazina em carvão ativado de casca de banana nanica. No Capítulo 5, encontram-se as principais conclusões do trabalho. No Capítulo 6, são apresentadas as referências utilizadas. Finalmente, o apêndice contém a curva de calibração utilizada.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS**

A contaminação dos recursos hídricos, oriunda principalmente de processos de urbanização e industrialização, é um problema emergente e se deve a poluentes orgânicos, como corantes e fármacos, e inorgânicos, como metais tóxicos. Estas substâncias representam riscos à saúde pública e ao ambiente e chegam aos corpos d'água por diversas fontes, dentre elas: esgotos domésticos, efluentes hospitalares e industriais (MATTAR et al., 2012).

A poluição aquática é caracterizada pela adição de substâncias ou de formas de energia que, direta ou indiretamente, alterem a natureza dos corpos d'água de tal maneira que prejudiquem os legítimos usos que deles são feitos, podendo causar interferência na integridade dos recursos naturais que conservam a vida na biosfera, afetando de maneira significativa o ambiente (SPERLING, 2005).

Nos últimos anos, diversos estudos têm sido realizados para tratar substâncias químicas, como metais tóxicos (ANWAR et al., 2010), corantes têxteis (GAUTAM; H.KHAN, 2016), fármacos (PEZOTI et al., 2016b), entre outros, pois a presença destes acabam prejudicando o equilíbrio dos ecossistemas, dificultando sua regeneração, além de ocasionar riscos à saúde humana, devido às suas naturezas tóxicas.

Portanto, a remoção desses poluentes a partir de técnicas eficientes, antes que sejam dispostos indevidamente aos corpos d'água, é de suma importância (SHARMA et al., 2014).

### **2.2. CORANTES**

Os corantes são compostos químicos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente devido à presença de grupos cromóforos, tais como nitro, nitroso, azo e carbonila. A cor desses compostos é intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos, tais como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo (KIMURA et al., 1999; MEDEIROS et al., 2014).

Existem, atualmente, mais de 10 mil tipos de corantes utilizados por diversas indústrias, como: têxteis e alimentícia; de tintas; de papéis; e de plásticos. Estes setores industriais utilizam uma quantidade equivalente a cerca de 800 mil toneladas por ano de corantes e pigmentos para colorir seus produtos, além de consumir elevado volume de água, o que resulta em um enorme volume de efluentes contaminados com corantes que não foram consumidos durante os processos (BELISÁRIO et al., 2010; CRINI, 2006; DOTTO et al., 2011; WANG et al., 2015).

A presença de corantes nos corpos hídricos leva à obstrução da passagem de oxigênio e de luz, promovendo um aspecto indesejável às águas e dificultando as atividades fotossintéticas, o que caracteriza um grave problema ambiental. Nesse sentido, faz-se necessário a remoção destes poluentes, visto que, além dos prejuízos ambientais, os corantes também podem causar danos à saúde, uma vez que muitos deles são altamente carcinogênicos e mutagênicos (BELISÁRIO et al., 2010; CHEKIR et al., 2017; DOTTO et al., 2011).

Adicionalmente, efluentes contendo corantes são muito difíceis de tratar, pois estes são moléculas recalcitrantes, resistentes à digestão aeróbia e estáveis a agentes oxidantes. A estabilidade da molécula do corante está diretamente associada à força de ligação química dos átomos componentes dos grupos cromóforos e auxocromos. Um dos aspectos mais importantes dos corantes é a sua durabilidade ou capacidade de permanência sem alteração da cor, a chamada resistência ou solidez à luz.

Outra possível dificuldade é o efluente possuir baixas concentrações de moléculas de corantes, porque, neste caso, os métodos convencionais para remover corantes são economicamente desfavoráveis e/ou tecnicamente complicados. Assim, o processo de adsorção surge como alternativa para a remoção de corantes de efluentes, em especial os corantes alimentícios, pouco investigados (DOTTO et al., 2011; DOTTO et al., 2012).

### 2.2.1. Corantes alimentícios

Aditivos alimentares são substâncias complementares, que em pequeno volume se destinam a preservar ou produzir determinadas características nos alimentos formulados. Assim, considera-se aditivo toda substância ou mistura, dotada ou não de valor nutritivo, adicionada ao alimento com a finalidade de

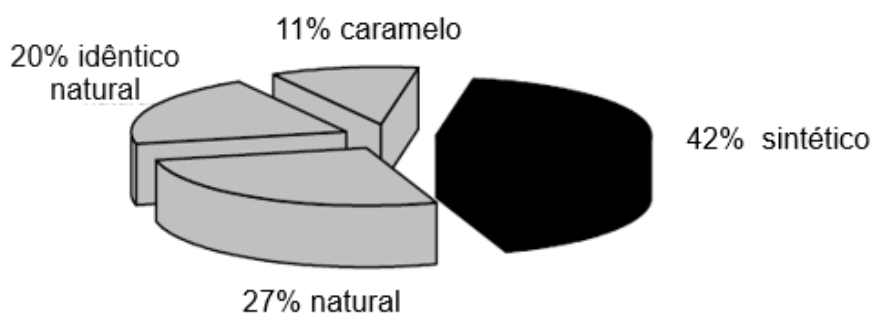
impedir alterações, manter, conferir ou intensificar seu aroma, cor e sabor, modificar ou manter seu estado físico geral ou exercer qualquer ação exigida para uma boa tecnologia de fabricação do alimento (RIEDEL, 1987).

Os corantes estão entre aditivos alimentares mais usados e são, geralmente, divididos em pigmentos de fontes naturais e corantes artificialmente sintetizados (LEO et al., 2018).

Os corantes sintéticos são uma classe de aditivos sem valor nutritivo, introduzidos nos alimentos e bebidas com o único objetivo de conferir cor, tornando-os mais atrativos. Desta forma, do ponto de vista da saúde, os corantes artificiais em geral não são recomendados, justificando seu uso, quase que exclusivamente, do ponto de vista comercial e tecnológico. Mesmo assim, os corantes são amplamente utilizados nos alimentos e bebidas devido à sua grande importância no aumento da aceitação dos produtos, por apresentar maior uniformidade, estabilidade e poder tintorial em relação às substâncias naturais. Por outro lado, estes podem ser usados indevidamente para mascarar alimentos de baixa qualidade (CONSTANT et al., 2002; PRADO; GODOY, 2003).

Na Figura 1 é ilustrada a distribuição do uso de corantes em alimentos e bebidas no mundo, evidenciando o grande emprego desses aditivos pelas indústrias alimentícias há muitos anos (DOWNHAM; COLLINS, 2000).

Figura 1- Porcentagem de uso de corantes, no mundo, pelas indústrias de alimentos e bebidas.



Fonte: adaptado de Downham & Collins (2000).

Devido à variabilidade de substâncias com função corante, a lista dos corantes permitidos em cada país varia consideravelmente, visto que estes

aditivos podem afetar a saúde humana e seu uso se tornou cada vez maior (PRADO; GODOY, 2003).

No Brasil, para suprir a necessidade de se harmonizar com a legislação do MERCOSUL, os corantes artificiais permitidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), conforme as resoluções nº 382 a 388, de 9 de agosto de 1999, são: amaranço; vermelho de eritrozina; vermelho 40; ponceau 4R; amarelo crepúsculo; amarelo tartrazina; azul de indigotina; azul brilhante; azorrubina; verde rápido; e azul patente V.

A ANVISA, Resolução CNNPA nº 44, de 1977, ainda classifica os corantes em:

- Corante orgânico natural: aquele obtido a partir de vegetal, ou eventualmente, de animal, cujo princípio corante tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado;
- Corante orgânico sintético: aquele obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processo tecnológico adequado;
- Corante artificial: é o corante orgânico sintético não encontrado em produtos naturais;
- Corante orgânico sintético idêntico ao natural: é o corante orgânico sintético, cuja estrutura química é semelhante à do princípio ativo isolado de corante orgânico natural;
- Corante inorgânico: aquele obtido a partir de substâncias minerais e submetidos a processos de elaboração e purificação adequados a seu emprego em alimentos;
- Caramelo: o corante natural obtido pelo aquecimento de açúcares à temperatura superior ao ponto de fusão;
- Caramelo (processo amônia): é o corante orgânico sintético idêntico ao natural obtido pelo processo amônia, desde que o teor de 4-metilimidazol não exceda a 200 mg kg<sup>-1</sup>.

Dentro dessa classificação, a tartrazina se encontra entre os corantes orgânicos sintéticos artificiais.

### 2.2.2. Amarelo tartrazina

O amarelo tartrazina (AT) é o mais conhecido e um dos mais utilizados aditivos alimentares. Pode ser encontrado em diversos produtos alimentícios,

como: refrigerantes; pudins instantâneos; batatas fritas com sabor; creme em pó; sopas; molhos; sorvetes; doces; goma de mascar; compotas; geleias; marmelada; mostarda; iogurte; e muitos alimentos de conveniência, incluindo produtos de glicerina, limão e mel. Mas seu uso não se restringe apenas aos alimentos, sendo encontrado também em sabões, produtos para o cabelo, hidratantes, lápis de cor, corantes de carimbo, vitaminas, antiácidos e cápsulas de medicamentos (KOBYLEWSKI; JACOBSON, 2010; WAWRZKIEWICZ; HUBICKI, 2009).

Este corante é considerado tóxico e aparenta causar mais reações alérgicas e/ou reações de intolerância do que os demais corantes azóicos, especialmente entre aqueles com intolerância a aspirina e asmáticos. A sensibilidade manifesta-se principalmente por urticária, mas também pode agir como um catalisador de hiperatividade e outros problemas comportamentais. Além disso, pode causar asma, enxaquecas, eczema, câncer de tireóide e lúpus. Entretanto, é um dos corantes alimentícios mais empregados e permitido em países como Brasil, Canadá, Estados Unidos e na União Européia (DOTTO et al., 2012; KOBYLEWSKI; JACOBSON, 2010; MITTAL et al., 2006; PRADO; GODOY, 2003; WAWRZKIEWICZ; HUBICKI, 2009).

Desde 1980, para drogas de uso oral, e 1981, para alimentos, a U.S. FOOD & DRUG Administration (FDA) exige que o corante AT seja listado no rótulo de todos os produtos que o contenham, de modo que os consumidores sensíveis possam evitá-lo (ANVISA, 2007) e em 2016, o Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) estabeleceu que a ingestão diária aceitável fosse de  $7,5 \text{ mg kg}^{-1}$  de massa corpórea (PIASINI et al., 2014).

Este corante ainda apresenta excelente estabilidade à luz e ao calor, descolorindo em presença de ácido ascórbico e  $\text{SO}_2$ . Sua estrutura química é ilustrada na Figura 2 (KOBYLEWSKI; JACOBSON, 2010).

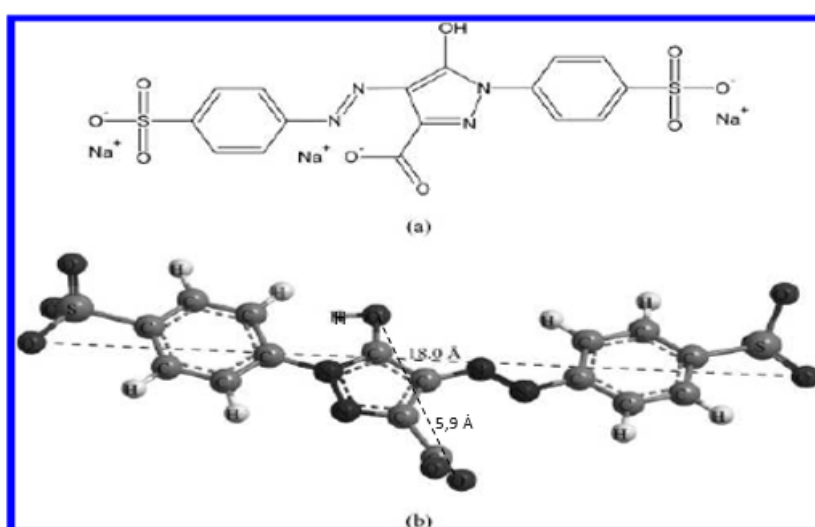
Entre suas propriedades destacam-se (CONSTANT et al., 2002; DOTTO et al., 2012):

- Nome químico: sal tri-sódico 5-hidroxi-1-(4-sulfofenil) -4-[(4-sulfofenil) azo] -pirazole-3-carboxilato
- Classe: monoazo
- Fórmula:  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_2$
- Massa molar:  $534,36 \text{ g mol}^{-1}$



- Color index (C.I.): 19140
- Código Brasil: E-102
- Absorção máxima:  $\lambda_{\text{máx.}} = 426 \text{ nm}$
- Solubilidade ( $\text{g } 100\text{mL}^{-1}$ ) a  $25^\circ\text{C}$ : água 20, glicerina 18, propileno 7, etanol  $< 0,1$
- Sinônimos: Tartrazine, FD&C Yellow No. 5, Food Yellow No.4
- pKa: 9,4

Figura 2 - Estrutura química da tartrazina (a) e fórmula estrutural da tartrazina em 3D otimizada (comprimento molecular de 18,0 Å e diâmetro cinético de 5,9 Å) (b).



Fonte: adaptado de Dotto et al. (2012).

### 2.3. MÉTODOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Diversos processos de tratamentos têm sido empregados para remediação de águas residuárias, dos quais podem-se citar: osmose inversa; floculação; separação por membrana; filtração; precipitação química; oxidação; redução; coagulação; troca iônica; evaporação; eletrólise; entre outros. No entanto, alguns destes processos apresentam alto custo operacional, precisam de trabalhadores altamente qualificados e geram lodo no final da operação. O processo de adsorção utilizando adsorventes econômicos apresenta algumas vantagens, como: facilidade na operação, não sendo necessário qualquer trabalho de alta qualificação; ambientalmente seguro; não apresenta risco à saúde do operador; e o processo geralmente não danifica a matéria-prima não consumida durante o

processo, o que torna possível sua separação e reutilização (AHMAD et al., 2011).

### 2.3.1. Adsorção

A adsorção é um processo de separação em que um ou mais componentes de uma fase fluida (gasosa ou líquida) são transferidos para a superfície de um sólido. Tais componentes no estado adsorvido são chamados de adsorvatos, enquanto que o material sólido sobre o qual a adsorção ocorre é denominado adsorvente. Quando as espécies adsorvidas se desprendem da superfície adsorvente, ocorre o processo chamado de dessorção. A separação ocorre devido à diferença na massa molar, na forma ou na polaridade, que levam algumas moléculas a interagir mais fortemente na superfície do que outras, ou porque os poros são tão pequenos que não admitem a entrada de moléculas maiores (CHAVES, 2009; GEANKOPLIS, 1993; McCABE et al., 1993).

Este processo ainda pode ser dividido em duas categorias: adsorção física, também conhecida como fisissorção, e adsorção química, ou quimissorção (RUTHVEN, 1984).

A adsorção física, ou de van der Waals, é um fenômeno reversível, resultante da força de atração intermolecular entre as moléculas do sólido e da substância adsorvida. A reversibilidade é observada tanto para gases, quanto para líquidos, e apresenta a vantagem de reuso do adsorvente (TREYBAL, 1980).

A adsorção química é resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida. A força desta interação pode variar e é geralmente muito maior do que aquela encontrada na adsorção física. Além disso, o calor liberado durante a adsorção química é geralmente mais alto e da ordem do calor de reação química. Tal processo é frequentemente irreversível e, na dessorção, a substância original frequentemente sofre uma mudança química. Uma mesma substância que, em condições de baixa temperatura, irá sofrer apenas a adsorção física sobre um sólido, por vezes, exibe adsorção química em temperaturas mais altas, e ambos os fenômenos podem ocorrer ao mesmo tempo (TREYBAL, 1980).

Embora essa distinção seja conceitualmente útil, existem muitos casos intermediários e nem sempre é possível categorizar um determinado sistema de forma inequívoca (RUTHVEN, 1984).

As características gerais que distinguem estes dois tipos de adsorção são apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Comparação entre adsorção física e química

| <b>Critério</b>       | <b>Adsorção física</b>               | <b>Adsorção química</b>              |
|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Zona de temperatura   | Baixa (próxima do ponto de ebulição) | Geralmente alta                      |
| Especificidade        | Baixa (toda a superfície disponível) | Alta (adsorção só em centros ativos) |
| Cobertura superficial | Mono ou multicamadas                 | Apenas monocamada                    |
| Reversibilidade       | Reversível                           | Frequentemente irreversível          |
| Calor de adsorção     | Baixo (0,5-5 kcal/mol)               | Alto (5-100 kcal/mol)                |
| Energia de ativação   | Baixa (< 1kcal/mol)                  | Alta                                 |

Fonte: adaptado de Figueiredo e Ribeiro (1987).

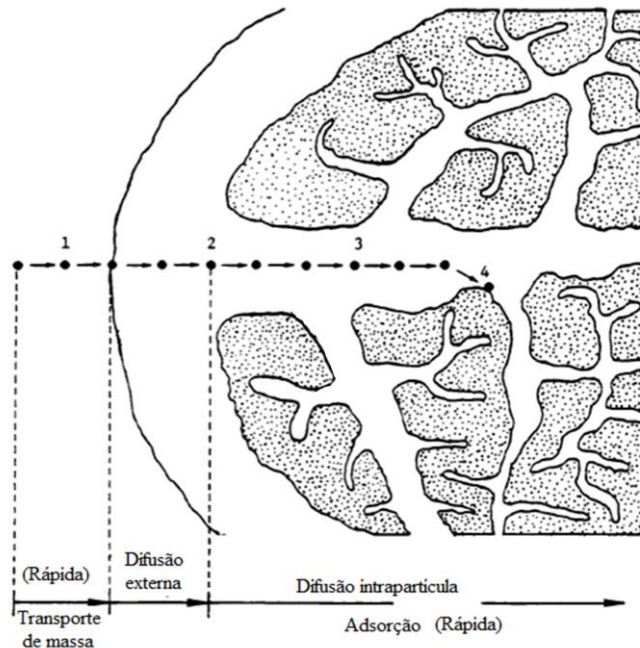
Além disso, muitos fatores influenciam a adsorção, como temperatura, afinidade do adsorvato ao solvente, pH da solução, concentração de adsorvato e de adsorvente etc. (PUTRA et al., 2009). A velocidade de agitação também altera o processo de adsorção, pois o aumento da agitação leva a uma diminuição da camada limite e, por consequência, da resistência no filme à transferência de massa em torno das partículas adsorventes (MCKAY et al., 1980).

### 2.3.2. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção permite avaliar a variação da quantidade de soluto adsorvida em função do tempo. Assim, a partir de estudos cinéticos, pode-se determinar parâmetros como: ordem de reação, velocidade específica de adsorção, energia de ativação e tempo de equilíbrio reacional, além de descrever os possíveis mecanismos relacionados ao processo de adsorção (BHATTACHARYYA et al., 2017; CHAVES, 2009).

Dentre as principais etapas envolvidas em seu mecanismo, destacam-se quatro etapas limitantes, as quais descrevem como ocorre a transferência de massa no processo de adsorção, conforme apresentado na Figura 3, sendo que estas etapas ocorrem na ordem inversa quando há a dessorção (WEBER; SMITH, 1986).

Figura 3 - As quatro etapas do processo de adsorção.



Fonte: adaptado de Weber e Smith (1986).

As etapas apresentadas na Figura 3 são:

1 – O transporte do adsorvato do seio da solução para a camada limite de líquido (filme) que envolve a partícula do adsorvente;

2 – Difusão externa, ou seja, o transporte do adsorvato através do filme até a superfície do adsorvente;

3 – Difusão intrapartícula, que consiste na transferência do adsorvato da superfície para o interior do adsorvente, por difusão pelos dos poros;

4 – Retenção do adsorvato nos sítios ativos do material adsorvente, por meio do processo de adsorção, que pode envolver vários mecanismos, tais como: adsorção física; adsorção química; precipitação ou complexação (RECH, 2014; WEBER; SMITH, 1986).

A resistência à transferência de massa do adsorvato para o adsorvente normalmente deve-se às etapas de difusão, sendo mais rápidas a primeira e a última etapa de adsorção (WEBER; SMITH, 1986).

### 2.3.3. Modelos cinéticos

A modelagem cinética é importante para que haja um planejamento adequado do emprego do adsorvente, podendo determinar a taxa de adsorção e os mecanismos controladores do processo. Diversos modelos cinéticos são descritos na literatura, dentre estes, destacam-se os modelos de pseudo-primeira ordem; pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, por serem os mais comumente usados para descrever os dados experimentais (PEZOTI et al., 2016b).

- Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren em 1898 e geralmente é usado para descrever a capacidade de adsorção em sistema sólido-fluido em que a etapa determinante da taxa de adsorção precede a difusão superficial (LAGERGREN, 1898). Este modelo é utilizado para descrever uma adsorção física, representando interações reversíveis entre o adsorvato e o adsorvente, em que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios disponíveis na superfície do material (ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ et al., 2017; LOGANATHAN et al., 2014).

A equação do modelo de pseudo-primeira ordem é dada por:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

Em que  $q_t$  é a capacidade de adsorção no tempo determinado ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $k_1$  é a velocidade específica de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo de adsorção (min).

- Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Ho e McKay (2004) desenvolveram o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, o qual inicialmente foi utilizado para descrever a quimissorção envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato.

A equação do modelo de pseudo-segunda ordem é dada por:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2)$$

Em que  $q_t$  e  $q_e$  são as quantidades de adsorbato adsorvidas no intervalo de tempo  $t$  e no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente,  $k_2$  é a velocidade específica de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo de adsorção (min).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem assume que a etapa dominante e de controle de adsorção é a quimissorção (PUTRA et al., 2009).

- Modelo cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich considera que a superfície sólida do adsorvente é energeticamente heterogênea, e que as interações entre as espécies adsorvidas e o processo de dessorção não influenciam a cinética de adsorção de maneira significativa para um baixo recobrimento de superfície (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011). Apesar de ter sido inicialmente desenvolvido para descrever a quimissorção em sistemas sólido-gás (HO; MCKAY, 2004), este modelo é considerado adequado para descrever processos de adsorção química em sistemas sólido-líquido, empregando adsorventes heterogêneos (INYANG et al., 2016; LOW, 1960; RAFATI et al., 2016; WU et al., 2009).

A equação do modelo de Elovich é dada por:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta \cdot t) \quad (3)$$

Em que  $q_t$  é a quantidade de adsorbato adsorvida no intervalo de tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $\alpha$  representa a taxa de adsorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $\beta$  é a constante de dessorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo de adsorção (min).

- Modelo de difusão intrapartícula

As superfícies sólidas dos materiais adsorventes geralmente não são homogêneas. Por isso, além de se considerar os possíveis efeitos de reações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, deve-se também levar em conta os efeitos de transporte interno e externo envolvidos no fenômeno (CHAYID; AHMED, 2015).

O modelo de difusão intrapartícula, proposto por Weber e Morris em 1963, descreve os efeitos de transporte como etapa limitante na cinética de adsorção. Sua equação indica que a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do

tempo, se a difusão intrapartícula é a etapa mais lenta e, portanto, determinante da adsorção, já que a reta correspondente a esta etapa deve passar pela origem (CHAYID; AHMED, 2015). Sendo assim, o coeficiente de difusão intrapartícula ( $K_{di}$ ) pode ser definido por:

$$q_t = K_{di}t^{0,5} + C \quad (4)$$

Em que  $q_t$  é a quantidade de adsorbato adsorvida no intervalo de tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_{di}$  é o coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ );  $t$  é o tempo de adsorção (min) e  $C$  é a constante relacionada com a resistência à difusão ( $\text{mg g}^{-1}$ ). Os valores de  $C$  indicam o efeito da camada limite na adsorção.

Neste modelo cinético, formam-se vários segmentos de reta em que cada uma corresponde a uma etapa da adsorção. A primeira é a adsorção imediata ou adsorção de superfície externa. A segunda parte é o estágio de adsorção gradual no qual a difusão intrapartícula é a taxa limitante. Em alguns casos, existe uma terceira etapa definida pelo estágio de equilíbrio final (CHAYID; AHMED, 2015).

O mecanismo da adsorção depende das características do sistema, podendo-se considerar que uma destas resistências pode ser a limitante, desprezando, assim, as demais, ou ainda, que a combinação de duas ou mais dessas etapas pode limitar o processo (CHAYID; AHMED, 2015).

Frequentemente, a difusão do soluto nos poros é a etapa limitante da taxa de adsorção, contudo, para moléculas orgânicas de grande massa molar, como é o caso dos corantes alimentícios, a etapa controladora pode ser também a difusão externa, devido à dificuldade de mobilidade de tais compostos (SRIVASTAVA et al., 2006).

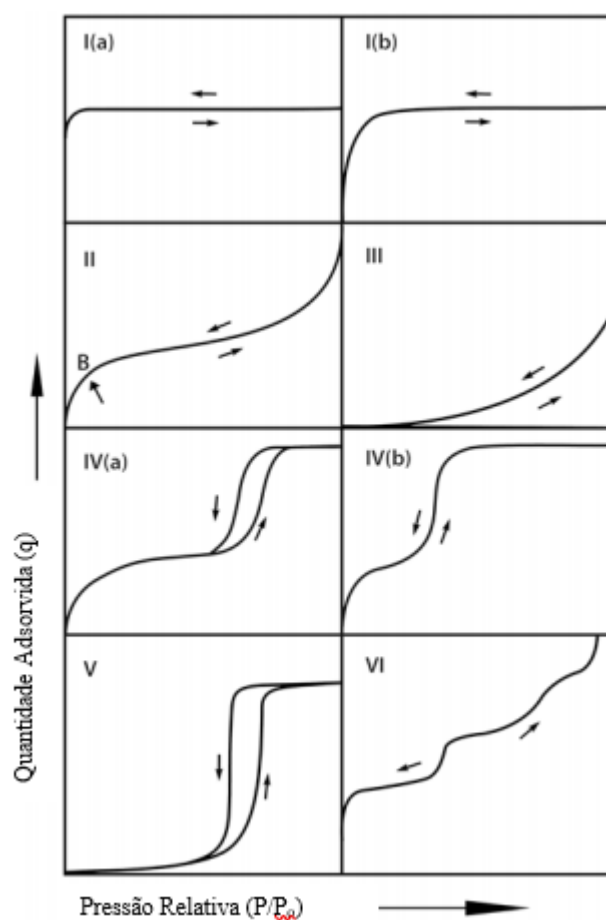
#### 2.3.4. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção estabelecem uma relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e sua concentração na fase líquida, quando se trata de equilíbrio sólido-líquido, ou pressão, quando os experimentos são realizados em fase gasosa, ambos executados sob condições de temperatura constante (RUTHVEN, 1984). As isotermas fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção; a capacidade do adsorvente ou quantidade requerida para remover uma unidade de massa de poluente sob as condições do

sistema e, assim, avaliar sua viabilidade de aplicação (McCABE et al., 1993; RAFATI et al., 2016); além de permitir uma avaliação das características superficiais do material.

