

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

BRUNO RAFAEL DEL RIO VIEIRA

**SÍNTESE DE CARBONO ATIVADO MAGNÉTICO A PARTIR DE
SEMENTES DE MARACUJÁ E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE
CORANTE AZUL DE METILENO**

APUCARANA

2021

BRUNO RAFAEL DEL RIO VIEIRA

**SÍNTESE DE CARBONO ATIVADO MAGNÉTICO A PARTIR DE
SEMENTES DE MARACUJÁ E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE
AZUL DE METILENO**

**SYNTHESIS OF MAGNETIC ACTIVATED CARBON FROM PASSION
FRUIT SEEDS AND ITS APPLICATION IN THE ADSORPTION OF
METHYLENE BLUE**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof^ª. Dra. Fernanda Lini Seixas

Coorientador: Prof. Dr. Gylles Ricardo Ströher

APUCARANA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



BRUNO RAFAEL DEL RIO VIEIRA

SÍNTESE DE CARBONO ATIVADO MAGNÉTICO A PARTIR DE SEMENTES DE MARACUJÁ E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Desenvolvimento De Processos.

Data de aprovação: 29 de Outubro de 2021

Prof.a Fernanda Lini Seixas, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Gylles Ricardo Stroher, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Maraisa Lopes De Menezes, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Rubia Michele Suzuki, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Wardleison Martins Moreira, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (Uem)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 31/10/2021.

Dedico este trabalho aos meus pais, Edson e Marlene, meus irmãos Debora e Rodrigo por sempre me apoiarem durante toda a vida, carinho e conselhos dados a mim. Dedico a Deus por ter me dado toda a força emocional ao trabalho. Dedico esse trabalho a todos os amigos e professores que estiveram do meu lado nessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas bênçãos dadas a mim dia após dia.

Agradeço aos meus pais, Edson e Marlene, aos meus irmãos Débora e Rodrigo, conselhos e ajuda.

Agradeço aos meus amigos, Ana Carolina, Sirlei, Danieli, Mariane G., Mariane P., João Paulo, Eliezer, Lucas e Virginia.

Agradeço aos professores e membros da banca pela atenção e conhecimentos passados a mim.

Um agradecimento em especial aos orientadores Fernanda L. Seixas, Gylles R. Ströher pelas sugestões, orientações, conhecimentos e ajuda compartilhados

Um agradecimento aos laboratórios que ajudaram nas análises: Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ), Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Campus Apucarana (Lamap) por fornecerem toda infraestrutura para realização pesquisa.

Ao apoio financeiro da UTFPR – Apucarana (UTFPR/Recursos Próprios 2020, processo número: 23064.012709/2020-61).

Até aqui o Senhor tem nos abençoado
1 Samuel 7:12

RESUMO

A indústria do maracujá vem crescendo ao longo dos anos no Brasil, com esse crescimento a geração de resíduos também se estendeu, as sementes e a casca do maracujá não possuem destinos muito bem definidos, como forma de agregar valor ao rejeito, a semente pode ser sintetizada para se transformar em carbono ativado, além disso, é possível produzir materiais com propriedades magnéticas. Uma vez transformado em carbono ativado esse resíduo pode ser utilizado no tratamento efluentes contendo corantes. Foi avaliado um processo de ativação química (NaOH) seguida de uma etapa de magnetização. Avaliou-se o efeito de três diferentes temperaturas de pirólise de (500 °C, 600 °C, 700 °C). Os materiais obtidos foram aplicados na adsorção do corante azul de metileno. Foram avaliados vários modelos cinéticos (pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich) e de isotermas de adsorção (Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson). Os materiais foram caracterizados por meio de análise termogravimétrica (ATG), Ponto de Carga Zero (PCZ), isotermas de fisissorção de nitrogênio e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para efeito de comparação, utilizou-se carbono ativado granular comercial. Os resultados de caracterização das sementes mostraram que essas possuem alto valor de celulose e materiais orgânico sendo um precursor excelente para síntese de agentes adsorventes. As amostras de carbono ativado sintetizado a 500°C (CA 500) e carbono ativado magnético sintetizado a 500°C (CAM 500) mostraram resultados satisfatórios de remoção de corante quando comparado ao Carbono ativado disponível no mercado (CAC). O PCZ dos adsorventes do mostrou que os adsorventes possuem caráter ácido, à medida que aumentava a temperatura de pirólise o adsorvente adquiria caráter mais básico. Os adsorventes possuem superfície microporosa e a medida que aumentava a temperatura de pirólise, diminuía a superfície específica. A cinética de adsorção revelou um comportamento de fisissorção e difusão de partícula para os adsorventes e o azul de metileno. As isotermas revelaram que os adsorventes revelaram uma adsorção favorável com comportamento do modelo de Langmuir. As sementes foram transformadas com sucesso em carbono ativado revelando um potencial para aplicação industrial com um desempenho muito parecido com o carbono que está disponível no mercado. Embora a magnetização tenha mudado consideravelmente as características na superfície, o comportamento referente a adsorção não mudou significativamente. Desse modo, o presente trabalho estimou o potencial para aplicação das sementes de maracujá no tratamento de efluentes têxteis.

Palavras-Chave: Ativação química, Regressão não-linear, isoterma favorável, sementes de maracujá, carbono ativado magnético.

ABSTRACT

The passion fruit industry has been growing over the years in Brazil, with this growth the generation of waste has also extended, the seeds and the passion fruit peel do not haven't appropriate destinations, as a way to add value to the waste, the seed can be synthesized to become activated carbon, in addition, it is possible to produce materials with magnetic properties. Once transformed into activated carbon this waste can be used in the treatment of effluents containing dyes. A chemical activation process (NaOH) followed by a magnetization step was evaluated. The effect of three different pyrolysis temperatures of (500 °C, 600 °C, 700 °C) was evaluated. The obtained materials were applied to the adsorption of methylene blue dye. Several kinetic models (pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich) and adsorption isotherms (Langmuir, Freundlich, Temkin and Redlich-Peterson) were evaluated. The materials were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), Zero Charge Point (PCZ), nitrogen physisorption isotherms and Fourier Transform Infrared (FTIR). For comparison, commercial granular activated carbon was used. The characterization results of the seeds showed that they have high value of cellulose and organic materials being an excellent precursor for synthesis of adsorbent agents. The samples of Activated Carbon synthesized at 500°C (AC 500) and Magnetic Activated Carbon synthesized at 500°C (MAC 500) showed satisfactory results of dye removal when compared to commercially available activated carbon (CAC). The PCZ of the adsorbents showed that the adsorbents have acidic character, as the pyrolysis temperature increased the adsorbent acquired more basic character. The adsorbents have microporous surface and as the pyrolysis temperature increased, the specific surface area decreased. The adsorption kinetics revealed a physisorption and particle diffusion behavior for the adsorbents and methylene blue. The isotherms revealed that the adsorbents showed favorable adsorption with Langmuir model behavior. The seeds were successfully transformed into activated carbon revealing a potential for industrial application with a performance very similar to the carbon that is available on the market. Although magnetization changed the surface characteristics considerably, the adsorption behavior did not change significantly. Thus, the present work estimated the potential for application of passion fruit seeds in the treatment of textile effluents.

Key-Words: non-linear regression, chemical activation, favorable isotherm, passion fruit seeds, activation carbon magnetic.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Proposta de estrutura física dos carbonos ativados..... | 18 |
| Figura 2 – Esquema de síntese de carbono ativado magnético..... | 21 |
| Figura 3 – Tipos de isotermas de fisissorção de nitrogênio | 23 |
| Figura 4 – Tipos de histereses de dessorção..... | 25 |
| Figura 5 – Isoterma de Giles Smith e Huitson | 27 |
| Figura 6 – Modelo esquemático de um interferômetro de Michelson..... | 29 |
| Figura 7 – Exemplos de Análises Termogravimétricas de amostras..... | 31 |
| Figura 8 – Esquema dos processos físicos que envolvem a adsorção | 33 |
| Figura 9 – Espectro de absorção de um efluente têxtil bruto | 41 |
| Figura 10 - Representação molecular do corante azul de metileno | 41 |
| Figura 11 – Foto do reator de aço fundido utilizado..... | 45 |
| Figura 12 – Rampa de aquecimento das amostras para pirólise | 47 |
| Figura 13 – ATG e DTG das sementes de maracujá..... | 55 |
| Figura 14 – PCZ de sementes de maracujá | 56 |
| Figura 15 – Isoterma de fisissorção de nitrogênio das sementes de maracujá..... | 57 |
| Figura 16 – FTIR das sementes de maracujá | 58 |
| Figura 17 – Verificação das propriedades magnéticas do CAM 500 | 61 |
| Figura 18 – FTIR das amostras de CA 500 e CAM 500 | 63 |
| Figura 19 – Curva ATG para as amostras de CA 500 CA 600 e CA 700 e das sementes de maracujá | 64 |
| Figura 20 – Curva ATG para as amostras de CAM 500 CAM 600 e CAM 700 e das sementes de maracujá | 65 |
| Figura 21 – Fisissorção de nitrogênio para os substratos CA 500, CA 600, CA 700, CAM 500, CAM 600, CAM 700 e sementes de maracujá..... | 66 |
| Figura 22 – Ensaio de isoterma para algumas amostras de CAM 500 e CAC a 45°C | 73 |
| Figura 23 – Remoção (%) das amostras de CAC e CA e CAM em relação a diferentes temperaturas pirólise de adsorção (25 °C, 100 mg L ⁻¹ pH4) | 74 |
| Figura 24 – Comparativo da remoção (%) do CAC e CA e CAM (25 °C, 200 mg L ⁻¹) | 76 |
| Figura 25 – Remoção (%) variando a temperatura de adsorção para o CAC CA e CAM de (200 mg L ⁻¹ pH 4)..... | 77 |
| Figura 26 – Cinética de adsorção para o CA 500, CAM 500 e CAC (45°C e pH 7) | 79 |
| Figura 27 – Modelagem da cinética de adsorção para o CA 500 (45°C e pH 7) .. | 80 |
| Figura 28 – Modelagem da cinética para o CAM 500 (45°C pH 7)..... | 82 |
| Figura 29 – Modelagem da cinética de adsorção para o CAC (45°C pH 7) | 83 |
| Figura 30 – Difusão intrapartícula para a amostra de CA 500..... | 85 |
| Figura 31 – Difusão intrapartícula para a amostra de CAM 500 | 85 |
| Figura 32 – Difusão intrapartícula para a amostra de CAC..... | 86 |
| Figura 33 – Isotermas de adsorção para CA 500 CAM 500 e CAC (45°C pH 7) .. | 87 |
| Figura 34 – Remoção (%) de azul de metileno para as amostras de CA 500 CAM 500 e CAC (45°C e pH 7)..... | 87 |
| Figura 35 – Modelagem de isoterma de adsorção com o CA 500 (45°C pH 7).... | 89 |
| Figura 36 – Modelagem de isoterma de adsorção com o CAM 500 (45°C pH 7) .. | 89 |
| Figura 37 – Modelagem de isoterma de adsorção com o CAC (45°C pH 7)..... | 90 |

LISTA DE TABELA

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Composição das sementes de maracujá..... | 16 |
| Tabela 2 – Composição química e física do efluente textil..... | 40 |
| Tabela 3 – Rendimento da etapa de pirólise para diferentes temperaturas..... | 59 |
| Tabela 4 – Rendimentos para a síntese de carbono ativado com e sem magnetização..... | 60 |
| Tabela 5 – Rendimento de carbono ativado para diferentes matérias-primas e condições de produção..... | 60 |
| Tabela 6 – Superfície específica e tamanho de poros para os substratos CA 500, CA 600, CA 700, CAM 500, CAM 600, CAM 700 e sementes de maracujá ... | 68 |
| Tabela 7 – Comparativo da superfície específica de outros trabalhos..... | 69 |
| Tabela 8 – Comparativo de superfície específica de carbonos ativados magnéticos..... | 70 |
| Tabela 9 – Resultados de pH _{PCZ} das diferentes amostras..... | 70 |
| Tabela 10 – Ponto de carga zero para diferentes substratos..... | 72 |
| Tabela 11 – Comparativo na literatura sobre a temperatura de pirólise em relação a adsorção de azul de metileno..... | 75 |
| Tabela 12 – Comparativo sobre a faixa de pH na adsorção do azul de metileno para diferentes substratos..... | 76 |
| Tabela 13 – Comparativo temperatura de adsorção do azul de metileno para diferentes adsorventes..... | 78 |
| Tabela 14 – Parâmetros para cada modelo cinéticos para o CA 500 cinéticos.. | 80 |
| Tabela 15 – Índices estatísticos para cada modelo cinético para o CA 500 (45°C pH 7)..... | 81 |
| Tabela 16 – Parâmetros para cada modelo cinéticos para CAM 500 (45°C pH 7)..... | 82 |
| Tabela 17 – Índices estatísticos para cada modelo cinético para o CAM 500(45°C pH 7)..... | 83 |
| Tabela 18 – Parâmetros para cada modelo cinéticos para o CAC (45°C pH 7) .. | 84 |
| Tabela 19 – Índices estatísticos para cada modelo cinético para o CAC (45°C pH 7)..... | 84 |
| Tabela 20 – Parâmetros para cada modelo de isoterma de adsorção para CA 500 (45 °C pH 7)..... | 91 |
| Tabela 21 – Parâmetros para cada modelo de isoterma de adsorção para CAM 500 (45 °C pH 7)..... | 91 |
| Tabela 22 – Parâmetros para cada modelo de isoterma de adsorção para CAC (45 °C pH 7)..... | 92 |
| Tabela 23 – Índices estatísticos para cada modelo isoterma de adsorção para o CA 500 (45 °C pH 7)..... | 93 |
| Tabela 24 – Índices estatísticos para cada modelo isoterma de adsorção para o CAM 500 (45 °C pH 7)..... | 93 |
| Tabela 25 – Parâmetros estatísticos para cada modelo isoterma de adsorção para o CAC (45 °C pH 7)..... | 93 |

NOMENCLATURA E ABREVIações

| | |
|------------------|--|
| AIC | Critério de Informação de Akaike |
| arp | Constante da isoterma de Redlich-Peterson ($L^9 \text{ mg}^{-9}$) |
| ATG | Análise termogravimétrica |
| BET | Braunner Emmet Theller |
| BIC | Critério de Informação Bayesiano |
| BPA | Bisfenol |
| b _T | Constante de Temkin em relação ao Calor de adsorção ($J \text{ g mol}^{-1} \text{ mg}^{-1}$) |
| CA 500 | Carbônio Ativado pirolisado à 500 °C |
| CA 600 | Carbônio Ativado pirolisado à 600 °C |
| CA 700 | Carbônio Ativado pirolisado à 700 °C |
| CA | Carbônio Ativado |
| CAC | Carbônio Ativado Comercial |
| CAM 500 | Carbônio Ativado Magnético pirolisado à 500 °C |
| CAM 600 | Carbônio Ativado Magnético pirolisado à 600 °C |
| CAM 700 | Carbônio Ativado Magnético pirolisado à 700 °C |
| C _e | Concentração no equilíbrio (mg g^{-1}) |
| DBO ₅ | Demanda bioquímica de oxigênio em 5 dias |
| DTG | Diferencial termogravimétrico |
| FTIR | Infravermelho com Transformada de Fourier |
| IAL | Instituto Aldolf Lutz |
| k | Taxa de adsorção |
| k ₁ | Taxa de adsorção para o modelo de pseudoprimeira ordem (h^{-1}) |
| k ₂ | Taxa de adsorção para o modelo de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) |
| K _D | Taxa de adsorção para o modelo de Weber-Morris |
| k _F | Constante de adsorção de Freundlich (mg g^{-1}) ($L \text{ mg}^{-1/n}$) |
| k _L | Constante de adsorção de Langmuir ($L \text{ g}^{-1}$) |
| k _{RP} | Constante de adsorção de Redlich ($\text{mg L}^{-1} \text{ g}^{-1}$) |
| k _T | Constante de adsorção de Temkin ($L \text{ mg}^{-1}$) |

| | |
|-------------|---|
| m_f | Massa final g |
| m_i | Massa inicial g |
| n | Facilidade de adsorção |
| NTU | Unidade Nefelométrica de Turbidez |
| PCZ | Ponto de Carga Zero |
| pH_{PCZ} | pH do ponto de carga zero |
| q_e | Capacidade de adsorção no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$) |
| q_{max} | Capacidade de adsorção máxima ($mg\ g^{-1}$) |
| q_t | Capacidade de adsorção no tempo ($mg\ g^{-1}$) |
| R^2 | Coefficiente de variação explicável |
| R^2_{max} | Coefficiente de variação máxima explicável |
| R_{CA} | Rendimento de carbono ativado |
| R_L | Fator de separação |
| R_{Mag} | Rendimento magnetização |
| R_p | Rendimento de pirólise |
| TP | Temperatura de pirólise |
| V | Volume (cm^3) |
| v_m | Volume de gás adsorvida da monocamada (cm^3) |
| ΔpH | Diferença de pH |
| α | Taxa de adsorção inicial ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$) |
| β | Taxa de dessorção ($mg\ g^{-1}$) |
| χ^2 | chi quadrado |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 14 |
| 2. | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA | 16 |
| 2.1. | Maracujá | 16 |
| 2.2. | <i>Upcycling e Downcycling</i> | 17 |
| 2.3. | Carbono ativado | 17 |
| 2.3.1. | Ativação física e química | 18 |
| 2.3.2. | Carbono ativado convencional | 19 |
| 2.3.3. | Carbono Ativado Magnético | 20 |
| 2.3.4. | Caracterização do carbono ativado | 22 |
| 2.3.4.1. | Análise de fisissorção de N ₂ | 22 |
| 2.3.4.2. | Isotermas de Giles | 26 |
| 2.3.4.3. | Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | 28 |
| 2.3.4.4. | Ponto de carga zero | 29 |
| 2.3.4.5. | Análise Termogravimétrica ATG | 30 |
| 2.4. | Cinética e isoterma de adsorção | 32 |
| 2.4.1. | Adsorção em batelada | 32 |
| 2.4.2. | Cinética de adsorção | 32 |
| 2.4.3. | Cinética de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem | 34 |
| 2.4.4. | Elovich | 34 |
| 2.4.5. | Modelo de Weber e Morris | 35 |
| 2.4.6. | Isotermas de adsorção | 35 |
| 2.4.7. | Isoterma de Langmuir | 37 |
| 2.4.8. | Isoterma de Freundlich | 38 |
| 2.4.9. | Isoterma de Temkin | 38 |
| 2.4.10. | Isoterma de Redlich-Peterson | 39 |
| 2.5. | Tratamento de efluentes têxteis | 40 |
| 3. | OBJETIVOS | 43 |
| 3.1. | Objetivos Gerais | 43 |
| 3.2. | Objetivos específicos | 43 |
| 4. | JUSTIFICATIVA | 44 |
| 5. | MATERIAIS E MÉTODOS | 45 |
| 5.1. | Materiais | 45 |
| 5.2. | Métodos | 45 |
| 5.2.1. | Caracterização das sementes de maracujá | 46 |
| 5.2.2. | Produção do carbono ativado | 46 |
| 5.2.2.1 | Etapa de ativação química (NaOH) | 47 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 5.2.2.2 | Etapa de ativação magnética..... | 48 |
| 5.3. | Caracterização do carbono ativado | 49 |
| 5.3.1. | Ponto de Carga Zero (PCZ)..... | 49 |
| 5.3.2. | Análise termogravimétrica (ATG)..... | 49 |
| 5.3.3. | Fisissorção de nitrogênio..... | 50 |
| 5.3.4. | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..... | 50 |
| 5.4. | Cinética e isoterma de adsorção | 50 |
| 5.4.1. | Cinética de adsorção..... | 51 |
| 5.4.2. | Isotermas de adsorção..... | 52 |
| 5.5. | Ajustes a modelos matemáticos | 52 |
| 6. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 54 |
| 6.1. | Caracterização das sementes | 54 |
| 6.1.1. | ATG das sementes de maracujá..... | 54 |
| 6.1.2. | PCZ das sementes de maracujá..... | 56 |
| 6.1.3. | Isotermas de fisissorção de nitrogênio para a semente de maracujá..... | 56 |
| 6.1.4. | FTIR das sementes de maracujá..... | 57 |
| 6.2. | Síntese do carbono ativado | 59 |
| 6.3. | Caracterização do carbono ativado | 62 |
| 6.3.1. | Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..... | 62 |
| 6.3.2. | Curvas de ATG para as amostras de carbono ativado sintetizado a diferentes temperaturas de pirólise..... | 63 |
| 6.3.3. | Isotermas de fisissorção de nitrogênio para o carbono ativado..... | 65 |
| 6.3.4. | PCZ do carbono ativado..... | 70 |
| 6.4. | Testes preliminares de adsorção | 72 |
| 6.4.1. | Avaliação da capacidade de adsorção em relação a temperatura de pirólise do adsorvente..... | 73 |
| 6.4.2. | Avaliação do efeito do pH para adsorção..... | 75 |
| 6.4.3. | Avaliação do efeito da temperatura de adsorção..... | 76 |
| 6.5. | Cinéticas de adsorção | 78 |
| 6.5.1. | Modelagem para as cinéticas de adsorção..... | 79 |
| 6.6. | Isotermas de adsorção | 86 |
| 6.6.1. | Modelagem para as isotermas de adsorção..... | 88 |
| 7. | CONCLUSÕES | 94 |
| | REFERÊNCIAS | 95 |
| | APÊNDICE A – Metodologia para determinação do Teor de Cinzas | 104 |
| | APÊNDICE B – Metodologia para a determinação do teor de umidade | 105 |
| | APÊNDICE C – Curva de calibração para o azul de metileno | 106 |

| | | |
|----------------|--|------------|
| ativado | APÊNDICE D – Determinação do rendimento de síntese do carbono | 108 |
| | APÊNDICE E – Resultados de isoterma de adsorção | 110 |
| | APÊNDICE F – Resultados de Cinética de adsorção | 111 |
| | APÊNDICE G – Resultados de PCZ..... | 113 |

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um grande produtor de insumos agrícolas, em particular a produção de maracujá. Segundo a EMBRAPA (2020), a produção brasileira foi de aproximadamente 593 mil toneladas de maracujá, chegando a ser um dos maiores produtores desta fruta do mundo. As aplicações industriais desse fruto são: processamento de alimentos, cosméticos, essências e até farmacêuticas. Cerca de 40 a 50% de massa da fruta é constituído pela casca e de 6% a 12% da fruta representam o peso das sementes, ou seja, em média 46% do peso do maracujá é constituído pela polpa que representa o item de maior interesse das indústrias. Somente no ano de 2019, aproximadamente 320 mil toneladas de rejeitos foram geradas, deste total cerca de 59 mil toneladas são só de sementes. As sementes são compostas por óleos, proteínas, minerais e principalmente material fibroso, embora o óleo da semente de maracujá tenha um alto valor de mercado não há uma grande produção nacional e a parte fibrosa atualmente não representa grande utilidade sendo usada como “incremento fibroso” em produtos alimentícios (SEBRAE NACIONAL, 2016).