A porosidade do sólido exerce influência sobre a forma das isotermas de adsorção, as quais foram classificadas em seis formatos principais para a adsorção física e / ou química em sistemas sólido-gás. A Figura 4 apresenta os tipos de isotermas para adsorção de gases conforme a classificação da IUPAC (THOMMES et al., 2015).

Figura 4 - Classificação dos tipos de isotermas na adsorção gás-sólido.



Fonte: adaptado de THOMMES et al. (2015).

De acordo com a Figura 4: as isotermas de tipo I são reversíveis e caracterizam sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. Estas isotermas são côncavas para o eixo  $P/P_0$  e a quantidade adsorvida se aproxima de um valor limite, o qual é governado pelo volume acessível de microporos presentes no material. As isotermas do tipo I-a são encontradas para materiais microporosos com poros relativamente estreitos



(largura < 1 nm), já as isotermas de tipo I (b) são fornecidas para materiais com distribuições de tamanho de poros com um alcance maior, incluindo microporos mais largos e, possivelmente, com a presença de mesoporos estreitos (largura < 2,5 nm).

As isotermas do tipo II também são reversíveis e são definidas pela formação de camadas múltiplas de adsorvato na superfície do sólido. Esta isoterma é conhecida como BET (Brunauer, Emmett e Teller) e é encontrada em sistema de sólidos não porosos, ou com poros relativamente grandes (macroporos). O ponto B indica o estágio em que a adsorção em monocamada se completa, iniciando-se o processo de adsorção das camadas múltiplas.

Já para as isotermas do tipo III, não há formação de monocamada identificável em nenhum ponto do gráfico. Isso significa que as interações adsorvente-adsorvato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido macroporoso ou não poroso.

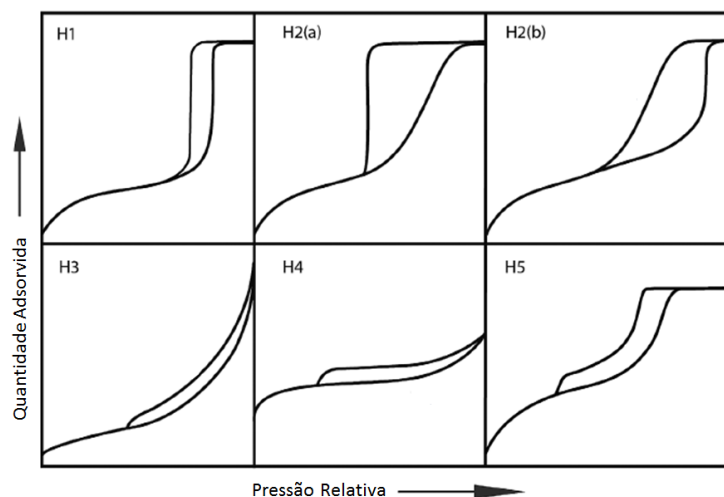
Isotermas do tipo IV são atribuídas para adsorventes mesoporosos. As isotermas do tipo IV (a) apresentam o fenômeno da histerese, que ocorre quando há condensação capilar, geralmente nos mesoporos, limitando, assim, a adsorção acima de certos valores de  $P/P_0$ . Isso ocorre quando a largura dos poros ultrapassa uma determinada largura crítica, dependendo do sistema de adsorção e da temperatura (começa a ocorrer em poros maiores de 4 nm). Já em adsorventes com mesoporos de menor largura são observadas isotermas completamente reversíveis do tipo IV-b (geralmente em mesoporos cônicos e cilíndricos que se encontram fechados na extremidade cônica).

As isotermas do tipo V são bem raras e estão relacionadas com as do tipo III, na qual há uma baixa afinidade entre o adsorvente e o adsorvato e são obtidas para adsorventes com uma certa quantidade de mesoporos presentes em sua estrutura.

Por fim, as isotermas do tipo VI representam uma adsorção em multicamadas em etapas graduais em superfícies uniformes e não porosas. Os degraus indicam a capacidade da monocamada para cada camada adsorvida, e no caso mais simples, permanece praticamente constante até que duas ou três camadas sejam adsorvidas (THOMMES et al., 2015; RUTHVEN, 1984; SING, 1982).

Thommes et al. (2015) ainda fazem uma classificação para histereses que podem ocorrer durante a dessorção de gases, como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 - Tipos de histereses na adsorção gás-sólido.

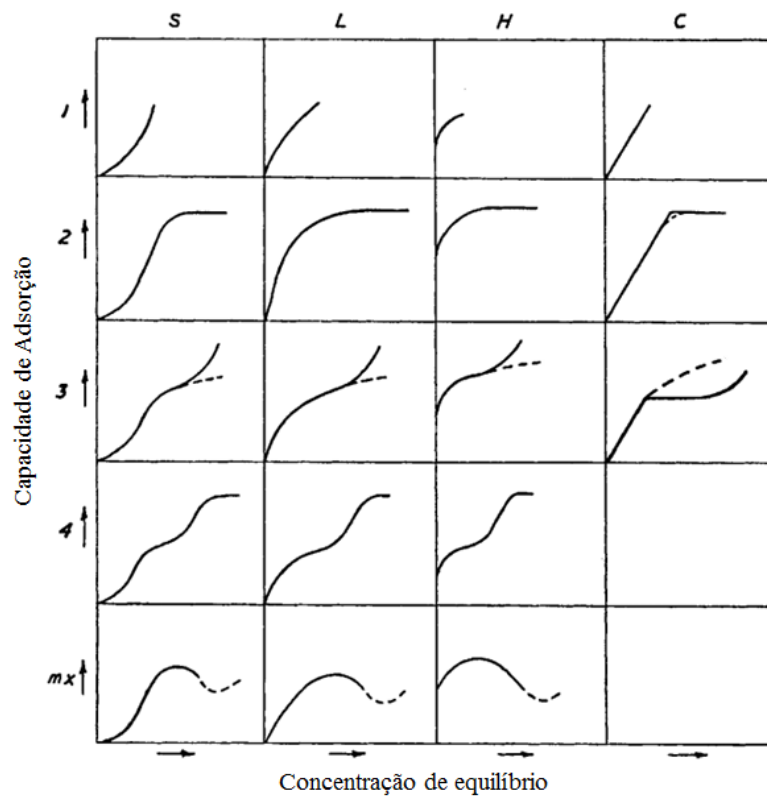


Fonte: adaptado de Thommes et al. (2015).

A histerese do tipo H1 é característica de mesoporos regulares e de tamanho uniforme, enquanto, no tipo H2, os mesoporos tem estrutura irregular e complexa, o tipo H2 (a) podendo ser atribuído ao bloqueio de poros ou à percolação de uma faixa estreita de poros e o tipo H2 (b), por uma distribuição de poros de maior largura. A histerese do tipo H3 representa sólidos cujos mesoporos estão na forma de fendas. A de tipo H4 também tem mesoporos no tipo fenda, entretanto, esta é característica de isoterma do tipo I, no qual indica presença de microporos. A histerese do tipo H5 não é comum, apresentada por adsorventes com estruturas mesoporosas em partes abertas e em outras bloqueadas (GREGG; SING, 1982; THOMMES et al., 2015).

Para as isotermas de equilíbrio em fase líquida, Giles et al. (1960) dividiram em quatro classes principais, de acordo com a inclinação inicial da curva, e cada classe possui sub-grupos, que são divididos de acordo com a forma da parte superior da curva.

Figura 6 – Classificação das isotermas em Sistema sólido-líquido.



Fonte: adaptado de Giles et al. (1960).

As quatro classes (Figura 6) são nomeadas como curvas S, L (tipo Langmuir), H (“high affinity”), e C (“constant partition”).

A curva S ocorre quando três condições são satisfeitas: a molécula de soluto (a) é monofuncional, (b) tem propriedades intermoleculares de atração, fazendo com que ele se envolva verticalmente em matriz regular na camada adsorvida, e (c) atenda a forte competição, por locais de substrato, a partir de moléculas do solvente ou de outra espécie adsorvida.

Já a curva L ocorre quando a isoterma possui uma das seguintes características: (i) as moléculas adsorvidas são mais susceptíveis de serem adsorvidas, ou (ii) se adsorvidas no final, elas sofrem pouca competição com os solventes. As curvas L são as mais conhecidas; na verdade, a curva L2 ocorre, provavelmente, na maioria dos casos de adsorção de solução diluída.

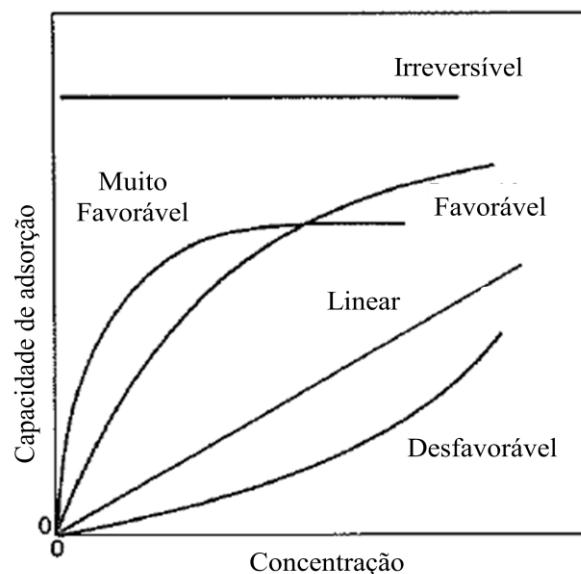
A curva H é um caso especial da curva L, na qual o soluto tem uma afinidade tão alta que em soluções diluídas é completamente adsorvido, ou pelo menos não há quantidade mensurável em solução. A parte inicial da isoterma é, portanto, vertical. As espécies adsorvidas são frequentemente grandes unidades,

ou seja, micelas iônicas ou moléculas poliméricas, mas aparentemente são íons únicos que trocam com outros de muito menor afinidade pela superfície, por exemplo, íons de corantes sulfonados que trocam com íons cloreto em uma mistura, cátions de corante de cianina adsorvidos pela atração de íons iônicos em halogenetos de prata. Na forma mais extrema, a curva é uma linha horizontal que se desloca em direção ao eixo vertical.

As condições que favorecem a curva C parecem ser (a) um substrato poroso com moléculas e regiões de diferentes graus de cristalinidade, e um soluto com (b) maior afinidade para o substrato do que o solvente, e com (c) melhor poder de penetração, por virtude da condição (b) e da geometria molecular, nas regiões cristalinas do substrato (GILES et al., 1960).

De forma mais resumida, McCABE et al. (1993) dividem as isotermas sólido-líquido em irreversível, favorável, extremamente favorável, linear e não favorável, como ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Tipos de isotermas sólido-líquido.



Fonte: adaptado de McCabe et al. (1993).

As isotermas favoráveis e extremamente favoráveis mostram que, mesmo em baixas concentrações existe uma alta afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, levando a bons resultados de capacidade de adsorção. Para as isotermas lineares, não se encontram limites máximos para a adsorção indicando que a capacidade de adsorção é proporcional à concentração em equilíbrio. Já para a isoterma desfavorável, a massa de adsorvato retida por unidade de massa

de adsorvente é baixa mesmo para altas concentrações de equilíbrio na fase líquida e a isoterma irreversível mostra que a quantidade de adsorvato removida da fase fluida é independente da concentração de equilíbrio do sistema; esta última é um caso limitante da isoterma favorável (McCABE et al., 1993).

### 2.3.5. Modelos de equilíbrio de adsorção

Uma vez que a modelagem isotérmica proporciona um melhor conhecimento do mecanismo envolvido no processo de adsorção, muitas equações teóricas, ou semi-empíricas, foram desenvolvidas e têm sido empregadas para interpretar ou prever dados de equilíbrios de adsorção, como capacidade máxima de adsorção e ainda obter as propriedades termodinâmicas do processo (CHAYID; AHMED, 2015).

- Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich é a isoterma mais antiga, proposta em 1906. Sua equação é empírica, pois não possui embasamento teórico do mecanismo de adsorção, e é muito aplicada para descrever sistemas heterogêneos e com adsorção reversível, sem a restrição de formação de monocamada (WANG et al., 2017).

A principal restrição deste modelo é que ele não prevê a saturação dos sítios, portanto, deve ser utilizado somente na faixa de concentração em que foram ajustados seus parâmetros, de forma que, quando  $C_e$  tende ao infinito a  $q_e$  também tende ao infinito.

A forma não linear do modelo de Freundlich é apresentada na Equação (5):

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (5)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração do adsorvato remanescente no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ); e  $K_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ), que está diretamente relacionada com a capacidade de adsorção. Dessa forma, quanto maior o valor de  $K_F$ , maior será a afinidade do adsorvato pelo adsorvente. O parâmetro  $1/n_F$  está relacionado com a heterogeneidade do material (FOO; HAMEED, 2010). O parâmetro  $n_F$  é considerado uma medida do desvio da linearidade de adsorção: se o processo de

adsorção for linear,  $n_F = 1$ ; se for químico,  $n_F < 1$ ; e se for físico,  $n_F > 1$  (KUMAR et al., 2010).

- Modelo de Langmuir

Em 1918, Langmuir propôs um modelo simples, amplamente empregado no estudo da adsorção em superfície homogênea. Sua isoterma é caracterizada por representar uma quantidade limite na adsorção, assumindo a formação de uma monocamada. As isotermas do tipo I, geralmente, são bem representadas pelo modelo de Langmuir, que se constitui em um modelo teórico fundamentado nas seguintes hipóteses (RUTHVEN, 1984):

- ✓ As moléculas são adsorvidas em um número finito de sítios de ligação bem definidos e com superfície uniforme.
- ✓ Todos os sítios de ligação são energeticamente equivalentes e encontram-se igualmente disponíveis para interação, independente do grau de cobertura de superfície.
- ✓ Cada sítio de ligação pode reter apenas uma única molécula de adsorvato por vez, ou seja, a adsorção ocorre apenas em monocamada.
- ✓ Não existem interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.
- ✓ A quantidade máxima da espécie adsorvida corresponde à formação da monocamada completa.

A forma não linear do modelo de Langmuir é descrita por:

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $Q_m$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração de adsorvato remanescente no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ), relacionada com a entalpia de adsorção, também conhecida como afinidade.

A partir dos parâmetros da equação de Langmuir, o parâmetro de separação adimensional de Langmuir ( $R_L$ ) pode ser calculado pela Equação 7. O valor de  $R_L$  permite avaliar a forma da isoterma e prever a viabilidade do processo de adsorção. O processo é favorável para  $0 < R_L < 1$ , linear para  $R_L = 1$ ,

desfavorável quando  $R_L > 1$  e irreversível quando  $R_L = 0$  (PATHAK; MANDAVGANE, 2015).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

Em que  $C_0$  é a concentração inicial da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

- Modelo de Redlich-Peterson

Redlich e Peterson sugeriram um modelo de três parâmetros no ano de 1959. A equação do modelo corrige imprecisões das isotermas de Langmuir e Freundlich em alguns sistemas de adsorção (WU et al., 2010). Esta isoterma explica a heterogeneidade dos materiais adsorventes (KUMAR; CASTRO, 2010), mas pode ser aplicada tanto para superfícies homogêneas, quanto heterogêneas e admite ambas adsorções em monocamada e multicamada (NEBAGHE et al., 2016).

A isoterma de Redlich-Peterson é descrita por:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad (8)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do adsorvato remanescente no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_{RP}$  é a constante de Redlich-Peterson ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $\alpha_{RP}$  é a constante de afinidade ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $\beta_{RP}$  é o parâmetro de heterogeneidade (adimensional) que varia de 0 a 1. Para  $\beta_{RP} = 0$ , o modelo de Redlich-Peterson se reduz a lei de Henry, mas se o valor de  $\beta_{RP}$  se aproxima de 1, ele se comporta como o modelo proposto por Langmuir. Além disso, esta isoterma pode se comportar como a isoterma de Freundlich quando  $K_{RP}$  e  $\alpha_{RP}$  são muito maiores que 1 e  $\beta_{RP}$  menor que 1 (KUMAR; CASTRO, 2010).

### 2.3.6. Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica é essencial para determinar os tipos de mecanismos do processo de adsorção, a partir de uma série de experimentos de equilíbrio sob diferentes temperaturas e várias concentrações iniciais de adsorvato, bem como condições ótimas fixas, tais como: pH da solução; tamanho das partículas do adsorvente; relação sólido/líquido. Quando o fenômeno de adsorção alcança o

equilíbrio, os parâmetros termodinâmicos podem ser calculados. Esses parâmetros compreendem a variação de energia livre padrão de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), variação de entalpia padrão da solução ( $\Delta H^\circ$ ) e variação de entropia padrão da solução ( $\Delta S^\circ$ ) (TRAN et al., 2016), os quais podem ser obtidos usando as equações de Gibbs e Van't Hoff, respectivamente (KORETSKY, 2007):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (10)$$

Em que  $\Delta G^\circ$  é a energia livre padrão de Gibbs ( $\text{J mol}^{-1}$ );  $\Delta H^\circ$  é a entalpia padrão de solução ( $\text{J mol}^{-1}$ );  $T$  é a temperatura absoluta do sistema (K);  $\Delta S^\circ$  é a entropia padrão de solução ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ );  $K_c$  é a constante de equilíbrio e  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).

A partir dos dados de isoterma, é possível calcular o coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) entre as fases líquida e sólida e, conseqüentemente, o coeficiente de equilíbrio ( $K_c$ ) para ser aplicado nas equações termodinâmicas, como apresentado nas equações 11 e 12 (TRAN et al., 2016):

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

Em que  $K_d$  é a constante de distribuição ( $\text{L g}^{-1}$ ), obtida pelo coeficiente linear do gráfico dos dados experimentais de  $\ln (q_e/C_e)$  versus  $C_e$ . Entretanto,  $K_c$  é adimensional e, para transformar a constante de distribuição em um valor adimensional, basta multiplicar pela densidade da solução. No caso de solução aquosa na temperatura de  $4^\circ\text{C}$ , a Equação (12) apresenta o multiplicador  $1000 \text{ g L}^{-1}$  (TRAN et al., 2016).

$$K_c = K_d * 1000 \quad (12)$$

Por fim, aplicando-se na Equação (10)  $\ln (K_c)$  versus  $1/T$ , o valor de  $\Delta H^\circ$  é obtido pelo coeficiente angular e  $\Delta S^\circ$  pelo coeficiente linear da reta. Valores de entropia negativos indicam diminuição da aleatoriedade do sistema e, de forma



oposta, valores positivos de entropia, aumento da desordem do sistema (KORETSKY, 2007).

A partir dos resultados termodinâmicos é possível interpretar o mecanismo de adsorção, visto que entalpias de adsorção positivas (endotérmica) são características de quimissorção, em que altas temperaturas favorecem adsorção. Por outro lado, entalpias de adsorção negativas (exotérmica) podem ser tanto de quimissorção quanto fisissorção, caracterizando os mecanismos pela força da ligação. Entalpias de ligação entre 0 e  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  são fracas e assim são classificadas como adsorção física, enquanto valores de  $\Delta H^\circ$  entre  $-40$  e  $-800 \text{ kJ mol}^{-1}$ , quimissorção (TRAN et al., 2016).

Sob temperatura e pressão constantes, um processo só é espontâneo se a energia de Gibbs for negativa e, quanto mais negativo este valor, mais forte é a interação entre os componentes do sistema (KORETSKY, 2007).

#### 2.4. MATERIAIS ADSORVENTES

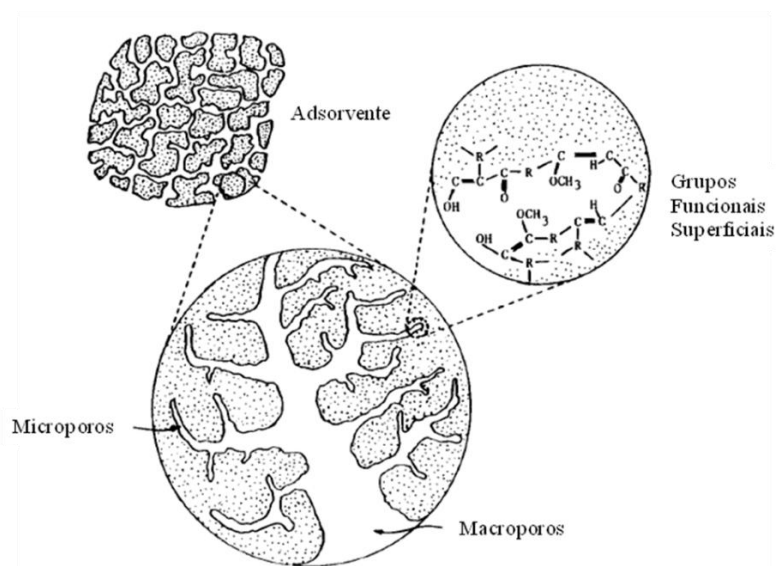
Um material adsorvente é definido como uma substância natural ou sintética, com superfície sólida amorfa ou cristalina, normalmente porosa, capaz de interagir com moléculas dispersas em um meio líquido ou gasoso (CAPUDI, 2010). Um material adsorvente ideal deve possuir características como: elevada área específica; estabilidade térmica e química; baixa solubilidade; baixo custo; e possibilidade de regeneração das propriedades adsorptivas por meio da dessorção (PLAZA et al., 2015; SEADER; HENLEY, 1998). Entre os vários materiais adsorventes que têm sido investigados nos últimos anos, podem-se citar: biossorventes obtidos de biomassas provenientes de subprodutos agroindustriais; materiais inorgânicos como zeólitas; polímeros; e materiais carbonáceos, como CAs (BURAKOV et al., 2018).

##### 2.4.1. Carvão ativado

O carvão ativado (CA) é um sólido predominantemente amorfo com porosidade desenvolvida e de elevada área específica, que pode ser produzido na forma de pó ou grânulos. Devido às suas características porosas, os CAs são amplamente utilizados como materiais adsorventes versáteis para a fase gasosa e aplicações em fase líquida em processos de adsorção (GONÇALVEZ et al., 2016). Os CAs podem apresentar porosidade interna comparável a uma rede de

túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente, representada pela Figura 8. Estes podem ser diferenciados por suas estruturas porosas e pelos grupos químicos presentes em suas superfícies.

Figura 8 - Superfície de um adsorvente.



Fonte: adaptado de Weber e Smith (1986).

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), materiais podem apresentar superfícies com poros que podem ser classificados como (THOMMES et al., 2015):

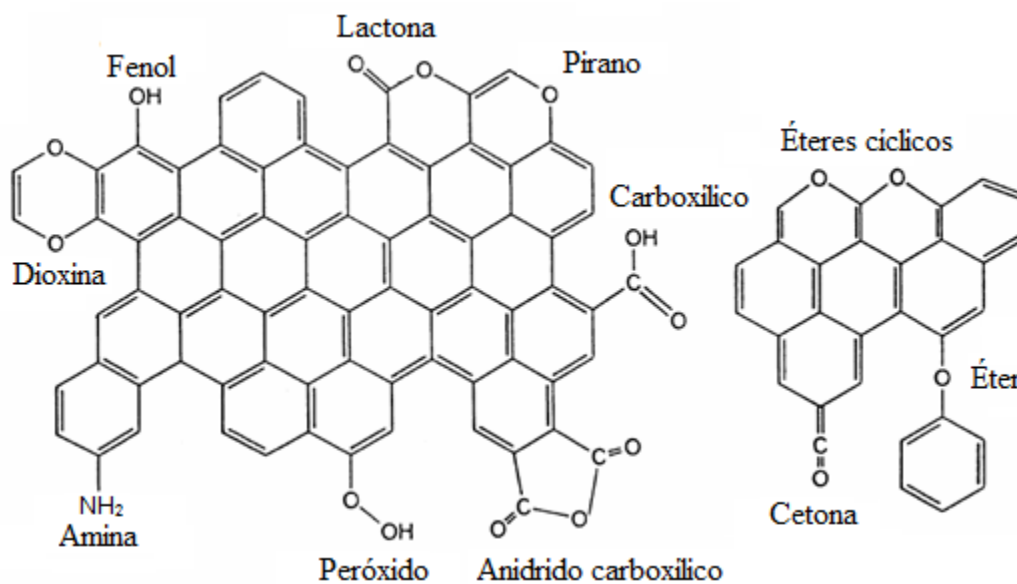
- Microporos: com diâmetro médio de poros menores que 2 nm;
- Mesoporos: com diâmetro médio de poros entre 2 e 50 nm;
- Macroporos: com diâmetro médio de poros maior que 50 nm.

Os CAs contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas em proporções diferentes, as quais variam consideravelmente de acordo com o precursor e o processo de fabricação. Os microporos contribuem para a maior parte da área específica, o que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns (por exemplo, o fenol). Os mesoporos são desejáveis para adsorver moléculas grandes, tais como corantes, e suportam uma quantidade maior de adsorvato por poro. Por sua vez, os macroporos são de pouca importância, devido à grande relação entre o tamanho dos poros e a dimensão das moléculas de adsorvato, a ponto destes serem tomados como dutos de transporte do adsorvato, sendo assim, considerados como porosidade de superfície externa, que podem ser

importantes para adsorção de moléculas de grandes dimensões e volumes, como as bactérias (DIAS et al., 2007; WU et al., 2005).

As propriedades químicas de superfície dos CAs estão relacionadas à presença de diversos heteroátomos em sua estrutura, como por exemplo: oxigênio; enxofre; e nitrogênio, que associados ao carbono, originam diferentes grupos funcionais. Esses átomos podem ter origem na matéria-prima ou podem ser introduzidos durante a síntese ou tratamentos adicionais (RADOVIC et al., 2001; GONÇALVES, 2008). A superfície de um CA pode apresentar características ácidas e/ou básicas. As ácidas estão relacionadas aos grupos funcionais carboxílicos, fenólicos, lactônicos e anidridos, enquanto as características básicas podem ser associadas à grupos funcionais piranos, éteres, algumas hidroxilas, carbonilas e elétrons  $\pi$  da estrutura (LOPEZ-RAMON et al., 1999). Na Figura 9 são ilustrados os grupos funcionais comumente encontrados nas superfícies dos CAs.

Figura 9 - Grupos funcionais presentes nas superfícies dos CAs.



Fonte: adaptado de BRENNAN et al. (2001).

O processo de adsorção com CAs ocorre a partir das interações entre suas superfícies com os adsorvatos, de forma que podem ser eletrostáticas ou não. Quando o adsorvato é um eletrólito ocorrem interações eletrostáticas. A natureza dessas interações, que podem ser de atração ou de repulsão, depende de fatores como: (i) densidade da carga de superfície do CA; (ii) características químicas do adsorvato; (iii) força iônica da solução. Interações não eletrostáticas

são sempre de atração e podem incluir: (i) forças de van der Waals; (ii) interações hidrofóbicas; (iii) ligações de hidrogênio (DIAS et al., 2007).

De acordo com Moreno-Castilla (2004), as principais propriedades dos adsorvatos que influenciam no processo de adsorção com CAs são: tamanho molecular; solubilidade; pKa; e natureza dos substituintes (no caso de aromáticos). O tamanho molecular determina a acessibilidade do adsorvato aos poros do CA, a solubilidade determina o grau de interações hidrofóbicas entre o adsorvato e a superfície do CA; o pKa controla a dissociação do adsorvato (se for um eletrólito). Quando o adsorvato é aromático, os substituintes do anel aromático têm a capacidade de retirar ou liberar elétrons, o que afeta as interações não-eletrostáticas entre o adsorvato e a superfície do carvão ativado (LI et al., 2002).

Os CAs apresentam vantagens em comparação a outros adsorventais, tais como: alta capacidade de adsorção; hidrofobicidade, que impede uma desativação precoce pela saturação da água e dispensa a remoção prévia de umidade para o processo de separação; podem apresentar calor de adsorção relativamente baixo, exigindo baixa energia para sua regeneração (VILELLA et al., 2017), se mostrando eficiente na remoção de certas substâncias orgânicas, como os corantes (PUTRA et al., 2009).

Industrialmente, os processos de adsorção utilizando CAs são realizados em colunas, pois se consegue tratar um volume maior de efluente. No entanto, a principal desvantagem para sua utilização no tratamento de águas residuais vem de consideração econômica: os CAs comerciais disponíveis são caros, tornando inviável a operação em larga escala. Assim, a busca por precursores de CAs alternativos, baratos e abundantes na natureza é extremamente importante e de interesse científico e industrial (PUTRA et al., 2009).

Neste sentido, nos últimos anos muitos estudos têm sido realizados com o propósito de obter novos CAs de fontes renováveis, com menor custo e aplicando métodos de produção adequados. Adicionalmente, há desafios para preparar CAs com características texturais e químicas de superfícies específicas, e métodos que visam ao menor gasto energético durante a produção (DIAS et al., 2007).

#### 2.4.2. Método de preparação dos CAs

A produção de CAs a partir de materiais lignocelulósicos envolve carbonização do precursor a baixas temperaturas (700-800 K), na qual ocorre a remoção de componentes voláteis, assim como de gases leves, tais como CO,

CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, o que resulta na formação de um material com alto teor de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a etapa de ativação. A etapa subsequente (ativação), consiste no desenvolvimento de poros no material, e, conseqüentemente, nos valores de áreas específicas. Os parâmetros que determinam o rendimento dos CAs incluem taxa de aquecimento, temperatura final, fluxo de gás de arraste e natureza da matéria-prima (MORENO-CASTILLA; RIVERA-UTRILLA, 2001; SOARES, 2001; YANG, 2003).

O processo de ativação pode ser classificado de acordo com o procedimento a ser realizado: (i) com agentes químicos (por exemplo, KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>), ativação química; (ii) com CO<sub>2</sub>, ar ou vapor de água, ativação física; ou (iii) estes dois métodos combinados, ativação físico-química (VILELLA et al., 2017).

A ativação física consiste na reação do material previamente carbonizado com gases contendo oxigênio em sua estrutura molecular; geralmente são utilizados vapor d'água (H<sub>2</sub>O) ou dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), ou ainda, uma mistura de ambos. Entre os processos de ativação física, o uso de CO<sub>2</sub> é destacado por aumentar o desenvolvimento de microporos estreitos na estrutura sólida (RODRÍGUEZ-REINOSO et. al, 1995), característica muito importante de adsorventes usados para remover CO<sub>2</sub> de misturas gasosas (WICKRAMARATNE; JARONIEC, 2013).

Além disso, na ativação física, a oxidação do precursor carbonizado melhora a razão entre espaços e a matriz sólida, ocasionando o desenvolvimento da estrutura porosa do material. Conseqüentemente, ocorre um decréscimo de massa do material precursor, a qual está diretamente relacionada à temperatura e ao tempo de ativação (LOZANO-CASTELLÓ et al., 2001).

A ativação química é realizada a partir da impregnação do material carbonizado com agentes químicos desidratantes e oxidantes, sendo os mais utilizados: ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>); ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>); hidróxido de potássio (KOH); e carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), seguida de um tratamento térmico sob atmosfera inerte (AHMED, 2017). Os agentes químicos ajudam a desenvolver a porosidade do carvão ativado, por meio de desidratação e degradação, sendo a mistura do produto químico e do carbono aquecida a um máximo de cerca de 1000 K. O uso de temperaturas mais baixas, em comparação com a ativação física (973 a 1373 K), é compensado pela

interação entre os produtos químicos e o esqueleto de carbono (DIAS et al., 2007).

Os parâmetros mais estudados no processo de ativação química são: temperatura de ativação; tempo de ativação; e razão entre o agente ativante e o material carbonizado. Segundo a literatura, a maioria das ativações é realizada a 973 K e com tempos de uma ou duas horas (BELTRAME et al., 2018; SILVA et al., 2018; VARGAS et al., 2011).

A ativação química possui vantagens e desvantagens quando comparada à ativação física. As vantagens incluem: menor temperatura e tempo, menor gasto energético, maior rendimento, maior área específica e possibilidade de controle e manutenção de uma melhor distribuição de poros. As desvantagens estão relacionadas ao custo dos agentes de ativação, altamente corrosivos, e a necessidade de executar uma etapa de lavagem adicional do material para remover o agente químico (DIAS et al., 2007; HJAILA et al., 2013; VILELLA et al., 2017).

#### 2.4.2.1. Agente de ativação - ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ).

A ativação química com ácido fosfórico pode fornecer aos CAs porosidade bem desenvolvida a partir de uma ampla variedade de precursores. Além disso, tem poucas restrições ambientais e toxicológicas, e pode ser usado em temperaturas de ativação mais baixas (entre 673 e 773 K) do que outros agentes de ativação química (XU et al., 2014). Este reagente induz importantes alterações na decomposição pirolítica do material lignocelulósico, uma vez que promove despolimerização, desidratação e redistribuição dos biopolímeros constituintes, favorecendo a conversão de compostos alifáticos para aromáticos a temperaturas inferiores às do aquecimento na ausência de aditivo, aumentando assim o rendimento (LI et al., 2008).

O grupo contendo fósforo é o mais importante para a adsorção de íons de metais pesados a partir de soluções ácidas. Assim, os CAs com  $H_3PO_4$  podem ser considerados como trocadores de cátions propensos à remoção de metais pesados de soluções (PUZIY; PODDUBNAYA, 2002; XU et al., 2014).

Estudos prévios demonstraram que os CAs provenientes de resíduo de azeitona, preparado por ativação química usando  $H_3PO_4$  como agente desidratante, tem o potencial de remover metais e vários poluentes orgânicos, como corantes e fármacos (HJAILA et al., 2013).

O ácido fosfórico é o agente de impregnação mais utilizado, pois quando comparado ao cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ), aquele é preferido não só por causa da simplicidade do processo de extração após a carbonização e recuperação de impregnantes (somente a água é necessária), mas também devido ao declínio do processo de  $\text{ZnCl}_2$ , visto que há problemas de contaminação ambiental com compostos de zinco, além dos problemas de corrosão e recuperação química ineficiente também associados ao  $\text{ZnCl}_2$ . Ademais, os CAs obtidos usando  $\text{ZnCl}_2$  não devem ser usados em indústrias farmacêuticas e alimentícias, pois podem contaminar o produto. Embora o KOH possa desenvolver grande microporosidade, o rendimento de CA impregnado por este é inferior aos ativados com  $\text{ZnCl}_2$  ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , e a alta temperatura (maior que  $\pm 923 \text{ K}$ ), o teor de carbono é menor que o carbono fixo no precursor inicial (LI et al., 2008; YAKOUT; EL-DEEN, 2016).

Além disso, o ácido fosfórico, comumente usado para a preparação de adsorventes de carbono a partir de produtos lignocelulósicos, dá a possibilidade de desenvolver carbono microporoso e/ou mesoporoso com uma área superficial específica, dependendo da temperatura de ativação (BENADJEMIA et al., 2011).

Durante uma década ou mais, muitos estudos se concentraram na preparação de carvão ativado com ácido fosfórico utilizando resíduos da agricultura, como: talos de algodão (GIRGIS; ISHAK, 1999), caule de tabaco (LI et al., 2008), bagaço de cana-de-açúcar (LIOU, 2010), casca de sementes de girassol (LIOU, 2010), folhas de alcachofra (BENADJEMIA et al., 2011), cascas de cacau (PEREIRA et al., 2014), sementes de siriguela (PEREIRA et al., 2014), caroço de azeitona (YAKOUT; EL-DEEN, 2016), folhas do abacaxi (BELTRAME et al., 2018), etc.

#### 2.4.3. Precursores

A escolha do precursor é uma das etapas de maior importância para a produção de um CA. Esse material deve apresentar um alto teor de carbono fixo e um baixo teor de cinzas, para viabilizar a obtenção de um adsorvente com elevada área específica e um bom rendimento (GONÇALVES, 2008).

O CA é preferido entre os adsorventes, não só por sua elevada superfície interna, porosidade e, conseqüentemente, alta capacidade de adsorção, mas também devido à simplicidade da sua produção e facilidade de operação (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2017). No entanto, os CAs são caros e comumente

derivados de materiais não renováveis como carvão betuminoso, antracito, lignito e turfa (ALI et al., 2012; DIAS et al., 2007).

Além de prejudicar o ambiente, os altos custos de produção e regeneração associados aos CAs comerciais limitam seu uso em estações de tratamento de água em larga escala (ALI et al., 2012). Conseqüentemente, diversas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de encontrar materiais alternativos de baixo custo e ambientalmente corretos que possam ser transformados em CAs por um valor mais acessível. Tais precursores de baixo custo, abundantes e renováveis, sem valor agregado, incluem resíduos de bambu (WANG, 2012), lodo (BJÖRKLUND; LI, 2017), resíduos de pneus (BETANCUR et al., 2009), casca de coco (IRIARTE-VELASCO et al., 2008), casca de arroz (FOO; HAMEED, 2011), bagaço de cana-de-açúcar (GONÇALVEZ et al., 2016), melaço de cana-de-açúcar (GONÇALVEZ et al., 2016), casca de amêndoa (OMRI et al., 2014), casca de laranja (HASHEMIAN et al., 2014) e casca de banana (PATHAK; MANDAVGANE, 2015).

#### 2.4.3.1. Banana (*Musa spp*)

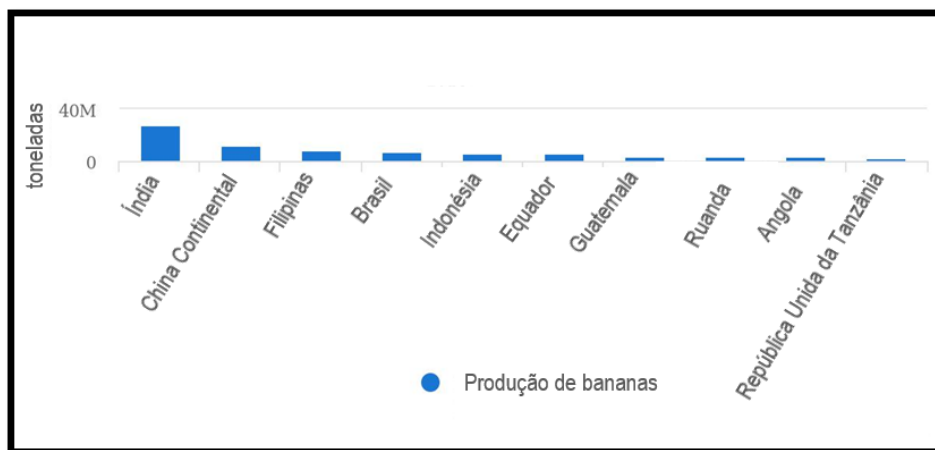
A banana, *Musa spp*, é uma fruta tropical consumida em todo o mundo e compreende diversas variedades, sendo a mais cultivada conhecida como nanica. Segundo a Confederação Nacional da Agricultura (CNA), é a fruta mais consumida pelos brasileiros e a segunda no mundo (BHATNAGAR et al., 2015; CEASA, 2016; SILVA et al., 2013).

Os principais importadores são os Estados Unidos, a Alemanha e o Japão, e o consumo per capita também é mais alto em alguns países africanos, caribenhos e polinésios. Em 2007, o consumo anual per capita no Brasil foi estimado como 30,76 kg (SILVA et al., 2013).

De acordo com a Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), em 2013, o Brasil era o 4º maior produtor de bananas do mundo, correspondendo a 6.953.747 toneladas. Em primeiro lugar, ficava a Índia com 29.724.550 toneladas, em segundo, a China continental (11.791.900 ton.), em terceiro, as Filipinas (8.884.857 ton.), em quarto o Brasil, em quinto a Indonésia (6.862.568 ton.) e em sexto o Equador (6.756.254 ton.), como pode ser observado nas Figuras 10 e 11.



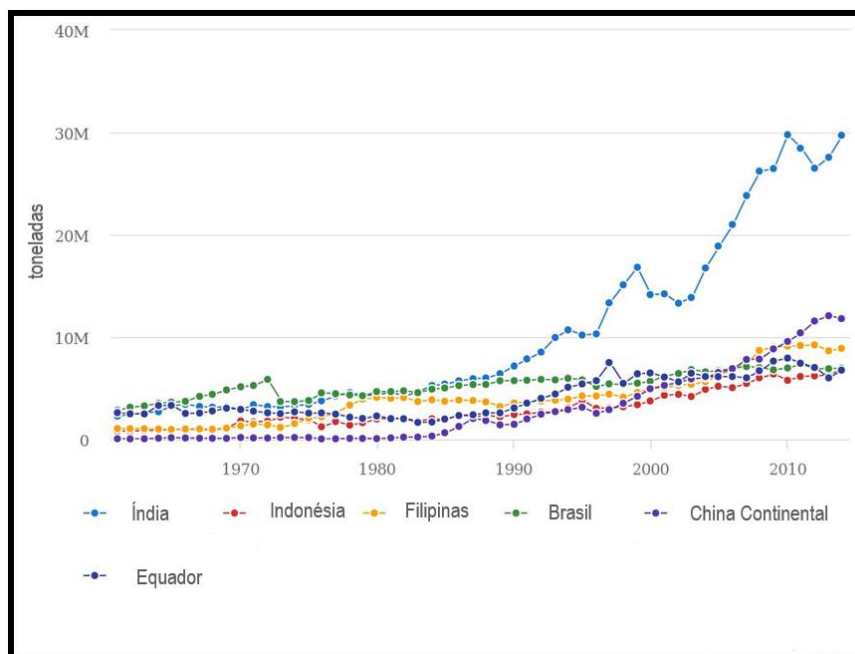
Figura 10 - Os dez maiores produtores mundiais de banana até 2013.



Fonte: adaptado de FAOSTAT( 2013), acessado em 1 de agosto de 2017.

Além disso, nota-se na Figura 11 que há um contínuo aumento em todos esses países supracitados, com maior destaque nas últimas duas décadas em que a Índia dispara em relação aos demais apresentando um aumento correspondente a 415,6%, enquanto o Brasil aumentou 121,4%.

Figura 11 - Crescimento da produção de banana entre os anos 1961-2013 dos seis maiores produtores mundiais (Índia, China continental, Filipinas, Brasil, Indonésia e Equador).

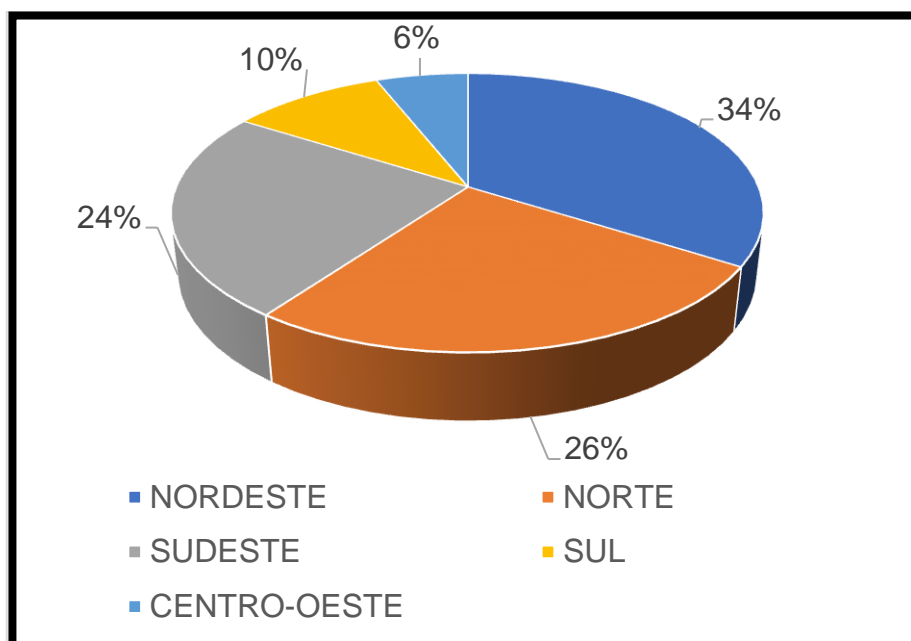


Fonte: adaptado de FAOSTAT (2013), acessado em 1 de agosto de 2017.

A produção brasileira de banana está distribuída por todo o território nacional, sendo a região Nordeste a maior produtora (34%), seguidas das regiões

Norte (26%), Sudeste (24%), Sul (10%) e Centro-Oeste (6%), como mostrado na Figura 12. A área plantada no Brasil é de cerca de 520 mil ha, dos quais a Bahia participa com cerca de 48.293 ha, ocupando a terceira posição no cenário nacional. No Paraná, o volume comercializado pelas cinco Ceasas em 2015 chegou a 91.315.704 toneladas, sendo que, na Ceasa de Curitiba, 53% da banana vieram dos municípios produtores de Santa Catarina - entre estes destaca-se Corupá, Massaranduba, Joinville, Luiz Alves, São Bento do Sul, Jaraguá do Sul e Garuva. A produção paranaense de banana comercializadas nos mercados atacadistas vêm principalmente do litoral do estado, de Guaratuba, de Morretes, de Antonina, de Matinhos e de Guaraqueçaba. O grande volume de bananas nos mercados pode ser explicado por vários fatores, entre os quais destaca-se a possibilidade de produção continuada durante todo ano (CEASA, 2016).

Figura 12 - Distribuição da produção brasileira de banana no ano de 2015.



Fonte: Abracen / Ceasa Campinas / Conab.

Apesar da vantagem dessa produção ininterrupta em relação à alimentação, tem-se o problema ambiental que a casca da banana gera anualmente, sendo o principal resíduo, pois esta corresponde a cerca de 40% da massa total da fruta. Em 2015, o Paraná produziu entre as bananas comercializadas pelas Ceasas, cerca de 36.526.281 toneladas de cascas e esse montante não corresponde nem a 10% do total produzido pelo país. Por isso, é

imprescindível que medidas sejam tomadas em relação a esse resíduo sólido, que geralmente não é bem aproveitado, mas apenas descartado (CEASA, 2016; GAUTAM; H.KHAN, 2016; SILVA et al., 2013).

A casca de banana tem sido empregada principalmente na compostagem, alimentação animal e na produção de proteínas, etanol, metano, pectina e enzimas. É constituída principalmente por celulose, hemicelulose, pectina, clorofila e outras espécies de baixa massa molar, o que a torna um adsorvente em potencial, já que apresenta uma alta capacidade de adsorção e se mostra eficiente na remoção de metais e compostos orgânicos, devido a presença dos grupos hidroxila e carboxila da pectina (BHATNAGAR et al., 2015; SILVA et al., 2013).

Nos últimos anos, estudos foram realizados utilizando casca de banana como bioadsorvente para adsorção de corantes têxteis (AMEL et al., 2012; BELISÁRIO et al., 2010; CRINI, 2006; GAUTAM; H.KHAN, 2016), materiais orgânicos (ACHAK et al., 2009; ALAA EL-DIN et al., 2017), metais tóxicos (TONGYAM, et al., 2013; HOSSAIN et al., 2012) e pesticidas (SILVA et al., 2013).

Mas em vista de melhorar a capacidade de adsorção e obter um CA a partir de um resíduo agrícola gerado em abundância durante o ano todo e de baixo ou nenhum custo, a casca de banana se mostra como um precursor vantajoso, visto que possui compostos carbônicos favoráveis e disponíveis para ser transformada em CA (AHMAD; DANISH, 2018).

Diversos estudos também foram realizados com carvão ativado de casca de banana para adsorver metais tóxicos (VAN THUAN et al., 2017), corantes têxteis (HASHEM; AMIN, 2016), pesticidas (MOHAMMAD et al., 2015a), entre outros, mas, a remoção de corantes alimentícios é menos investigada (AHMAD; DANISH, 2018; DOTTO et al., 2011; DOTTO et al., 2012).

## 2.5. *REMOÇÃO DO AT POR DIFERENTES ADSORVENTES E CAs UTILIZANDO $H_3PO_4$ COMO AGENTE ATIVANTE*

Na Tabela 1 constam alguns trabalhos que foram destacados em relação à remoção do AT por diferentes adsorventes e aos CAs utilizando  $H_3PO_4$  como agente ativante, para posterior comparação com o presente trabalho.

Tabela 1 – Trabalhos relevantes da literatura que abordam a síntese de CA utilizando  $H_3PO_4$  como agente ativante e a remoção do AT por diferentes adsorventes

| Contaminante           | Adsorvente   | Área específica ( $m^2 g^{-1}$ ) | Capacidade máxima experimental ( $mg g^{-1}$ ) | Tipo de adsorção | Referências                |
|------------------------|--|----------------------------------|--|------------------|----------------------------|
| Cafeína                | CA de folhas de abacaxi ativado quimicamente com $H_3PO_4$         | 1031                             | 152  | Física           | Beltrame et al. (2018)     |
| Tetraclina             | CA de casca de nozes de damasco ativado quimicamente com $H_3PO_4$ | 307                              | 308,33   | Física           | Marzbali et al. (2016)     |
| -                      | CA de caroço de azeitona ativado quimicamente com $H_3PO_4$        | 779                              | -  | -                | Yakout; El-Deen (2016)     |
| $\alpha$ -lactalbumina | CA de casca de cacau ativado quimicamente com $H_3PO_4$            | 1077                             | 135,19   | -                | Pereira et al. (2014)      |
| Tartrazina             | Quitosana  | -                                | 46,4   | Física           | Sahnoun e Boutahala (2018) |
| Tartrazina             | Quitina  | 4,3                              | 30   | -                | Dotto et al. (2012)        |
| Tartrazina             | CA de coco de babassu  | 624,30                           | 31,1   | Química          | Reck et al. (2018)         |
| Tartrazina             | CA de osso   | 89,67                            | 35,72  | Física           | Reck et al. (2018)         |
| Tartrazina             | CA de erva-de-jacaré   | 303                              | 183,4  | Física           | Gautam et al. (2015)       |

## 2.6. CONCLUSÃO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A qualidade da água deteriorou-se severamente nas últimas décadas, principalmente devido às atividades antropogênicas, urbanização não planejada, rápida industrialização e utilização não especializada de recursos hídricos naturais.

As principais fontes da poluição da água incluem a descarga de água sanitária e tóxica não tratadas de resíduos industriais, despejo de efluentes industriais e escoamento de campos agrícolas, além de outros. Nos últimos anos, foram relatados na literatura vários compostos e produtos químicos, por exemplo: micropoluentes; produtos para cuidados pessoais; fármacos; pesticidas; corantes;

metais tóxicos; entre outros, detectados em níveis perigosos em águas potáveis de diversas partes do mundo, apresentando riscos para a saúde humana e ao ambiente, como é o caso do corante AT que é muito empregado por diversas indústrias.

Para o tratamento de efluentes a adsorção é uma alternativa, pois as vias tradicionais não são eficazes na remoção de corantes. A partir desta análise, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado por apresentar uma capacidade adsorptiva vantajosa em relação aos demais, e apesar de apresentar alto custo, pode ser viável se for produzido a partir de uma matéria-prima barata e um processo energeticamente favorável.

O ácido fosfórico é um exemplo de agente ativante, comumente usado para a preparação de adsorventes de carbono a partir de produtos lignocelulósicos, dando a possibilidade de desenvolver carbono microporoso e/ou mesoporoso com uma área superficial específica, características desejáveis para adsorver uma molécula grande como a do AT.

Além disso, o uso de precursores provenientes dos resíduos agroindustriais está crescendo e tem se mostrado eficiente para remoção dos contaminantes de águas residuárias. A casca de banana é um exemplo disso, e devido à sua composição é passível de ser convertida em CA.

Diversos materiais já foram estudados na remoção de corantes, dentre eles alguns carvões ativados comerciais e vegetais. Entretanto, o carvão ativado de casca de banana nativa não foi encontrado em trabalhos da literatura na aplicação de remoção do AT presente em efluentes líquidos.

Diante desses problemas ambientais, existe uma urgente necessidade de desenvolver projetos robustos, economicamente viáveis e ambientalmente amigáveis para remover esses contaminantes da água e salvaguardar a saúde das populações afetadas.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. *CORANTE*

O corante alimentício tartrazina foi fornecido pela indústria Nutribonn de São Tomé-PR e fabricado pela COLORQUÍMICA S.A. Inicialmente, preparou-se uma solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup>, a qual foi diluída posteriormente para a realização dos experimentos.

#### 3.2. *MATERIAL PRECURSOR*

As cascas foram coletadas no asilo São Vicente de Paulo e no restaurante universitário da Universidade Estadual de Maringá, ambos situados na cidade de Maringá-PR. Como as cascas de banana já vinham separadas dos demais resíduos sólidos, não foi necessário lavá-las. Assim, após a coleta estas foram cortadas em dimensões de aproximadamente 2 x 2 cm e secas a 70 °C, com velocidade de ar constante de (1,3 ± 0,2) m s<sup>-1</sup>, por 2 h, em um secador convectivo localizado no Laboratório de Engenharia Química II (LabEQ2/DEQ) da Universidade Estadual de Maringá.

Após a secagem, diversas porções com 80 g de cascas secas foram trituradas por 40 s na velocidade 1 de um liquidificador da marca PHILIPS, modelo Walita RI 2008, de 500W e 2 velocidades. Este material foi misturado e armazenado visando a próxima etapa.