Existe a possibilidade de transformar as sementes de maracujá em um material com propriedades bem mais atrativas ao mercado, como o material é rico em lignina é possível sintetizar Carvão Ativado (CA) e utilizá-lo em processos de adsorção (DAVINI, 2002).

O carvão ativado possui alta superfície específica e uma boa distribuição dos poros podendo ser utilizado em uma série de aplicações industriais. Geralmente são produzidos a partir de rejeitos agroindustriais, como coco, caroço de azeitona, rejeito de madeira, serragem, subprodutos de indústrias poliméricas ou borra de petróleo, entre outros. O carvão pode ser ativado utilizando processos químicos ou físicos. Para os processos físicos são empregadas altas temperaturas, acima de 700 °C, e gases como CO₂ ou vapor. Para os processos de ativação química é utilizado um agente ativador (NaOH, ZnCl₂, H₃PO₄, KOH, K₂CO₃, H₂SO₄) que se estabelece na superfície e a reação pode acontecer em temperaturas menores, entre 400°C e 600 °C (GUO e LUA 2000).

É possível ainda produzir carbonos ativados magnéticos por meio da incorporação de partículas magnéticas em sua superfície as quais lhes conferem propriedades que possibilitam uma separação por atração magnética, evitando o uso de filtros e podendo ser incorporado ao tratamento de diversos efluentes industriais, tais como efluentes têxteis (CAZETTA, 2016).

A indústria têxtil é um dos maiores ramos de produção no país. Em 2019, o Brasil tem mais de 25 mil empresas espalhadas pelo país sendo o quarto maior produtor mundial do setor, apresentando um faturamento de 185,7 bilhões de reais (ABIT, 2021).

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000) a capacidade de absorção da luz visível dos corantes são extremamente eficientes, mesmo em baixas concentrações (1 mg L^{-1}), desse modo, uma pequena quantidade de rejeito contendo corantes pode ser prejudicial aos recursos hídricos. Cerca de 15% do volume total de corantes é perdido ao meio ambiente devido à sua fixação incompleta as fibras. A maior preocupação é com os corantes reativos, que são caracterizados por conter o grupamento azo ($-\text{N}=\text{N}-$) em sua estrutura. No Brasil, esta é a classe de corantes mais utilizada no tingimento de fibras de algodão (KUNZ, DURAN e PERALTA-ZAMORA, 2002).

Devido à grande quantidade de corantes presentes nos efluentes têxteis, formas de tratamento econômicos devem ser avaliados. Guaratini e Zanoni (2000) apresentam técnicas de degradação tais como, química, eletroquímica, fotoquímica, biodegradação; apresenta técnicas de filtração tais como: nanofiltração e osmose reversa e apresenta técnicas de remoção tais como a resina de troca iônica, adsorção por sílica gel, bauxita e carbono ativado, em geral são bastantes eficientes, entretanto, o resultado depende do tipo de corante a ser removido.

Sendo assim, a justificativa do presente trabalho foi elaborar e propor uma maneira de agregar valor às sementes de maracujá, por meio da síntese de carbono ativado com carbono ativado magnético e avaliar sua aplicação no tratamento de soluções sintéticas contendo o corante azul de metileno.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Maracujá

O Maracujá é um fruto do gênero *passiflora* típico da América do Sul, com os maiores produtores sendo o Brasil e a Colômbia, podem ser trepadeiras e alcançar a estrutura de moita ou podem ser lenhosas e alcançar a altura de 5 a 10 metros, dependendo da sua espécie. Em 2014 a EMBRAPA desenvolveu uma espécie híbrida com alta capacidade produtiva, cerca de 50 toneladas por hectare, e altamente resistente as intempéries, o BRS Rubi-do-Cerrado ou conhecidas como Rubi-do-Cerrado (GLOBO RURAL, 2014; FALEIRO, JUNQUEIRA, 2017).

Segundo Faleiro e Junqueira (2017) a indústria do maracujá sofre com algumas dificuldades no setor, tais como: dificuldade de acesso a tecnologias de produção, dificuldades de assistência técnica, falta de organização da cadeia produtiva e o problemas de estratégias de mercado que interferem na relação campo-indústria, aparentemente é um setor muito simples e não há engajamento no setor industrial e por vezes apresentando situações insustentáveis, desse modo apresentar soluções que una o setor produtivo do maracujá e o setor industrial seria uma alternativa viável ao setor.

A composição nutricional das sementes de maracujá é dividida em: fibras, lipídios, proteínas e compostos bioativos. A Tabela 1 mostra a composição média dos nutrientes do maracujá dividida por autores em suas pesquisas (CASIMIR, KEFFORD, WHITEFIELD, 1981; PEREIRA, 2017).

Tabela 1 – Composição das sementes de maracujá

| Composto da semente | Sementes parcialmente | Semente | Semente integral (Jorge, 2009) |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | desengorduradas (Samico, 2010) | desengordurada (Ferrari, 2004) | |
| Umidade | 8,44 ± 0,11 | 10,56 | 6,89 ± 0,14 |
| Cinzas | 1,38 ± 0,17 | 1,8 | 1,47 ± 0,09 |
| Lipídeos | 1,18 ± 0,09 | 0,68 | 28,12 ± 0,75 |
| Proteínas | 31,42 ± 0,58 | 15,52 | 12,57 ± 0,52 |
| Carboidratos totais | 6,75 ± 0,52 | 12,39 | 13,19 |
| Fibras totais | 67,94 ± 0,86 | 58,98 | 44,65 ± 0,17 |

Fonte: (Ferrari, 2004 e Jorge, 2009 apud Samico, 2010)

Por sua vez as fibras das sementes de maracujá podem ser divididas em celulose, lignina e hemicelulose. Segundo Mesquita (2018) as fibras das sementes de maracujá podem ser divididas em 53,40% em fibras detergente neutro constituída de celulose, hemicelulose, proteína lignificada e sílica e 20,54% de lignina pura.

2.2. *Upcycling e Downcycling*

A fim de minimizar os estragos provocados pelo excesso de geração de lixo, uma das propostas é a utilização dos resíduos para outros fins, nascendo o termo *Upcycling*, destinando resíduos que normalmente seriam descartados para outras funções. As sementes de maracujá já são consideradas um resíduo industrial poderiam passar por uma política de *Upcycling* para destino adequado de descarte ao invés de ser queimada ou tratada como incremento para ração animal. Estas sementes poderiam passar por um processo de sintetize e se transformarem em carbono ativado (MOREIRA, MARINHO E BARBOSA, 2015).

2.3. **Carbono ativado**

O carbono ativado é um material com grande potencial para ser um excelente adsorvente devido a sua alta superfície específica, podendo chegar à $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ o motivo de possuir elevada superfície específica deriva-se da capacidade de formação de poros, que variam da ordem de 5 a 0,2 nm. Estes poros são classificados em: tipo I macroporos – maiores que 5 nm, tipo II mesoporos – entre 5 e 0,2 nm e tipo III microporos – menores que 0,2 nm. Como o próprio nome diz é composto basicamente de carbono, porém com a presença de heteroátomos como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, e outros compostos que eventualmente podem variar de acordo com a matéria-prima de síntese (FIGUEREDO, 2012).

Sua estrutura física ainda não é completamente entendida, mas a proposta mais aceita é descrita por RUTHVEN, 1984 seria que o carbono ativado está disposto em placas planares de formato hexágonos irregulares, bem semelhantes à dos anéis aromáticos. Bradly e Rand (1995) propuseram uma

explicação de que seriam constituídos por camadas de paredes planas irregulares formada por átomos de carbono ordenados em hexágonos regulares, próximo aos anéis dos compostos conforme mostrada na Figura 1.

Figura 1 – Proposta de estrutura física dos carbonos ativados



Fonte: Bradley e Rand (1995) apud Rocha (2006)

A reação de pirólise de um composto rico em material carbônico tais como sementes e cascas, geralmente ocorre em atmosfera inerte, promovida pelo gás nitrogênio sob fluxo constante. O intuito dessa reação química é eliminar o máximo possível de elementos da estrutura carbônica diferentes do próprio carbono, formando o carbono molecular, que pode possuir alta superfície específica e estrutura indicada para a formação dos sítios ativos que se formam após o processo de ativação (AO *et al.*, 2018).

A temperatura de síntese do carbono ativado pode variar de 375 °C até 1000 °C também chamado de temperatura de pirólise. A síntese por uma temperatura menor pode resultar em menor custo de operação, entretanto, a pirólise sob altas temperaturas pode resultar em um carbono com maior superfície específica e melhores propriedades adsorptivas, após o processo de pirólise, o carbono formado deve ser ativado (SCHNEIDER *et al.*, 2019).

2.3.1. Ativação física e química

De acordo com Linhares (2016) o carbono ativado pode ser produzido pela ativação química e/ou ativação física. No método de ativação física o carbono é submetido a altas temperaturas, que podem chegar a 1000 °C, sob uma atmosfera de dióxido de carbono ou vapor, e a ativação química ocorre

utilizando um agente químico que favorece a formação de poros na superfície (DEMIRAL *et al.*, 2011; GIRGIS *et al.*, 1994).

De acordo com Reddy, Shoaibi e Srinivasakannan (2012) a comparação entre a ativação química e física resulta em um rendimento maior para ativação química, um rendimento 4 vezes maior.

O método de ativação química consiste uma etapa de impregnação com um composto químico na superfície do carbono e em seguida o material é pirolizado em temperaturas consideradas moderadas, de 400°C a 600°C. Para uma ativação química necessita-se de um agente na superfície que irá promover a geração de poros. Tais agentes podem ser: alcalinos como NaOH, e KOH, ácidos como H₃PO₄ H₂SO₄, sais ácidos tais como: FeCl₂ e sais básicos como o K₂CO₃ (GUO e LUA, 2000).

Segundo Ao *et al* (2018) a ativação química é a mais utilizada devido a simplicidade, alto rendimento e a baixa temperatura de síntese. Para Lillo-Rodenas *et al.* (2003), o uso de hidróxidos, como NaOH e KOH, para ativação e a utilização de tais agentes permite a formação de microporos e de alta superfície específica. Segundo Schettino Jr (2004) a melhor razão mássica de impregnação encontrada utilizando hidróxido de sódio (NaOH) foi de 1:3, ou seja, 1 g de carbono para 3 g de NaOH.

2.3.2. Carbono ativado convencional

O termo ativação convencional foi empregado no presente trabalho para se referir ao processo de síntese de um carbono ativado por meio de forno de mufla ou forno de aquecimento por resistência elétrica. Ao *et al* (2018) utilizou a nomenclatura de convencional para o aquecimento por indução elétrica, vapor aquecido ou fluido de gás aquecido.

Almeida *et al.* (2019) sintetizaram carbono ativado a partir de sementes de maracujá com pirólise a 450 °C por 30 min utilizando cloreto de zinco como agente ativado na razão 1:1 a 450 °C por 30 min e obtiveram uma capacidade de adsorção máxima de 185,6 mg g⁻¹ para o corante azul de metileno e uma superfície específica de 465,5 m² g⁻¹.

Leite *et al.* (2019) realizaram a síntese de carbono ativado a partir de sementes de maracujá com pirólise a 450 °C por 2 h com rampa de aquecimento

de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 100 mL min⁻¹. A etapa de ativação foi conduzida utilizando NaOH na razão 3:1 massa por massa a 750 °C por 1,5 h com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL min⁻¹. Obtendo índice de azul de metileno de 448,448 mg g⁻¹, PCZ de 7,10 e superfície específica de 943 m² g⁻¹.

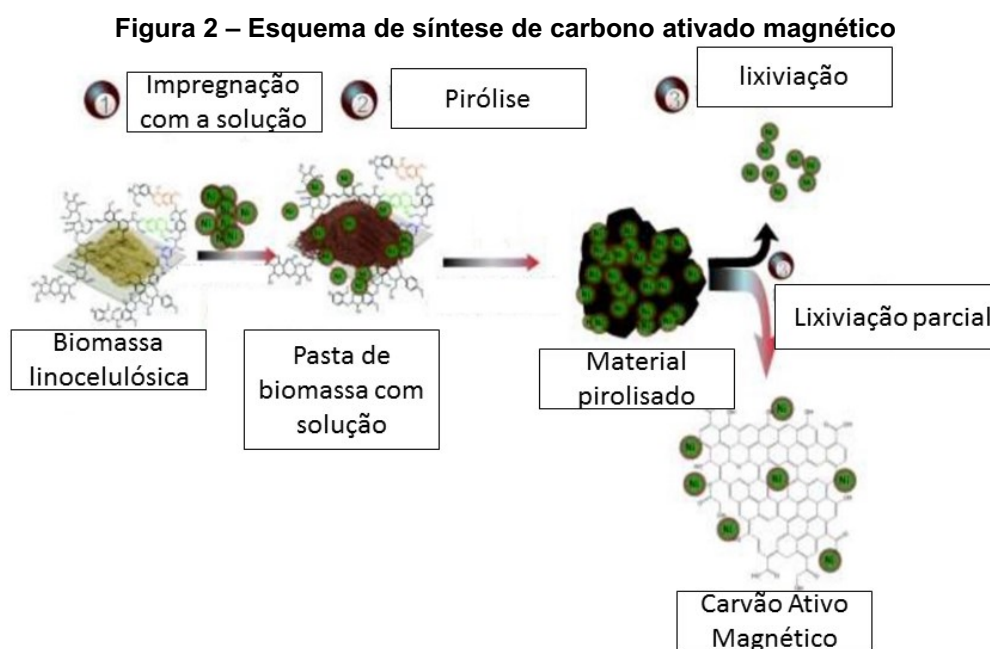
Reddy *et al* (2012) realizaram uma comparação carbonos ativados quimicamente com ácido fosfórico e fisicamente com CO₂. A partir de caroços de palma secos com pirólise a 800°C por 1h com rampa de aquecimento de 20°C min⁻¹. Para a ativação física realizaram em uma atmosfera de CO₂ com fluxo de 5,1 mL min⁻¹ a 971 °C durante 56 min. Para a ativação química, realizou em uma razão em massa de 3:1 de ácido fosfórico para caroços de palma, ativados a 400°C por 58min. Para o carbono ativado quimicamente, houve um rendimento de 44 %, uma superfície específica de 952 m² g⁻¹ e uma capacidade de adsorção de 455 mg g⁻¹ resultados superiores em relação ao carbono ativado fisicamente

2.3.3. Carbono Ativado Magnético

De acordo com Oliveira (2016), o carbono ativado é um material adsorvente muito empregado para remoção de compostos presentes em meio aquoso. No entanto, após o processo de adsorção há a necessidade de separação deste adsorvente, empregando o uso de filtros ou decantadores. A utilização de materiais com propriedades magnéticas facilita tais processos de separação posteriores, uma vez que o adsorvente pode ser separado da fase líquida por meio da utilização de um campo magnético.

Amostras de carbono ativado magnético foram empregadas por Bhatia, (2018) na remoção de metais pesados como Cromo VI foi impregnando com partículas de óxido de ferro, alcançando remoção de 70,4 % do cromo presente na solução.

Bagheri *et al.* (2017) avaliaram a remoção de corantes alimentícios utilizando nano partículas de óxido de ferro. Os autores usam uma impregnação por banho ultrassônico, os materiais apresentaram uma capacidade de adsorção de cerca de 24,10 mg g⁻¹ para o corante amarelo crepúsculo e 31,95 mg g⁻¹ para a adsorção de azul de metileno. A Figura 2 representa um esquema para a síntese do Carbono Ativado Magnético (CAM).



Fonte: adaptada de Lima *et al.* (2020)

A incorporação de partículas metálicas no carbono ativado pode ser feita por diversas formas. Oliveira (2016) realizou a síntese de CAM utilizando combustão de nitratos de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e manganês ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), em meio com glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$).

Cazetta *et al.* (2016) utilizaram carbono ativado magnético sintetizado a partir da casca de coco secas com granulometria entre 425 e 250 μm , pirolisado a 500 $^\circ\text{C}$, em passo único, impregnado com cloreto de ferro III hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nas razões 1:1, 2:1 e 3:1 em massa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por grama de carbono. O processo de magnetização foi conduzido em um forno mufla com uma rampa de aquecimento de 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até 700 $^\circ\text{C}$ com patamar de 1,5 h com vazão de nitrogênio de 100 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ obtiveram uma capacidade de adsorção de 13,12 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ com corante amarelo crepúsculo (80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Leite (2016) incorporou partículas magnéticas formadas pela mistura de uma solução de ferro trivalente e ferro bivalente em um carbono ativado comercial. O autor observou uma diminuição da superfície específica do material adsorvente após a etapa de magnetização. A capacidade de adsorção de bisfenol - A (BPA), no material sintetizado foi de 60 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e 75 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ em soluções contendo 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e 40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de BPA respectivamente.

Komatsu, Mandelli e Carvalho (2019) realizaram síntese de carbonos ativados magnéticos a partir de resíduos têxteis e aplicaram na adsorção de

corante preto reativo, a magnetização e a ativação foi realizada com nitrato de ferro III nona hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) em razão em massa de 0,07 e 0,14. Adquirindo uma superfície específica de 183 com uma razão de 0,07 e $230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o carbono com razão 0,14. Induzindo que quanto maior a concentração maior seria a superfície específica do adsorvente, entretanto a remoção obteve resultado oposto, para o adsorvente com razão 0,07 apresentou remoção de 74% e o adsorvente com 0,14 apresentou remoção de 54%.

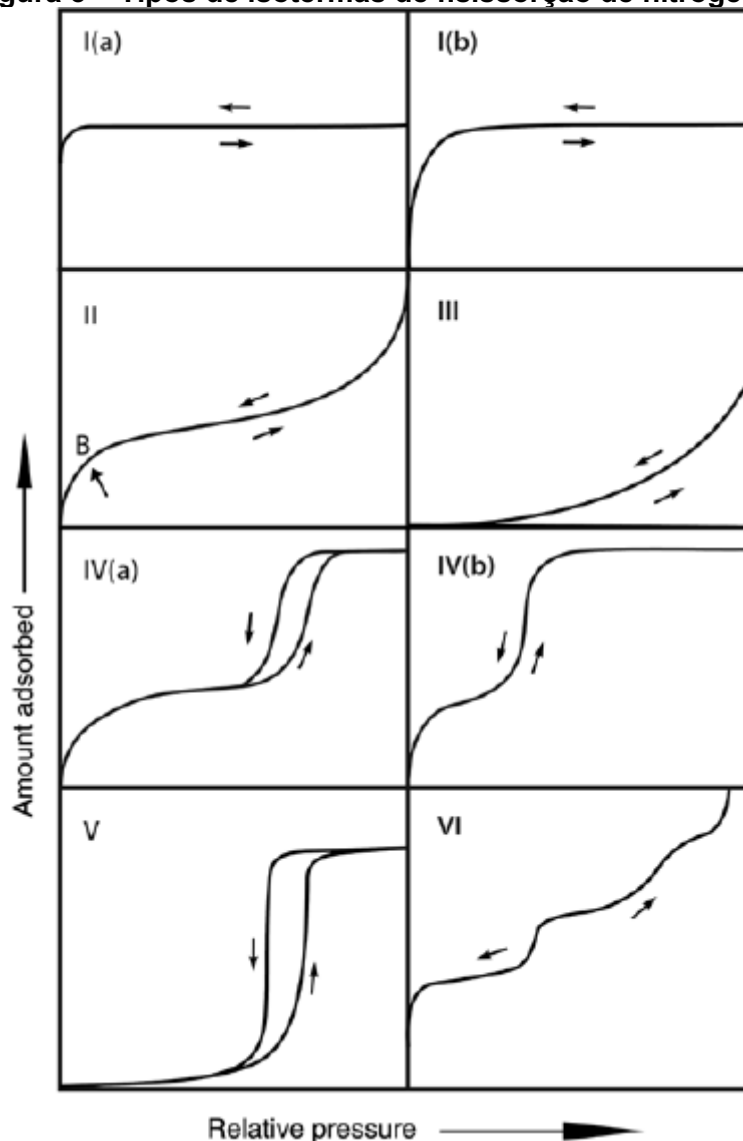
2.3.4. Caracterização do carbono ativado

Segundo Nascimento *et al.* (2014) Existem vários fatores que determinam as qualidades e características dos processos adsorptivos, sendo representado por um conjunto de propriedades físicas e químicas presentes entre o adsorvente e o adsorvato. Tais fatores são: superfície específica, ponto de carga zero do adsorvente, porosidade, pH do meio, entre outros. Alguns processos de caracterização de adsorventes serão mostrados a seguir.

2.3.4.1. Análise de fisissorção de N_2

Thommes *et al.* (2015), realizaram um trabalho de atualização sobre a classificação de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K da IUPAC. Tal classificação é representada na Figura 3.

Figura 3 – Tipos de isotermas de fisissorção de nitrogênio



Fonte: Thommes *et al.* (2015)

A isoterma do Tipo I é relacionada a um adsorvente feito majoritariamente de microporos proporcionando assim uma extensa superfície específica do sólido em estudo. A principal característica dessa superfície é a reversibilidade no processo de dessorção, ou seja, ao aumentar a pressão relativa, esse obtém o mesmo comportamento em relação a diminuição da pressão relativa; a isoterma do Tipo I (a) é uma isoterma de um material com uma largura de poros de 1 nm aproximadamente; isoterma do Tipo I (b) reflete um material com largura de poros de 2,5 nm.

A isoterma do Tipo II representa uma superfície não porosa ou com macroporos, podendo representar uma única camada ou multicamadas de

adsorção, o ponto B representa a total cobertura do adsorvente e o começo da formação de multicamadas.

A isoterma do Tipo III representam sólidos não porosos ou macroporosos, sendo uma isoterma incomum.

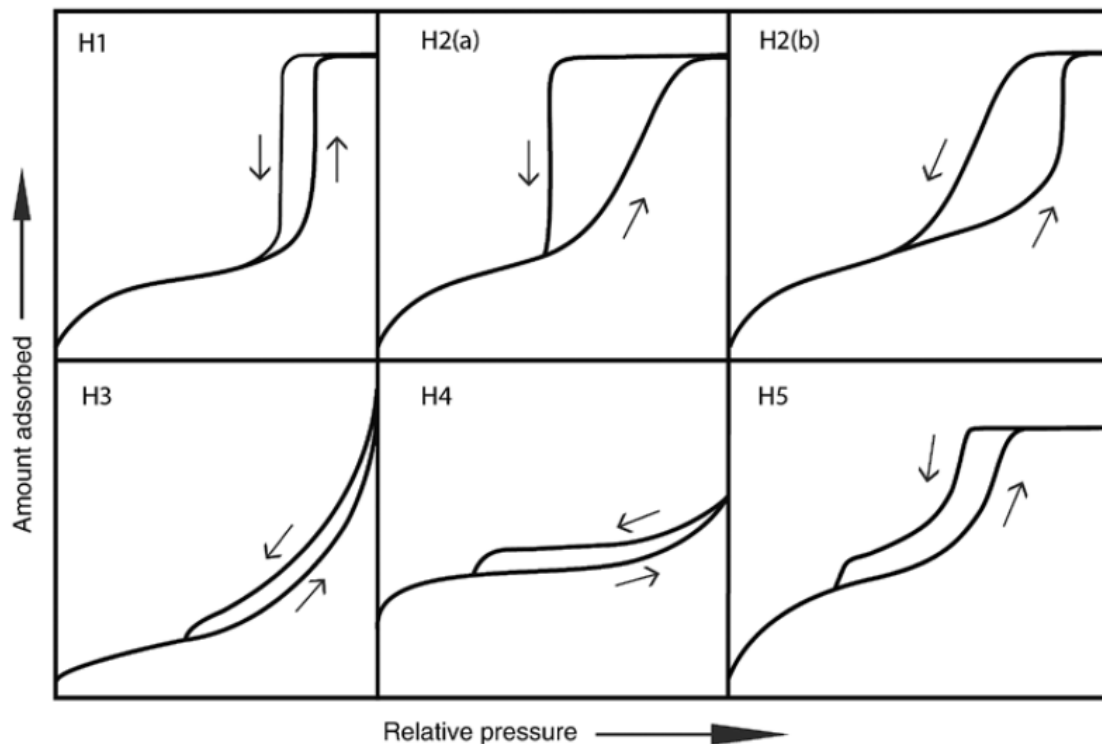
A isoterma do Tipo IV apresenta histerese, ou seja, o perfil de dessorção em relação ao perfil de adsorção apresentam comportamentos distintos. A histerese está associada com a presença de mesoporos na superfície do material, pode ser atribuída à formação de multicamadas, na isoterma do Tipo IV (a) a condensação capilar é acompanhada por uma histerese porque a largura de poros possui um tamanho crítico, dependendo das condições e que a adsorção ocorreu; a isoterma do Tipo IV (b) fornece uma característica de mesoporos cônicos e cilíndricos que foram completamente preenchidos pelo nitrogênio.

A isoterma do Tipo V é uma isoterma incomum, relacionada a isoterma do tipo III, com a presença de alguns poros e uma relação fraca entre o adsorvente e adsorbato.

A isoterma do Tipo VI representa uma adsorção gradual e uniforme em uma superfície não porosa, cada degrau representa a capacidade da monocamada adsorvida em cada seguimento.

Thommes *et al.* (2015) ainda apresentam uma classificação para superfícies de isotermas que apresentam diferentes histereses, conforme ilustra a Figura 4.

Figura 4 – Tipos de histereses de dessorção



Fonte: Thommes *et al.* (2015)

O fenômeno da histerese nas isotermas de adsorção está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Segundo a classificação da IUPAC: Thommes *et al.* (2015) é possível identificar quatro tipos principais de histerese, às quais correspondem diferentes estruturas de poros.

A histerese do Tipo H1 apresentada pela Figura 4 está associada com aglomerados ou mesoporos compactados de maneira uniforme em esferas com espalhamento regular.

A histerese do Tipo H2 fornece um material adsorvente com estruturas de poros mais complexas; a histerese do Tipo H2 (a) podem ser atribuídas com pela forma de gargalo dos poros, em que há um bloqueio ou percolação em uma faixa muito estreita; a histerese do Tipo H2(b) também associada ao bloqueio de poros, mas com largura dos gargalos maior.

A histerese do Tipo H3 é atribuída a poros com formatos mais planos ou achatados, geralmente esse modelo não apresenta limites de adsorção para altos valores de pressão relativa.

A histerese do Tipo H4 são similares a isoterma do tipo III, entretanto, são associadas a poros do tipo fenda, em casos que essa histerese aparecer em isotermas do tipo 1, o material apresentará microporosidade.

Para o levantamento de propriedades da superfície tais como: superfície específica, volume médio de poros e distribuição de tamanho de poros pode-se utilizar diferentes modelos matemáticos (Thommes *et al.*, 2015).

O método mais importante para determinação da superfície específica foi elaborado em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller (BET) e baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando-se para o cálculo uma equação por eles deduzida, que permite, a partir de algumas experiências, determinar o volume de N₂ necessário para formar uma camada de moléculas sobre o material adsorvido. A Equação (1) foi desenvolvida por Braunner Emmet Theller .

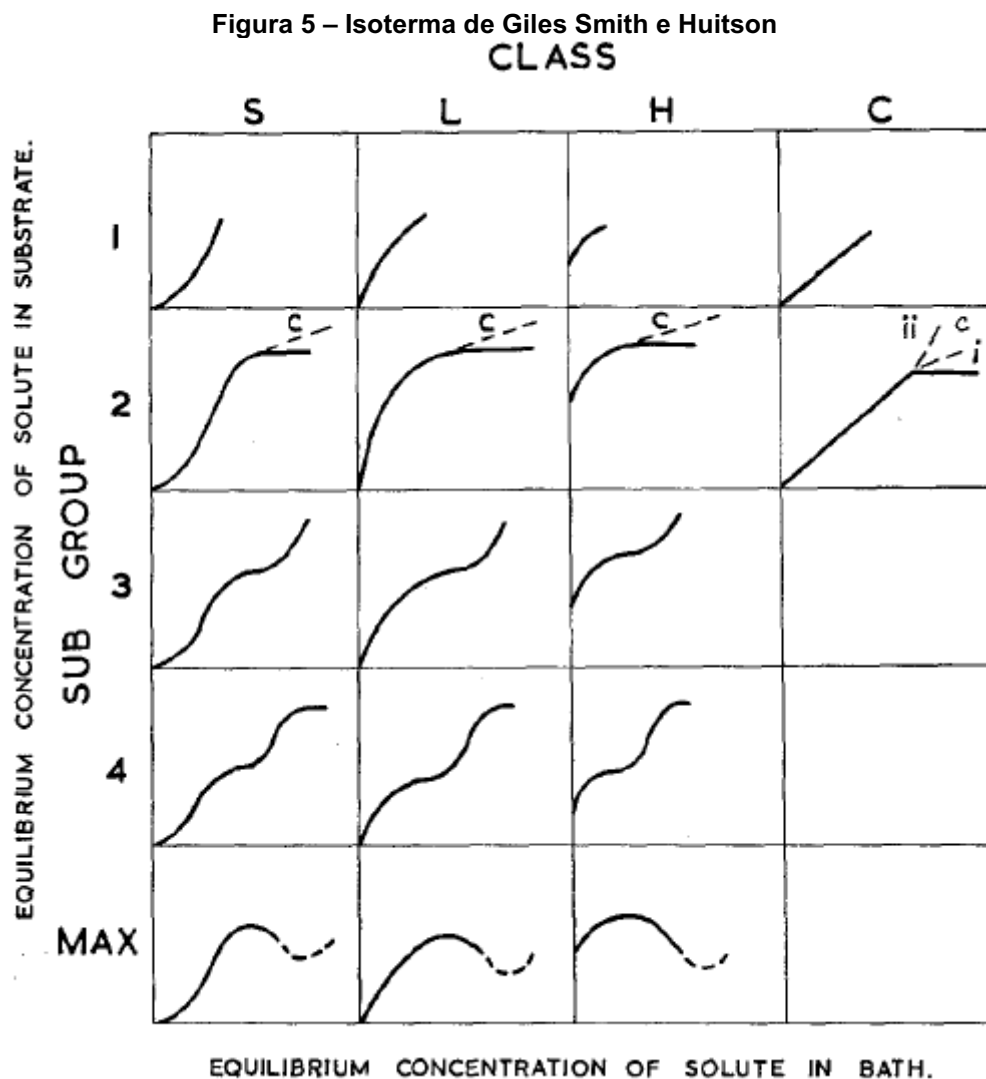
$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m \cdot C} + \frac{(C - 1)}{v_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

Em que, p₀ é a pressão inicial, p é a pressão atual do sistema, v é o volume de gás adsorvido e v_m é o volume de gás adsorvida específica da monocamada, C é a constante que determina o comportamento da isoterma, é para valores maiores que 150 geralmente está associada com uma alta energia nos sítios dos microporos da superfície e para valores de C menores que 2 é associado a isotermas do Tipo III e V não são aplicados a isotermas na modelagem de BET.

2.3.4.2. Isotermas de Giles

Os eventos de adsorção na superfície de sólidos podem ser atribuídos à gases e líquidos. Em relação a adsorção de líquidos é denominada Adsorção de Líquidos Compostos (ALC). A classificação das superfícies de adsorventes pode ser realizada pela fisissorção de nitrogênio pelo modelo de BET comparando com a classificação da IUPAC na sessão 2.3.4.1 mas essa é utilizada para

adsorção em fase gasosa, a isoterma de Giles pode ser utilizada para a classificação de adsorção em fase líquida (Giles e Smith, 1974)



Fonte: Giles e Smith (1974)

A Figura 5 mostra a classificação das isotermas de Giles em classes S e L (Langmuir), H (alta afinidade) e C (partição constante), e subgrupos 1, 2 e 3 ou mais.

A curva L é chamada de Langmuir e é relacionada à formação de monocamada. A curva S é semelhante a Langmuir, mas também denominada de Sigmoidal, mas a diferença é que a energia de ligação para a adsorção cresce entre o adsorvente e o adsorbato ao longo da adsorção. Em relação às curvas S e L a tangente da curva representa o incremento da concentração de solventes. A curva H é associada a uma relação de adsorvente/adsorbato de alta

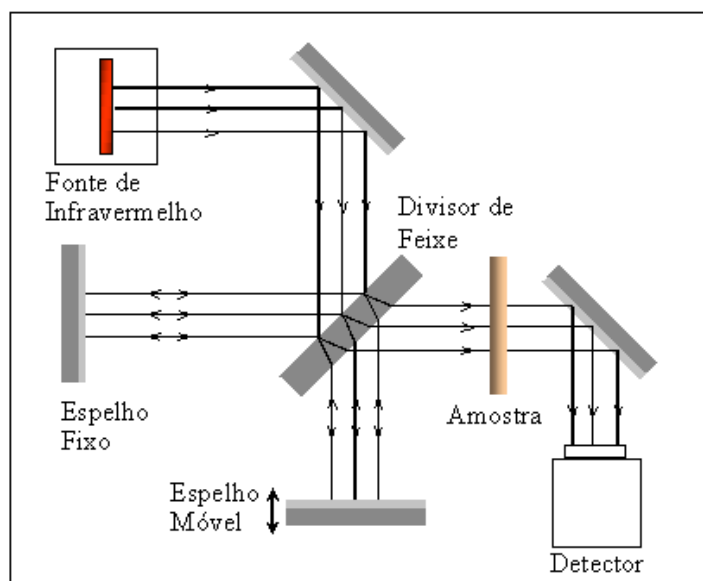
especificidade. A curva C em geral é aplicada em sistemas com adsorventes microporosas e o soluto com alta afinidade química maior com o adsorvente do que com o solvente.

Subgrupo 1 representa sistema na qual a monocamada do adsorbato é incompleta, provavelmente por resistências experimentais. O subgrupo 2 é observado quando há um evento de saturação em que se forma uma camada. O subgrupo 3 é observado quando há um evento de saturação e conseqüentemente há um súbito aumento da capacidade de adsorção e o início de uma segunda camada de adsorção. O subgrupo 4 após um evento de saturação, há um evento de subida e um segundo evento de saturação, possivelmente a formação completa de outra camada. Teoricamente pode há mais subgrupos caracterizados por subgrupos pares caracterizados por estados de saturação da adsorção em líquidos e subgrupos ímpares caracterizados por uma ascensão e sem a determinação de um estado de saturação e a observação de uma nova camada. Por fim o subgrupo MAX, onde há eventos de dessorção na superfície causando uma redução da capacidade de adsorção. Pode ser causada a impurezas nas superfícies e detectadas em detergentes e em certos tipos de corantes (Giles e Smith, 1974).

2.3.4.3. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectrometria FTIR é uma técnica analítica na qual não apresenta nenhum elemento dispersivo e por meio de um interferômetro modulando o sinal da onda combinada com a técnica matemática de transformada de Fourier obtém-se o comprimento de onda requerido dos grupos funcionais presentes a amostra. Os tradutores mais usados para a análise são o sulfato de triglicerina e telureto de cádmio. A maioria dos espectrômetros FTIR são do tipo feixe único. Para se obter o espectro da amostra, primeiro obtém-se um espectro de fundo, utilizando água e dióxido de carbono. Frequentemente os espectrômetros FTIR purgam o espectro com ar seco livre de CO₂; ou gás inerte. A Figura 5 mostra uma representação do mecanismo de funcionamento de um espectroscópio de infravermelho (SKOOG, 2006).

Figura 6 – Modelo esquemático de um interferômetro de Michelson



Fonte: UNESP (2013)

À medida que o interferômetro fornece as bandas, os espelhos móveis caminham relacionando a distância que o carrinho teve que andar com o comprimento de onda. Essa relação pode ser convertida em frequência e potência do sinal pela transformada de Fourier. Relacionando o sinal com a faixa de frequência identificada é possível determinar os grupos funcionais presentes na amostra (SKOOG, 2006).

Reis, Jesus e Silva (2016) realizaram a análise de infravermelho com as sementes de mangaba, graviola, goiaba, maracujá e detectaram as seguintes bandas: 1467, 1763, 2923, 3452 cm^{-1} podendo inferir que haviam os seguintes grupos respectivos a cada detecção: hidroxila (-OH), alcanos (C-H), carbonila (C=O), aromáticos (C=C).

2.3.4.4. Ponto de carga zero

O valor do Ponto de Carga Zero (PCZ) é uma característica muito importante para se analisar em materiais adsorventes. O PCZ é o valor onde as cargas da superfície do adsorvente se anulam em relação às cargas do meio (DEOLIN *et al.*, 2013).

Se a solução apresentar um pH menor comparado ao PCZ significa que a superfície do material apresentará mais cargas positivas, caso o pH da solução

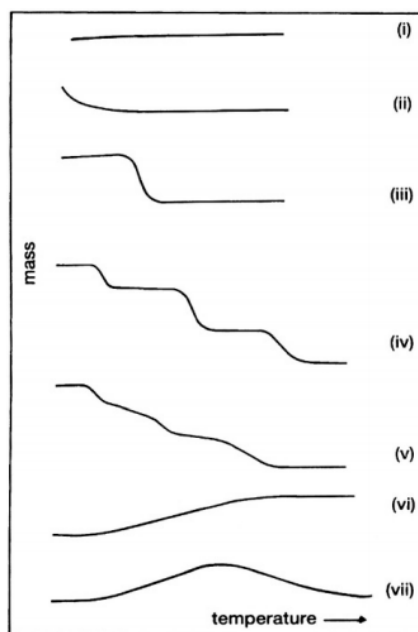
seja maior comparado ao PCZ a superfície do adsorvente apresentará mais cargas negativas. A importância do ponto de carga zero está em previamente avaliar o adsorvente e prever se haverá um comportamento mais ou menos eficiente de acordo com determinada molécula que se deseja adsorver (SILVA *et al.*, 2010 *apud* DEOLIN *et al.*, 2013).

O ponto de carga zero pode variar dependendo da estrutura do substrato de origem, adsorventes feitos de diferentes substratos orgânicos podem possuir características mais aniônicas, ou seja, acúmulo de cargas negativas ou mais catiônicas, acúmulo de cargas positivas. No trabalho de Silva *et al.* (2015) o pH para o PCZ (pH_{PCZ}) das sementes de maracujá variou entre 7,00 e 8,1, um adsorvente com características aniônicas. Para Freitas *et al.* (2015) o pH para o ponto de carga zero das sementes de maracujá *in natura* secas foi de 4,94, representando um adsorvente com características catiônicas.

2.3.4.5. Análise Termogravimétrica ATG

A análise termogravimétrica consiste em medir a variação de massa de uma amostra variando-se a temperatura, para isso utiliza-se uma balança térmica ou um analisador termogravimétrico. A termobalança é uma combinação entre um equipamento eletrônico de micro pesagem com um forno, a temperatura é programável e permite que as amostras sejam simultaneamente pesadas, aquecidas ou resfriadas por esse controle de acordo com a massa, tempo e temperatura de aquisição. O equipamento termogravimétrico pode fornecer testes em amostra sob atmosfera ambiente ou inerte. A curva termogravimétrica é obtida podendo ser classificada por vários tipos conforme ilustrada na Figura 7 (BROWN, 2001).

Figura 7 – Exemplos de Análises Termogravimétricas de amostras



Fonte: Bronw (2001)

A curva do tipo (i) representa de um composto que não se degrada ou que possui poucos voláteis, não é possível retirar muitas informações a respeito desta curva.

A curva do tipo (ii) de um material com uma rápida perda de massa inicial pode representa um material com características de dessorção ou tingimento, essa curva pode aumenta se reduzir a pressão.

A curva do tipo (iii) representa uma decomposição da amostra em um único estágio. Essa curva pode ser usada para definir os limites do reagente para determinação da estequiometria de reação e analisar a cinética de reação.

A curva do tipo (iv) indica vários estágios de decomposição da amostra com intermediários instáveis, a temperatura limitante da estabilidade do reagente e os intermediários podem definir a curva e também uma estequiometria mais elaborada da reação.

A curva do tipo (v) representa um multiestágio de decomposição, mas estáveis e sem intermediários formados, poucas informações são retiradas sobre mas a estequiometria sobre as reações sobre a decomposição pode ser obtida.

A curva do tipo (vi) mostra um caso de ganho de massa devido a atmosfera que cerca a amostra, típico de oxidação de amostras metálicas.

Por fim, a curva do tipo (vii) não é uma curva encontrada com frequências e se trata de uma reação de oxidação seguida de uma decomposição provida em altas temperaturas. Um exemplo são amostras de prata metálica.

2.4. Cinética e isoterma de adsorção

A adsorção é uma importante operação unitária na qual componentes em uma solução, líquida ou gasosa, migram para uma superfície sólida seja por forças químicas ou por forças físicas. Nos processos de adsorção esses componentes podem ficar aderidos em uma superfície e em seguida são facilmente retirados dessa superfície sólida com pequenas variações de pressão e temperatura, separando-os sem alterar o composto ou formar um composto indesejável (FOUST, 1982; CASTELLAN, 1986).