Por fim, foi realizada a separação granulométrica em peneiras laboratoriais da série Tyler: 16, 20, 32, 42, 48, 60 e fundo cego, pesando-se cerca de 300 g da casca de banana seca e triturada, e agitando durante 80 min em um agitador de peneiras localizado no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Esse tempo foi determinado experimentalmente, em duplicata, pesando as peneiras de 20 em 20 min, até a massa permanecer constante.

Separou-se a granulometria entre os mesh 32 e 42, obtendo um diâmetro médio de Sauter de 0,423 mm, pois a quantidade gerada era maior.

#### 3.3. *PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE BANANA*

O CA foi preparado dentro de um reator de aço inoxidável, a partir da mistura de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (87%) com casca de banana nanica, devidamente seca e com

granulometria de 0,423 nm, na razão de 1:1 (volume:massa). Em seguida, o reator contendo a mistura foi levado a estufa a 60 °C, por 24 horas, e posteriormente submetido a uma etapa de pirólise com rampas de aquecimento, usando um forno mufla. As condições utilizadas foram 2 h em 300 °C e 1 h em 500 °C, sob vazão de N<sub>2</sub> de 100 mL min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> (BELTRAME et al., 2018).

Após o procedimento de pirólise, o material foi lavado primeiramente com solução de NaOH (1,0 mol L<sup>-1</sup>) e, em seguida, com água destilada até a água de lavagem atingir o valor de pH ≈ 7,0. O material obtido foi seco a 100 °C, por 24 h, e armazenado adequadamente para análises posteriores (BELTRAME et al., 2018).

### 3.4. CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR E DO ADSORVENTE

#### 3.4.1. Análise centesimal

A análise centesimal foi realizada em triplicata segundo a norma da ASTM INTERNATIONAL: D1762-1984 (Reaprovada em 2001), para determinar umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo da casca de banana nanica (precursor).

#### 3.4.2. Ponto de carga zero (PCZ)

Para a determinação do pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra, o ponto de carga zero (PCZ) foi determinado pelo “método dos 11 pontos”, proposto por Regalbuto e Robles (2004). Foram pesadas quantidades de 0,025 g do carvão ativado e adicionadas em tubos falcons de 50,0 mL contendo 25,0 mL de solução aquosa com valores de pH variando de 2,0 a 12,0, os quais foram transferidos para um shaker sob agitação de 200 rpm, a 25 °C, durante 24 h. Após este tempo, estabelecido o equilíbrio, os valores de pH foram medidos novamente.

As soluções aquosas com diferentes valores de pH foram feitas com água deionizada e soluções de NaOH e de HCl, ambos com concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>, e medidas com auxílio de um pHmetro calibrado com soluções padrões de pH 4,0 e 7,0. Os testes foram realizados em duplicata.

O gráfico de pH inicial versus pH final foi construído e o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi determinado na faixa em que se observou o efeito tampão, ou seja, em que o pH não variou, independente do pH inicial (FREITAS et al., 2015).

#### 3.4.3. Fisissorção de $\text{N}_2$

A realização da análise textural do carvão ativado foi feita pelo método de fisissorção de  $\text{N}_2$ , o qual possibilita obter as isotermas de adsorção e dessorção física de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  (77 K). Esta análise foi realizada no Laboratório de Agroquímica do Departamento de Química da UEM, utilizando um adsortômetro (QUANTACHROME™, modelo NOVA 1200E surface area analyzer).

A partir das isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$ , foram determinados a área específica pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938); o volume de poro total, o qual foi definido como o volume líquido de  $\text{N}_2$  adsorvido a pressão relativa de  $P/P_0=0,99$ ; o volume de microporos determinado pelo método  $\alpha$ -plot; o volume de mesoporos obtido pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT et al., 1951). O diâmetro médio de poros foi estimado usando a razão de 4 vezes o volume de poros total pela área específica e a distribuição do tamanho de poros foi obtida a partir do método DFT - Density Functional Theory (Teoria da densidade funcional) (LANDERS et al., 2013).

#### 3.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a análise visual da morfologia do adsorvente. As imagens de MEV das amostras do precursor e do carvão de casca de banana nanica antes e após a adsorção foram realizadas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM, utilizando um microscópio eletrônico de varredura FEI Company, modelo QUANTA-250. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro para aumentar a condutividade elétrica e dispersar os feixes, além disso, a resolução adotada foi de 1,2 nm em 15 kV e tensão elétrica de aceleração de 20 kV.

#### 3.4.5. Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Ainda no equipamento utilizado para o MEV, a espectroscopia de energia dispersiva foi realizada para a detecção dos elementos presentes no precursor e no carvão ativado antes e após a adsorção. Os elementos da superfície dos materiais são excitados por raios X e os diferentes espectros de energia de cada



elemento são comparados com um banco de dados do equipamento, detectando-os qualitativa e quantitativamente.

#### 3.4.6. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier por transmitância foi realizada no Departamento de Física da UEM, utilizando um espectrômetro PerkinElmer, modelo Spectrum 100.

Os grupos funcionais presentes na composição do precursor e do adsorvente antes e após adsorção foram determinados pelo método da pastilha auto suportada em KBr com um intervalo spectral que vai de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 20 scans  $\text{min}^{-1}$ .

#### 3.4.7. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

As análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X foram realizadas na Colorado State University System, nos Estados Unidos, para verificar a composição superficial do carvão ativado antes e após a adsorção. Para tanto, foi utilizado um espectrômetro fotoeletrônico ESCASystems X-ray 5800, que possui uma fonte policromática de geração de raios X de  $\text{AlK}_\alpha$  (fótons de energia 1486,6 eV). O espectro de inspeção foi coletado durante 10 min, com variação da energia de ligação de 10 a 1100 eV e com passos de 187,85 eV.

#### 3.4.8. Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X do carvão ativado antes e após a adsorção foram obtidos em um difratômetro de raios X (Shimadzu Xrd labx - 6000), localizado no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI), do Departamento de Engenharia Química da UEM, que utiliza uma fonte de radiação monocromática  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ nm}$ ), com ângulo de difração  $2\theta$ , variando de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  em passos de  $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$  e tempo de aquisição de 5 segundos.

#### 3.4.9. Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman para o carvão ativado de casca de banana nanica antes da adsorção foi realizada no Departamento de Física da UEM, utilizando um espectrômetro SenterraBruker, o qual possui uma fonte de excitação de argônio, operando no comprimento de onda 532 nm e intensidade de 0,7 mW, com taxas de aquisição de 62 scans  $\text{s}^{-1}$  entre 0 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  e com intervalos de 0,5  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.4.10. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi empregada para avaliar a estabilidade térmica do material precursor e do carvão ativado antes e após a adsorção.

As medidas foram realizadas no departamento de química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, utilizando um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo TGA-50, por meio da passagem do gás argônio (Ar) na vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , com taxa de aquecimento de  $10 \text{ °C min}^{-1}$  a partir da temperatura ambiente até  $800 \text{ °C}$ .

### 3.5. *ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA*

Para avaliar a influência do pH na adsorção e nos demais ensaios de cinética, equilíbrio e termodinâmica foi fixada uma concentração de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ , isto é,  $0,025 \text{ g}$  de carvão ativado foi adicionado em tubos falcons de  $50 \text{ mL}$  contendo alíquotas de  $25,0 \text{ mL}$  de solução do corante, pois esta é concentração utilizada por outros pesquisadores que também trabalharam com carvão proveniente de resíduos agrícolas (BELTRAME et al., 2018; PEZOTI et al., 2016b; VARGAS et al., 2012), e seus resultados mostram que essa proporção é eficiente na remoção de seus adsorvatos. Além disso a velocidade de agitação de  $200 \text{ rpm}$  foi fixada em todos os ensaios, garantindo que a temperatura da solução se mantivesse mais homogênea possível e melhorando o contato entre o adsorvente e o adsorvato (BEDIN et al., 2017; BELTRAME et al., 2018; PEZOTI et al., 2016b).

#### 3.5.1. Avaliação da influência do pH na adsorção do AT sobre CA

Com o intuito de estabelecer as melhores condições de operação para adsorção em batelada de AT em CA de casca de banana nanica, foram realizados ensaios para avaliar a influência do pH. Para tanto, a solução estoque do corante tartrazina foi diluída para obter a concentração de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  e os pH foram ajustados na faixa de  $2,0$  a  $10,0$  ( $\Delta\text{pH} = 1,0$ ), utilizando soluções aquosas de NaOH e HCl, ambos com concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A concentração utilizada foi de  $1 \text{ g L}^{-1}$ , conforme foi supracitado e os frascos hermeticamente fechados contendo as misturas foram colocados em um agitador termostatizado a  $200 \text{ rpm}$ ,  $25 \text{ °C}$ , por  $360 \text{ min}$  ( $6 \text{ h}$ ).

Após o procedimento de adsorção, as suspensões das amostras foram filtradas a vácuo utilizando membranas millipore com poros de  $45 \text{ }\mu\text{m}$ . As concentrações remanescentes do AT foram determinadas utilizando um

espectrofotômetro UV-Vis Agilent, modelo Cary 50, no comprimento de onda de máxima absorvância ( $\lambda_{\text{máx}} = 426 \text{ nm}$ ), a partir de uma curva de calibração apresentada no apêndice. Os ensaios foram realizados em triplicata.

As quantidades máximas adsorvidas do AT para os diferentes valores iniciais de pH foram calculadas a partir da Equação 13(13).

$$Q_m = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (13)$$

Em que  $Q_m$  corresponde à quantidade máxima de adsorção de tartrazina por massa de carvão ativado em cada ponto de pH ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $V$  é o volume de solução do AT (L);  $m$  é a massa do CA utilizada na adsorção (g);  $C_0$  e  $C_e$  são a concentração inicial e a concentração remanescente do AT no equilíbrio, respectivamente ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

### 3.5.2. Cinética de adsorção

Para os ensaios de cinética de adsorção, foram utilizadas alíquotas de 25,0 mL de soluções de tartrazina nas concentrações de 50, 200 e 500  $\text{mg L}^{-1}$  e no pH ótimo determinado na etapa anterior. Essas soluções foram colocadas em contato com 0,025 g de carvão ativado por intervalos de tempo variando de 0 a 360 min, agitadas na velocidade de rotação de 200 rpm, a 30 °C. Após os tempos pré-estabelecidos, as soluções foram filtradas a vácuo utilizando membranas millipore com poros de 45  $\mu\text{m}$ . As concentrações remanescentes do AT foram determinadas por um espectrofotômetro UV-Vis Agilent, modelo Cary 50, no comprimento de onda de máxima absorvância ( $\lambda_{\text{máx}} = 426 \text{ nm}$ ), utilizando uma curva de calibração (apêndice). Os ensaios foram realizados em triplicata.

As quantidades máximas de adsorção da tartrazina nos diferentes intervalos de tempo foram calculadas a partir da Equação 14:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (14)$$

Em que  $q_t$  corresponde à quantidade máxima de adsorção de tartrazina por massa de carvão ativado no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $V$  é o volume de solução do AT (L);  $m$  é a massa do CA utilizada na adsorção (g);  $C_0$  e  $C_t$  são a concentração inicial e a concentração remanescente do AT no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

### 3.5.3. Equilíbrio de adsorção

Os experimentos de equilíbrio de adsorção foram realizados com 25 mL de solução de tartrazina, no pH ótimo e na mesma concentração fixada de carvão ativado. O tempo de contato foi de 360 min, sob agitação de 200 rpm, a 30 °C e concentrações iniciais de solução do AT variando de 25 a 500 mg L<sup>-1</sup>. Para a análise termodinâmica, as amostras de 500 mg L<sup>-1</sup> foram submetidas às temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C. Os ensaios foram realizados em triplicata.

As quantidades máximas adsorvidas de tartrazina nas diferentes concentrações iniciais foram calculadas segundo a Equação 15:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (15)$$

Em que  $q_e$  corresponde à quantidade máxima de adsorção de tartrazina por massa de carvão ativado no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>);  $V$  é o volume de solução do AT (L);  $m$  é a massa do CA utilizada na adsorção (g);  $C_0$  e  $C_e$  são a concentração inicial e a concentração remanescente do AT no equilíbrio, respectivamente (mg L<sup>-1</sup>).

#### 3.5.4. Ajustes dos modelos

Os modelos não lineares cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 1), pseudo-segunda ordem (Equação 2), Elovich (Equação 3), difusão intrapartícula (Equação 4) e os modelos não lineares de equilíbrio de Freundlich (Equação 5), Langmuir (Equação 6) e Redlich-Peterson (Equação 8) foram ajustados aos dados experimentais usando o programa Origin 9.0<sup>®</sup>. Os ajustes dos modelos foram avaliados a partir do coeficiente de determinação ( $R^2$ ); do desvio padrão normalizado ( $\Delta q_e$ ) e do erro relativo médio (*average relative error, ARE*), detalhados nas Equações 16 a 18, respectivamente.

$$R^2 = \frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc\ média})^2}{\sum (q_{e,exp} - q_{e,calc\ média})^2 + (q_{e,exp} - q_{e,calc})^2} \quad (16)$$

$$\Delta q_e = 100 \frac{\sum_{i=1}^N \left[ \frac{q_{e,exp} - q_{e,calc}}{q_{e,exp}} \right]_i}{N - 1} \quad (17)$$

$$ARE \% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{q_{e,exp} - q_{e,calc}}{q_{e,exp}} \quad (18)$$

Em que  $q_{e,exp}$ ,  $q_{e,calc}$  e  $q_{e,calc\ média}$  são as capacidades máximas de adsorção experimental, prevista pelo modelo e prevista pelo modelo média (mg g<sup>-1</sup>),

---

respectivamente, e  $N$  representa o número de pontos experimentais (FOO; HAMEED,2010).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR E DO ADSORVENTE

#### 4.1.1. Análise centesimal do precursor e rendimento do CA

A análise centesimal é empregada com o intuito de indicar um possível comportamento do precursor diante de um tratamento térmico ou de ativação, durante o processo de produção do CA, a partir dos teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo. O teor de cinzas está relacionado ao valor de calagem e ao teor de elementos inorgânicos do carvão, enquanto que os materiais voláteis e carbono fixo têm sido utilizados para estimar as frações instáveis e recalcitrantes, respectivamente (ALLER et al., 2017).

A análise centesimal da casca de banana nanica apresentou teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo de  $(8,38 \pm 0,13) \%$ ,  $(9,51 \pm 0,42) \%$ ,  $(69,29 \pm 0,25) \%$  e  $(12,82 \pm 0,52) \%$  (da massa seca), respectivamente. Estes resultados indicaram altos níveis de materiais voláteis característica desejável para a preparação de carvões ativados mesoporosos (YORGUN; YILDIZ, 2015).

Na Tabela 2, a seguir, são apresentados alguns precursores encontrados na literatura e seus respectivos valores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo. De acordo com a Tabela 2, pode ser visto que a casca de banana apresenta teores de materiais voláteis e carbono fixo comparáveis a outros precursores, porém, com teores altos de cinzas. Este último se deve a presença de teores elevados de sais minerais, como potássio, cálcio, sódio, ferro, manganês, entres outros (PARVEEN et al., 2012).

O CA, aqui obtido, apresentou valor de rendimento de 36,5 % (valor acima do encontrado em carbono fixo), o que demonstra a capacidade do ácido fosfórico em impedir a liberação de carbono como materiais voláteis. Isso ocorre devido à formação de ligações C-PO<sub>3</sub> e C-P durante o processo de preparação, que são responsáveis por dificultar a liberação de materiais voláteis do precursor (BELTRAME et al., 2018).

Tabela 2 - Análise centesimal (umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo) de vários precursores

| Precursor                     | Umidade (%) | Cinzas (%)  | Materiais Voláteis (%) | Carbono fixo (%)* | Referência            |
|-------------------------------|-------------|-------------|------------------------|-------------------|-----------------------|
| Bagaço de cana-de-açúcar      | 6,1         | 3,3         | 65,9                   | 24,7              | KALDERIS et al., 2008 |
| Casca de arroz                | 4,2         | 16,1        | 62,0                   | 17,7              | KALDERIS et al., 2008 |
| Bagaço de cana-de-açúcar      | 3,63        | 3,82        | 77,8                   | 14,75             | LIU, 2010             |
| Casca de semente de girassol  | 5,49        | 11,79       | 66,42                  | 16,3              | LIU, 2010             |
| Casca de jaca                 | 10,0        | 4,0         | 50,0                   | 36,0              | PRAHAS et al., 2008   |
| Madeira de Paulownia          | 3,5         | 1,05        | 76,54                  | 18,91             | YORGUN; YILDIZ, 2015  |
| Folha de abacaxi              | 13,76       | 4,52        | 78,07                  | 3,65              | BELTRAME et al., 2018 |
| <b>Casca de banana nanica</b> | <b>8,38</b> | <b>9,51</b> | <b>69,29</b>           | <b>12,82</b>      | <b>Este trabalho</b>  |

\*Esse valor foi determinado pela diferença da soma dos demais para obter 100%.

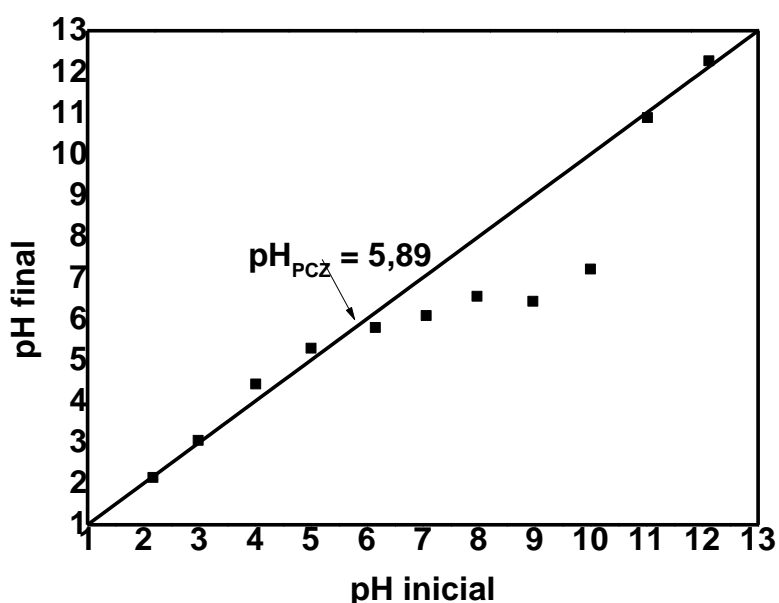
#### 4.1.2. Ponto de carga zero (PCZ)

O pH no ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) é definido como o valor de pH no qual a carga líquida de superfície do material é igual a zero. Assim, para CAs, as superfícies estarão carregadas positivamente quando o pH das soluções  $< pH_{PCZ}$  e carregadas negativamente quando o pH das soluções  $> pH_{PCZ}$  (ESSANDOH et al., 2015; PATHAK; MANDAVGANE, 2015). Adicionalmente, o  $pH_{PCZ}$  desempenha um papel essencial no processo de adsorção, pois com esta análise pode-se verificar se a carga superficial do adsorvente pode contribuir ou não no processo de adsorção do adsorvato em questão (MARZBALI et al., 2016).

O  $pH_{PCZ}$  do carvão ativado da casca de banana nanica foi determinado a partir do “método dos 11 pontos” (REGALBUTO; ROBLES, 2004), o gráfico de pH inicial versus pH final é apresentado na Figura 13.

O valor obtido do  $pH_{PCZ}$  do CA foi de 5,89. Esse caráter ácido era esperado, visto que foi usado ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) na sua preparação. Benadjemia et al. (2011) encontraram  $pH_{PCZ} = 6,0$  para o CA de folhas de alcachofra ativado com  $H_3PO_4$ , valor próximo ao encontrado neste trabalho.

Figura 13 - pH no ponto de carga zero do carvão ativado da casca de banana nanica.

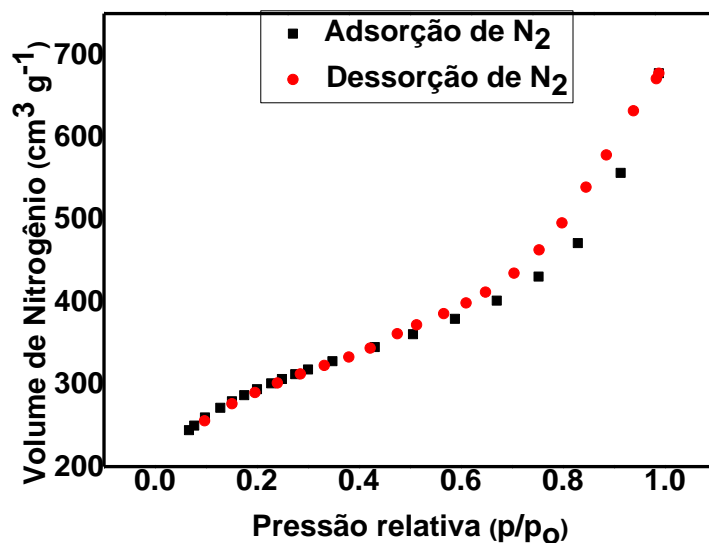


#### 4.1.3. Propriedades texturais - Fisissorção de N<sub>2</sub>

As propriedades texturais do CA foram determinadas a partir da análise de fisissorção de N<sub>2</sub> a 77 K. Na Figura 14 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> do CA.

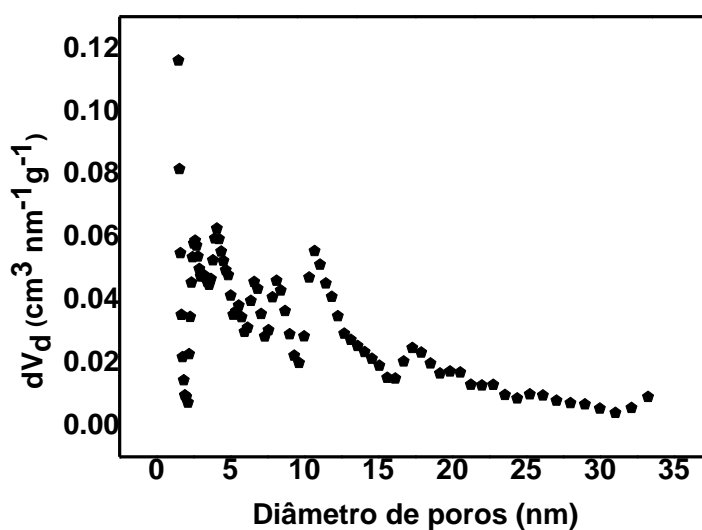
Segundo a classificação da IUPAC (THOMMES et al., 2015), as isotermas apresentada na Figura 14 podem ser classificadas como a do tipo IV (a), característica de materiais com estrutura mesoporosa. Para este tipo de isoterma, observa-se que o aumento da pressão relativa leva a um significativo aumento do volume de N<sub>2</sub> adsorvido. Na pressão relativa em torno 0,45, ocorre o preenchimento dos poros do material, que está relacionado a formação de monocamada de N<sub>2</sub> adsorvido nos microporos e, em seguida, ocorre a formação de multicamadas e o preenchimento dos mesoporos. Além disso, o processo de dessorção mostra uma histerese do tipo H3, que é característica do processo de condensação capilar observadas em materiais mesoporosos (ZHANG et al., 2015).



Figura 14 - Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> no carvão ativado.

A distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado mostrada na Figura 15 indicou que a maioria dos poros estão distribuídos no faixa de tamanho de 2 a 11 nm, confirmando a contribuição de mesoporos, no entanto a elevada área superficial também indica a contribuição dos microporos que provavelmente não foram detectados em sua totalidade pela limitação do equipamento, o qual não consegue detectar o volume de N<sub>2</sub> a partir da pressão relativa igual a zero.

Figura 15 – Distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado de casca de banana nanica a partir do método DFT.



As propriedades texturais do carvão ativado estão apresentadas na

Tabela 3. O valor de área específica obtida foi  $1052 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e diâmetro médio de poros de 4,29 nm, característico de mesoporos (entre 2 nm e 50 nm). Tais características do CA mostram-se favoráveis para adsorção de moléculas orgânicas. O alto valor da área específica e a característica mesoporosa do material pode ser atribuído à pirólise lenta e ao procedimento de ativação química aqui empregado.

Tabela 3 – Propriedades texturais do carvão ativado de casca de banana nanica

| <b>Parâmetros</b>  | <b>Valores</b> |
|--|----------------|
| Área específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )                   | 1052           |
| Volume específico total de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) | 1,09           |
| Volume específico de microporos ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )  | 0,22           |
| Volume específico de mesoporos ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )   | 0,86           |
| Diâmetro médio de poros (nm)                                     | 4,29           |

O elevado valor da área específica, indica que o processo de ativação foi eficiente, promovendo o desenvolvimento de poros no material. Adicionalmente, o valor aqui obtido foi semelhante ou superior aos reportados por outros pesquisadores que produziram CAs com ácido fosfórico a partir de outros precursores, como pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4 - Área específica de carvões ativados com ácido fosfórico a partir de diferentes precursores

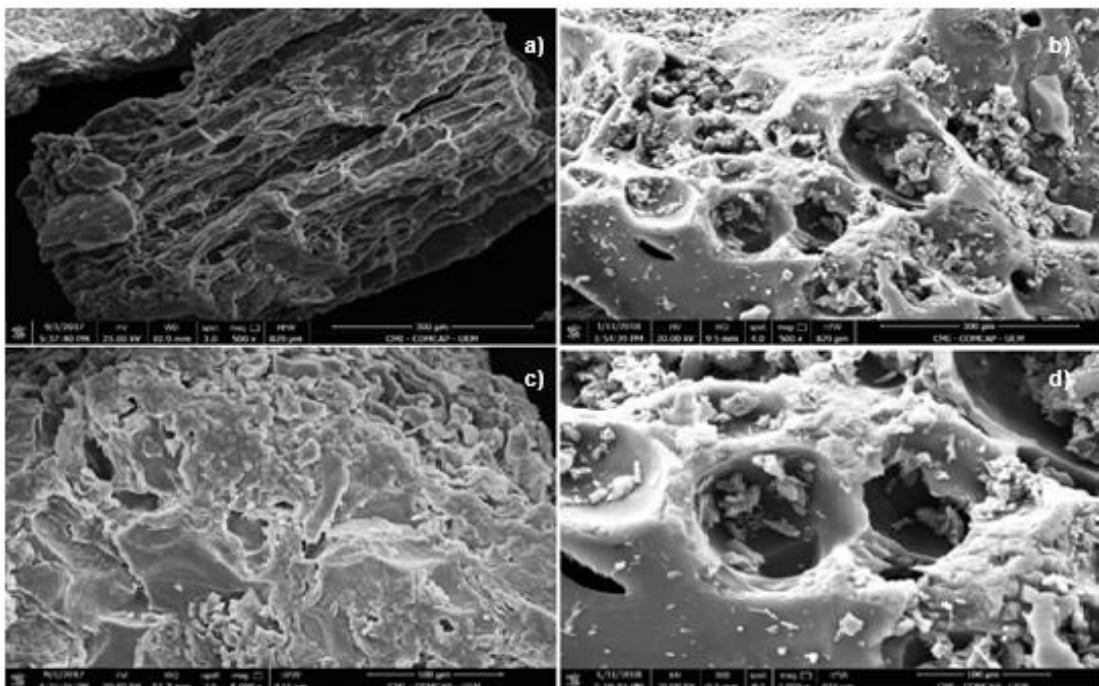
| <b>Material precursor</b>     | <b>Área específica (<math>\text{m}^2 \text{g}^{-1}</math>)</b> | <b>Referências</b>     |
|-------------------------------|--|------------------------|
| Casca de nozes de damasco     | 307  | Marzbali et al.(2016)  |
| Caroço de azeitona            | 779  | Yakout; El-Deen (2016) |
| Casca de cacau                | 1077   | Pereira et al. (2014)  |
| Folhas de abacaxi             | 1031   | Beltrame et al. (2018) |
| <b>Casca de banana nanica</b> | <b>1052</b>  | <b>Este trabalho</b>   |

#### 4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite a reprodução de imagens ampliadas em alta resolução, que podem auxiliar na avaliação da morfologia do material analisado.