2.4.1. Adsorção em batelada

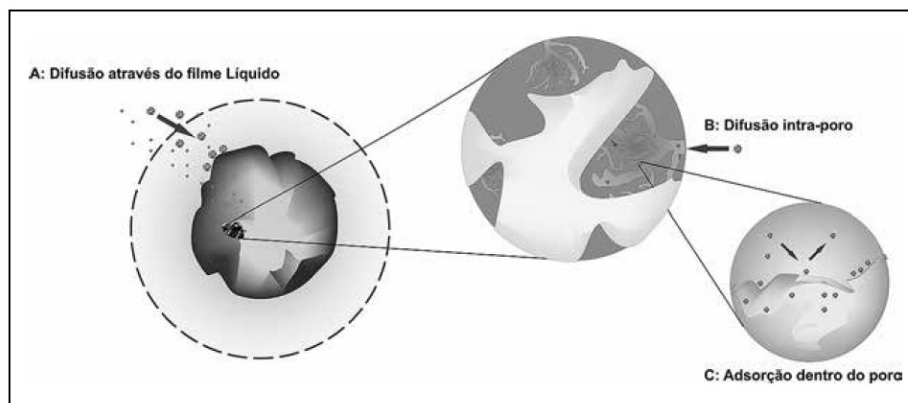
Experimentos de adsorção em batelada são bem mais simples de serem implementados para os estudos a fim de se obter informações de um processo, podendo ser feito com a ajuda de acessórios simples como erlenmeyers e um agitador. As principais variáveis nos processos em batelada são: a temperatura, massa do adsorvente, concentração do adsorbato e velocidade de agitação. Os dados obtidos de uma cinética de adsorção podem ser disponibilizados conforme ilustra a Figura 8 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.4.2. Cinética de adsorção

A cinética de um processo adsorptivo revela a taxa de remoção da fase fluida para a fase sólida em relação ao tempo, envolvendo fenômenos de transporte que fazem a transferência da fase fluida para a o exterior dos poros do material adsorvente. Tal fenômeno envolve: a transferência de massa, difusão no poro e difusão na superfície. A Figura 8 mostra o processo de

adsorção envolvendo a transferência de massa e suas respectivas resistências (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Figura 8 – Esquema dos processos físicos que envolvem a adsorção



Fonte: Nascimento *et al.*, 2014.

Sobre os mecanismos de adsorção, existe muitos princípios de funcionamento devido às quantidades de variáveis envolvidas no processo: afinidade físico-química do material adsorvente, pH do meio, temperatura, diferença entre as ligações de hidrogênio. Desta forma podem ser avaliados diferentes modelos cinéticos de adsorção, tais como modelos de batelada, pseudoprimeira ordem ou pseudossegunda ordem (ZEFERINO E FREITAS, 2014).

Para o estudo da cinética de adsorção, a capacidade de adsorção (q_t) pode ser determinada segundo a Equação (2).

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (2)$$

Em que C_0 (mg L^{-1}) representa concentração inicial no tempo 0, C_t (mg L^{-1}) é a concentração do adsorvato no tempo t (h), V (L) é o volume da solução e m (mg) é a massa de adsorvente. q_t (mg g^{-1}) representa capacidade de adsorção em um tempo t qualquer (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.4.3. Cinética de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem

Uma análise simples do modelo de pseudoprimeira ordem foi fornecida por Lagergren, conforme descrito na Equação (3) (LAGEGREN, 1898)

$$q_t = q_{max} (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (3)$$

Em que a capacidade de adsorção é representada por q_t (mg g^{-1}), a taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem é representada por k_1 em (h^{-1}), o tempo é representado pela letra t em h e q_{max} é a capacidade de adsorção no equilíbrio ou máxima

O modelo de pseudossegunda ordem pode ser expresso por meio da Equação (4).

$$q_t = q_{Max} - \left(\frac{1}{q_{max}} + k_2 t \right)^{-1} \quad (4)$$

A capacidade adsortiva em relação ao tempo é representada por q_t em (mg g^{-1}), a capacidade de adsorção no equilíbrio é representada por q_{max} em (mg g^{-1}), a constante cinética é representada por k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$), o tempo é representado por t (h)

Estes modelos se baseiam em análises teóricas e solução de modelos matemáticos. Porém existem outros modelos cinéticos de adsorção que envolve outra abordagem, análise de modelos de difusão e uma dispersão estatística das partículas considerando mais parâmetros, tais modelos podem se adequar melhor ao comportamento adsortivo, um deles é o modelo de Elovich (ZEFERINO, FREITAS, 2014).

2.4.4. Elovich

A equação de Elovich conforme descrita pela Equação (5), foi um modelo proposto para a difusão de tintura, para um comportamento típico de

quimissorção, este modelo segundo Liu e Liu (2008) pode se ajustar muito bem a cinéticas de adsorção.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (5)$$

O parâmetro α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) representa a taxa de adsorção inicial e o parâmetro β (mg g^{-1}) representa a constante de dessorção, q_t (mg g^{-1}) representa a carga adsorvida no tempo t (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.4.5. Modelo de Weber e Morris

Também reconhecido como modelo de difusão intrapartícula, a velocidade das partículas tem um encaminhamento relativo a raiz quadrada do tempo. Segundo Önal *et al.* (2007) o gráfico apresenta multilinearidade e pode indicar três comportamento de cada etapa da cinética, o primeiro passo é atribuída a difusão da parte mais externa do adsorvente através da solução na parte externa da camada limite de difusão das moléculas, a segunda porção descreve o gradual estágio de adsorção na qual a difusão intrapartícula é a etapa limitante, e a terceira parte é atribuída ao estágio de equilíbrio. O modelo é descrito pela Eq. 2.6

$$q_t = k_D \sqrt{t} + C \quad \text{Eq.2.6}$$

Em que k_D é coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0,5}$) e C é uma constante relacionada a resistência a difusão.

2.4.6. Isotermas de adsorção

O equilíbrio de adsorção revela informações relevantes da análise do processo de separação. Na adsorção, as partículas presentes em um meio fluido

tendem a migrar para uma superfície porosa como a do carbono ativado, no momento que essa variação de concentração for mínima, o sistema entrou em equilíbrio. As isotermas podem ser avaliadas por meio de curvas que relacionam a concentração de equilíbrio (C_e) com a quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e), ou seja, a isoterma de um processo adsorptivo fornece a quantidade adsorvida em função do equilíbrio (MCQUARRIE; SIMON, 1997).

Estas isotermas dependem de fatores termodinâmicos como a energia livre de Gibbs, variação de entropia, entalpia e energia de ativação, a fim de avaliar essas propriedades utiliza-se modelos isotérmicos. Modelos de isotermas de adsorção mais comuns são os modelos de Langmuir e Freundlich. Além desses dois, existem outros modelos de isotermas de adsorção disponíveis na literatura que levam em consideração outros parâmetros, por exemplo: atividade do meio inserido, tais como a atividade também o modelo de Tenkin e Redlich-Peterson (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Um processo de adsorção pode descrito como uma reação química onde a associação do substrato e do adsorbato se ligam conforme a Equação (6) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).



O valor de constante cinética pode ser representado por uma função de theta (θ) e relacionada pela atividade a dos componentes em fase aquosa definindo a constante de equilíbrio nos processos adsorptivos tomado pela Equação (7) (RAMESH; LEE; WONG, 2005).

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln \left(\frac{f(\theta)}{a} \right) = -RT \ln k_{ads} \quad (7)$$

Esses parâmetros podem ser obtidos por meio de dados de equilíbrio de isotermas, como a energia livre de Gibbs que é uma função dependente da temperatura, desta maneira, as isotermas podem ser determinadas em pelo menos três temperatura distinta. A isoterma de um processo adsorptivos fornece a quantidade adsorvida em função do equilíbrio (MCQUARRIE; SIMON, 1997).

2.4.7. Isoterma de Langmuir

Para Langmuir, a adsorção é a relação entre a capacidade de adsorção e a capacidade de formação da primeira camada de adsorbato na superfície do adsorvente. O equilíbrio expresso pela Equação 2.6 e pela Equação 2.7 é exprimido para Langmuir conforme a Equação 2.8 (LANGMUIR I, 1918),

$$q_{ads} = \frac{f(\theta)}{a} = \frac{\theta}{(1 - \theta)a} \quad (8)$$

Em que: q_{ads} é a constante isotérmica de reação, $f(\theta)$ é a função em relação ao elemento t e a é a atividade do solvente. O parâmetro (θ) é tomado pela razão entre a capacidade de adsorção pelo adsorvente dividido por capacidade de adsorção necessária para a formação de uma monocamada, matematicamente representada pela relação da Equação 2.9

$$\theta = \frac{\text{carga adsorvida}}{\text{carga para a formação de uma monocamada}} = \frac{q_e}{q_{max}} \quad (9)$$

Relacionando as duas equações e simplificando a atividade como um parâmetro incluído na constante cinética de adsorção conforme a Equação (10).

$$\theta = \frac{q_e}{q_{max}} = \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (10)$$

Em que a capacidade de adsorção no equilíbrio é q_e em mg g^{-1} , q_{max} em mg g^{-1} é a carga adsorvida para a formação da monocamada; a constante de adsorção de Langmuir é k_L (L g^{-1}) e relaciona a capacidade de adsorção com a energia de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Neste modelo: a superfície do sólido contém um número finito de sítios ativos para a adsorção, sendo que existe a disponibilidade de apenas um sítio por adsorbato. Há a formação de monocamada estabelecida por q_{max} . Não há

interação com outras moléculas de adsorvato. Todos os sítios ativos são uniformes e a energia de associação é distribuída de maneira uniforme em toda a superfície.

2.4.8. Isoterma de Freundlich

Este é um modelo, empírico o qual pode ser aplicado em sistemas não ideais, para este caso, a superfície do substrato adsorção possui distribuição heterogênea, ou seja, vários tipos de sítios ativos e cada um com diferentes energias de ligação. Este modelo é descrito pela Equação (11) (FREUNDLICH, 1906 apud NASCIMENTO et. al, 2014)

$$q_e = k_F C_e^n \quad (11)$$

Em que: k_F (mg g^{-1}) (L mg^{-1})^{1/n} é a constante de Freundlich que mede a intensidade de adsorção a uma determinada temperatura. C_e é a concentração no equilíbrio e n representa a facilidade de adsorção, para valores maiores que 1, o sistema apresenta uma adsorção desfavorável, n igual a 1 representa uma adsorção proporcional a concentração presente no meio, para valores menores que 1, a adsorção é favorável, n menor de 0,10 representa uma adsorção super favorável.

Este modelo é uma correlação logarítmica entre a entalpia de adsorção e a concentração do adsorvato, à medida que o processo de adsorção acontece, os sítios ativos se saturam e a energia disponível para o processo adsorvivo diminui à medida que são preenchidos. A equação de Freundlich pode ser aplicada para superfícies não uniformes.

2.4.9. Isoterma de Temkin

Este é um modelo de dois parâmetros, leva-se em consideração as interações adsorvente-adsorvato e a distribuição uniforme de energias de ligação (FOO, HAMEED, 2010 apud NASCIMENTO et al., 2014).

Para concentrações relativamente médias, ou seja, não tão concentradas nem tão diluídas para o agente adsorvente no meio que está

inserido, esse modelo assume que o calor de adsorção das moléculas na camada tende a descer de forma linear e não-logaritmo, à medida que o número de camadas do adsorvato aumenta no adsorvente representado pela Equação (12) (AHARONI; UNGARISH, 1977 apud NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(k_T C_e) \quad (12)$$

Em que: b_T (g J mg⁻¹ mol⁻¹) é a constante de Temkin em relação ao Calor de adsorção, R é a constante dos gases, para o sistema internacional, 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹, a temperatura é representada por T em K e k_T (L mg⁻¹) é a constante de Temkin.

2.4.10. Isoterma de Redlich-Peterson

Este modelo pode ser usado em uma ampla faixa de concentrações no meio inserido e diversos processos adsorptivos. O modelo apresenta uma aplicação em sistemas homogêneos e heterogêneos. Este modelo reúne característica tanto dos modelos de Langmuir quanto de Freundlich A Equação (13) expressa o modelo de Redlich-Peterson (NASCIMENTO *et al.*, 2014)

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^g} \quad (13)$$

Em que K_{RP} (mg L⁻¹ g⁻¹) e a_{RP} (L^g mg^{-g}) são constantes da isoterma de adsorção de Redlich e Peterson é a constante de isoterma, para g próximo de 1, o modelo possui características do modelo de Langmuir em sistemas concentrados e constante g pode ser aproximação pelo modelo de Freundlich (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.5. Tratamento de efluentes têxteis

O Brasil é um dos maiores produtores têxteis do mundo, segundo a Associação Brasileira de Indústria Têxtil (ABIT) em 2019 o setor faturou aproximadamente de 185 bilhões de reais e possui mais de 25 mil empresas espalhadas pelo Brasil. Entretanto, tamanha produção causa uma geração de efluentes têxteis a serem tratados.

De acordo com Pizato *et al.* (2016), a composição do efluente de uma indústria têxtil do interior do Paraná está disposta na Tabela 2. No trabalho de Pizato *et al.* (2017) os autores encontraram valores de DQO de 659 mg L⁻¹ e DBO₅ de 328, acima dos padrões estabelecidos pela legislação brasileira Lei n° 6938 pela resolução do Conama 357 (BRASIL, 2006). Evidenciando a necessidade de tratamento deste tipo de efluente.

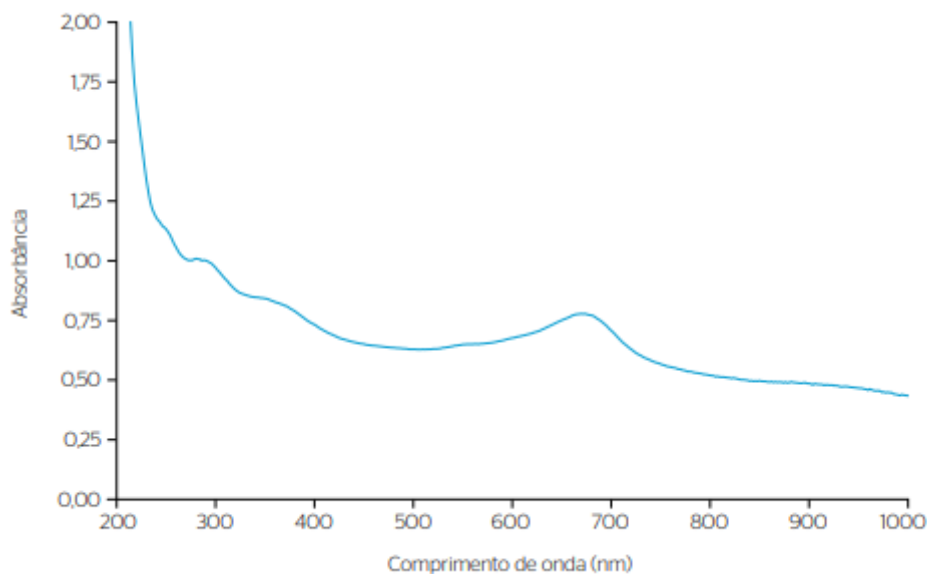
Tabela 2 – Composição química e física do efluente textil

| Parâmetro | Intensidade do sinal | Limite de lançamento | Unidade |
|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|
| DBO ₅ | 328 | 200 | mg L ⁻¹ |
| pH | 5,15 | 5~9 | (-) |
| Nitrogênio amoniacal | 2,24 | 20 | mg L ⁻¹ |
| Fenóis | 6,64 | 0,5 | mg L ⁻¹ |
| Turbidez | 37 | - | NTU |
| Cloretos | 362 | - | mg L ⁻¹ |
| Sulfatos | 51,67 | - | mg L ⁻¹ |
| Sólidos totais | 1187 | - | mg L ⁻¹ |
| Sólidos sedimentáveis | 3,5 | - | mg L ⁻¹ |
| Sólidos dissolvidos | 862 | 1 | mg L ⁻¹ |
| Sólidos suspensos | 474 | - | mg L ⁻¹ |
| Condutividade | 808 | - | m S cm ⁻¹ 25 °C |

Fonte: Pizato *et al.* (2017)

Pizato *et al.* (2017) realizaram a varredura do efluente têxtil bruto e determinaram um pico de absorção em 674 nm, o efluente possuía cor azul intensa possivelmente devido a ao tingimento e a lavagem de Jeans disponível na Figura 9.

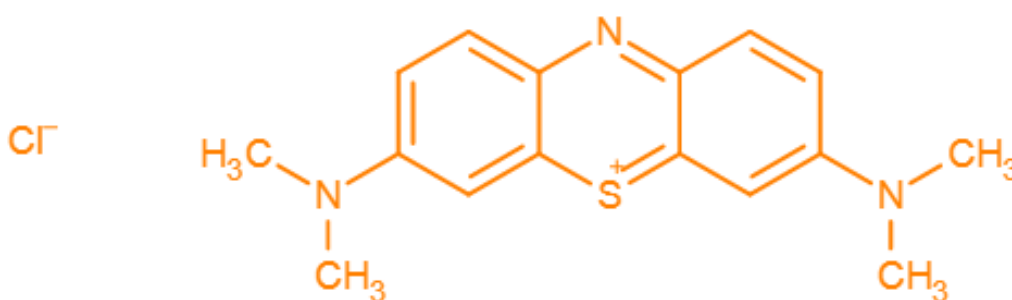
Figura 9 – Espectro de absorção de um efluente têxtil bruto



Fonte: Pizato *et al.* (2017)

O azul de metileno, representado pela Figura 10, é um corante com aplicações industriais mais diversas. Segundo Zhang (2011) uma das maiores aplicações do corante azul de metileno é no tingimento de peças feitas de algodão madeira e seda. Esse corante pode ser prejudicial à saúde em excesso causando diversos problemas na saúde humana, tais como vômito, aumento da frequência cardíaca, cianose e até necrose de tecidos.

Figura 10 - Representação molecular do corante azul de metileno



Fonte: Chemicalize (2021)

Atualmente existem vários métodos de eliminação dos corantes presentes nos efluentes têxteis. Segundo Kunz (2015) são tendências para o tratamento de efluentes têxteis tais métodos: tratamento com ozônio, fotocatalise

heterogênea, biodegradação utilizando *pseudomonas sp* e *sphingomonas sp*, osmose reversa, microfiltração, nanofiltração e ultra filtração e também a adsorção por carbono ativado derivado de biomassa, sendo esse o mais estudado para a remoção de tais efluentes e há também a possibilidade de uma combinação de um ou mais desses processos.

O carbono ativado pode ser utilizado como adsorvente para o tratamento de efluentes devido à sua capacidade de remoção de corantes ou microcontaminantes. Quando a água passa por um filtro de carbono ativado, as partículas orgânicas e produtos químicos se aderem na superfície devido a 5 principais fatores: 1. propriedades e distribuição dos poros na superfície, 2. composição química do substrato de origem do carbono, 3. composição química e a concentração de contaminantes no meio, 4. pH presente no meio, por fim o 5. o tempo de contato do carbono ao efluente a ser tratado.

No trabalho de Pereira *et al.* (2003) foram analisadas as propriedades químicas da superfície de carbonos ativados química e fisicamente e seu efeito na remoção de corantes de efluentes têxteis. Os autores obtiveram uma remoção de aproximadamente 45% a 85% entre 8 amostras de carbonos ativados entre tratamentos químicos e tratamentos físicos.

Djilani *et al.* (2015) sintetizaram carbono ativado a partir de caroço de damasco e comparou com carbono ativado comercial, nas melhores condições obteve-se 99,66 % de remoção de azul de metileno e de 99,53% na remoção de corante laranja de metil.

Dessa maneira, o presente trabalho promove a síntese e o estudo de adsorventes provindos resíduos da indústria do maracujá e promover a remoção de contaminantes presentes em efluentes têxteis com alta eficiência, além do desenvolvimento de tecnologias que otimizem os processos de separação do adsorvente e o meio aquoso.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivos sintetizar carbono ativado a partir de sementes de maracujá, com e sem propriedades magnéticas, e aplicar os materiais obtidos na adsorção de soluções sintéticas de corante azul de metileno. Para isto, os seguintes objetivos específicos devem ser alcançados.

3.2. Objetivos específicos

- Caracterizar as sementes de maracujá quanto ao teor de umidade, teor de cinzas, composição por análise termogravimétrica (ATG).
- Sintetizar carbono ativado a partir de sementes de maracujá por ativação química usando hidróxido de sódio. Foi avaliados o método convencional de aquecimento em mufla e impregnação por material magnético ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Foi avaliadas diferentes temperaturas (500 °C, 600 °C e 700 °C) durante a etapa de pirólise das sementes.
- Caracterizar o carbono ativado obtido quanto ao seu (PCZ), isothermas de fisissorção de nitrogênio, composição por FTIR e ATG.
- Avaliar a adsorção em batelada de soluções sintéticas do azul de metileno por meio do estudo cinético e de isothermas de adsorção. Foi avaliado o efeito de diferentes temperaturas (25 °C, 35 °C e 45 °C).
- Descrever o comportamento cinético e de equilíbrio de adsorção por meio de modelagem matemática.