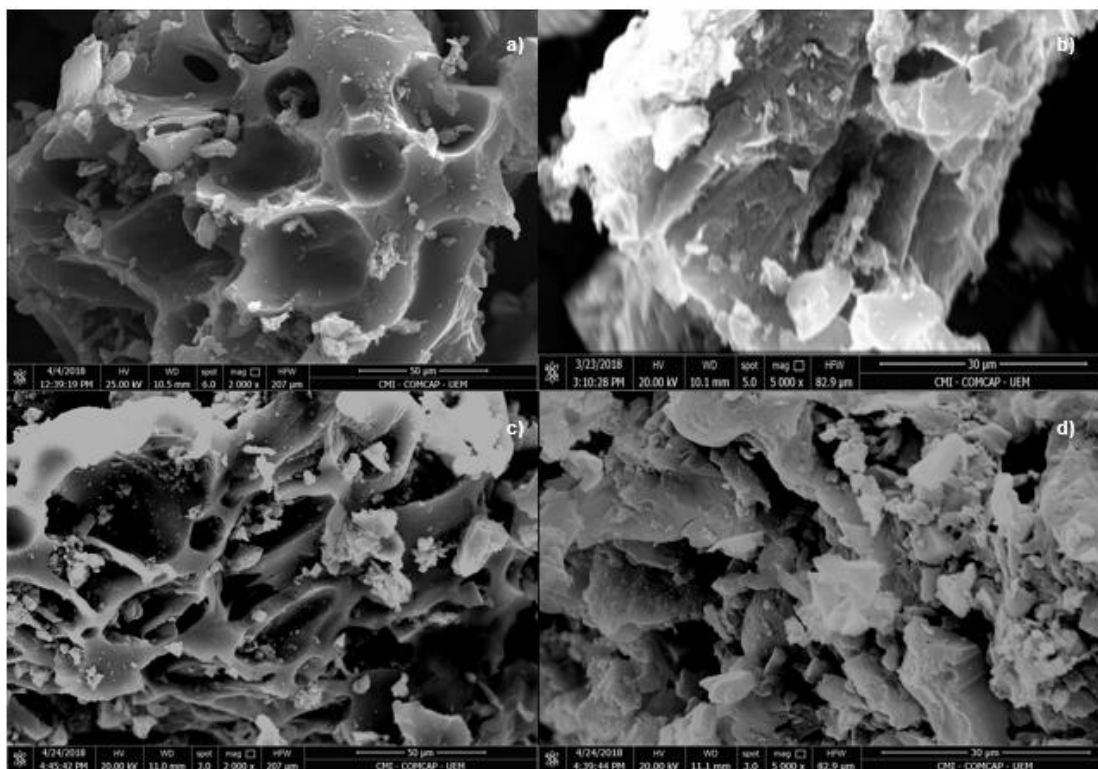
As micrografias da casca de banana (precursor) e do CA são apresentadas na Figura 16, sendo a Figura 16 a) e c) referentes à casca de banana e a Figura 16 b) e d) referentes ao CA antes da adsorção. Analisando a Figura 16 a) e c), nota-se uma morfologia bastante heterogênea com múltiplas camadas, já a Figura 16 b) e d) observam-se orifícios mais regulares e maiores. A maior rugosidade com orifícios do CA em relação ao seu precursor observada nas imagens ampliadas 1000 vezes (Figura 16 c, d) pode ser atribuída à decomposição térmica de sua matéria orgânica ou liberação de gases da casca de banana durante a carbonização, fato também observado no carvão ativado de casca de banana por Pathak e Mandavgane (2015).

Figura 16 – Imagens de MEVs da casca de banana ampliadas 500 x (a) e 1000 x (c) e do CA antes da adsorção ampliadas 500 x (b) e 1000 x (d).



A Figura 17 apresenta as micrografias do CA antes e após a adsorção do AT, indicando a presença de AT sobre a superfície do CA.

Figura 17 – Imagens de MEVs do CA antes da adsorção ampliadas 2000 x (a) e 5000 x (b) e após a adsorção ampliadas 2000 x (c) e 5000 x(d).



#### 4.1.5. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva do precursor e do CA antes e após a adsorção são apresentadas nas Figuras 18, 19 e 20, respectivamente.

Na Figura 18 a EDS indica que a casca de banana apresentou grande quantidade de carbono e oxigênio, o que já era esperado, por se tratar de um material orgânico, além de apresentar quantidades menores, mas significativas, de potássio e cloro, dos sais minerais presentes na banana (FALCONI, 2008). O ouro é proveniente da preparação da amostra para as análises de MEV e EDS.

A EDS do CA antes da adsorção (Figura 19), mostra que este apresenta em sua composição principalmente carbono (89,8 %), seguido de uma porcentagem consideravelmente menor de fósforo (4,9 %), o qual deve provir do agente de ativação utilizado ( $H_3PO_4$ ). Também se encontram ouro e cobre, o primeiro devido ao tratamento da amostra antes da análise e o cobre provavelmente vem do reator utilizado na sua preparação ou do suporte da amostra utilizado na análise de MEV e EDS, ambos em quantidades pequenas, 3,5 % e 1,7 %, respectivamente.

Figura 18 - Espectroscopia de energia dispersiva da casca de banana nanica (precursor).

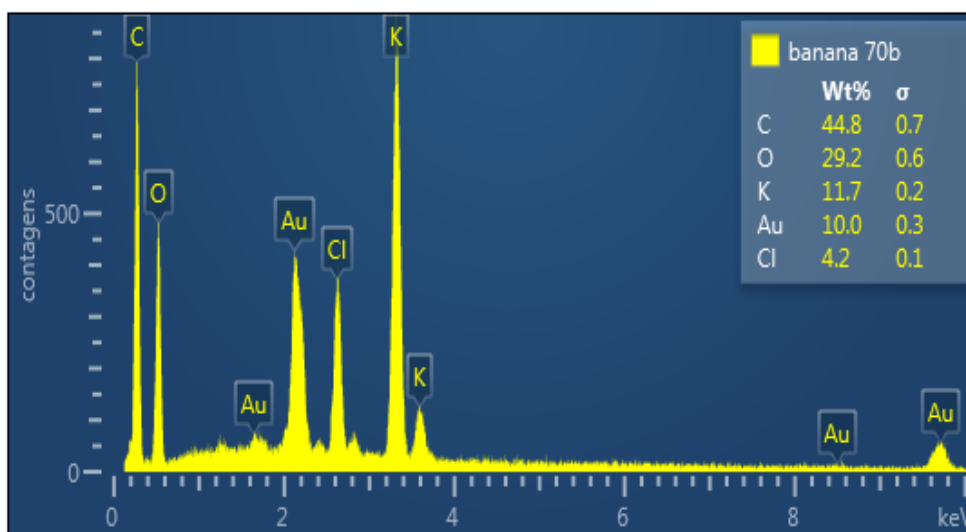
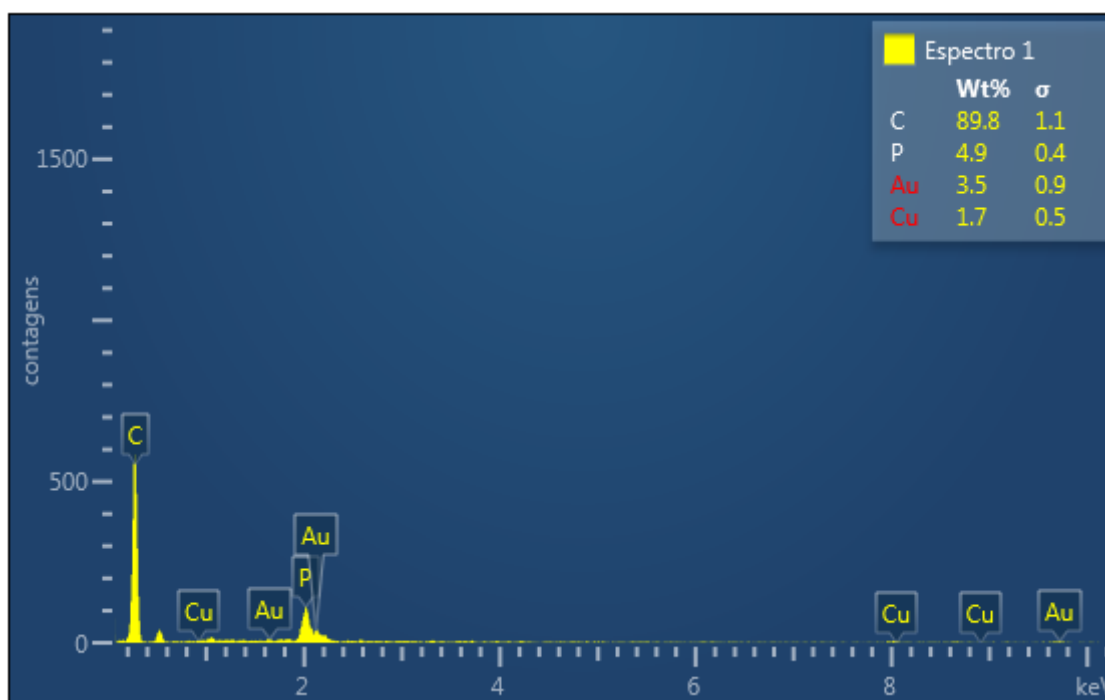


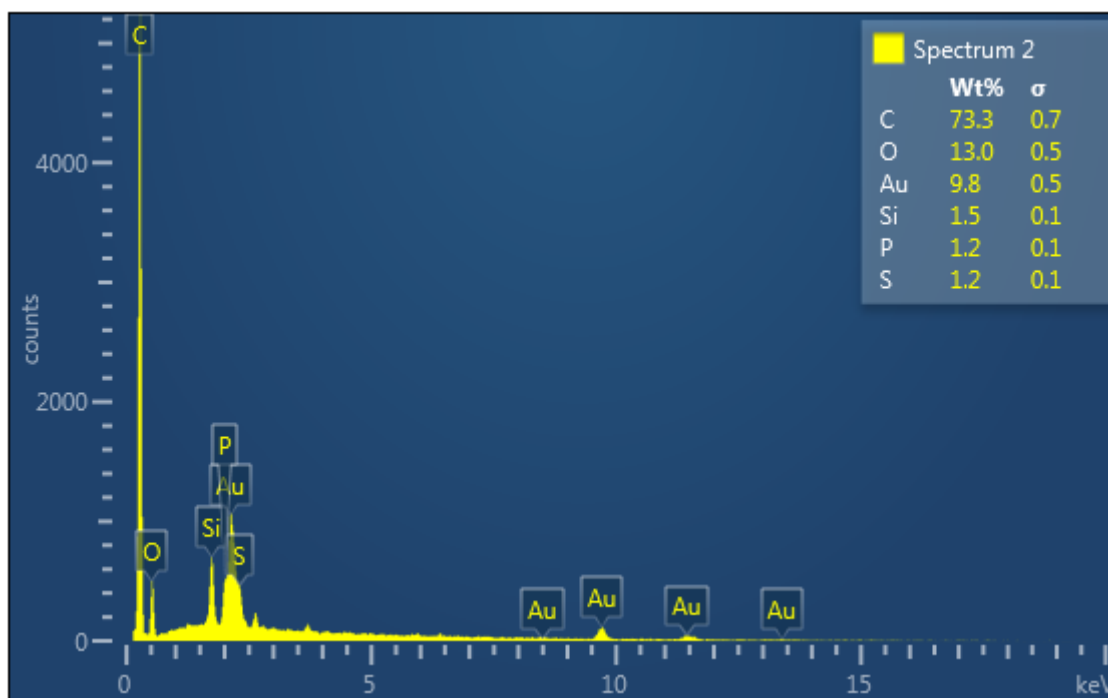
Figura 19 - Espectroscopia de energia dispersiva do carvão ativado antes da adsorção.



Após a adsorção (Figura 20), elementos novos surgiram como: oxigênio e enxofre, além de aumentar a quantidade de carbono, o que sugere novamente a adsorção da tartrazina sobre o CA, visto que esta apresenta esses componentes em sua composição química ( $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$ ). O silício pode ter surgido devido a alguma contaminação durante a análise, os demais já haviam aparecido no carvão antes da adsorção.

É interessante notar que a quantidade de carbono do precursor é diminuída quando transformada em carvão (antes da adsorção), devido à perda dos materiais voláteis durante a pirólise, e após a adsorção esta quantidade aumenta consideravelmente, indicando que houve retenção do AT, já que sua molécula é grande e possui 16 carbonos em sua composição.

Figura 20 - Espectroscopia de energia dispersiva do carvão ativado após a adsorção.



#### 4.1.6. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR é uma técnica importante para identificar os grupos funcionais característicos do material e, assim, servir como ferramenta para analisar o comportamento da adsorção (MOHAMMAD et al., 2015b).

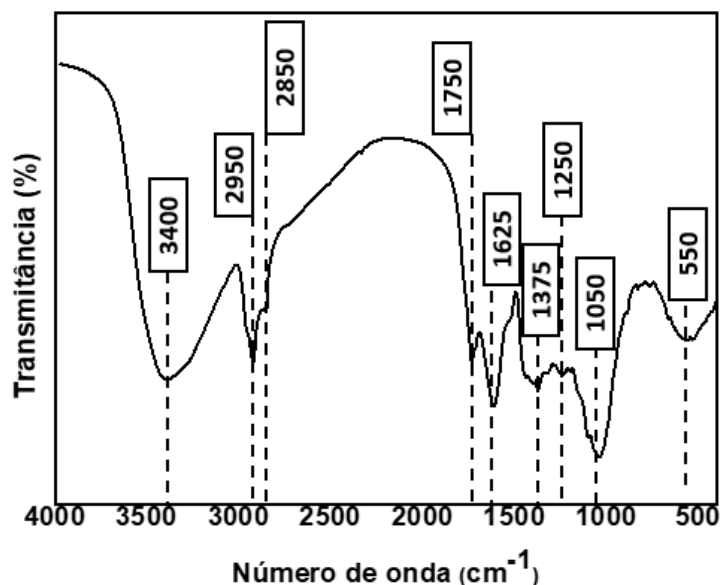
Na Figura 21 é apresentado o espectro de FTIR da casca de banana nanica (precursor).

A seguir estão listados os grupos funcionais presentes na casca de banana nanica (ALAA EL-DIN et al., 2017; KAMEL et al., 2017; PAVIA et al., 2012):

- $3400\text{ cm}^{-1}$  - estiramento do grupo O-H, presente na estrutura de celulose (CHOH e  $\text{CH}_2\text{OH}$ );
- $2850$  e  $2950\text{ cm}^{-1}$  – estiramento C-H dos grupos  $\text{CH}_2$  de compostos alifáticos;

- $1750\text{ cm}^{-1}$  – estiramento do grupo carbonila C=O, correspondente à banda de hemicelulose;
- $1625\text{ cm}^{-1}$  – ligação C-O do éster presente na celulose;
- $1375\text{ cm}^{-1}$  – ligação C-H;
- $1250\text{ cm}^{-1}$  – estiramento de C-O, representando a banda lignina;
- $1050\text{ cm}^{-1}$  – estiramento C-OR;
- $550\text{ cm}^{-1}$  – cloreto.

Figura 21 - Espectro de FTIR da casca de banana nanica.



Os dados do EDS indicaram a presença de C, O e Cl, o que foi identificado também pelo FTIR, mostrando a presença de celulose, hemicelulose e lignina, além do cloreto, o qual é devido aos sais da fruta. Esses compostos carbonáceos confirmados na composição da casca de banana favorecem a sua transformação em carvão ativado (AHMAD; DANISH, 2018).

Na Figura 22 o espectro de FTIR do carvão ativado antes e após a adsorção é ilustrado, e os grupos funcionais identificados foram (CHAFIDZ et al., 2018; MOHAMMAD et al., 2015b; YORGUN; YILDIZ, 2015):

- $3444\text{ cm}^{-1}$  – estiramento do grupo O-H que pode estar presente em moléculas de água, álcool e fenol. Esta banda está próxima da encontrada anteriormente na casca de banana nanica, porém, menos intensa;

- 2912  $\text{cm}^{-1}$  – estiramento do grupo C-H, presente no carvão após a adsorção;
- 1579  $\text{cm}^{-1}$  – estiramento do grupo C=C, relacionado aos compostos aromáticos, que se intensifica após a adsorção, provavelmente devido a composição da tartrazina;
- 1030  $\text{cm}^{-1}$  – vibrações do estiramento de C-O, presente em álcoois, fenóis, ácidos, éteres e ésteres aparecem mais intensamente no carvão após a adsorção. Também pode ser atribuído a compostos contendo fósforo, uma vez que está ligado ao fósforo P=OOH (polifosfatos);
- Entre 600 e 500  $\text{cm}^{-1}$  – estrutura aromática presente na molécula de tartrazina aparece no carvão após a adsorção.

Em relação aos espectros da casca da banana e do CA antes da adsorção, observa-se que alguns picos diminuíram de intensidade ou desapareceram. O desaparecimento das bandas relacionadas às estruturas de lignina e à celulose, é devido a ativação com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  que resultou na decomposição desses compostos orgânicos (YANG et al., 2011).

Na Figura 23 é ilustrado o espectro da tartrazina, mostrando que as diversas bandas entre 1600 e 500  $\text{cm}^{-1}$  presentes no CA após a adsorção correspondem ao corante que foi adsorvido em sua superfície.

Segundo Liu et al. (2009) o CA é um adsorvente que pode ser aplicado na remoção de diversos contaminantes. Isto é principalmente atribuído à sua versatilidade superficial proveniente de vários grupos funcionais, como os grupos carboxílicos, hidroxila, carbonila, lactônico e fenólico. Assim, a presença de grupos fenólicos na superfície do CA da casca de banana nanica indica a possibilidade de utilização deste adsorvente em vários adsorvatos, inclusive o corante alimentício tartrazina.



Figura 22- Espectro de FTIR do carvão ativado antes e após a adsorção.

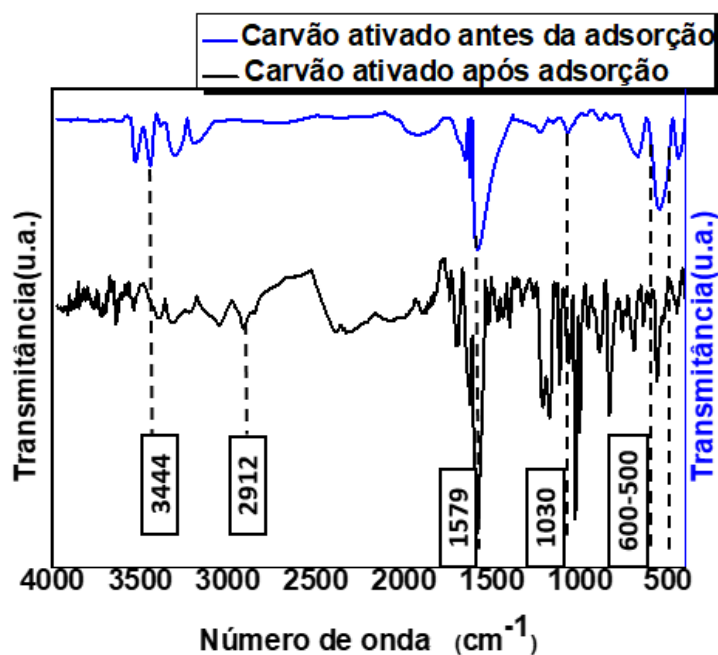
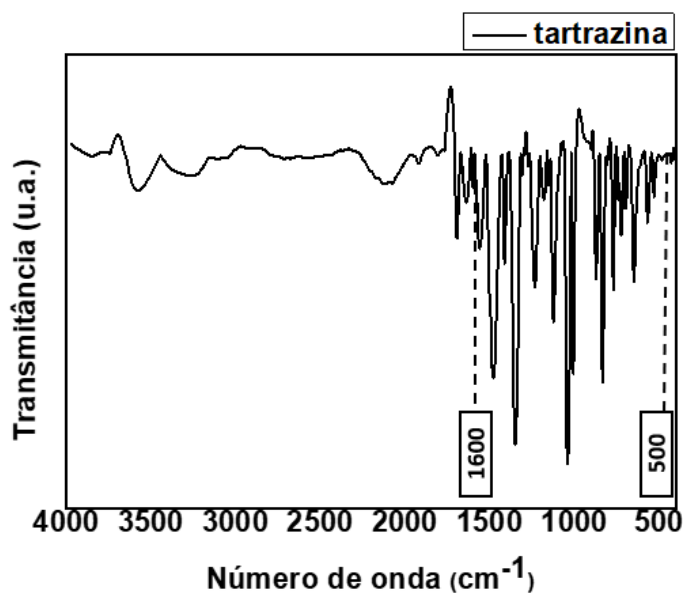


Figura 23- Espectro de FTIR da tartrazina.



#### 4.1.7. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

A composição química superficial do CA antes e após a adsorção da tartrazina foi analisada a partir da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e os resultados das varreduras exploratórias das amostras do CA estão ilustradas nas Figuras 24 e 25.

Essa técnica consegue verificar a composição do material de forma mais segura que a EDS. Neste caso, aparecem outros componentes além de carbono

e fósforo no carvão antes da adsorção, como nitrogênio, enxofre e silício, mas estes ainda em concentrações pequenas, como pode ser verificado na Tabela 5. Provavelmente, são provenientes da etapa de preparação do CA. A amostra de CA após a adsorção apresenta também o nitrogênio em relação aos componentes detectados pela EDS. A composição percentual de oxigênio, nitrogênio e enxofre aumentam após a adsorção, indicando que a tartrazina contribuiu para esta alteração, visto que fazem parte da sua composição e a diminuição da composição percentual do carbono pode ser atribuída a deposição da tartrazina, com a provável diminuição da área e dos poros disponíveis. Esses resultados concordam com as micrograficas de MEV, em que é possível verificar modificações na superfície, provavelmente, por deposição do AT.

Figura 24 – Varredura exploratória de XPS para o carvão ativado antes da adsorção.

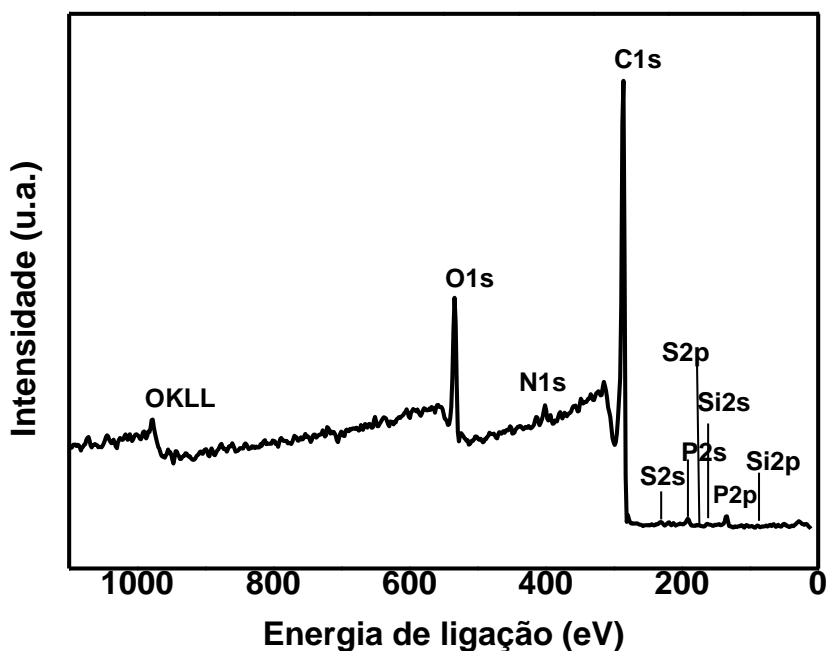


Figura 25 - Varredura exploratória de XPS para o carvão ativado após a adsorção.