4. JUSTIFICATIVA

Devido à grande quantidade de sementes de maracujá descartadas pelas indústrias, este trabalho propõe agregar valor ao rejeito por meio da produção de carbono ativado.

Além disso, a concentração de corantes presentes nos efluentes têxteis estão muito altas para os parâmetros da lei brasileira imposta pela Resolução do Conama n° 357. Tal concentração pode causar instabilidade no meio ambiente e na vida humana. Sendo assim, além de sintetizar o carbono ativado a partir deste rejeito, o material adsorvente será utilizado para o tratamento de soluções contendo o corante azul de metileno. Ademais, a produção de materiais com propriedades magnéticas visa facilitar o processo de separação do adsorvente da solução aquosa.

Desta forma, a utilização de um rejeito da indústria do maracujá, pode ter uma aplicação que incremente valor e ao mesmo tempo remova os contaminantes presentes nos efluentes têxteis.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais

As sementes de maracujá utilizadas no presente trabalho são de uma mistura de várias espécies, mais predominantemente compostas pelo maracujá rubi-do-cerrado. As sementes foram doadas pela empresa Polpanorte® (Indústria produtora de polpa de frutas), localizada na cidade de Japurá-PR. As sementes foram previamente secas e estocadas em uma geladeira antes do uso.

Para a reação de pirólise da semente de maracujá é utilizado um reator cilíndrico de aço fundido com diâmetro de 39,68 mm e altura de 103,53 mm (aproximadamente 130 mL de volume interno) com dois furos na parte superior para entrada e saída para o gás inerte, apresentado na Figura 11, e um forno mufla convencional.

Figura 11 – Foto do reator de aço fundido utilizado



Fonte: o autor, (2021)

Para fins de comparação foi utilizado o carbono comercial da marca Carbomafra® com granulometria entre mesh (Tyler) de 60-80 (entre 0,250 mm e 0,177 mm) com superfície específica que varia entre 500 e 1200 m² g⁻¹.

5.2. Métodos

O processo de síntese do carbono ativado foi realizado, com as sementes inteiras, por dois métodos: modo convencional no forno mufla e

impregnando o material pirolisado com partículas magnéticas. Ambos os métodos possuem o mesmo procedimento de preparo até a etapa de ativação, utilizando hidróxido de sódio (NaOH) como agente ativador, entretanto, o carbono magnético possui uma etapa a mais em seu processo.

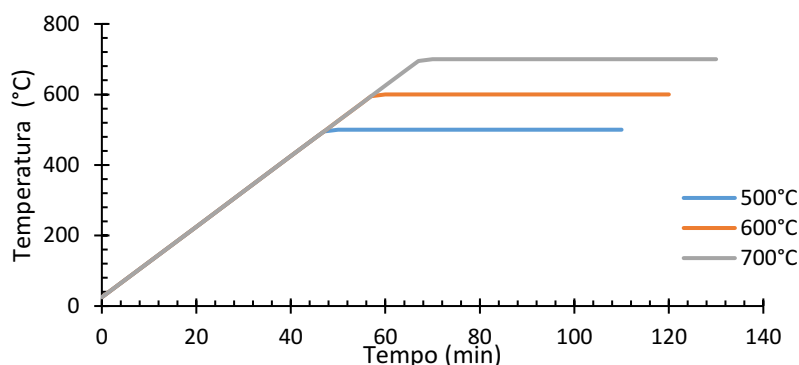
5.2.1. Caracterização das sementes de maracujá

As sementes foram caracterizadas quanto: teor de cinzas, teor de umidade, a Análise Termogravimétrica (ATG), Ponto de Carga Zero (PCZ), FTIR e fisissorção de nitrogênio. Para o teor de cinzas foi aplicado o método 018/IV do IAL (ZENEON, PASCUET e TIGLEA, 1985) Resíduo por incineração – cinzas à 550°C. A descrição do método empregado está no APÊNDICE A. O teor de umidade foi realizado segundo a metodologia de BRASIL (2009) utilizando o método da estufa. A descrição do método empregado está descrita no APÊNDICE B. A análise termogravimétrica foi realizada utilizando-se uma amostra cerca de 10 mg de sementes de maracujá trituradas que foram adicionadas a cadinhos de platina. A ATG foi conduzida em um equipamento da marca Shimadzu TGA-50H, com variação de temperatura entre 25°C e 800 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de N₂ de 30 mL.min⁻¹. O PCZ foi caracterizado pelo método dos 10pontos,

5.2.2. Produção do carbono ativado

As sementes inteiras foram pesadas e submetidas a um processo de pirólise, utilizou-se um forno mufla e um fluxo de gás nitrogênio (N₂) de 150 mL min⁻¹ com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, patamar de 1h a diferentes temperaturas: 500 °C, 600 °C e 700 °C. Após o processo, as amostras foram retiradas do forno ao atingir a temperatura de 65°C aproximadamente. A Figura 12 mostra as rampas de aquecimento referentes a cada temperatura de patamar.

Figura 12 – Rampa de aquecimento das amostras para pirólise



Fonte: o autor, (2021).

O rendimento da etapa de pirólise foi determinado pela relação entre a massa final e a massa inicial de sementes conforme a Equação (14).

$$R_p(\%) = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (14)$$

Em que R_p é o rendimento da pirólise, fornecido em %, m_i é a massa inicial de sementes de maracujá secas, m_f é a massa final de sementes de maracujá depois da pirólise.

5.2.2.1 Etapa de ativação química (NaOH)

A impregnação do carbono ativado foi realizada de acordo com a metodologia de Schettino Jr. *et al.* (2004) com algumas modificações. As sementes de maracujá pirolisadas foram impregnadas com hidróxido de sódio na razão 1:3 de massa de carbono por massa de hidróxido de sódio, umedecidas com 10 mL de água, sob agitação mecânica a 180 RPM por 30 min. Depois de transcorrido o tempo a amostra foi seca em uma estufa por 24 h a 110 °C.

Após a etapa de impregnação, a mistura foi novamente colocada no forno mufla para a ativação, sob uma rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹ com patamar de temperatura de 500 °C por 2 h à pressão ambiente com um fluxo 150 mL min⁻¹ de nitrogênio. Após a ativação, as sementes foram neutralizadas, eliminando qualquer resíduo básico da superfície com uma solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L⁻¹ e água destilada, em sucessivas lavagens até o pH

atingir a faixa entre 6 e 7. Posteriormente, o carbono ativado foi seco em estufa a 110 °C por 24 h.

O rendimento da etapa de ativação foi determinado segundo a Equação (15).

$$R_{CA}(\%) = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (15)$$

Em que R_{CA} é o rendimento da síntese de carbono ativado, fornecido em %, m_i é a massa de sementes secas, m_f é a massa de carbono ativado quimicamente.

5.2.2.2 Etapa de ativação magnética

Para a etapa de ativação magnética foi utilizada a metodologia de Cazetta, (2016) com pequenas modificações. O carbono ativado obtido foi impregnado com uma solução de cloreto férrico II hexahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na proporção de 2:1 em massa (massa de cloreto de Ferro: massa de carbono ativado). Adicionou-se a 3 g carbono ativado a 10 mL de água destilada e 6 g de cloreto férrico. A suspensão foi submetida a uma agitação magnética por 2 h a 180 RPM e após a amostra foi seca em uma estufa por 24 h a 120 °C, posteriormente, a mistura seca foi introduzida no reator de aço fundido e aquecida em um forno mufla sob um fluxo de nitrogênio de 100 mL.min⁻¹ com uma rampa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ e patamar de 700 °C por 1 h e 30 min. Em seguida, a amostra permaneceu no forno para resfriamento. Posteriormente, o carbono ativado magnético (CAM) foi submetido ao processo de lavagem, até o pH do CAM estar na faixa de 6 a 7. Para evitar a oxidação do CAM a amostra foi seca pelo processo de liofilização

Para de verificar as propriedades magnéticas fornecidas pelo carbono ativado por esse método, realizou-se a aproximação de um ímã com um anteparo (LEITE, 2016).

O rendimento da etapa de ativação foi determinado segundo a Equação (16)

$$R_{Mag}(\%) = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (16)$$

Em que R_{Mag} é o rendimento da etapa de magnetização, fornecido em %, m_i é a massa de sementes secas, m_f é a massa de grânulos fornecidos depois da ativação magnética.

5.3. Caracterização do carbono ativado

As análises de características químicas e físicas das amostras sintetizadas foram determinadas por técnicas de ponto de carga zero, análise termogravimétrica, espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier e fisissorção de nitrogênio.

5.3.1. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero foi realizado utilizando a metodologia experimento de 10 pontos de Regalbuto e Robles (2004) com algumas modificações. Para as amostras de carbono ativado magnético e não-magnético, carbono ativado comercial e as sementes de maracujá

Com as soluções devidamente preparadas em 10 erlenmeyers devidamente identificados adicionou-se uma alíquota de 50 mg de carbono ativado e uma alíquota de 50 mL das soluções preparadas com pH variando de 2 a 12. As soluções foram submetidas a uma agitação por 24 h à 180 RMP. Após o período, retirou-se do agitador as amostras e mediu-se o valor do pH. O valor do ponto de carga zero foi observado em um gráfico que verificava a diferença de pH (ΔpH) em relação ao pH inicial ao momento que ΔpH é nulo

5.3.2. Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando-se uma amostra de aproximadamente, 10 mg de carbono ativado que foram adicionados a cadinhos de platina. A ATG foi conduzida em um equipamento da marca Shimadzu TGA-

50H, com variação de temperatura entre 25°C e 800 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de N₂ de 30 mL min⁻¹.

5.3.3. Fisissorção de nitrogênio

A determinação da superfície específica, volumes dos poros e distribuição de tamanho de poros foi realizada pelo método de adsorção/dessorção de N₂, em um equipamento Nova 1200 Series da QuantaChrome. Os parâmetros texturais foram determinados a partir das isotermas de fisissorção de N₂ à 77 K. A superfície específica foi determinada pelo método BET, enquanto os dados de volume de mesoporos e distribuição dos tamanhos de poros são obtidos por meio do método BJH. Inicialmente 0,2 g de cada amostra foi desgaseificada à 300 °C por um período de 12 h.

5.3.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Ambos os carvões ativados foram analisados na região entre 400 e 4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ e 64 varreduras para cada amostra pelo equipamento 640 – IR da marca Varian®. Os espectros foram obtidos por transmitância utilizando técnica de pastilhamento com KBr. E a análise foi realizada no Câmpus da UTFPR Curitiba LAMAQ.

5.4. Cinética e isoterma de adsorção

O preparo das soluções foi realizado por sucessivas diluições de uma solução estoque concentrada de 500 mg L⁻¹ de corante azul de metileno com concentrações que variam de 50 a 500 mg L⁻¹. Utilizando-se a solução de 200 mg L⁻¹ de azul de metileno e realizando sucessivas diluições para a determinação da curva de calibração foi realizada de acordo com procedimentos disponíveis no APÊNDICE C. Todas as concentrações das amostras a partir dos testes cinéticos e de isotermas foram estimadas a partir da leitura do equipamento Cary 60, Agilent no comprimento de onda 665 nm e aplicando a Lei de Beer.

Foram realizados testes preliminares de adsorção do corante azul de metileno com as amostras de CAC e CA 500, CA 600, CA 700, CAM 500, CAM 600 e CAM 700 realizou adsorções em isotermas de 25°C com 50 mg de carbono ativado e 50 mL de soluções de azul de metileno variando a concentração de 50 mg L⁻¹ até 500 mg L⁻¹ sob as temperatura de 25 °C, 35 °C e 45°C, com concentrações variando de 50 mg L⁻¹ a 500 mg L⁻¹ com 50 mg de adsorvente, 50 mL de solução e agitação a 180 RPM variando o pH de 4 a 8 afim de encontrar as condições ótimas de adsorção de pH, temperatura de adsorção e temperatura de pirólise.

5.4.1. Cinética de adsorção

Os dados cinéticos de adsorção foram coletados de acordo com a metodologia empregada por Foo e Hammed (2012) com pequenas modificações. Utilizando vários Erlenmeyer de 125 mL e empregando em cada um 50 mg de carbono ativado; tanto o Carbono Ativado (CA) Carbono Ativado Magnético (CAM) e o Carbono Ativado Comercial (CAC) adquirido da Carbomafra, utilizando alíquotas de 50 mL de solução de azul de metileno (200 mg L⁻¹) sob temperaturas de 25 °C, 30 °C e 35 °C e espaços de tempo de 1 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 40 min, 1 h, , 2 h, 3 h, 4 h, 8 h, 12 h, 16h, 20h e 24h sob contínua agitação de 180 RPM. Após o teste cinético as soluções foram centrifugadas.

A capacidade de adsorção Azul de Metileno (AM) foi determinada por meio da Equação (17)

$$q_t = (C_i - C_t) \frac{V}{m} \quad (17)$$

Na qual q_t é a capacidade adsortiva no de tempo t , C_i e C_t são as concentrações inicial e a concentração no tempo t em mg g⁻¹, V o volume de solução empregada e m é a massa de adsorvente utilizada.

5.4.2. Isotermas de adsorção

A metodologia empregada é a de Foo e Hammed (2012) com algumas modificações. Utilizando soluções de azul de metileno previamente preparadas de 50 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹, 200 mg L⁻¹, 300 mg L⁻¹, 400 mg L⁻¹, 500 mg L⁻¹, dispostos em Erlenmeyers de 125 mL com 50 mg de cada carbono a ser estudado pelo tempo de 24 h a fim de alcançar o patamar de equilíbrio. Os ensaios foram conduzidos a 25, 35 e 45 °C. Posteriormente, a suspensão foi centrifugada. A determinação da quantidade adsorvida de corante azul de metileno foi determinada por meio da Equação (17) em relação ao tempo.

A eficiência de remoção foi calculada por meio da Equação (18).

$$R_C(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} 100 \quad (18)$$

Em que R_C representa a porcentagem de remoção do corante, a concentração inicial é representada por C_i em mg g⁻¹ e C_f representa a concentração final em mg g⁻¹.

5.5. Ajustes a modelos matemáticos

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos e de isoterma de adsorção, já apresentados na seção 2.4, por meio do programa Statistica 7.0 para Windows (Statsoft, Tulsa, OK, USA), fazendo-se uso da ferramenta de regressão não-linear utilizando-se os algoritmos de Levenberg-Marquardt e Gauss-Newton. Para a verificação e auxílio na estimativa inicial dos parâmetros a serem ajustados foram utilizados também a ferramenta Solver do Microsoft Excel 2011, Microsoft Office Professional Plus (MapInfo, Troy, NY) e um algoritmo genético com os seguintes operadores: torneio, crossover de dois pontos, taxa de mutação e de elitismo de 5%.

Para avaliar a qualidade dos ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais, foram empregados os índices estatísticos R^2 , porcentagem máxima de variação explicável ($R^2_{\text{máx}}$), Chi Quadrado (χ^2), Critério de Informação de Akaike (AIC) (Akaike, 1974) e Critério de Informação Bayesiano

(BIC) (Schwarz, 1978), os quais estão expressos pelas Equações (19), (20), (21), (22) e (23) respectivamente. Os cálculos dos índices foram realizados por meio do Microsoft Excel.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_{ij})}{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_{ij})^2} \quad (19)$$

$$R^{2m\acute{a}x} = \frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2 - \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2} \quad (20)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_{ij})}{n - p} \quad (21)$$

$$AIC = -2 \ln(Lp) + 2p \quad (22)$$

$$BIC = -2 \ln(Lp) + 2 p \ln (n) \quad (23)$$

Em que: n_i é o número de repetições no nível i ; m =número de níveis distintos da variável independente; n é o número total de observações; y_{ij} é o valor experimental da i -ésima observação, \bar{y} é a média dos valores experimentais, \bar{y}_i é a média dos valores experimentais em um nível, \hat{y}_{ij} é o valor previsto pelo modelo para a i -ésima observação, n é o número de observações, p é o número de parâmetros do modelo e Lp é o logaritmo do máximo da função de verossimilhança do modelo.

Se faz importante comentar que como os modelos possuem diferentes quantidade de parâmetros ajustáveis, os três últimos índices estatísticos listados auxiliam na avaliação da qualidade de ajuste, tendo como base o compromisso a qualidade de ajuste do modelo e a simplicidade do mesmo. Um menor valor de χ^2 , AIC ou BIC indica um melhor ajuste.

As métricas AIC e BIC são dois índices usados para uma comparação entre modelos na qual possuem muitos parâmetros e constantes em análise comparativa com outros modelos com menos parâmetros e constantes, a proposta dessas métricas são de penalizar outros modelos que possuem muitos parâmetros (STHDA, 2018).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

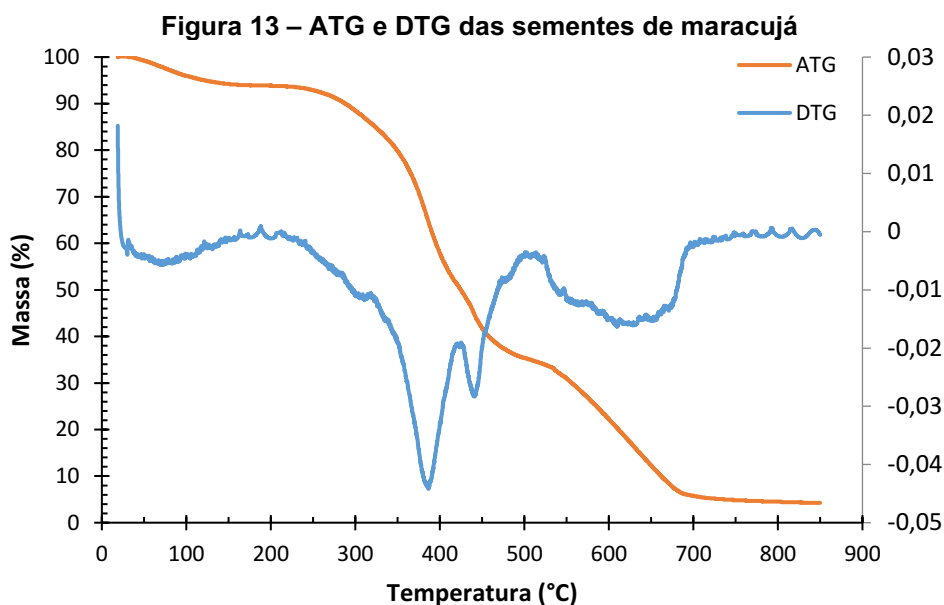
6.1. Caracterização das sementes

O teor de umidade e cinzas das sementes avaliados foram $3,501 \pm 0,34\%$ e $1,314 \pm 0,079\%$, respectivamente, apresentados no APÊNDICE D.

Segundo Fiorentin (2012) um substrato com baixo teor de umidade assegura mais qualidade do precursor para a síntese de carbono ativado e evita ataques biológicos. O valor de cinzas apresenta um valor ligeiramente inferior em relação aos reportados por Oliveira (2002, apud Sâmico), (1,8%), Ferrari (2004) (1,80%) e Jorge (2009) (1,47 %). Para Silva *et al.* (2008) quantidades baixas de cinzas providas de materiais vegetais podem significar baixas concentrações de resíduos minerais tais como cálcio, ferro e zinco.

6.1.1. ATG das sementes de maracujá

O perfil provido pela análise termogravimétrica das sementes de maracujá é apresentado na Figura 13. É possível observar que as sementes apresentam um comportamento de decaimento do tipo IV, indicando vários estágios de degradação, podendo ser relacionados à degradação dos multicomponentes presentes na amostra. Inicialmente de 100 °C até 150 °C houve uma pequena diminuição de massa, provavelmente devido à eliminação da água presente na amostra e outros voláteis. O segundo evento situa-se entre as temperaturas de 200 °C e 500 °C e pode ser atribuída 270 °C até 450 °C, um terceiro evento de degradação situa-se na faixa de 500 °C até 700 °C. A partir desta temperatura não se observa mais a degradação significativa do analito em questão, restando apenas os materiais minerais.



Fonte: Autoria própria (2021)

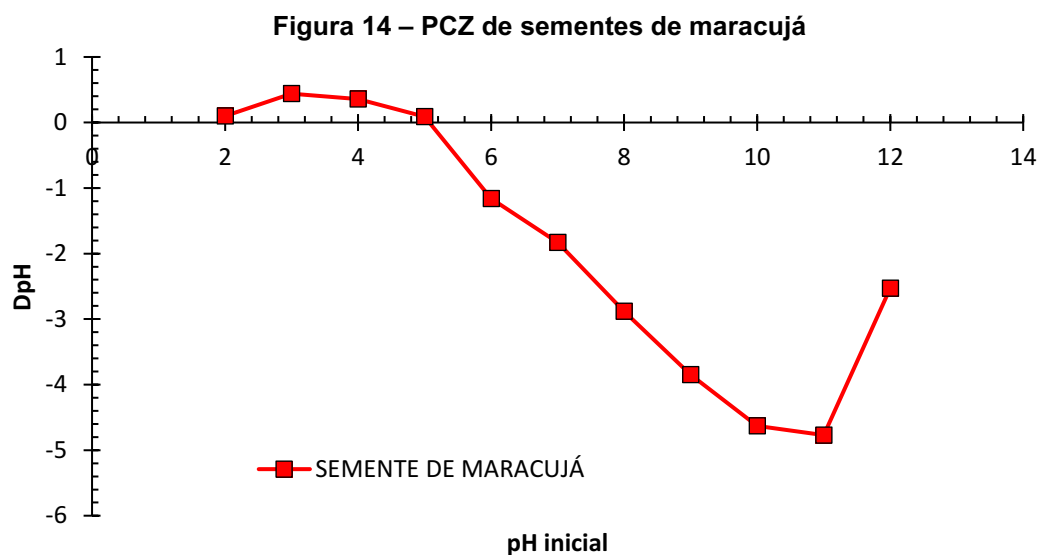
No trabalho de Rayon *et al.* (2015) o qual mostra a caracterização de frutos como damasco, pêssigo, avelã, e noz mostrou um perfil termogravimétrico muito parecido com a análise termogravimétrica apresentada na Figura 13, indicando a presença de três regiões, um inicial próximo a temperatura de 120 °C devido à perda de água inicial, a região secundária com temperatura próxima do 302 °C devido à perda de massa de hemicelulose por degradação e a região final com temperatura próxima de 370°C devido a gradação da celulose. Segundo Liu *et al.* (2008) a cinética de pirólise da lignina é contínua do início até o fim da análise termogravimétrica.

Pelo trabalho de Zanatta (2012) em que se estudou os perfis de degradação de materiais biocompostos puros de lignina, celulose e hemicelulose, pode-se realiza uma comparação entre estes perfis com os perfis de degradação presente nas sementes de maracujá e relaciona a presença dos materiais fibrosos. Pode-se identifica a presença majoritária de hemicelulose e de lignina pelo perfil de degradação, respectivos, de 270 °C e 450 °C e entre 500 °C e 700 °C. pela presença desses compostos fibrosos, pode-se induzir que as sementes de maracujá apresentam um potencial para se transformar em carbonos ativados.

6.1.2. PCZ das sementes de maracujá

O perfil do ponto de carga zero para as sementes de maracujá secas está apresentado na Figura 14. As sementes de maracujá seca apresentaram um PCZ igual a 5,07.

Silva (2015) realizou ativação química da casca das sementes de maracujá utilizando e NaOH obtendo um PCZ entre 7,2 e 8,2. Silvia *et al.* (2015) realizou a utilização de sementes maracujás *in natura* como adsorvente, e obteve um PCZ entre 7,0 e 8,1. Rodrigues *et al.* (2019) realizou o estudo do PCZ para um carbono ativado oriundo de sementes de maracujá, as amostras foram submetidas a pirólise a 350 °C com patamar de 15 min seguido de ativação com uma solução de ácido fosfórico 5% na proporção 1:5 (massa carbono por massa de solução ativadora), obtendo-se um PCZ para as sementes de maracujá de 5,51. De maneira geral pode-se dizer que as sementes possuem um PCZ levemente ácido, de acordo com o que se esperaria de encontrar em corpos germinativos.

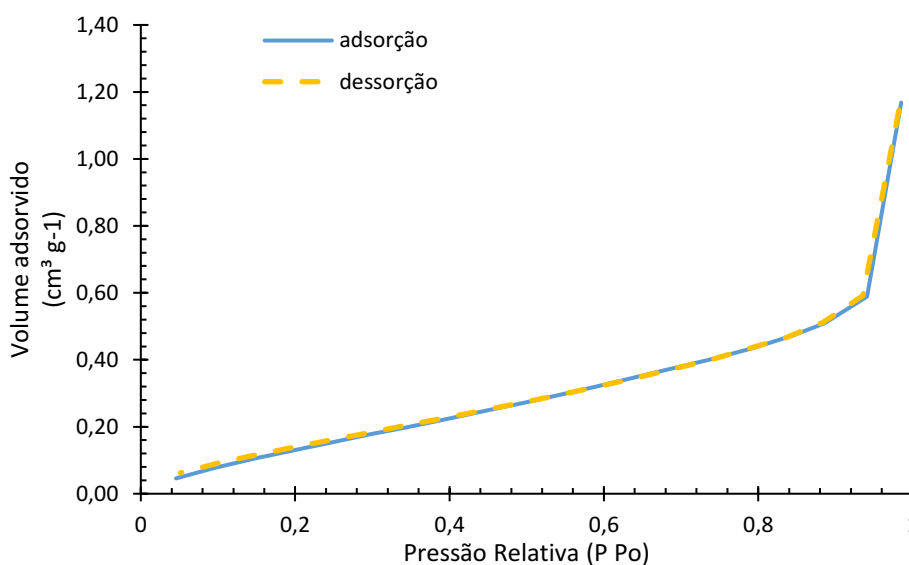


6.1.3. Isotermas de fisissorção de nitrogênio para a semente de maracujá

O perfil da isoterma de fisissorção de nitrogênio para as sementes de maracujá secas e trituradas aparentado de acordo com a Figura 15. De acordo com Thommes *et al.* (2015), está isoterma se enquadrada como uma isoterma do

Tipo III, apresentando um pequeno crescimento ao longo do aumento da pressão relativa, mas um súbito aumento próximo da pressão relativa final. O que significa que a superfície das sementes de maracujá representa um sólido não poroso ou macroporoso. A análise ainda identificou com uma superfície específica muito baixa ($0,711 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). De acordo com essas características, as sementes de maracujá podem não apresentar alta quantidade de sítios ativos para adsorção.

Figura 15 – Isoterma de fisissorção de nitrogênio das sementes de maracujá



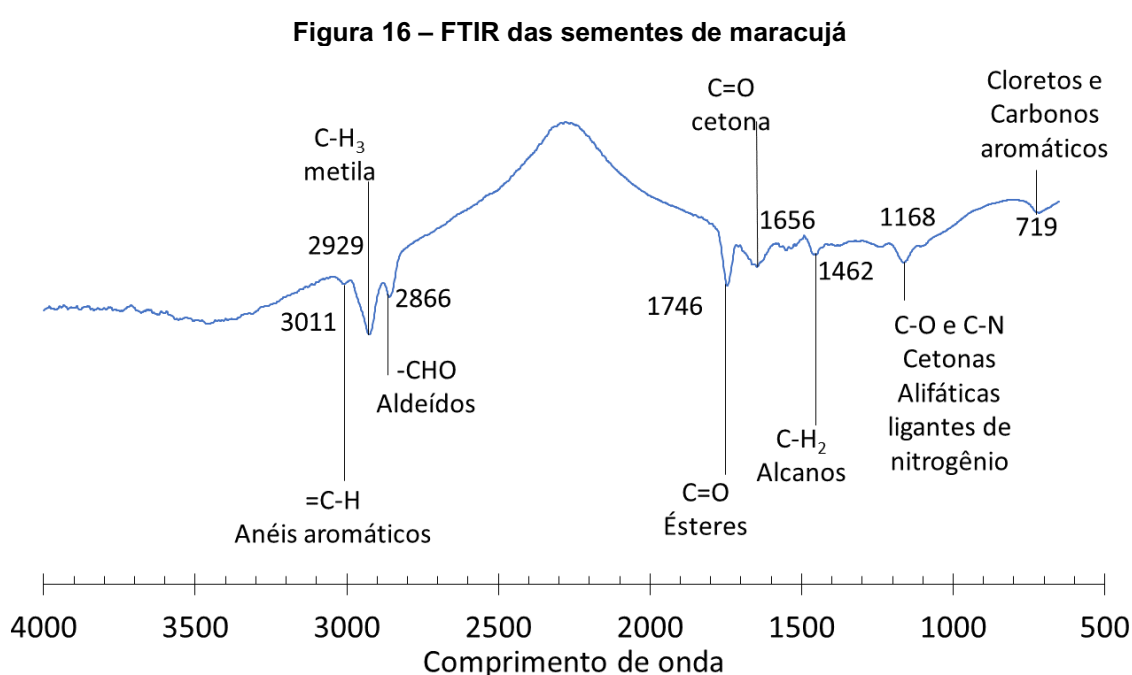
Fonte: Autoria própria (2021)

6.1.4. FTIR das sementes de maracujá

A análise em FTIR apresentou o seguinte perfil de disponível na Figura 16 na qual é possível identificar as seguintes bandas de sinal:

A Segundo Pavia *et al.* (2015) é possível inferir que essas bandas significam: Pela detecção da banda 719 cm^{-1} pode conter C-X em que X pertence ao grupo dos haletos com ligamento estirado médio e forte, provavelmente um cloreto e segundo Reis Jesus e Silva (2016) esta banda pode estar associada a grupos de carbonos aromáticos. Pela detecção da banda 1168 cm^{-1} pode conter grupos álcoois e fenóis C-O pode estar relacionado a uma estrutura de um álcool terciário e segundo Reis Jesus e Silva (2016) esta banda pode estar associada ao estiramento C-N de carbonos alifáticos. Pela detecção da banda 1462 cm^{-1}

pode conter grupo funcional alceno CH_2 de metileno com desdobração. Pela detecção da banda 1656 cm^{-1} pode conter grupos alceno $\text{C}=\text{C}$ médio fraco e grupo cetona $\text{C}=\text{O}$ com conjugação de anéis aromáticos. Pela detecção da banda 1746 cm^{-1} pode conter grupos aldeído $\text{C}=\text{O}$ alifático normais. Pela detecção da banda 2866 cm^{-1} pode conter grupo aldeído com um estiramento $\text{C}-\text{H}$ de aldeído ($-\text{CHO}$). Pela detecção da banda 2929 cm^{-1} pode conter grupo alceno $\text{C}-\text{H}$ sp^3 alcanos fracos. Possivelmente há uma hibridização sp^2 e sp . Pela detecção da banda 3011 cm^{-1} pode conter grupos alcenos $=\text{C}-\text{H}$ possivelmente associado a anéis aromáticos sp^2 .



Fonte: Autoria própria (2021)

Reis Jesus e Silva (2016) realizaram a análise em FTIR das sementes de maracujá e detectaram os grupos funcionais alcanos, carbonila $\text{C}=\text{O}$, ácidos carboxílicos ésteres, aromáticos e acetonas e ligantes nitrogenados. Praticamente os mesmo picos detectados em ambos os trabalhos

Rizwana, Otibi e Al-malki (2019) realizaram o FTIR da poupa com as sementes do maracujá utilizando acetona como extrator e detectaram principalmente alcanos, ésteres, anéis aromáticos, fenóis e cetonas. Semelhante ao detectado nessa análise

De acordo com Lopez-Ramon *et al.* (1998) a detecção de grupos funcionais oxigenados na superfície de carbonos ativados pode gerar um comportamento predominantemente ácido. Desse modo, as sementes podem conter um comportamento mais ácido.

6.2. Síntese do carbono ativado

As sementes de maracujá foram pirolisadas em três diferentes temperaturas (500 °C, 600 °C e 700 °C). O rendimento médio da pirólise, considerando todos as temperaturas, foi de 27,22 %. Aplicando o Teste de Turkey para $p > 0,05$ nota-se que não houve diferenciação entre a síntese de carbonos entre 500°C e 600°C e apresentou maior taxa de rendimento, como a síntese à temperatura de 500 °C não exige tanto consumo de energia, a realização neste patamar possui o melhor custo-benefício. Dentre as sínteses disponíveis do APEËNCIDE E, o maior rendimento de pirólise foi de 29,95 % obtido a partir do patamar a temperatura de 600°C. A Tabela 3 mostra os rendimentos médios de cada pirólise das sementes de maracujá.

Tabela 3 – Rendimento da etapa de pirólise para diferentes temperaturas.

| Temperatura de patamar de pirólise (°C) | Média do rendimento de cada pirólise (%) |
|---|--|
| 500 | 27,810 ± 1,443 ^a |
| 600 | 28,072 ± 0,797 ^a |
| 700 | 25,427 ± 0,343 ^b |

Obs: Letras diferentes representam diferenças significativas ao nível de significância de 5%.

Fonte: o autor, (2021)

Após a etapa de pirólise os materiais foram submetidos a uma ativação química com NaOH e uma parte desses materiais foram submetidos à magnetização. A Tabela 4 mostra a média dos rendimentos para a síntese de carbono ativado com e sem magnetização. O principal motivo do aumento do rendimento pela síntese magnética foi devido a incorporação de partículas magnéticas na superfície do carbono ativado.

Tabela 4 – Rendimentos para a síntese de carbono ativado com e sem magnetização.

| Temperatura de pirólise (°C) | Rendimento não magnético (%) | Rendimento magnético (%) |
|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 500 | 22,373 ^a ± 2,401 | 26,498 ^a ± 1,727 |
| 600 | 21,359 ^a ± 1,249 | 26,691 ^a ± 1,209 |
| 700 | 16,967 ^b ± 0,676 | 20,013 ^b ± 0,797 |

Obs: Letras diferentes representam diferenças significativas ao nível de significância de 5%.

Fonte: Autoria própria (2021)

Os índices “a” e “b” pertencentes a um mesmo grupo não mostram diferenças significativas de acordo com o Teste de Tukey para $p > 0,05$

A Tabela 5 realiza um comparativo entre o rendimento da produção de carbonos ativado de outros autores em relação ao presente trabalho.

Tabela 5 – Rendimento de carbono ativado para diferentes matérias-primas e condições de produção.

| Autor | Substrato | Ativação | Temperatura de pirólise (°C) | Rendimento (%) |
|---|-----------------------------|--------------------------------|------------------------------|----------------|
| Rimoli <i>et al.</i> (2019) | Fruto da castanha do brasil | Vapor de água | 600 | 25,82 |
| | | | 700 | 24,48 |
| | | | 800 | 21,34 |
| Rimoli <i>et al.</i> (2019) | Fruto da castanha do brasil | CO ₂ | 600 | 26,38 |
| | | | 700 | 23,78 |
| | | | 800 | 21,86 |
| Reddy, Shoaibi e Srinivasakannan (2012) | Caroço de tâmara | CO ₂ | 800 | 9,5 |
| Reddy, Shoaibi e Srinivasakannan (2012) | Caroço de tâmara | H ₂ PO ₄ | 800 | 41 |
| Cazzeta <i>et al.</i> (2011) | Casca de coco | NaOH ^{1:1} | 500 | 28,9 |
| | | NaOH ^{1:2} | | 23,4 |
| | | NaOH ^{1:3} | | 18,8 |

Fonte: Autoria própria (2021)

De acordo com Rimoli (2019) para a produção de carbono ativado a partir de casca do fruto da castanheira-do-Brasil por meio de uma ativação física por CO₂ e por vapor a diferentes temperaturas (600 °C, 700 °C e 800 °C), observa-se que quanto maior a temperatura de pirólise, menor é o rendimento do carbono ativado sintetizado, efeito semelhante notado no presente trabalho,

devido ao aumento da temperatura, os efeitos de degradação poder ter se acentuado, causando menor rendimento.

De acordo com Reddy, Shoaibi e Srinivasakannan (2012) a comparação entre a ativação química e física resulta em um rendimento maior para ativação química, um rendimento 4 vezes maior, no presente trabalho o rendimento não foi tão grande em relação ao trabalho de Reddy, Shoaibi e Srinivasakannan, possivelmente a diferença se deve ao agente ativador.

No trabalho de Cazzeta *et al* (2011) foi realizado um estudo de rendimento em relação a porção de NaOH para ativação. Quanto maior a relação NaOH menor é o rendimento. Em relação a síntese feita no presente trabalho houve um rendimento maior em relação a mesma porção para ativação.

A aproximação de um ímã sobre os grânulos de carbono ativado magnético pirolisado a 500 °C (CAM 500), 600 °C (CAM 600) e 700 °C (CAM 700) conforme representado pela Figura 17 mostra a interação do adsorvente com o campo magnético, verificando que as partículas de ferro se impregnaram na superfície desse.

Figura 17 – Verificação das propriedades magnéticas do CAM 500



Fonte: Autoria própria (2021)

6.3. Caracterização do carbono ativado

Depois da síntese as amostras de carbonos CA 500, CA 600 CA 700, CAM 500, CAM 600 e CAM 700 foram caracterizadas de acordo com suas respectivas análises.

6.3.1. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

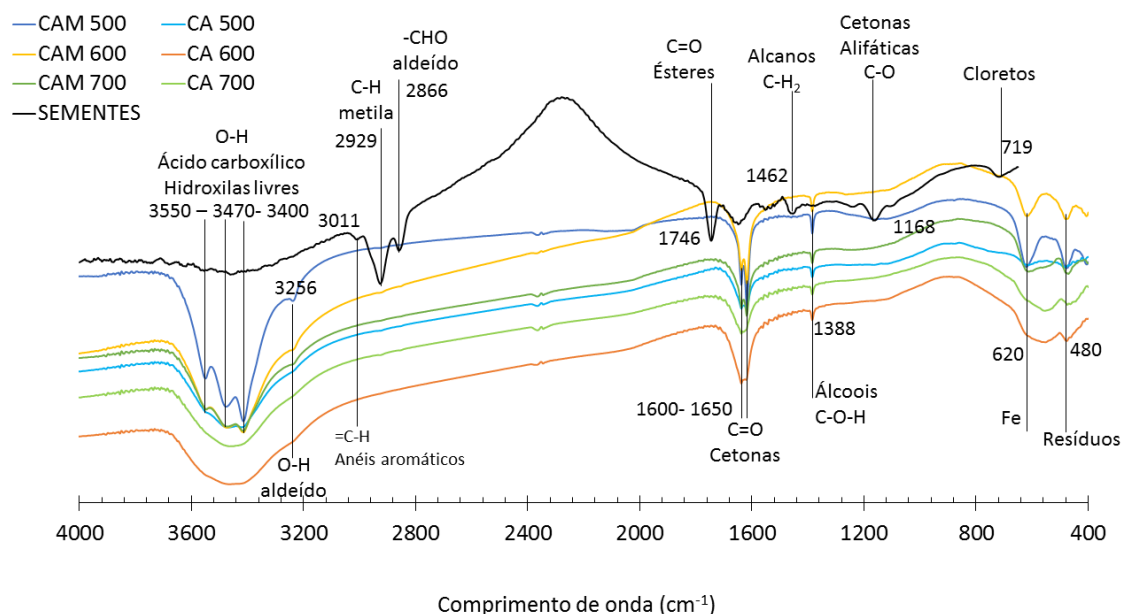
Com as amostras dos carbonos ativados (CA 500 CA 600 e CA 700) e dos carbonos ativados magnéticos (CAM 500, CAM 600 e CAM 700), realizou-se os testes de varredura de Infravermelho com a Transformada de Fourier (FTIR). Os resultados das bandas foram comparados com as sementes de maracujá está expressas na Figura 18.

As amostras de carbono ativado não- magnético (CA 500, CA 600 e CA 700) apresentaram as bandas em 480, 1388, 1600, 1650 cm^{-1} (semelhante a banda das sementes). A Segundo Pavia *et al.* (2015) é possível inferir que essas bandas significam: Pela detecção da banda 480 pode conter grupos

Pela detecção da banda 1388 cm^{-1} pode conter grupo álcoois C-O-H, mas pode representar desdobramento CH_3 . Pela detecção da banda 1600 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} pode conter C=C grupos alceno médio fraco e C=O grupo cetona com conjugação de anéis aromáticos.

As amostras de CAM 500, CAM 600 e CAM 700 apresentaram as mesmas bandas dos carbonos ativados não- magnéticos e as bandas, podendo ser a relação entre o cloreto de ferro com os grupos presentes na superfície, os picos significantes apareceram 620, 719 (semelhante as sementes de maracujá), 3256, 3400, 3450, e 3550 cm^{-1} .

Figura 18 – FTIR das amostras de CA 500 e CAM 500



Fonte: o autor (2020)

Segundo Cazzeta (2016) a detecção de 620 cm^{-1} pode estar associada as ligações de Fe-O comumente encontrado na magnetita ($\text{g-Fe}_2\text{O}_3$). Pela detecção da banda e 3256 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} pode conter grupo de ácidos carboxílicos com estiramento O-H muito largo com ligantes H. Segundo Cazzeta *et al* (2016) a detecção da banda aproximadamente a 3550 cm^{-1} pode conter grupo não apresenta uma detecção de espectros, provavelmente indica grupos hidroxílicas livres.

Almeida *et al.* (2019) realizaram análise por FTIR de amostras de sementes de maracujá e carbono ativado sintetizado com as sementes de maracujá, os autores inferiram que os lignocelulosicos desaparecerem pela síntese do carbono ativado. Nota-se que o perfil de FTIR de Almeida *et al.* (2019) e do presente trabalho são semelhantes.

Moreno-Castilla, Lopez-Ramon e Carrasco-Marín (2000) a aparição de grupos carbonilas pode causar um comportamento mais básico na superfície de carbonos ativados.