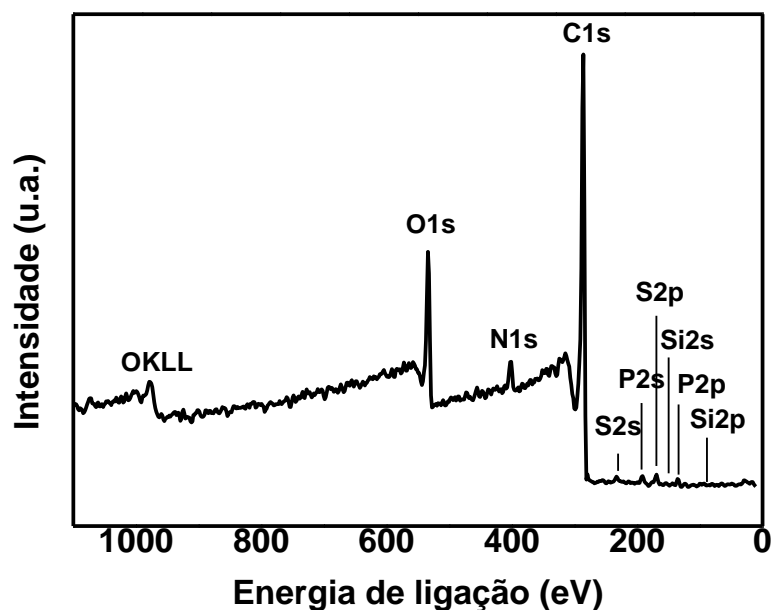


Tabela 5- Composição elemental relativa do carvão ativado antes e após a adsorção

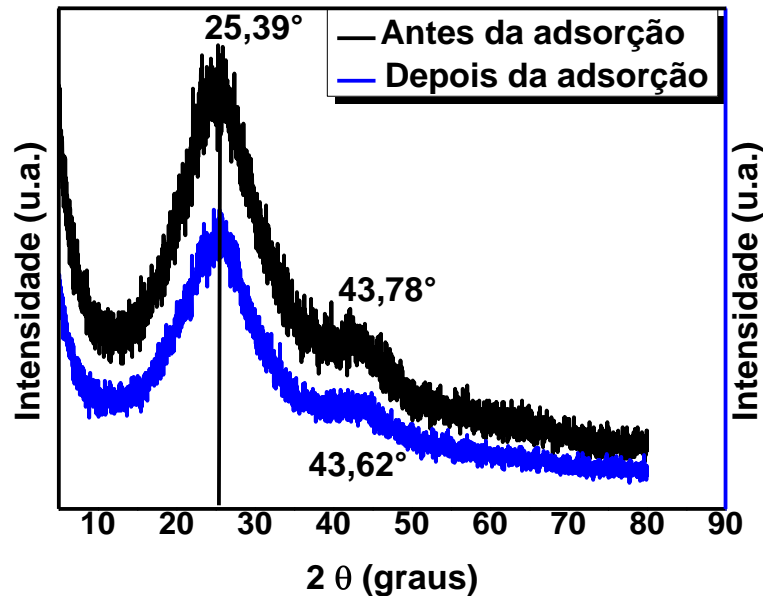
| Carvão ativado    | C (%) | O (%) | N (%) | S (%) | P (%) | Si (%) |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Antes da adsorção | 85,0  | 11,4  | 2,1   | 0,1   | 1,4   | <0,1   |
| Após a adsorção   | 83,3  | 12,8  | 3,3   | 0,5   | 0,1   | <0,1   |

#### 4.1.8. Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras do CA ativado antes e após a adsorção da tartrazina estão ilustrados na Figura 26. Observa-se um pico de difração largo em  $25,39^\circ$  em ambas as amostras, que pode ser atribuído ao plano de reflexão C (002), característico da estrutura de carbono aromático desordenado, e um pequeno desvio no segundo pico de  $43,78^\circ$  e  $43,62^\circ$ , do CA antes e após a adsorção, respectivamente, atribuídos ao plano de reflexão C (100/101) presente em carbono grafítico ou organizado (CAZETTA et al., 2016).

A partir desses difratogramas observa-se também que a estrutura do CA da casca de banana nanica não foi alterada e que ele é um material amorfo, como já previa a literatura (GONÇALVES et al., 2016).

Figura 26 – Padrões de DRX para o carvão ativado antes e após a adsorção da tartrazina.



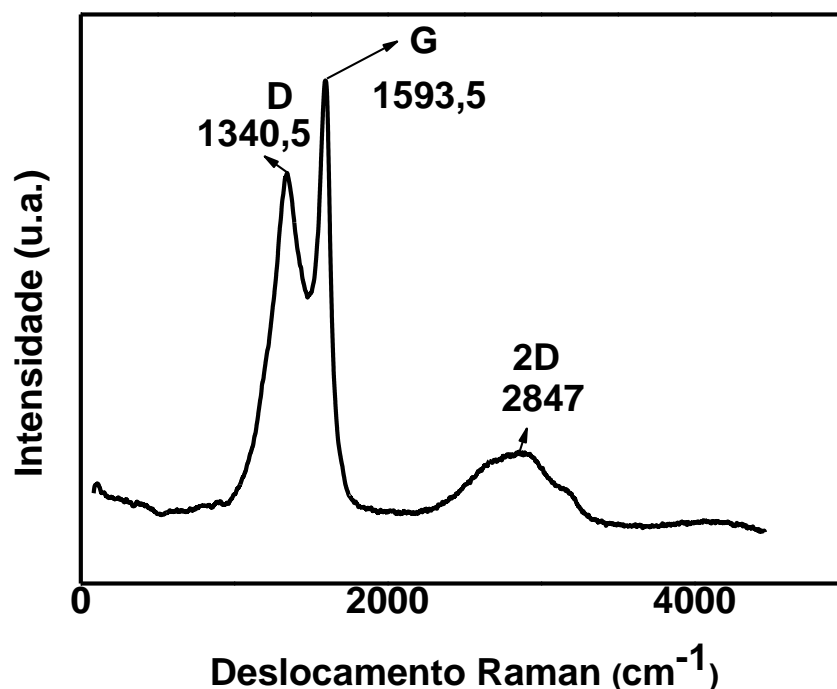
#### 4.1.9. Espectroscopia Raman

Para confirmar as características estruturais do CA da casca de banana, o espectro Raman foi realizado e o seu perfil é apresentado na Figura 27.

O espectro mostra bandas em  $1340,5\text{ cm}^{-1}$  (banda D) e  $1593,5\text{ cm}^{-1}$  (banda G). A banda D está associada a defeitos estruturais e distorções  $\text{sp}^2$  do carbono parcialmente desordenado, enquanto a banda G está associada ao modo vibracional  $\text{E}_{2g}$  de dominância gráfica no carbono  $\text{sp}^2$  (GAO et al., 2015). Resultados semelhantes foram relatados na literatura por pesquisadores que sintetizaram materiais carbonosos usando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como agente ativador (BELTRAME et al., 2018; NCIBI et al., 2014).

Assim como a banda D, a banda 2D (em  $2847\text{ cm}^{-1}$ ) é ressonante e exibe forte comportamento dispersivo (WALL, 2011), indicando que o material apresenta características amorfas, corroborando o resultado do DRX.

Figura 27 – Espectro Raman do carvão ativado de casca de banana nanica.

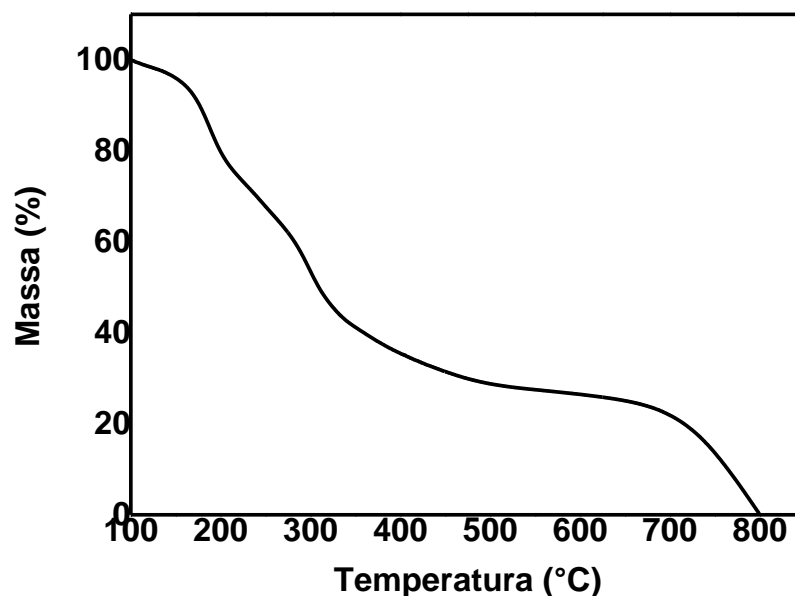


#### 4.1.10. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica na qual a perda de massa de uma amostra é monitorada em função da temperatura sob uma atmosfera controlada. Esta técnica permite avaliar o intervalo de temperatura no qual um determinado material adquire uma composição química fixa ou a temperatura na qual ele se decompõe. As Figuras 28 e 29 mostram as curvas de TG obtidas para o precursor (casca de banana nanica) e para o CA antes e após a adsorção, respectivamente.

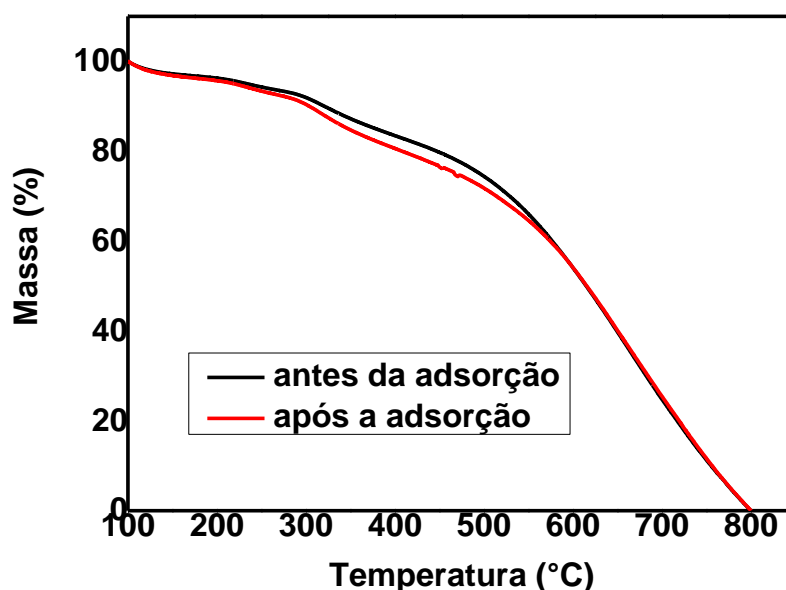
Na Figura 28 observa-se uma perda de massa da casca de banana até a temperatura de 500 °C de cerca de 60%, que pode ser atribuída à degradação da hemicelulose, celulose e lignina (ELIZALDE-GONZÁLEZ; HERNÁNDEZ-MONTOYA, 2009). Em seguida, é visto uma região de estabilidade da massa até aproximadamente 700 °C e após há outro decréscimo até 800 °C, restando cerca de 7 % da massa.

Figura 28– Curva de TG da casca de banana nanica (precursor).



Já as amostras do carvão antes e após a adsorção (Figura 29) apresentam um comportamento semelhante. Observa-se uma estabilidade térmica das amostras até 280 °C, o que pode ser devido ao uso de  $H_3PO_4$ , uma vez que promove reações de incorporação de C- $PO_3$  e C-P grupos na superfície do carbono e, conseqüentemente, dificultando a degradação do material (BELTRAME et al., 2018). Outra perda de massa iniciou após 280 °C até aproximadamente 500 °C, pode ser atribuído à degradação da hemicelulose e celulose que não foram degradadas durante o processo térmico. Ainda neste intervalo, observa-se que a curva de TG após a adsorção tem uma perda de massa um pouco maior, indicando uma possível degradação do corante. Após 500 °C ocorreu uma perda significativa de massa do carvão ativado antes e após a adsorção, que pode ser atribuído à volatilização de compostos como CO, e decomposição de compostos de fósforo ( $P_2O_5$ ) adicionados ao carvão durante a etapa de ativação (ZHU et al., 2016).

Figura 29 - Curva de TG do carvão ativado antes e após a adsorção.



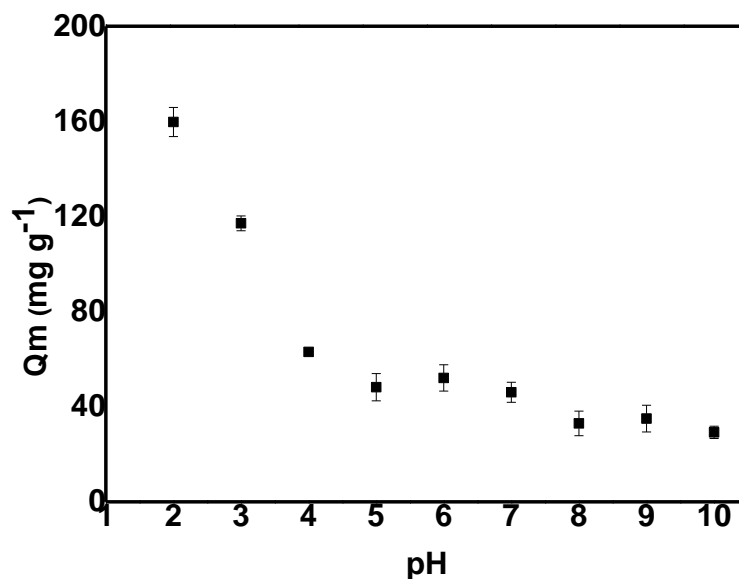
## 4.2. ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

### 4.2.1. Avaliação da influência do pH na adsorção do AT sobre CA

O efeito do pH da solução nos processos de adsorção é um importante parâmetro para entender a interação entre o adsorvente e o adsorvato, uma vez que a variação do pH pode promover mudanças nas cargas superficiais do adsorvente, e influenciar na protonação de grupos funcionais presentes na sua superfície, podendo levar a significativas mudanças na capacidade de adsorção (BELTRAME et al., 2018). Na Figura 30 é mostrada a influência do pH na adsorção do AT sobre CA.

O valor do  $pH_{PCZ}$  de 5,89 indica que a superfície do carvão ativado possui cargas negativas na faixa de pH acima deste valor e para valores menores que 5,89, sua superfície terá predomínio de cargas positivas. O corante tartrazina é aniônico (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2018) e isso justifica os valores mais altos de  $Q_m$  abaixo do  $pH_{PCZ}$ , pois provavelmente ocorre atração entre a molécula do corante e a superfície positiva do adsorvente. Por outro lado, o aumento do pH da solução promoveu diminuição dos valores de  $Q_m$ , que podem ser atribuídos ao aumento de espécies de tartrazina em solução, sugerindo que ocorre repulsão entre moléculas de tartrazina e a superfície negativa do carvão ativado.

Figura 30 - Efeito do pH na adsorção do AT sobre CA.



Assim, ao variar o pH inicial das soluções de 2 a 10, observou-se que a capacidade de adsorção decaiu conforme aumentava-se o pH, sendo que o valor máximo ( $159,7 \text{ mg g}^{-1}$ ) ocorreu em pH 2. Apesar de não ser um pH utilizado nos tratamentos de efluentes convencionais, adotou-se este valor para os estudos posteriores de adsorção, pois o objetivo era avaliar a capacidade de adsorção do AT pelo CA.

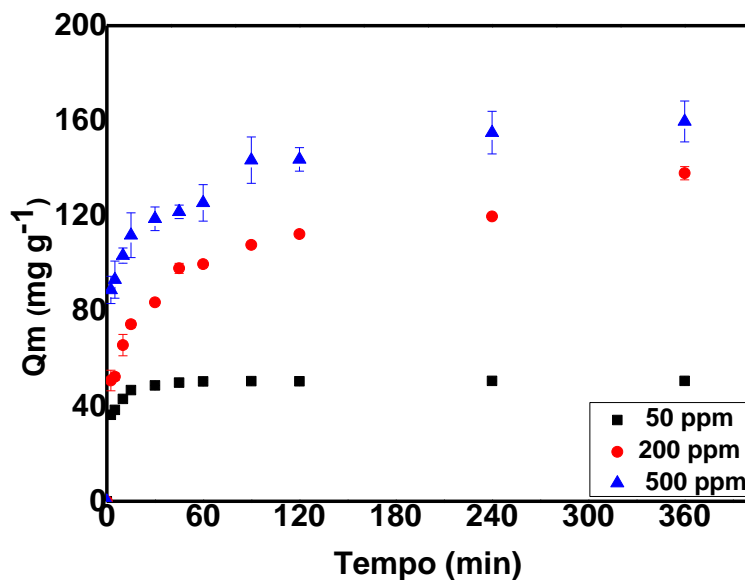
#### 4.2.2. Cinética de adsorção

Na Figura 31 são apresentados os dados experimentais da cinética de adsorção do AT sobre CA.

De acordo com os resultados (Figura 31), observa-se que houve uma rápida remoção do AT nos primeiros minutos e posteriormente ocorre uma diminuição da taxa de remoção, proporcional à diminuição da força-motriz da transferência de massa (diferença de concentração na solução e na superfície do CA). O aumento da concentração inicial de tartrazina também aumenta a capacidade de adsorção ( $Q_m$ ). Adicionalmente, é possível observar que houve um aumento no tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio, à medida que as concentrações das soluções aumentaram de 50 para  $200 \text{ mg L}^{-1}$  e depois manteve-se o mesmo tempo. Para as soluções de 50, 200 e  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , o equilíbrio foi atingido em 45, 90 e 90 min, respectivamente.



Figura 31 - Cinéticas de adsorção do AT sobre CA. Concentrações iniciais de 50, 200 e 500 mg L<sup>-1</sup>, 25,0 mL, massa do CA = 25,0 mg, 30 °C, pH 2,0, 200 rpm, tempo de 0 a 360 min (6 h).



Para garantir que o equilíbrio foi atingido, o tempo de 360 min (6 h) foi definido para os próximos experimentos. Pezoti et al. (2016b) utilizaram o tempo de 240 min, visto que o equilíbrio foi atingido em 60 minutos para todas concentrações iniciais de amoxicilina adsorvidas em CA.

A fim de encontrar o melhor modelo cinético para descrever a adsorção do AT sobre CA, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram ajustados aos dados experimentais e os seus ajustes não lineares são apresentados nas Figuras 32, 33 e 34 para as concentrações iniciais de 50, 200 e 500 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6, é possível observar que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste para a cinética de concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>, para o qual foi obtido o maior valor de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e menores valores para  $ARE$  e  $\Delta q_e$ . Entretanto, nas concentrações de 250 e 500 mg L<sup>-1</sup> o modelo de Elovich foi o modelo cinético que melhor ajustou os dados experimentais.

O melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem implica que a taxa de adsorção é controlada pela quimissorção, envolvendo forças de valência

resultantes do compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente (BEDIN et al., 2016).

O modelo de Elovich baseia-se no pressuposto de que as superfícies dos sólidos reais são energeticamente heterogêneas, e o processo de dessorção e de interações entre as espécies adsorvidas não influenciam significativamente a cinética de adsorção em superfícies não saturadas. Os coeficientes de Elovich,  $\alpha$  e  $\beta$ , representam a taxa inicial de adsorção ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e coeficiente de dessorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ), respectivamente (PEZOTI et al., 2016b). Da Tabela 5, pode ser visto que o parâmetro  $\alpha$  foi muito alto para as concentrações de 50 e 500  $\text{mg L}^{-1}$  e menor para de 200  $\text{mg L}^{-1}$ , já  $\beta$  variou de 0,05541 a 0,33148  $\text{g mg}^{-1}$ . Como a ordem de grandeza dos dois é muito diferente, indica uma baixa taxa de dessorção devido a uma interação efetiva entre a tartrazina e o carvão ativado.

Pezoti et al. (2016b) também tiveram seus dados cinéticos bem descritos pelos modelos de pseudo-segunda ordem e Elovich, sugerindo que a adsorção era predominantemente quimissorptiva. Para os dados deste trabalho, também foram bem descritos por esses dois modelos, os quais sugerem quimissorção, logo um modelo não exclui o outro.

Figura 32 - Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais. Solução do corante com concentração de 50  $\text{mg L}^{-1}$ .

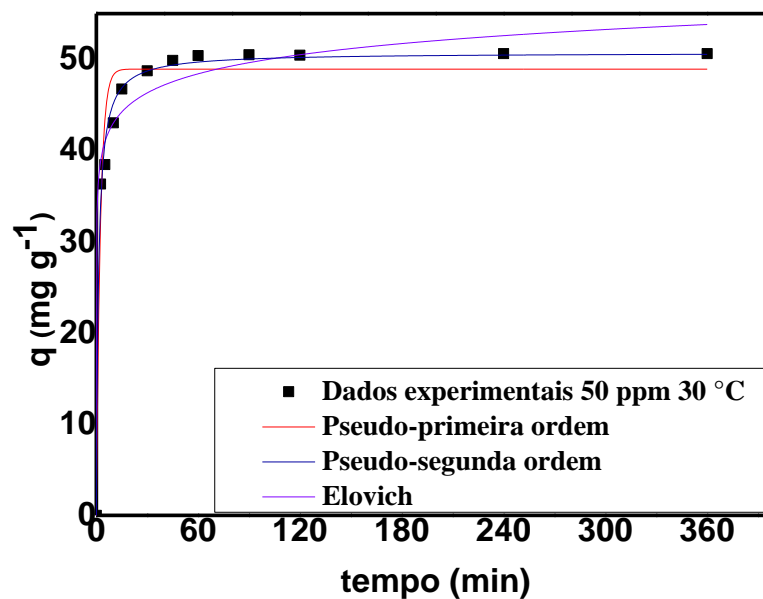


Figura 33- Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais. Solução do corante com concentração de 200 mg L<sup>-1</sup>.

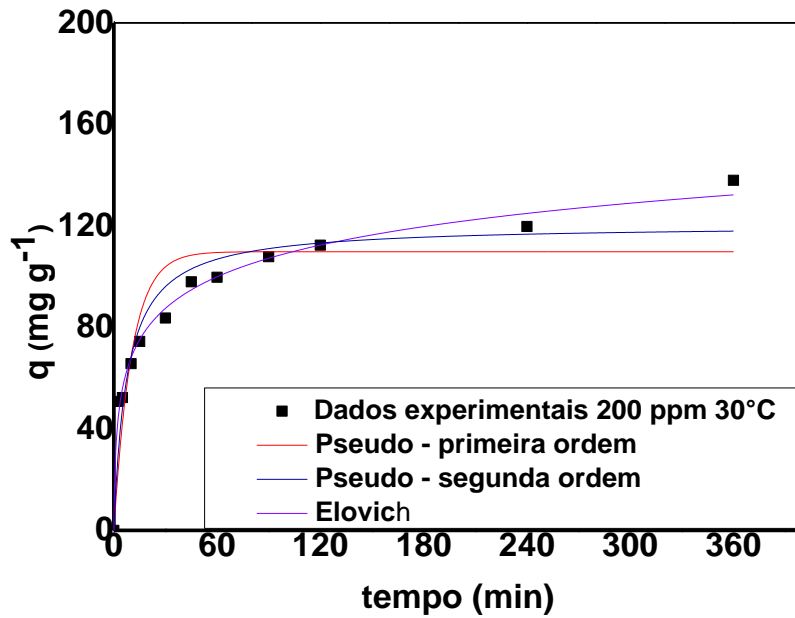


Figura 34 - Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais. Solução do corante com concentração de 500 mg L<sup>-1</sup>.

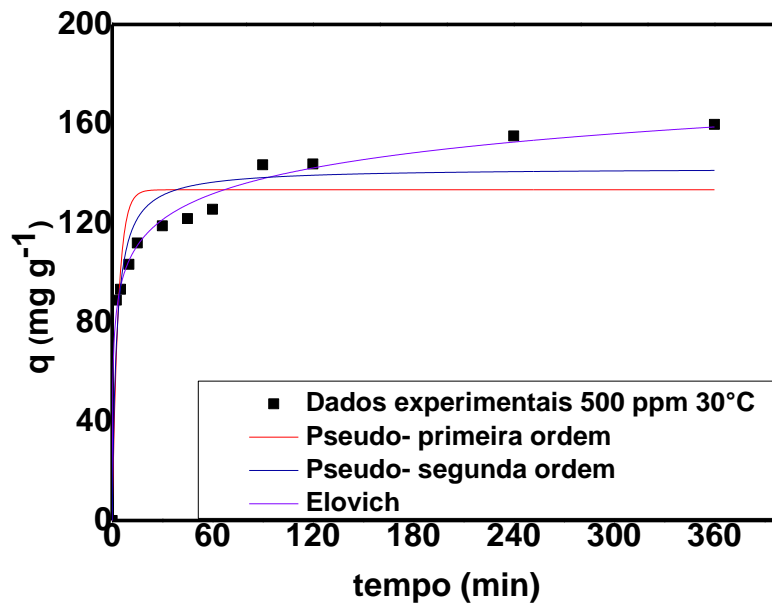


Tabela 6 – Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de tartrazina em carvão ativado

| Modelo Cinético       | Parâmetros                                      | Concentração inicial (ppm) |               |                |
|-----------------------|---|----------------------------|---------------|----------------|
|                       |   | 50                         | 200           | 500            |
| Pseudo-primeira ordem | $k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )                     | 0,4291                     | 0,0972        | 0,2810         |
|                       | $q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )                    | 48,92                      | 109,83        | 133,34         |
|                       | $R^2$   | 0,9592                     | 0,8269        | 0,8250         |
|                       | ARE (%)   | 4,87                       | 15,20         | 13,07          |
|                       | $\Delta q_e$ (%)                                | 6,77                       | 21,67         | 15,03          |
| Pseudo-segunda ordem  | $k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )    | <b>0,0160</b>              | 0,0011        | 0,0028         |
|                       | $q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )                    | <b>50,71</b>               | 120,43        | 142,13         |
|                       | $R^2$   | <b>0,9923</b>              | 0,9189        | 0,9136         |
|                       | ARE (%)   | <b>1,82</b>                | 9,95          | 8,87           |
|                       | $\Delta q_e$ (%)                                | <b>3,08</b>                | 15,45         | 10,64          |
| Elovich               | $\alpha$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) | 466873                     | <b>76,16</b>  | <b>1573,26</b> |
|                       | $\beta$ ( $\text{g mg}^{-1}$ )                  | 0,3315                     | <b>0,0554</b> | <b>0,0664</b>  |
|                       | $R^2$   | 0,9766                     | <b>0,9896</b> | <b>0,9919</b>  |
|                       | ARE (%)   | 3,69                       | <b>3,76</b>   | <b>2,55</b>    |
|                       | $\Delta q_e$ (%)                                | 4,64                       | <b>5,45</b>   | <b>3,25</b>    |

#### 4.2.3. Difusão intrapartícula

O mecanismo do processo de adsorção envolve os seguintes passos: (a) o transporte do adsorvato do seio da solução para a camada limite de líquido que envolve a partícula do adsorvente; (b) difusão externa; (c) difusão intrapartícula e (d) retenção do adsorvato nos stios ativos do material adsorvente, ou seja, a adsorção propriamente dita (RECH, 2014; WEBER; SMITH, 1986). Os dois modelos cinéticos que descreveram os dados experimentais não podem identificar o mecanismo de difusão, para isso o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (1963) foi usado.

Assim, foi avaliada a influência dos processos difusivos limitantes da velocidade do processo de adsorção, a partir dos dados experimentais de cinéticas em diferentes concentrações. Nas Figuras 35, 36 e 37 estão apresentadas as cinéticas de difusão intrapartícula para as concentrações de 50, 200 e 500  $\text{mg L}^{-1}$  do AT, respectivamente.

Figura 35 – Cinética de difusão intrapartícula da adsorção de tartrazina em carvão ativado de casca de banana nanica na concentração de solução de 50 mg L<sup>-1</sup>.