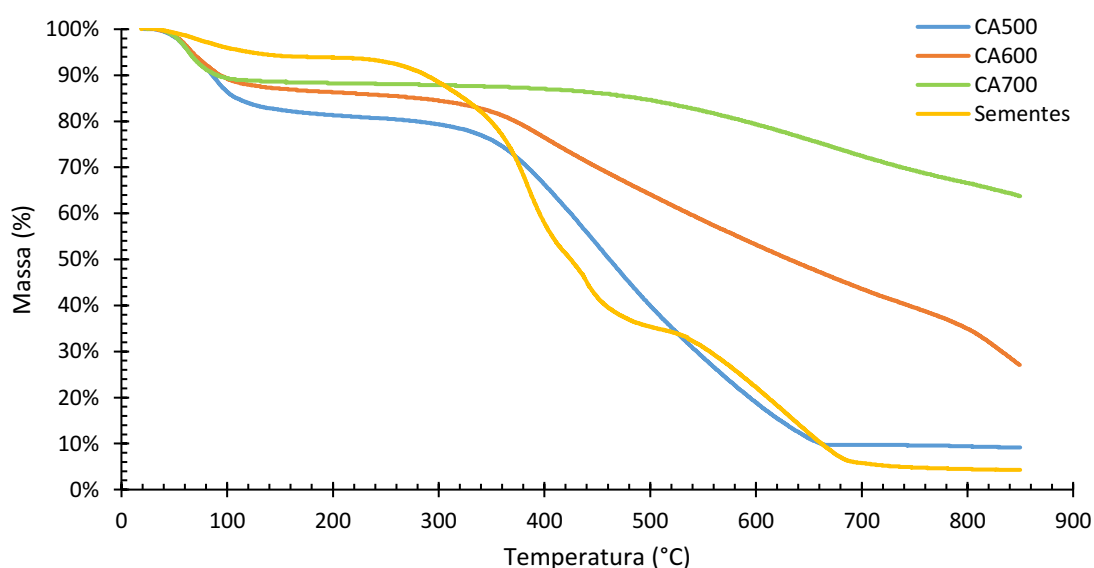
6.3.2. Curvas de ATG para as amostras de carbono ativado sintetizado a diferentes temperaturas de pirólise

A Figura 19 apresenta a decomposição térmica das amostras de CA 500, CA 600 e CA700 em relação às sementes de maracujá.

As maiores reduções de massa foram das amostras de sementes de maracujá e do CA 500, indicando que não houve uma decomposição severa de materiais fibrosos durante a pirólise do material. Já as amostras de CA 600 e CA 700 não se deterioraram por completo, indicando que há uma grande quantidade de compostos não voláteis presentes na sua estrutura destas amostras, nota-se que as sementes de maracujá se degradaram completamente a partir dos 700 °C indicando a presença massiva dos compostos não voláteis.

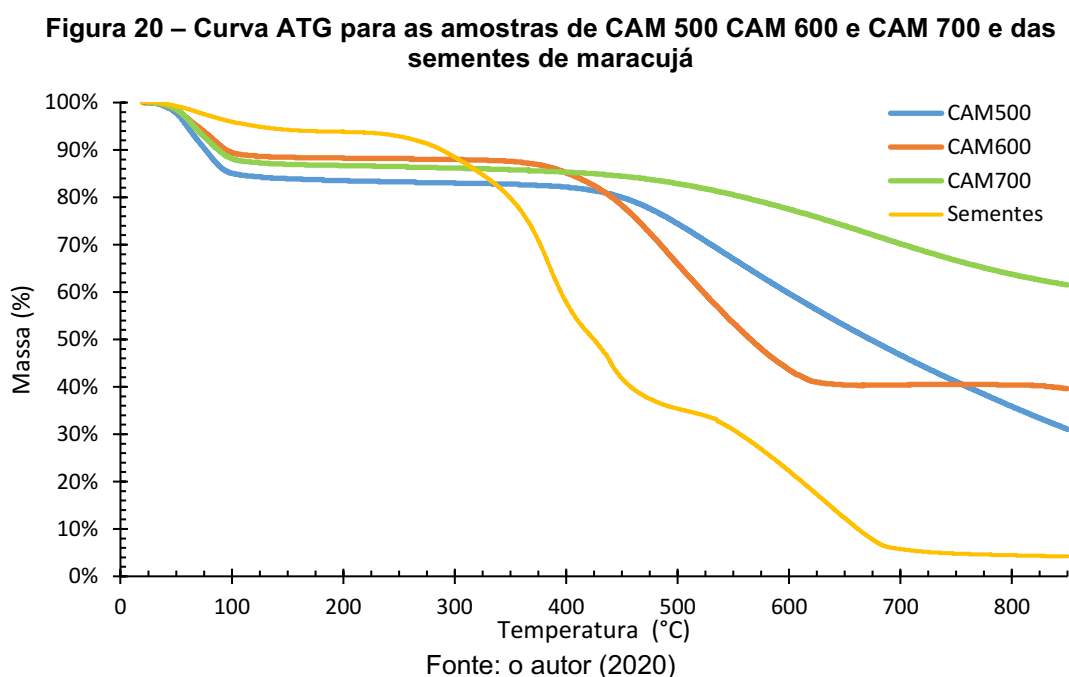
Observando o perfil de decomposição térmica do CA 500 identifica-se dois eventos térmicos de decomposição e um evento referente a temperatura próximo da temperatura inicial (25°C) e que se finaliza próximo de 100°C, referente a desidratação das amostras e outro evento se inicia a partir de 340°C aproximadamente que se finaliza aos 660°C aproximadamente devido a decomposição de celulose e hemicelulose, estima-se que as amostras de CA 500 preservaram os compostos fibrosos, mas as amostras de CA 600 e CA 700 possuem um maior conteúdo mineral devido à falta de degradação em relação as sementes de maracujá.

Figura 19 – Curva ATG para as amostras de CA 500 CA 600 e CA 700 e das sementes de maracujá



Fonte: o autor (2020)

A Figura 21 apresenta a decomposição térmica das amostras de CAM 500, CAM 600 e CAM 700 em relação às sementes de maracujá. Observa-se para este caso que as amostras apresentaram um percentual de perda de massa menor ao final da análise, indicando o aumento do conteúdo mineral devido à impregnação de compostos magnéticos e também devido à decomposição adicional ocasionada pelo aquecimento a 700 °C realizado na etapa de magnetização.



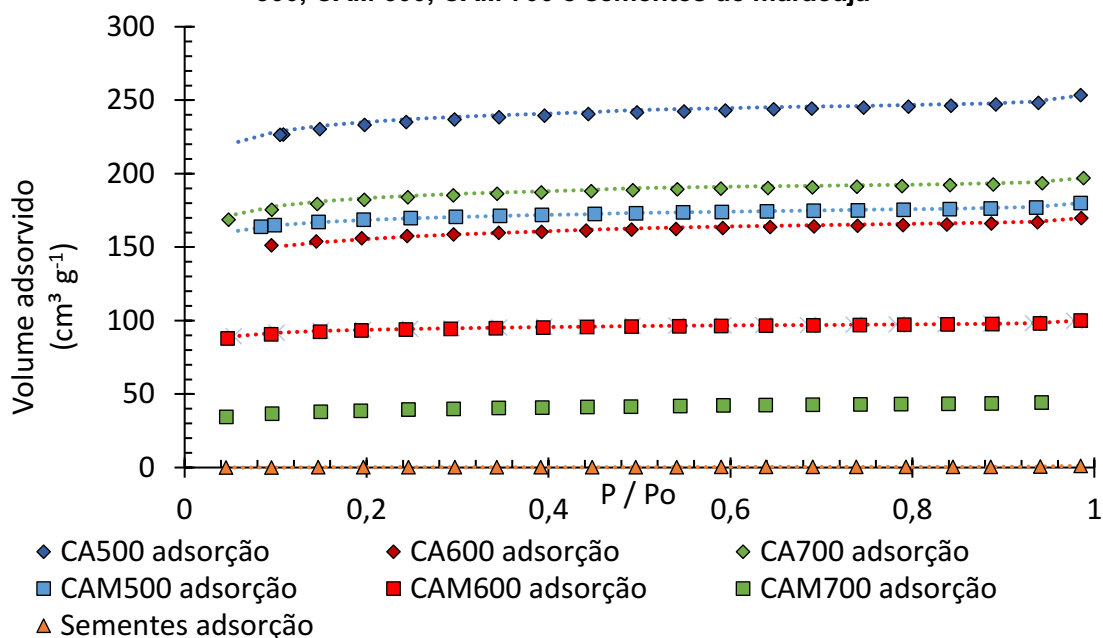
6.3.3. Isotermas de fisissorção de nitrogênio para o carbono ativado

A Figura 21 mostra os resultados de fisissorção de nitrogênio para as amostras de CA 500, CA 600, CA 700, CAM 500, CAM 600 CAM 700 e para as sementes de maracujá. Segundo as isotermas de nitrogênio de Thommes *et al*, (2015) todas as amostras apresentam isotermas do Tipo I – superfícies com microporos.

A amostra de CA 500 apresentou a maior superfície específica pelo modelo de BET de $690 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e um raio médio de poros de $1,1389 \text{ nm}$. A amostra de CAM 500 revelou uma diminuição da superfície específica para $501 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (uma redução de aproximada de $189 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e o raio média de poros de $1,1128 \text{ nm}$. as amostras de CA 600 e CA 700 obtiveram as seguintes superfícies

específicas respectivamente $470 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $561 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ obtendo curvas aproximadas a fisissorção da amostra de CAM 500. As amostras de CAM 600 e CAM 700 obtiveram uma superfície específica respectiva de $286 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $121 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (uma redução de aproximadamente $186 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o CAM 600 e uma redução de $440 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o CAM 700), em relação as sínteses não-magnéticas houve uma redução considerável de superfície específica, nota-se também pelas curvas de fisissorção de nitrogênio de cada substrato o que pode indica que a operação de magnetização causa uma redução da superfície específica dos adsorventes, possivelmente, a sínteses com magnetização em altas temperaturas causam menor superfície específica. As sementes de maracujá apresentaram uma superfície específica aproximadamente nula, pela diferença de superfície específica entre o carbono e as sementes, pode-se inferir que a síntese de carbono ativado promoveu a geração de poros com natureza microporosa com potencial para adsorção, sendo assim tanto a síntese de carbono ativado magnético quanto não magnético aumentaram a superfície específica das sementes gerando o potencial para adsorção.

Figura 21 – Fisissorção de nitrogênio para os substratos CA 500, CA 600, CA 700, CAM 500, CAM 600, CAM 700 e sementes de maracujá



Fonte: Autoria própria (2021)

A Tabela 6 apresenta a distribuição do raio médio dos poros e a superfície específica das amostras de CA 500, CA 600, CA 700, CAM 500, CAM

600, CAM 700 e sementes de maracujá. A maioria das amostras apresentaram um raio médio de poros entre 1 e 2 nm, características de com distribuição majoritária nos microporos, com exceção das sementes de maracujá que possuem macroporos portanto o valor do raio de poros não aplicável.

A amostra de CA 700 apresentou o menor tamanho de poros das amostras estudadas, embora a amostra CAM 700 apresentou o maior tamanho de poros e também a menor superfície específica. As amostras de carbonos não-magnetizados (CA 500, CA 600 e CA 700) apresentaram um comportamento do tamanho de diminuição do tamanho de poros de acordo com o aumento da temperatura de pirólise.

As amostras de carbonos ativados magnetizados (CAM 500, CAM 600 e CAM 700) apresentaram um comportamento de aumento do tamanho de poros em relação ao aumento da temperatura de pirólise. Desse modo pode-se inferir que a magnetização causou alterações significativas na superfície dos adsorventes estudados em questão em relação a superfície específica e ao tamanho do raio médio dos poros.

Lillo-Rodenas *et al.* (2003) descreveram que a utilização de NaOH na aplicação síntese de carbono ativado poderia gerar uma superfície microporosa, como foi observado pelas análises de fisissorção de nitrogênio, Pereira *et al.* (2008) realizou a síntese de carbono ativado utilizando a casca de café com duas temperaturas de pirólise, 280 e 400°C e ativado com cloreto de ferro III hexahidratado e notou-se que com o aumento da temperatura de pirólise causava um aumento dos raios médios dos poros dos carbonos, possivelmente esse agente pode causar um aumento do tamanho dos poros, o que pode explicar o aumento dos poros.

Tabela 6 – Superfície específica e tamanho de poros para os substratos CA 500, CA 600, CA 700, CAM 500, CAM 600, CAM 700 e sementes de maracujá

| Substrato | Superfície específica (m ² g ⁻¹) | Raio médio de poros (nm) |
|----------------------|--|-----------------------------|
| CA 500 | 690 | 1,1389 |
| CAM 500 | 501 | 1,1128 |
| CA 600 | 470 | 1,1181 |
| CAM 600 | 286 | 1,5512 |
| CA 700 | 561 | 1,0875 |
| CAM 700 | 121 | 1,8568 |
| Sementes de maracujá | 0 | Não aplicável |

Fonte: Autoria própria (2021)

Em relação a corpos germinativos que não passaram por tratamento de pirolise e ativação, Al-Ghouti e Al-Absi (2020) realizaram um estudo com um bioadsorvente a base de caroço de azeitona preta e verde, sendo o caroço de azeitona preta que possui maior superfície específica sem nenhum tratamento comparando a superfície específica de ambos, as sementes de maracujá do presente trabalho apresentaram uma superfície específica menor, indicando que as sementes de maracujá precisam passar por um tratamento para aumentar a quantidade de poros antes de serem consideradas como adsorvente.

Os adsorventes do presente trabalho apresentaram uma superfície específica dentro da faixa de superfície específica do (CarboMafra®) Carbono Ativado Comercial (CAC). Em relação a outros trabalhos o adsorvente do presente trabalho apresentou uma superfície específica menor que a dos trabalhos de Foo e Hameed (2012) e Mkungunugwa *et al.* (2021) mas apresentou uma superfície específica maior que a de Morais *et al.* (2019) que sintetizou um carbono ativado pela ativação física. Indicando o potencial para a ativação química das sementes de maracujá, mas podendo substituir o agente ativador. A Tabela 7 apresenta diferentes autores e seus dados experimentais e comparos em relação aos dados experimentais do presente trabalho do carbono ativado das sementes de maracujá.

Tabela 7 – Comparativo da superfície específica de outros trabalhos.

| Autor | Substrato | Ativador | Superfície específica (m ² g ⁻¹) |
|---------------------------------|--|--|---|
| Al-Ghouti e Al-Absi, 2020 | Biomassa de caroço de azeitona verde e preta | (-) | 1,21* 1,03** |
| Presente trabalho | Sementes de maracujá | (-) | 0,711 |
| Foo e hameed, 2011 | Resíduo de óleo de semente de girassol | K ₂ CO ₃ | 1411 |
| Mkungunugwa <i>et al</i> , 2021 | Cascas de marula | H ₂ SO ₄ | 912 |
| Morais <i>et al</i> (2019) | Casca de coco | Vapor* | 488 |
| Presente Trabalho | Sementes de Maracujá | NaOH | 690 |
| CAC (CarboMafra®) | Casca de Coco | Ativação física (não informa o agente) | 500 ~ 1200 |

*azeitona preta **azeitona verde

Fonte: Autoria própria (2021)

Segundo Cazetta *et al.* (2016) utilizou casca de coco como substrato de origem e utilizando FeCl₃ 6H₂O à temperatura de 700°C e também obteve um agente adsorvente com uma disposição majoritariamente de microporosa. Kakavandi (2013) utilizou um carbono ativado comercial e realizou a magnetização por meio reacional usando ácido nítrico de 65 % e FeCl₂ gerando um adsorvente com superfície com microporos e mesoporos. O presente trabalho resultou em um adsorvente com características. Podendo inferir que a utilização de altas temperaturas de síntese e nanopartículas metálicas pode favorecer a geração de uma superfície microporosa.

A Tabela 8 traz um comparativo entre carbonos ativados magnéticos de diferentes substratos em relação a diferentes agentes ativadores e suas superfícies específicas.

Tabela 8 – Comparativo de superfície específica de carbonos ativados magnéticos

| Autor | Substrato | Agente magnetizador | Superfície específica (m ² g ⁻¹) |
|-------------------------------------|---------------------------|--|---|
| Cazzeta <i>et al.</i> (2016) | Casca de coco | FeCl ₂ . 6H ₂ O | 337 |
| Anyika <i>et al</i> 2017 | Casca de palmiste | FeCl ₂ . 6H ₂ O | 883 |
| Komatsu, Mandelli e Carvalho (2019) | Resíduo têxtil de algodão | Fe(NO ₃) ₃ . 9H ₂ O | 183 |
| Kakavandi, <i>et al</i> 2012 | Carbono Ativado Comercial | Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O), | 671 |
| Presente trabalho | Sementes de maracujá | FeCl ₂ . 6H ₂ O | 501 |
| CarboMafra® | Casca de Coco | (-) | 500 ~ 1200 |

Fonte: Autoria própria (2021)

6.3.4. PCZ do carbono ativado

A Figura disponível no APÊNDICE G observa-se os valores de PCZ para a amostra de CAC, CA e CAM e compara com sementes de maracujá que foram medidos e apresentados de acordo com um gráfico pH inicial por Δ pH. Os Pontos de Carga Zero para as amostras CAC, CA 500 e CAM 500, CA 600, CAM 600, CA 700 e CAM 700 e as sementes estão dispostos na Tabela 9. Nota-se que à medida que a temperatura de pirólise aumenta, o pH_{PCZ} reduz, possivelmente devido a alterações na superfície. A magnetização, entretanto, reduz ainda mais o pH_{PCZ} dos adsorventes estudados, possivelmente a incrementação de material ferroso pode aumentar a quantidade de cargas positivas presentes na superfície do adsorvente.

Tabela 9 – Resultados de pH_{PCZ} das diferentes amostras

| Material | pH _{PCZ} |
|----------------------|-------------------|
| CA 500 | 5,46 |
| CA 600 | 6,88 |
| CA 700 | 6,42 |
| CAM 500 | 4,14 |
| CAM 600 | 4,55 |
| CAM 700 | 5,61 |
| Sementes de maracujá | 5,07 |
| CAC | 6,01 |

Fonte: Autoria própria (2021)

A Tabela 10 apresenta alguns trabalhos e compara o pH_{PCZ} de diferentes adsorventes com o presente trabalho em relação ao substrato e agente magnetizadores.

Pelo trabalho de Gao *et al.* (2012) realizaram a síntese de carbono ativado utilizando cascas de sementes de chá-da-índia a 500°C com ZnCl_2 sem a adição de nanopartículas magnéticas, os autores encontraram um pH_{PCZ} de aproximadamente 6,3. O presente trabalho realizou a síntese do adsorvente com condições parecidas, mas resultou em um adsorvente com propriedades mais ácidas (pH_{PCZ} de 5,46) para a temperatura de pirólise de 500°C , possivelmente devido a presença de grupos carboxílicos na superfície, entretanto, à medida que a temperatura de pirólise se aumentava houve um aumento do pH_{PCZ} dos adsorventes sintetizados no presente trabalho entre as temperaturas de 600°C e 700°C , segundo Seixas, Gimenes e Ferreira-Machado (2016) à medida que se aumenta a temperatura de pirólise, o pH_{PCZ} também aumentava, possivelmente a alteração de materiais na superfície, devido ao aumento da temperatura, houve a degradação desses compostos carboxílicos devido ao aumento da temperatura.

Segundo Silveira *et al.* (2019) pode-se inferir que o aumento da temperatura pode causar reações de formações de grupos carbonílicos, o que causaria um comportamento mais básico. Detectado pelas análises de FTIR na sessão 6.3.1 do presente trabalho.

Segundo Güneş e Kaygusuzb (2013) realizaram pesquisas de adsorção com tratamento de resíduos industriais de uma fábrica na Turquia, sem o uso de carbono ativado, mas um adsorvente a base de elementos metálicos (45,36% Al, 0,31%, Mg, 0,26% Na, 0,19% Fe, 0,0032% Cr, 0,002% Cu 0,0034% Zn e 0,0004% Mn). Os autores obtiveram PCZ igual a $4,9 \pm 0,1$, valor relativamente próximo ao encontrado neste trabalho para o CAM 500 e CAM 600, possivelmente, adsorventes com presença de elementos metálicos podem possuir um pH_{PCZ} mais ácido. Um efeito semelhante ao do trabalho de Cazetta *et al.* (2016) em que realizaram a magnetização de carbono ativado utilizando a casca de coco como substrato para síntese e a ativação e magnetização com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na relação massa de adsorvente por massa de agente magnetizador de 1:1, 1:2 e 1:3. Os autores inferiram que à medida que aumentava a relação em massa por massa do agente magnetizador, menor é o resultado de pH_{PCZ}

indicando que as partículas metálicas de ferro causam um aumento da positividade da superfície.

Desta forma pode-se esperar que adsorventes que utilizam uma grande quantidade de agentes magnetizador pode apresentar uma superfície com propriedades mais ácidas. Resultados estes que estão de acordo com os obtidos no presente trabalho.

Tabela 10 – Ponto de carga zero para diferentes substratos

| Autor | Substrato | Ativação | pH _{Pcz} |
|-----------------------------|---------------------------------|--|-------------------|
| Güneş e Kaygusuzb (2013) | Resíduos metálicos da indústria | (-) | 4,9 |
| Cazetta <i>et al</i> (2016) | Casca de coco | FeCl ₂ 6H ₂ O ^{1:1} | 4,51 |
| | | FeCl ₂ 6H ₂ O ^{1:2} | 4,12 |
| | | FeCl ₂ 6H ₂ O ^{1:3} | 4,10 |
| Gao <i>et al.</i> (2012) | Chá-da-índia | Zn Cl ₂ | 6,3 |
| | | 500 | 5,46 |
| Presente trabalho | Sementes de maracujá | NaOH | 600 |
| | | 700 | 6,88 |
| | | 700 | 6,42 |
| Presente trabalho | Sementes de maracujá | NaOH + | 500 |
| | | FeCl ₂ | 600 |
| | | 6H ₂ O | 700 |
| | | | 4,14 |
| | | | 4,54 |
| | | | 5,61 |

Fonte: Autoria própria (2021)

6.4. Testes preliminares de adsorção

Foram realizados testes preliminares de adsorção do corante Azul de metileno com as amostras de CAC e CA 500, CA 600, CA 700, CAM 500, CAM 600 e CAM 700 avaliando também o efeito da temperatura (25 °C 35 °C e 45°C), pH de (4 a 8) e temperatura de pirólise (500 °C, 600 °C e 700 °C).