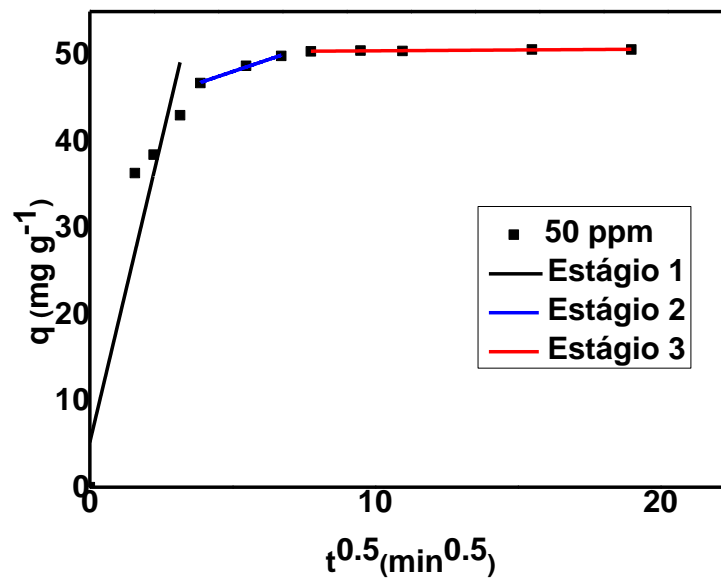


Figura 36 - Cinética de difusão intrapartícula da adsorção de tartrazina em carvão ativado de casca de banana nanica na concentração de solução de 200 mg L<sup>-1</sup>.

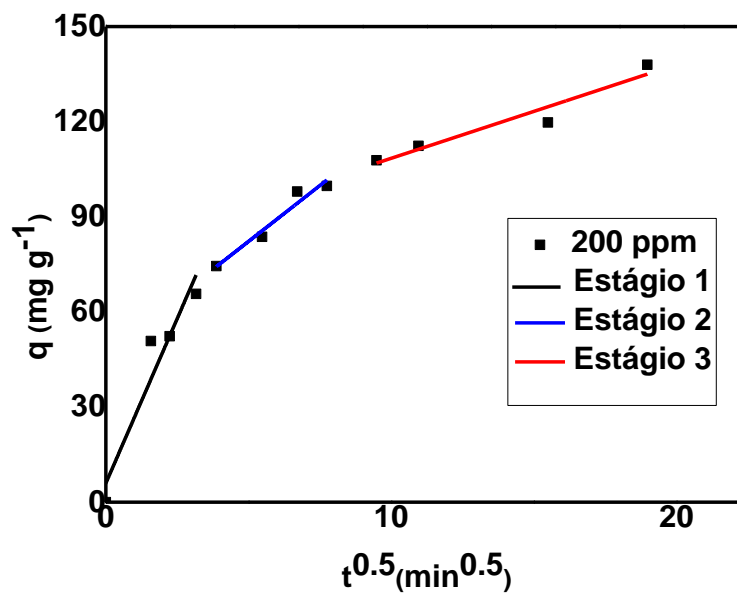
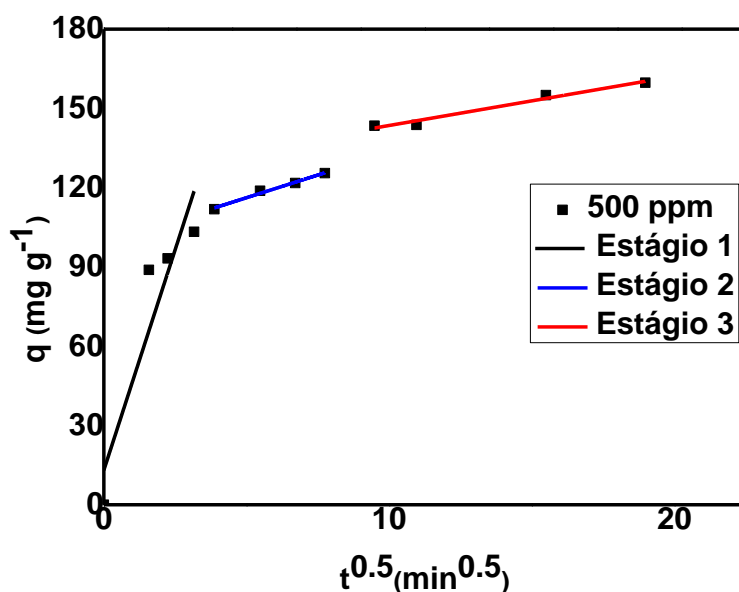


Figura 37 - Cinética de difusão intrapartícula da adsorção de tartrazina em carvão ativado de casca de banana nanica na concentração de solução de 500 mg L<sup>-1</sup>.



Se o modelo de difusão intrapartícula for o único mecanismo, o gráfico de  $q_t$  versus  $t^{0.5}$  é linear e passará pela origem. Caso contrário, outros mecanismos também estão envolvidos no controle do processo, juntamente com a difusão intrapartícula (TAN et al., 2009). Podem ocorrer 3 estágios, sendo que o primeiro corresponde à rápida cobertura superficial nos locais mais disponíveis e poros mais acessíveis, chamado de adsorção na superfície externa que se observa que ocorre rapidamente. Já o segundo estágio é mais lento que o primeiro e é correspondente à difusão intrapartícula ou difusão no poro. A terceira etapa é o equilíbrio final de adsorção, que ocorre devido à baixa concentração de adsorvato na solução ou à difusão nos microporos do adsorvente (SAMARGHANDI et al., 2015).

Foi possível observar nas Figuras 34, 35 e 37 que as 3 concentrações analisadas apresentaram multilinearidade, indicando 3 estágios de adsorção. Na Tabela 6 estão apresentados os parâmetros do modelo de difusão intrapartícula e os valores de  $R^2$  dos estágios encontrados.

Os valores de C (constante relacionada com a resistência à difusão) indicam o efeito da camada limite na adsorção, e para todas as concentrações analisadas os valores de C aumentaram do estágio 1 ao 3, indicando que a resistência a difusão aumenta de um estágio para outro. E conforme aumenta a concentração, a resistência à difusão também aumenta, como pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos do modelo de difusão intrapartícula para as concentrações de 50, 200 e 500 mg L<sup>-1</sup> da tartrazina no carvão ativado de casca de banana nanica nas 3 regiões encontradas

|                  | Parâmetros   | Solução de tartrazina |                        |                        |
|------------------|--|-----------------------|------------------------|------------------------|
|                  |  | 50 mg L <sup>-1</sup> | 200 mg L <sup>-1</sup> | 500 mg L <sup>-1</sup> |
| <b>Estágio 1</b> | $K_{di}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> ) | 13,89                 | 20,76                  | 33,39                  |
|                  | C (mg g <sup>-1</sup> )                            | 5,21                  | 5,98                   | 13,10                  |
|                  | R <sup>2</sup>                                     | 0,9329                | 0,9562                 | 0,9273                 |
| <b>Estágio 2</b> | $K_{di}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> ) | 1,11                  | 7,06                   | 3,43                   |
|                  | C (mg g <sup>-1</sup> )                            | 42,50                 | 46,96                  | 99,03                  |
|                  | R <sup>2</sup>                                     | 0,9969                | 0,9760                 | 0,9936                 |
| <b>Estágio 3</b> | $K_{di}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> ) | 0,0196                | 2,96                   | 1,86                   |
|                  | C (mg g <sup>-1</sup> )                            | 50,27                 | 78,87                  | 124,91                 |
|                  | R <sup>2</sup>                                     | 0,9163                | 0,9661                 | 0,9875                 |

Nas 3 concentrações analisadas, o primeiro estágio pode ser indentificado como a difusão do AT para a superfície externa do CA. O alto valor  $K_{id}$  do primeiro estágio indica que a taxa de adsorção foi alta quando o tempo tendeu a zero (PEZOTI et al., 2014), apresentando as maiores inclinações para todas as concentrações iniciais de tartrazina.

Os estágios 2 e 3 são mais lentos devido à  $K_{di}$  menores, limitando o processo global de adsorção. O segundo estágio demonstrou uma adsorção gradual, nesta fase, as moléculas do AT ocupavam a superfície externa do CA e a força motriz deixou de manter a transferência de massa externa. No terceiro estágio, quase todos os poros do adsorvente estavam ocupados por moléculas do AT, a transferência de massa externa diminuiu drasticamente e, praticamente, não havia difusão no filme ou intrapartículas. Isto representa o equilíbrio no processo de adsorção, em que os valores do  $K_{id}$  estão no mínimo e tendem para zero. Vale a pena notar que as linhas do segundo estágio nas 3 concentrações analisadas passaram longe da origem, indicando que a etapa limitante do processo de adsorção não foi governada apenas pela difusão intrapartícula, fato também observado por Marzbali et al. (2016).

O mecanismo da adsorção depende das características do sistema, podendo considerar que uma destas resistências pode ser a limitante, desprezando, assim, as demais ou ainda que a combinação de duas ou mais

dessas etapas pode limitar o processo. A força motriz da difusão nos processos de adsorção é muito importante e, geralmente, aumenta com o aumento da concentração do AT na solução, o que aumentará a taxa de difusão do corante no poro (MARZBALI et al., 2016).

Frequentemente a difusão do soluto nos poros é a etapa limitante da adsorção, contudo, para moléculas orgânicas de grande massa molar, como é o caso dos corantes alimentícios, a etapa controladora pode ser também a difusão externa, devido à dificuldade de mobilidade de tais compostos (SRIVASTAVA et al., 2006).

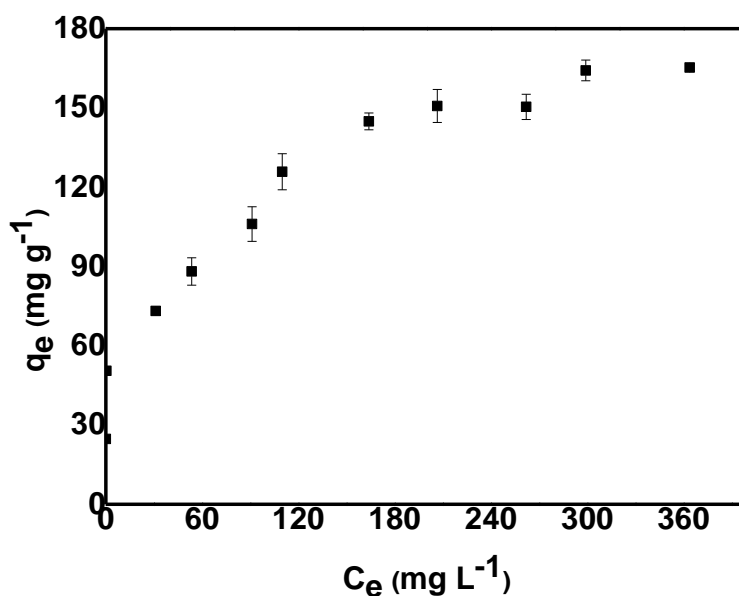
#### 4.2.4. Equilíbrio de adsorção

A isoterma de adsorção é uma ferramenta importante para avaliar a distribuição do adsorvente na interface sólido-líquido, bem como estimar a capacidade de adsorção de material adsorvente (BELTRAME et al., 2018). Assim, após os estudos de cinética de adsorção, foram realizados experimentos de equilíbrio de adsorção do AT sobre CA, mantendo a temperatura constante em 30 °C. O tempo de adsorção foi definido em 6 h (360 min), para assegurar que o equilíbrio já havia sido alcançado, visto que ele era atingido em 90 min para a concentração máxima estudada ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 45 min para a concentração mínima ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ). A isoterma de adsorção está ilustrada na Figura 38, nas seguintes condições experimentais: concentração inicial do AT variando de 25 a  $500 \text{ mg L}^{-1}$ ; 30 °C; pH 2,0; 200 rpm e 25 mg do CA para 25 mL solução.

A isoterma de adsorção do AT apresentada na Figura 38 tem forma não-linear e côncava, que pode ser classificada como favorável por McCabe et al. (1993). Sendo assim, há boa interação entre o adsorvato e o adsorvente, favorecendo a adsorção, fato que já havia sido evidenciado pelas caracterizações do adsorvente (PCZ, MEV, EDS, FTIR e XPS) e o estudo da influência do pH na adsorção em questão.



Figura 38 - Isoterma de adsorção do AT sobre CA na temperatura de 30°C. Condições operacionais: 25,0 mL de solução; concentração inicial variando de 25 a 500 mg L<sup>-1</sup>; 25,0 mg de carvão ativado; 30 °C; pH 2,0; 200 rpm; 360 min (6h).



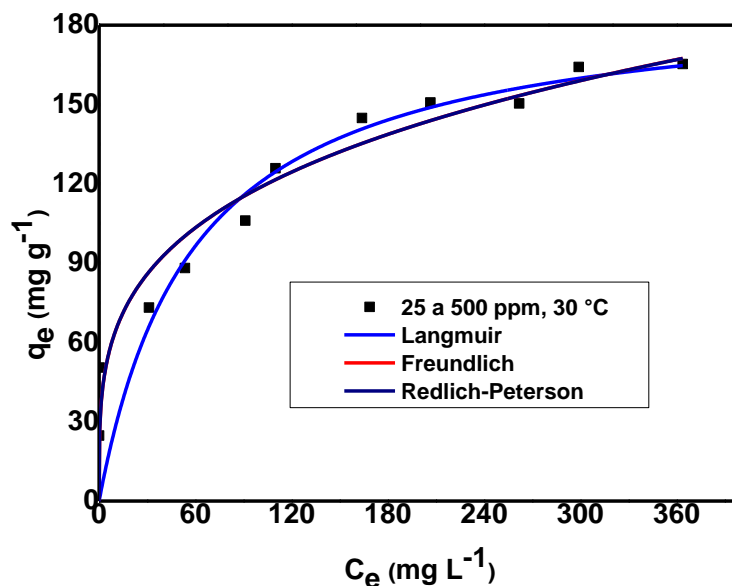
Os modelos não-lineares de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson foram ajustados aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção, conforme apresentado na Figura 39 e os parâmetros isotérmicos estão apresentados na Tabela 8, juntamente com seus respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ); desvios padrões normalizados ( $\Delta q_e$ ) e erros relativos médios ( $ARE$ ).

A partir dos dados (Figura 39 e Tabela 8) é possível observar que os modelos de Freundlich e Redlich-Peterson apresentaram melhor ajuste aos dados experimentais, quando comparados ao modelo de Langmuir.

De acordo com o modelo de Langmuir (Tabela 8), a capacidade máxima de adsorção prevista pelo modelo foi de 191,45 mg g<sup>-1</sup>, apenas 15,83% maior que o valor experimental (165,28 mg g<sup>-1</sup>). Além disso, a adsorção do AT sobre CA a superfície do CA aparentou ser favorável no intervalo de concentrações investigado (25 a 500 mg L<sup>-1</sup>), visto que os valores do parâmetro de separação adimensional de Langmuir ( $R_L$ ) estavam dentro do intervalo de 0 a 1 (0,105 a 0,703). Adicionalmente, apesar do modelo de Langmuir não ter apresentado o melhor ajuste entre os modelos analisados, pode ser inferido que o processo de adsorção aqui analisado também pode ter a presença de monocamada, visto que

a isoterma tende a um patamar, e/ou que a superfície do carvão ativado não é energeticamente homogênea.

Figura 39 – Ajuste dos modelos de equilíbrio aos dados de adsorção de tartrazina na temperatura de 30 °C, variando a concentração inicial de 25 a 500 mg L<sup>-1</sup>.



A partir dos dados obtidos nota-se que o melhor ajuste foi obtido pelo modelo de Freundlich, o qual apresentou o maior valor de  $R^2$  e menores valores de  $\Delta q_e$  e  $ARE$  para os dados experimentais em 30 °C, porém, o modelo de Redlich-Peterson também ajustou bem aos dados, com diferenças bem pequenas de  $R^2$ ,  $\Delta q_e$  e  $ARE$  em relação ao modelo de Freundlich, além disso na Figura 39 essas curvas se sobrepõem. Assim, pode-se considerar que ambos descreveram bem os dados experimentais.

O modelo de Freundlich sugere que a superfície do CA é energeticamente heterogênea, com adsorção reversível e sem a restrição de formação apenas de monocamada. Além disso, devido ao valor positivo de  $n_F$  obtido pela isoterma de Freundlich, os dados experimentais novamente demonstram ser favoráveis e o processo de adsorção pode ser influenciado por interações entre as moléculas do adsorvato, características a fisissorção ( $n_F > 1$ ). O parâmetro  $1/n_F$  está relacionado com a heterogeneidade do material, quanto mais próximo de zero, mais heterogênea é a superfície do material, neste caso, o valor foi 0,27, indicando um alto grau de heterogeneidade na superfície do carvão ativado e é sinal que existem sítios ativos em abundância, resultado similar foi encontrado por Marzbali

et al. (2016) e Pezoti et al. (2014), que utilizaram o CA para adsorver azul de metileno e tetraciclina, respectivamente. Sahnoun e Boutahala (2018) também observaram que o modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste para os dados de adsorção do AT em quitosana.

Tabela 8 - Parâmetros isotérmicos dos modelos não-lineares de Freundlich, Langmuir e Redlich- Peterson para adsorção de tartrazina em carvão ativado de casca de banana nanica

| MODELOS              | PARÂMETROS  |                              |                 |        |              |       |
|----------------------|---|------------------------------|-----------------|--------|--------------|-------|
|                      | $Q_{m(\text{exp})} = 165,28 \text{ mg g}^{-1} \text{ a } 30 \text{ }^\circ\text{C}$ |                              |                 |        |              |       |
| Langmuir             | $Q_m$   | $K_L$                        | $R_L$           | $R^2$  | $\Delta q_e$ | ARE   |
|                      | 191,45 $\text{mg g}^{-1}$   | 0,0169 $\text{L mg}^{-1}$    | 0,105-<br>0,703 | 0,8430 | 5,74%        | 3,55% |
| Freundlich           | $K_F$   | $n_F$                        |                 | $R^2$  | $\Delta q_e$ | ARE   |
|                      | 34,50   | 3,73                         |                 | 0,9119 | 4,05%        | 2,68% |
| Redlich-<br>Peterson | $K_{RP}$  | $\alpha_{RP}$                | $\beta_{RP}$    | $R^2$  | $\Delta q_e$ | ARE   |
|                      | 5,18 E6 $\text{L mg}^{-1}$  | 149,92 E3 $\text{L mg}^{-1}$ | 0,7325          | 0,9009 | 4,06%        | 2,69% |

O modelo Redlich-Peterson incorpora três parâmetros empíricos, reunindo elementos dos modelos de Langmuir e de Freundlich, resultando num mecanismo de adsorção híbrido, que admite a adsorção de monocamada e multicamada. Quando o parâmetro  $\beta_{RP}$  da Equação 8 pressupõe valores iguais a zero, o modelo Redlich-Peterson converge para o modelo de Henry. Por outro lado, quando  $\beta_{RP}$  tende a 1, o modelo se comparade acordo com o Langmuir, se  $\beta_{RP}$  parâmetro é  $< 1$  e as constantes  $K_{RP}$  e  $\alpha_{RP}$  são muito maiores que 1, a isoterma de Redlich-Peterson é reduzida ao modelo Freundlich (KUMAR; CASTRO, 2010).

Os parâmetros do modelo Redlich-Peterson indicam que a adsorção do AT sobre CA ocorre de acordo com o mecanismo proposto por Freundlich, isto é, em multicamadas. Este fato pode ser confirmado pelos valores  $K_{RP}$  e  $\alpha_{RP}$  que foram  $5,18 \text{ E6 L mg}^{-1}$  e  $149,92 \text{ E3 L mg}^{-1}$ , respectivamente, e pelo valor  $\beta_{RP}$  (0,73) que é menor que 1. Avaliando os ajustes cinéticos e isotérmicos obtidos, observa-se que ocorreram adsorção física e química neste processo.

A Tabela 9 a seguir apresenta a comparação da capacidade máxima de adsorção do AT sobre CA de casca de banana nanica e outros adsorventes. A 30 °C a capacidade máxima obtida foi de 165,28 mg g<sup>-1</sup>.

Tabela 9 – Capacidade máxima experimental de adsorção de tartrazina por diferentes adsorventes

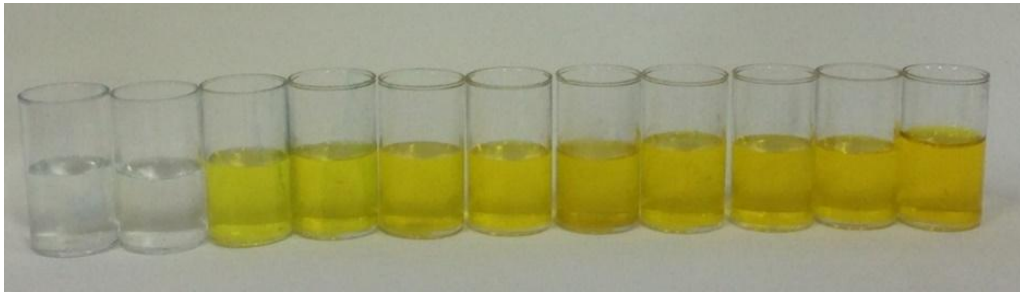
| Adsorvente                                      | Q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) | Referências               |
|---|--------------------------------------|---------------------------|
| Carvão ativado de coco de babassu               | 3,66                                 | Reck et al., 2018         |
| Carvão ativado de osso                          | 3,83                                 | Reck et al., 2018         |
| Quitina   | 30                                   | Dotto et al., 2012        |
| Quitosana                                       | 46,4                                 | Sahnoun e Boutahala, 2018 |
| Carvão ativado de erva-de-jacaré                | 119,5                                | Gautam et al., 2015       |
| <b>Carvão ativado de casca de banana nanica</b> | <b>165,28</b>                        | <b>Este trabalho</b>      |

A partir da Tabela 9 nota-se uma ampla faixa de capacidade de adsorção (30 – 165,28 mg g<sup>-1</sup>) obtida por diferentes adsorventes. O CA, aqui obtido, apresentou um valor relativamente alto, se comparado com os demais materiais adsorventes relatados na literatura.

Na Figura 40 são ilustrados os sobrenadantes após o ensaio de adsorção do AT sobre CA, com as concentrações iniciais da solução de tartrazina variando de 25 a 500 mg L<sup>-1</sup>. Nota-se que nas concentrações de 25 e 50 mg L<sup>-1</sup> (primeiro e segundo recipientes da esquerda para direita, respectivamente) a remoção do AT pelo CA é eficiente, removendo toda coloração amareça da solução. No entanto, nas demais concentrações a remoção não foi completa, visto que a coloração começa a se intensificar, conforme aumenta a concentração inicial da solução.

Figura 40 – Sobrenadantes resultantes da adsorção do AT sobre CA. Temperatura de 30°C, concentração inicial de 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300,

350, 400, 450 e 500 mg L<sup>-1</sup> da esquerda para direita.

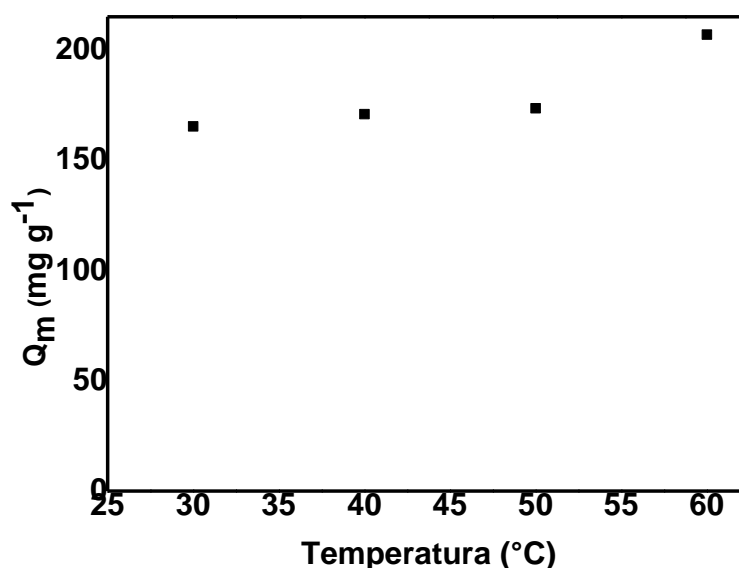


#### 4.2.5. Termodinâmica

Com o intuito de entender melhor a natureza e o mecanismo de adsorção do corante alimentício AT sobre CA, ensaios de adsorção foram realizados em diversas temperaturas (30 a 60 °C) para calcular as propriedades termodinâmicas (Tabela 10) como a variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) e variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ), além de avaliar a influência da temperatura na adsorção em questão (Figura 41).

A partir da Figura 41, nota-se que a capacidade de adsorção do AT é influenciada pela temperatura do sistema, sugerindo ao processo característica endotérmica, ou seja, quanto maior a temperatura, maior a capacidade de remoção do adsorvato, o que é corroborado pelo valor positivo de  $\Delta H^\circ$  (Tabela 10).

Figura 41 - Influência da temperatura na capacidade de adsorção do AT sobre CA.



A Figura 42 ilustra o gráfico de  $\ln(K_c)$  versus  $1/T$ , em que os coeficientes angular e linear encontrados pela equação da reta obtida foram utilizados para os cálculos de  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta H^\circ$  (Tabela 10).

Figura 42 - Gráfico de  $1/T$  versus  $\ln(K_c)$ .

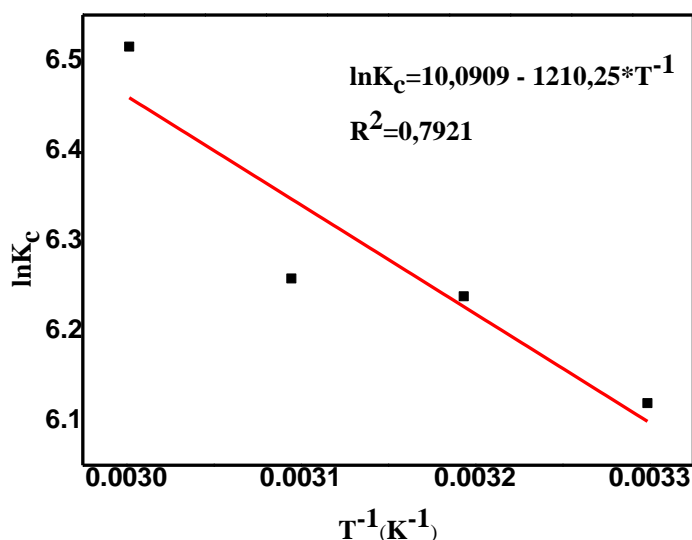


Tabela 10 – Propriedades termodinâmicas

| T (K) | Kd    | Kc     | ln Kc | 1/T    | $\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) | $\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) |
|-------|-------|--------|-------|--------|--|---|--|
| 303   | 0,454 | 454,39 | 6,12  | 0,0033 | -15,42                                   |   |  |
| 313   | 0,511 | 511,61 | 6,24  | 0,0032 | -16,24                                   |   |  |
| 323   | 0,521 | 521,88 | 6,26  | 0,0031 | -16,81                                   | 83,90   | 10,06                                    |
| 333   | 0,675 | 675,09 | 6,51  | 0,0030 | -18,05                                   |   |  |

O valor positivo de  $\Delta S^\circ$ , apresentado na Tabela 9, indica que o grau de liberdade aumentou na interface sólido-líquido durante a adsorção do AT sobre CA, fato observado também por Sahnoun e Boutahala (2018). Valores de  $\Delta G^\circ$  negativo conferem espontaneidade ao processo de adsorção e a redução do valor de  $\Delta G^\circ$  com o aumento da temperatura indica que o processo torna-se mais espontâneo em temperaturas elevadas (PEZOTI et al., 2016b).

De acordo com a literatura, o valor de  $\Delta H^\circ$  para fisissorção e quimissorção está entre 2,1- 20,9 kJ mol<sup>-1</sup> e 20,9-418,4 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente (KARTHIK; MEENAKSHI, 2014). O valor aqui obtido foi de 10,06 kJ mol<sup>-1</sup>, característico de

fisissorção, o que também foi previsto pelos modelos isotérmicos que ajustaram os dados experimentais. No entanto, os modelos cinéticos que ajustaram os dados experimentais indicaram quimissorção, o que significa que o processo de adsorção do AT sobre CA provavelmente ocorra por fisissorção e quimissorção.

Resultados similares foram encontrados por Sahnoun e Boutahala (2018), os quais realizaram a adsorção de AT em quitosana enxertada com polianilina resultando no aumento da aleatoriedade do sistema ( $\Delta S^\circ = 78,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), adsorção endotérmica ( $\Delta H^\circ = 11,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e, também, apresentou um aumento da espontaneidade do sistema com o aumento da temperatura ( $\Delta G^\circ = -10,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  a 15 °C;  $- 11,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  a 25 °C;  $- 13,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  a 45 °C).

## 5. CONCLUSÕES

A casca de banana nanica apresentou características que viabilizam seu uso como precursor de CAs.

O CA obtido possui características texturais de materiais de elevada área específica e com presença de mesoporos, indicando que a ativação foi eficiente. Em relação às características estruturais de superfície, mostrou-se como um material amorfo e com orifícios mais regulares e maiores, além de possuir maior estabilidade térmica em temperaturas menores em relação ao seu precursor. Quanto às características químicas de superfície, ele apresentou  $pH_{PCZ}$  de 5,89 e presença de grupos fenólicos na sua superfície, indicando a possibilidade de utilização deste adsorvente em vários adsorvatos, inclusive o corante alimentício tartrazina, confirmados pelas análises de EDS e XPS.

De acordo com o estudo de adsorção o sistema de AT e CA, no pH 2 (pH ótimo), atingiu o equilíbrio em 45 min, na concentração de 25 mg L<sup>-1</sup> e 90 min nas concentrações de 200 e 500 mg L<sup>-1</sup>. As cinéticas e isotermas de adsorção do AT apresentaram caráter físico, mas com presença de quimissorção, pois os modelos de pseudo-segunda ordem e Elovich ajustaram os dados experimentais de cinética, enquanto os modelos de Freundlich e Redlich-Peterson ajustaram os dados experimentais de equilíbrio. Segundo os dados termodinâmicos, o processo era espontâneo ( $\Delta G^\circ = -15,42 \text{ kJ mol}^{-1}$  a 30 °C), com aumento da aleatoriedade ( $\Delta S^\circ = 83,90 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e endotérmico ( $\Delta H^\circ = 10,06 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Além disso, o carvão ativado apresentou uma capacidade máxima de adsorção de 165,28 mg g<sup>-1</sup> a 30 °C, evidenciando sua alta eficiência para adsorção de tartrazina e seu potencial para remoção de poluentes orgânicos.

Dessa forma, os objetivos do trabalho foram alcançados, pois obteve-se uma promissora avaliação da capacidade de remoção de tartrazina em carvão ativado de casca de banana nanica, apresentando uma capacidade máxima de adsorção comparável às encontradas na literatura.



## 6. REFERÊNCIAS

- ACHAK, M. et al. Low cost biosorbent “ banana peel ” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater : Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 117–125, 2009.
- ACOSTA, R. et al. Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char. **Chemosphere**, v. 149, p. 168–176, 2016.
- AHMAD, T. et al. Oil palm biomass-based adsorbents for the removal of water pollutants: a review. **Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews**, v. 29, n. 3, p. 177–222, 2011.
- AHMAD, T.; DANISH, M. Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 330–348, 2018.
- AHMED, M. J. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 50, p. 1–10, 2017.
- AHMED, M. J.; THEYDAN, S. K. Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics. **Powder Technology**, v. 229, p. 237–245, 2012.
- ALAA EL-DIN, G. et al. Study on the use of banana peels for oil spill removal. **Alexandria Engineering Journal**, 2017.
- ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 170–183, 2012.
- ALLER, D.; BAKSHI, S.; LAIRD, D. A. Modified method for proximate analysis of biochars. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 335–342, 2017.
- ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ, N. et al. Kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on cherry stone-based carbons in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 249–257, 2017.
- AMEL, K.; HASSEN, M. A.; KERROUM, D. Isotherm and kinetics study of biosorption of cationic dye onto banana peel. **Energy Procedia**, v. 19, p. 286–295, 2012.
- ANVISA. **Considerações sobre o corante amarelo tartrazina** Brasil, 2007.

- Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/resultado-de-busca?p\\_p\\_id=101&p\\_p\\_lifecycle=0&p\\_p\\_state=maximized&p\\_p\\_mode=view&p\\_p\\_col\\_id=column-1&p\\_p\\_col\\_count=1&\\_101\\_struts\\_action=%2Fasset\\_publisher%2Fview\\_content&\\_101\\_assetEntryId=2774735&\\_101\\_type=content&\\_101\\_groupId=3](http://portal.anvisa.gov.br/resultado-de-busca?p_p_id=101&p_p_lifecycle=0&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_count=1&_101_struts_action=%2Fasset_publisher%2Fview_content&_101_assetEntryId=2774735&_101_type=content&_101_groupId=3)>
- ANWAR, J. et al. Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1752–1755, 2010.
- ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal D 1762 – 84 (Reapproved 2001)**, 2001.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances.I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- BEDIN, K. C. et al. KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 476–484, 2016.
- BEDIN, K. C. et al. Bone char prepared by CO<sub>2</sub> atmosphere : Preparation optimization and adsorption studies of Remazol Brilliant Blue R. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 288–298, 2017.
- BELISÁRIO, M. et al. A CASCA DE BANANA COMO BIOADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CORANTES TÓXICOS PRESENTES EM EFLUENTES INDUSTRIAIS. **Revista Analytica**, n. 48, p. 95–101, 2010.
- BELTRAME, K. K. et al. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p. 64–71, 2018.
- BENADJEMIA, M. et al. Preparation , characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 6, p. 1203–1212, 2011.
- BETANCUR, M.; MARTÍNEZ, J. D.; MURILLO, R. Production of activated carbon by waste tire thermochemical degradation with CO<sub>2</sub>. v. 168, p. 882–887, 2009.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Chemosphere Removal of natural organic matter ( NOM ) and its constituents from water by adsorption - A review. v. 166, 2017.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M.; WITEK-KROWIAK, A. Agricultural waste peels

as versatile biomass for water purification – A review. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 270, p. 244–271, 2015.

BHATTACHARYYA, A. et al. Studies of the kinetics and mechanism of the removal process of proflavine dye through adsorption by graphene oxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 696–704, 2017.

BJÖRKLUND, K.; LI, L. Y. Adsorption of organic stormwater pollutants onto activated carbon from sewage sludge. v. 197, p. 490–497, 2017.

BRENNAN, J. K. et al. Water in porous carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 188, p. 539–568, 2001.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BURAKOV, A. E. et al. Ecotoxicology and Environmental Safety Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes : A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, n. November 2017, p. 702–712, 2018.

CAPUDI, M. **Produção de adsorventes microporosos empregando-se zeólita exaurida e amido**. [s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2010.

CAZETTA, A. L. et al. Synthesis and application of N – S-doped mesoporous carbon obtained from nanocasting method using bone char as heteroatom precursor and template. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 54–63, 2016.

CEASA. **BANANA, UMA FRUTA UNIVERSAL, CEASA**. Disponível em: <<http://www.ceasa.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=983>>. Acesso em: 25 jan. 2017.

CHAFIDZ, A. et al. Preparation of activated carbon from banana peel waste for reducing air pollutant from motorcycle muffler. **MATEC Web of Conferences**, v. 154, p. 1–5, 2018.

CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: Condições, modelagem e otimização**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2009.

CHAYID, M. A.; AHMED, M. J. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn : Isotherms , kinetics , and thermodynamics studies. **Biochemical Pharmacology**, v. 3, n. 3, p. 1592–1601, 2015.

CHEKIR, N. et al. A comparative study of tartrazine degradation using UV and

- solar fixed bed reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 13, p. 8948–8954, 2017.
- CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. Corantes Alimentícios. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 203–220, 2002.
- CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006.
- DIAS, J. M. et al. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment : A review. v. 85, p. 833–846, 2007.
- DOTTO, G. L. et al. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. v. 34, n. 7, p. 1193–1199, 2011.
- DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A. Kinetics and mechanism of tartrazine adsorption onto chitin and chitosan. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 19, p. 6862–6868, 2012.
- DOWNHAM, A.; COLLINS, P. Colouring our foods in the last and next millennium. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 35, n. 1, p. 5–22, 2000.
- ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. Removal of acid orange 7 by guava seed carbon: A four parameter optimization study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 515–522, 2009.
- ESSANDOH, M. et al. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. **Chemical Engineering Journal**, v. 265, p. 219–227, 2015.
- FALCONI, A. F. **Banana (parte I) Musa paradisíaca, Musa sinensis, Musa sapientium.** Disponível em: <[http://www.acesa.com/saude/arquivo/ser\\_holistico/2008/04/01-artigo/](http://www.acesa.com/saude/arquivo/ser_holistico/2008/04/01-artigo/)>. Acesso em: 15 set. 2017.
- FAOSTAT. **FAOSTAT.** Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#compare>>. Acesso em: 1 ago. 2017.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2–10, 2010.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Bioresource Technology Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 20, p. 9814–9817, 2011.
- FREITAS, F. B. A. DE; CÂMARA, M. Y. DE F.; MARTINS, D. F. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, n. 1, 2015.
- GAO, Y. et al. Preparation and evaluation of adsorptive properties of micro-mesoporous activated carbon via sodium aluminate activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 274, p. 76–83, 2015.
- GAUTAM, SHALINI; H.KHAN, S. Removal of Methylene Blue From Waste Water Using Banana Peel As Absorbent. v. 5, n. 5, p. 3230–3236, 2016.
- GAUTAM, P. K. et al. Preparation of activated carbon from Alligator weed (*Alternanthera philoxeroides*) and its application for tartrazine removal: Isotherm, kinetics and spectroscopic analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 2560–2568, 2015.
- GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles(Includes Unit Operations)**. 4. ed. Minneapolis e Saint Paul: PRENTICE HALL, 1993.
- GILES, C. H. et al. Studies in Adsorption. Part XI.\* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **J. SOC. Dyers Colourists**, v. 74, n. 846, p. 3973–3993, 1960.
- GIRGIS, B. S.; ISHAK, M. F. Activated carbon from cotton stalks by impregnation with phosphoric acid. **Materials Letters**, v. 39, n. April, p. 107–114, 1999.
- GONÇALVES, M. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental**. [s.l.] Universidade Federal de Lavras, 2008.
- GONÇALVEZ, G. DA C.; PEREIRA, N. C.; VEIT, M. T. Biomass and Bioenergy Production of bio-oil and activated carbon from sugarcane bagasse and molasses. v. 85, p. 178–186, 2016.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Second ed. New York: Academic Press INC., 1982.

- GUPTA, S. .; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials : A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, n. 1–2, p. 39–58, 2011.
- HASHEM, F. S.; AMIN, M. S. Adsorption of methylene blue by activated carbon derived from various fruit peels. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 47, p. 22573–22584, 2016.
- HASHEMIAN, S.; SALARI, K.; YAZDI, Z. A. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Preparation of activated carbon from agricultural wastes ( almond shell and orange peel ) for adsorption of 2-pic from aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1892–1900, 2014.
- HJAILA, K. et al. Environmental impact associated with activated carbon preparation from olive-waste cake via life cycle assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 130, p. 242–247, 2013.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of copper(ii) from aqueous solution by peat. **Water Air and Soil Pollution**, n. li, p. 77–97, 2004.
- HOSSAIN, M. A. et al. Removal of Copper from Water by Adsorption onto Banana Peel as Bioadsorbent. p. 227–234, 2012.
- INYANG, H. I.; ONWAWOMA, A.; BAE, S. Soil & Tillage Research The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. **Soil & Tillage Research**, v. 155, p. 124–132, 2016.
- IRIARTE-VELASCO, U. et al. Natural Organic Matter Adsorption onto Granular Activated Carbons : Implications in the Molecular Weight and Disinfection Byproducts Formation. p. 7868–7876, 2008.
- KALDERIS, D. et al. Production of Activated Carbon from Bagasse and Rice Husk by a Single- Stage Chemical Activation Method at Low Retention Times. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6809–6816, 2008.
- KAMEL, N. A.; EL-MESSIEH, S. L. A.; SALEH, N. M. Chitosan / banana peel powder nanocomposites for wound dressing application : Preparation and characterization. **Materials Science & Engineering C**, v. 72, p. 543–550, 2017.
- KARMACHARYA, M. S. et al. Removal of As ( III ) and As ( V ) using rubber tire derived activated carbon modified with alumina composite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 836–844, 2016.
- KARTHIK, R.; MEENAKSHI, S. Facile synthesis of cross linked-chitosan-grafted-polyaniline composite and its Cr(VI) uptake studies. **International Journal of**

**Biological Macromolecules**, v. 67, p. 210–219, 2014.

KIMURA, I. Y. et al. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros**, v. 9, n. 3, p. 51–57, 1999.

KOBYLEWSKI, S.; JACOBSON, M. F. Food Dyes: A Rainbow of Risks. **Decision Sciences**, v. 30, n. 2, p. 337–360, 2010.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para engenharia química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

KUMAR, K. V.; CASTRO, M. M. DE. A continuous site energy distribution function from Redlich – Peterson isotherm for adsorption on heterogeneous surfaces. **Chemical Physics Letters**, v. 492, n. 1–3, p. 187–192, 2010.

KUMAR, P. S. et al. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell : Studies on equilibrium isotherm , kinetics and thermodynamics of interactions. **DES**, v. 261, n. 1–2, p. 52–60, 2010.

LAGERGREN, S. Y. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

LANDERS, J.; GOR, G. Y.; NEIMARK, A. V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 437, p. 3–32, 2013.

LEO, L. et al. Occurrence of azo food dyes and their effects on cellular inflammatory responses. **Nutrition**, v. 46, p. 36–40, 2018.

LI, L.; QUINLIVAN, P. A.; KNAPPE, D. R. U. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. **Carbon**, v. 40, p. 2085–2100, 2002.

LI, W. et al. Investigations on carbonization processes of plain tobacco stems and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> -impregnated tobacco stems used for the preparation of activated carbons with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. **Industrial crops and products**, v. 28, p. 73–80, 2008.

LIOU, T. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 129–142, 2010.

LIU, G. et al. Insights into the emission reductions of multiple unintentional persistent organic pollutants from industrial activities. **Chemosphere**, v. 144, p. 420–424, 2016.

LIU, S. et al. Adsorption of glycerol from biodiesel washwaters. **Environmental Technology**, v. 30, n. 5, p. 505–510, 2009.

- LOGANATHAN, S. et al. CO<sub>2</sub> adsorption kinetics on mesoporous silica under wide range of pressure and temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 1–8, 2014.
- LOPEZ-RAMON, M. V et al. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, v. 37, n. 8, p. 1215–1221, 1999.
- LOW, M. J. D. KINETICS OF CHEMISORPTION OF GASES ON SOLIDS. 1960.
- LOZANO-CASTELLÓ, D. et al. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I . Activation by KOH. **Carbon**, v. 39, p. 741–749, 2001.
- MARZBALI, M. H. et al. Tetracycline adsorption by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> -activated carbon produced from apricot nut shells : A batch study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 700–709, 2016.
- MATTAR, M. DA S.; COSTA, H. B.; BELISÁRIO, M. EMPREGO DE BIOADSORVENTES NA REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES PROVENIENTES DE INDÚSTRIAS TÊXTEIS. **Revista Analytica**, n. January, p. 2–6, 2012.
- MCCABE, W. .; SMITH, J. .; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5. ed. Singapore: McGraw-Hill, 1993.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, Inc., 1993.
- MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents-III. Silica: Rate processes. **Water Research**, v. 14, n. 1, p. 15–20, 1980.
- MEDEIROS, M. T. S. DE; ASSIS, R. B. DE; MOTTA, M. A. DA. ADSORÇÃO DO CORANTE INDOSOL AZUL TURQUESA EM CONCHAS DE MARISCOS *Brachidontes solisianus* CALCINADAS. v. 7, n. 3, p. 283–296, 2014.
- MITTAL, A.; MITTAL, J.; KURUP, L. Adsorption isotherms, kinetics and column operations for the removal of hazardous dye, Tartrazine from aqueous solutions using waste materials-Bottom Ash and De-Oiled Soya, as adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 567–578, 2006.
- MOHAMMAD, S. G.; AHMED, S. M.; BADAWI, A. F. M. A comparative adsorption study with different agricultural waste adsorbents for removal of oxamyl pesticide. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 8, p. 2109–2120, 2015a.
- MOHAMMAD, S. G.; AHMED, S. M.; BADAWI, A. F. M. Activated Carbon Derived from Egyptian Banana Peels for Removal of Cadmium from Water. **Journal of**



**Applied Life Sciences International**, v. 3, n. 2, p. 77–88, 2015b.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials q. **Carbon**, v. 42, p. 83–94, 2004.

MORENO-CASTILLA, C.; RIVERA-UTRILLA, J. C carbon Materials as Adsorbents for the Removal of Pollutants from the. **Materials Research Society Bulletin**, v. 26, p. 890–894, 2001.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **Tartrazine**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/164825#section=Top>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

NCIBI, M. C. et al. Preparation and characterization of chemically activated carbons derived from Mediterranean *Posidonia oceanica* ( L .) fibres. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 109, p. 205–214, 2014.

NEBAGHE, K. C. et al. Fluid Phase Equilibria Comparison of linear and non-linear method for determination of optimum equilibrium isotherm for adsorption of copper ( II ) onto treated Martil sand. **Fluid Phase Equilibria**, v. 430, p. 188–194, 2016.

OMRI, A. et al. Synthesis , Surface Characterization and Photocatalytic Activity of TiO 2 Supported on Almond Shell Activated Carbon. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 30, n. 9, p. 894–902, 2014.

PATHAK, P. D.; MANDAVGANE, S. A. Preparation and characterization of raw and carbon from banana peel by microwave activation: Application in citric acid adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 2435–2447, 2015.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

PEREIRA, R. G. et al. Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H 3 PO 4 and ZnCL 2 as activating agents for BSA and  $\alpha$  - lactalbumin adsorption. **Fuel Processing Technology**, v. 126, p. 476–486, 2014.

PEZOTI, O. et al. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl<sub>2</sub>-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 4401–4407, 2014.

PEZOTI, O. et al. Percolation as new method of preparation of modified biosorbents for pollutants removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1305–1314, 2016a.

- PEZOTI, O. et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778–788, 2016b.
- PIASINI, A. et al. Análise da concentração de tartrazina em alimentos consumidos por crianças e adolescentes. **Revista Uningá Review**, v. 19, n. 1, p. 14–18, 2014.
- PLAZA, M. G. et al. Green coffee based CO<sub>2</sub> adsorbent with high performance in postcombustion conditions. **FUEL**, v. 140, p. 633–648, 2015.
- PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. p. 237–250, 2003.
- PRAHAS, D. et al. Activated carbon from jackfruit peel waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation : Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, p. 32–42, 2008.
- PUTRA, E. K. et al. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater : Mechanisms , isotherms and kinetics. **Water Research**, v. 43, n. 9, p. 2419–2430, 2009.
- PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I. Synthetic carbons activated with phosphoric acid I . Surface chemistry and ion binding properties. **Carbon**, v. 40, p. 1493–1505, 2002.
- RADOVIC, L. R.; MORENO-CASTILLA, C.; RIVERA-UTRILLA, J. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. **Chemistry and physics of carbon**, n. 27, p. 227–406, 2001.
- RAFATI, L. et al. Modeling of adsorption kinetic and equilibrium isotherms of naproxen onto functionalized nano-clay composite adsorbent. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 832–841, 2016.
- RECH, A. L. **Biossorção de íons metálicos utilizando caroço de açaí (Euterpe oleracea Mart.) como adsorvente alternativo**. [s.l.] Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2014.
- RECK, I. M. et al. Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and Moringa oleifera seeds. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 85–97, 2018.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. The Engineering of Pt / Carbon Catalyst Preparation. **University of Illinois , Chicago**, p. 13, 2004.
- RIEDEL, G. **Controle sanitário dos alimentos**. São Paulo: [s.n.].

- RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; GONZÁLEZ, M. . T. The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons. **Carbon**, v. 33, n. 1, p. 15–23, 1995.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SAHNOUN, S.; BOUTAHALA, M. Adsorption removal of tartrazine by chitosan/polyaniline composite: Kinetics and equilibrium studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 1345–1353, 2018.
- SAMARGHANDI, M. R. et al. Adsorption of cephalixin from aqueous solution using natural zeolite and zeolite coated with manganese oxide nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 431–441, 2015.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation process principles**. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- SHARMA, P.; SAIKIA, B. K.; DAS, M. R. Removal of methyl green dye molecule from aqueous system using reduced graphene oxide as an efficient adsorbent: Kinetics, isotherm and thermodynamic parameters. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 457, n. 1, p. 125–133, 2014.
- SILVA, C. R. et al. Banana Peel as an Adsorbent for Removing Atrazine and Ametryne from Waters. p. 6–11, 2013.
- SILVA, T. L. et al. Mesoporous activated carbon fibers synthesized from denim fabric waste : Efficient adsorbents for removal of textile dye from aqueous solutions. v. 171, p. 482–490, 2018.
- SING, K. S. . Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Applied Chemistry**, v. 52, p. 2201–2218, 1982.
- SOARES, A. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- SPERLING, M. VON. **Introdução à qualidade da água e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.
- SRIVASTAVA, V. C. et al. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, n. 1–2, p. 89–104, 2006.
- TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption isotherms, kinetics,

- thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 473–482, 2009.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- TONGYAM, C.; APICHARTPATTANASIRI, S.; PORMSILA, W. Characterizations of banana peel and its efficiency for copper adsorption. v. 2, p. 608–613, 2013.
- TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671–2682, 2016.
- TREYBAL, R. E. **Mass- transfer Operations**. 3. ed. New York: [s.n.].
- VAN THUAN, T. et al. Response surface methodology approach for optimization of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> adsorption using KOH-activated carbon from banana peel. **Surfaces and Interfaces**, v. 6, p. 209–217, 2017.
- VARGAS, A. M. M. et al. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material : Flamboyant ( *Delonix regia* ) pods. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 1, p. 178–184, 2011.
- VARGAS, A. M. M.; MARTINS, A. C.; ALMEIDA, V. C. Ternary adsorption of acid dyes onto activated carbon from flamboyant pods (*Delonix regia*): Analysis by derivative spectrophotometry and response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, v. 195–196, p. 173–179, 2012.
- VILELLA, P. C. et al. Industrial Crops & Products Preparation of biomass-based activated carbons and their evaluation for biogas upgrading purposes. **Industrial Crops & Products**, v. 109, n. March, p. 134–140, 2017.
- WALL, M. The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness. **Thermo scientific**, p. 5, 2011.
- WANG, C. et al. Comparison of Langmuir and Freundlich adsorption equations within the SWAT-K model for assessing potassium environmental losses at basin scale. **Agricultural Water Management**, v. 180, p. 205–211, 2017.
- WANG, L. Application of activated carbon derived from ‘ waste ’ bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye : Kinetic , equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 79–87, 2012.

- WANG, M.; ZHANG, Q.; YAO, S. A novel biosorbent formed of marine-derived *Penicillium janthinellum* mycelial pellets for removing dyes from dye-containing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 837–844, 2015.
- WAWRZKIEWICZ, M.; HUBICKI, Z. Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 502–509, 2009.
- WEBER, W. .; SMITH, E. H. Activated carbon adsorption: The state of the art. **Environmental Science**, v. 29, p. 455–492, 1986.
- WICKRAMARATNE, N. P.; JARONIEC, M. Importance of small micropores in CO<sub>2</sub> capture by phenolic resin-based activated carbon spheres †. **Journal of Materials Chemistry A**, n. 1, p. 112–116, 2013.
- WU, F. et al. A new linear form analysis of Redlich – Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 1, p. 21–27, 2010.
- WU, F.; TSENG, R.; JUANG, R. Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water. v. 47, p. 10–19, 2005.
- WU, F.; TSENG, R.; JUANG, R. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. v. 150, p. 366–373, 2009.
- XU, J. et al. Applied Surface Science Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 674–680, 2014.
- YAKOUT, S. M.; EL-DEEN, G. S. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1155–S1162, 2016.
- YANG, R. et al. Surface texture, chemistry and adsorption properties of acid blue 9 of hemp (*Cannabis sativa* L.) bast-based activated carbon fibers prepared by phosphoric acid activation. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 437–445, 2011.
- YANG, R. T. **ADSORBENTS:FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS**. [s.l.] JOHNWILEY & SONS, INC., 2003.
- YORGUN, S.; YILDIZ, D. Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 53, p. 122–131, 2015.

---

ZHANG, H. et al. Bioinspired synthesis of nitrogen / sulfur co-doped graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 279, p. 252–258, 2015.

ZHU, G. Z. et al. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues. **Fuel Processing Technology**, v. 144, p. 255–261, 2016.

## APÊNDICE

Para os ensaios em batelada foi realizada uma curva de calibração do corante tartrazina para determinar a concentração remanescente deste no comprimento de onda de máxima absorvância ( $\lambda_{\text{máx}} = 426 \text{ nm}$ ), utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Agilent, modelo Cary 50.

A curva de calibração (Figura A 1) apresentou coeficiente de determinação  $R^2 = 0,99997$ , indicando boa linearidade. A equação de reta obtida pelo ajuste linear é descrita na Equação A-1.

$$Abs = 0,0385 Conc + 0,0255 \quad (\text{A-1})$$

Em que *Abs* é a absorvância lida no espectrofotômetro e *Conc* a concentração da solução de tartrazina obtida pela curva de calibração ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Figura A 1 - Curva de calibração do corante tartrazina no comprimento de onda de máxima absorvância (426 nm).