Inicialmente foi construída uma curva de calibração para a determinação de concentração de azul de metileno utilizando $\lambda = 665$. Foram preparadas soluções de 1 mg L⁻¹ a 10 mg L⁻¹. Os dados de curva de calibração estão dispostos no APÊNDICE C.

A Figura 22 mostra o final de um dos ensaios de adsorção das amostras de CAC e CAM a 45°C.

Figura 22 – Ensaio de isoterma para algumas amostras de CAM 500 e CAC a 45°C



Fonte: Autoria própria (2021)

6.4.1. Avaliação da capacidade de adsorção em relação a temperatura de pirólise do adsorvente

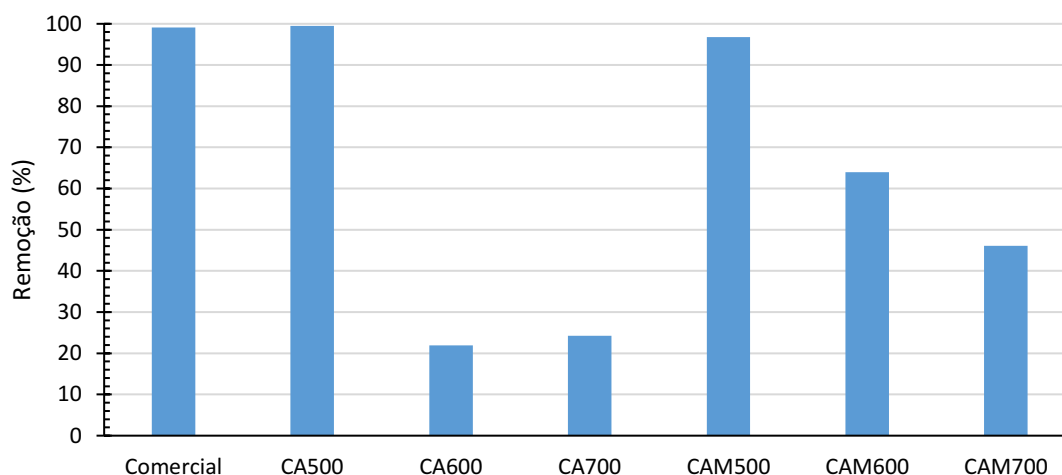
A Figura 23 mostra a remoção de azul de metileno comparando o Carbono Ativado Comercial (CAC), o carbono ativado nas três temperaturas de pirólise (CA 500, CA 600 e CA 700) e o carbono ativado magnético nas três temperaturas de pirólise (CAM 500 CAM 600 CAM 700) fixando a temperatura de adsorção em 25°C e o pH 4 para a concentração de 100 mg L⁻¹.

Observa-se que as amostras de CAC e CA 500 e CAM 500 apresentaram as maiores capacidade de remoção (99,08 %, 99,49 %, 96,78 % respectivamente). A amostra CAM500 apresentou uma pequena redução da capacidade adsortiva devido à redução de superfície específica em função da etapa de magnetização. Desta forma, a temperatura de pirólise de 500 °C destaca-se entre as demais.

Por esse motivo, escolheu-se estudar os efeitos de cinética e isoterma em relação ao CA 500 e CAM 500.

Nota-se que a síntese de CA 500 aproximou-se da síntese de CAM 500 e ambas se aproximaram do CAC. Entretanto, as sínteses aplicadas nas temperaturas de pirólise a 600 °C e 700 °C não obtiveram resultado igual ou maior de remoção em relação ao CAC. Por esse motivo, escolheu estudar os efeitos de cinética e isoterma em relação ao CA 500 e CAM 500 e ainda comparar estes resultados com o CAC

Figura 23 – Remoção (%) das amostras de CAC e CA e CAM em relação a diferentes temperaturas pirólise de adsorção (25 °C, 100 mg L⁻¹ pH4)



Fonte: Autoria própria (2021)

A capacidade de adsorção encontrada para a amostra de CA 500 foi de 306,72 mg g⁻¹. Resultado que se aproxima dos encontrados para outros substratos e condições de preparação distintas. Percebe-se que o carbono no presente trabalho adquiriu uma capacidade de adsorção do azul de metileno relativamente semelhante em relação a outros substratos. A Tabela 11 apresenta um comparativo entre as capacidades de adsorção de outros trabalhos com o presente estudo. No trabalho de Foo e Hameed (2012) substratos como a sementes de girassóis, quanto maior foi a temperatura de pirólise maior foi a capacidade de adsorção de modo semelhante as sementes de maracujá. Pelo trabalho de Reddy, Shoaibi e Srinivasakannan (2012) o caroço de tâmara comparando a ativação física com a ativação química mais que triplicou o poder de adsorção e relação a ativação física alcançando uma capacidade de adsorção semelhante ao do presente trabalho. Pelo trabalho de Reffas *et al.* (2009) os grãos de café possuíram uma capacidade de adsorção maior em relação as baixas temperaturas de pirólise.

Tabela 11 – Comparativo na literatura sobre a temperatura de pirólise em relação a adsorção de azul de metileno

| Autores | Substrato | Ativação | Temperatura de pirólise (°C) | Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹) |
|--|----------------------|---|------------------------------|--|
| Foo e Hamed (2011) | Semente de Girassol | K ₂ SO ₄ | 700 | 473,44 |
| Foo e hameed (2012) | Fibra de palma | KOH | 700 | 382,32 |
| Reddy,Shoaibi e Srinivasakannan (2012) | Caroço de tâmara | CO ₂ H ₃ PO ₄ | 800 | 110* 345** |
| Reffas <i>et al</i> (2009) | Grãos de café | H ₃ PO ₄ | 450 | 367 |
| Morais <i>et al.</i> (2019) | Madeira de eucalipto | Vapor de água | 800 | 293,30 |
| Presente trabalho | Sementes de maracujá | NaOH | 500 | 306,72 |
| | | | 600 | 32,80 |
| | | | 700 | 37,35 |

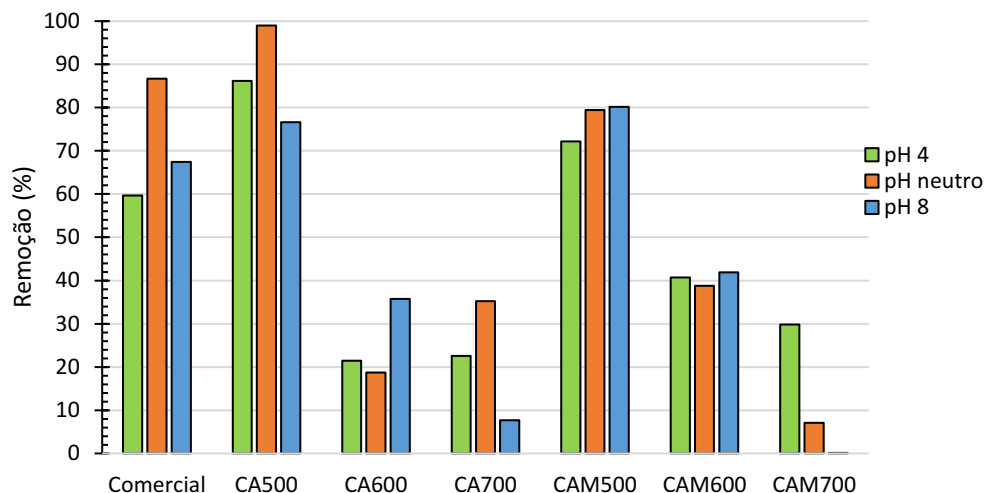
* ativação física com vapor de água ** ativação química com H₃PO₄

Fonte: Autoria própria (2021)

6.4.2. Avaliação do efeito do pH para adsorção

A Figura 24 mostra os efeitos da variação do pH na remoção em. Observa-se que o pH 7 que apresentou a melhor remoção (99,01 %), sendo assim, todos os testes de cinética e isoterma foram realizados com o pH 7. Pode-se inferir que a superfície não causa repulsão das cargas presentes no adsorbato em meios neutros para as amostras de CA 500 e CAM 500.

Figura 24 – Comparativo da remoção (%) do CAC e CA e CAM (25 °C, 200 mg L⁻¹)



Fonte: Autoria própria (2021)

A Tabela 12 mostra outros trabalhos de adsorção, o substrato de origem do carbono ativado e a faixa de pH que resultou na maior adsorção de azul de metileno. No trabalho de Foo e Hameed (2011) e Duan *et al.* (2016) a relação entre o carbono ativado e a remoção de azul de metileno foi uma maior para um meio com pH alcalino. Para Djilani *et al.* (2015) houve uma maior remoção para uma ampla faixa de pH variando de 4 a 10. Neste trabalho nota-se que em pH 7 (sem adição de ácidos ou bases) há uma maior adsorção, provavelmente o incremento de bases ou ácidos deve competir com as cargas disponíveis na superfície do adsorvente e as cargas do azul de metileno na adesão a superfície.

Tabela 12 – Comparativo sobre a faixa de pH na adsorção do azul de metileno para diferentes substratos

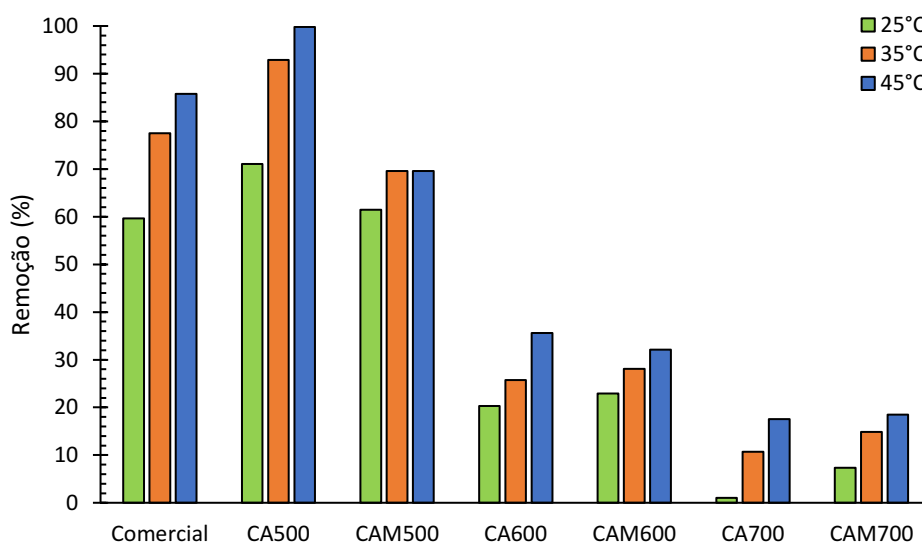
| Autor | Substrato | Faixa de pH com a maior adsorção |
|------------------------------|---------------------|----------------------------------|
| Foo e hameed (2011) | Fibra de palma | 10 ~ 12 |
| Duan <i>et al.</i> (2015) | Algodão | 8 ~ 12 |
| Djilani <i>et al.</i> (2015) | Caroço de damasco | 4 ~ 10 |
| Presente trabalho | Semente de maracujá | pH 7 |

Fonte: Autoria própria (2021)

6.4.3. Avaliação do efeito da temperatura de adsorção

A Figura 25 apresenta uma remoção de corante em função de diferentes temperaturas (25 °C, 35 °C e 45 °C) em pH 7, os dados de adsorção estão apresentados no APÊNDICE E. Notou-se que conforme o incremento da temperatura de adsorção houve o aumento da capacidade de adsorção e consequentemente houve os maiores índices de remoção, indicando que a energia de ligação do adsorvente e adsorbato pode ser negativa, ou seja, relacionado a um processo endotérmico em que o aumento de temperatura favorece a interação adsorvente/adsorbato.

Figura 25 – Remoção (%) variando a temperatura de adsorção para o CAC CA e CAM de (200 mg L⁻¹ pH 4)



Fonte: Autoria própria (2021)

A Tabela 13 ilustra a melhor temperatura de adsorção de corante azul de metileno para diferentes substratos. Para Wang *et al.* (2020), que utilizou um carbono ativado com substrato de casca da semente de *trichosanthes kirilowi* pirolisada a 500 °C e ativada com KOH 30% a 600°C obteve resultados parecidos com a adsorção de azul de metileno comparando em diferentes temperaturas, indicando que quanto maior temperatura, maior a remoção de azul de metileno. Al-Ghout e Al-Absi, 2020 utilizaram substrato orgânico com pouco tratamento em caroços de azeitona preta e verde, obtendo maior superfície específica nas azeitonas, especificamente para as azeitonas pretas, mesmo sem

tratamento para ativação e pirólise o adsorvente obteve a maior remoção para a temperatura mais alta para ambos os substratos.

Tabela 13 – Comparativo temperatura de adsorção do azul de metileno para diferentes adsorventes

| Autor | Substrato | Temperatura de pirólise (°C) | melhor temperatura de adsorção |
|---------------------------|--|------------------------------|--------------------------------|
| Wang <i>et al.</i> , 2020 | Cascada semente de <i>trichosanthes kirilowi</i> | 500 | 50 |
| Al-Ghout e Al-Absi, 2020 | Caroço de azeitona preta e verde. | sem pirólise | 45°C |
| Gao <i>et al.</i> , 2013 | Cascas de sementes de chá-da-índia | 500°C | 45°C |
| presente trabalho | Sementes de maracujá | 500 600 700 | 45°C |

Fonte: Autoria própria (2021)

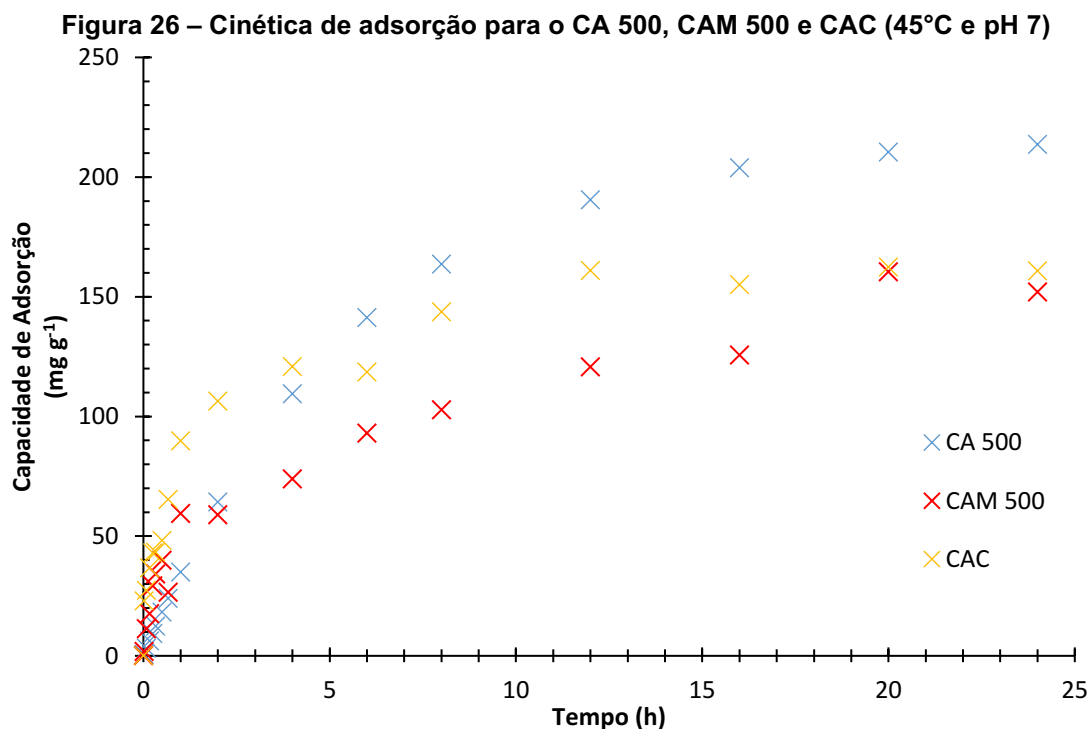
6.5. Cinéticas de adsorção

Com os dados experimentais das cinéticas de adsorção, realizou a montagem de tabelas e gráficos que relacionam a capacidade de adsorção em mg g^{-1} , Remoção em % e concentração inicial mg L^{-1} , cada dado de adsorção está disponível no APÊNDICE F para os adsorventes CA 500, CAM 500 e CAC.

A Figura 26 expressa a cinética de adsorção para as 3 amostras estudadas de acordo a capacidade de adsorção em mg g^{-1} e com o tempo em h. O tempo de equilíbrio para adsorvente o CA 500 de 16h foi para com uma capacidade de adsorção máxima (q_{MAX}) de $209,29 \text{ mg g}^{-1}$ o tempo de equilíbrio para o CAM 500 foi de 20h e a capacidade de adsorção máxima foi de $156,13 \text{ mg g}^{-1}$ e o tempo de equilíbrio para o CAC foi de 12 h e a capacidade de adsorção máxima foi de $159,78 \text{ mg g}^{-1}$.

Observa-se que o adsorvente CA 500 apresentou o maior desempenho de adsorção, superando o CAC. A diferença entre as capacidades de adsorção do CAC e do CA 500 resulta em uma diferença de aproximadamente 25%. Mas o adsorvente CA 500 apresentou uma velocidade de adsorção mais lenta de adsorção, em relação ao CAC, cerca de 4h a mais para atingir o equilíbrio. O adsorvente CAM 500 apresentou um desempenho de capacidade de adsorção semelhante ao CAC (cerca de 95% de semelhança) porem um tempo de

equilíbrio muito maior (cerca de 8h a mais). A diferença entre o CA 500 e o CAM 500 se deve ao fato que o CAM 500 obteve uma superfície específica menor. Podendo inferir que a magnetização causa diferenças nos estados de equilíbrio.

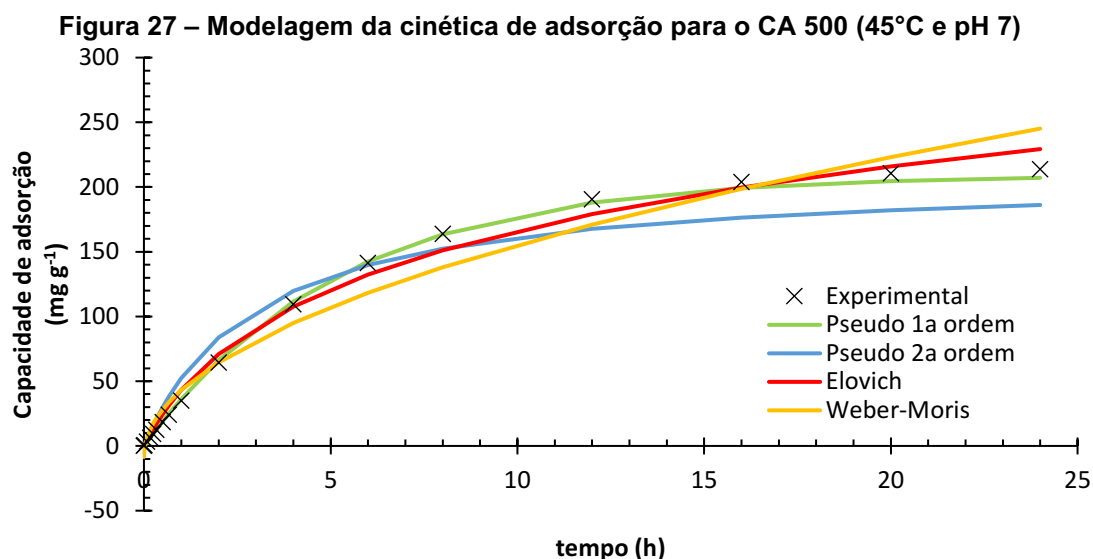


Fonte: Autoria própria (2021)

6.5.1. Modelagem para as cinéticas de adsorção

Com os dados experimentais de adsorção do azul de metileno para o CA 500 foi possível realizar as regressões numéricas e expressar os seguintes valores nas figuras e tabelas disponíveis a seguir.

As Figura 27 apresenta a cinética de adsorção para as amostras de CA 500 para a temperaturas ótima de adsorção (45 °C) e a aplicação de cada modelo cinético de adsorção. Observa-se que a modelagem de pseudoprimeira ordem possui a melhor conformidade aos pontos experimentais.



Fonte: A autoria própria (2021)

Com os dados fornecidos pela Figura 27 é possível extrair que o tempo de equilíbrio é de 16h e que a capacidade de adsorção é aproximadamente 209,29 mg g⁻¹. Em relação ao CAC o CA 500 obteve um desempenho melhor em relação a capacidade de adsorção, entretanto o tempo de equilíbrio foi menor.

As constantes e parâmetros cinéticos referente a cada modelo para a 4adsorção do CA 500, estão disponíveis na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros para cada modelo cinéticos para o CA 500 cinéticos

| Modelos | Parâmetro |
|----------------------|----------------------|
| Pseudoprimeira ordem | |
| k_1 | 0,190157 ±0,003235 |
| Pseudossegunda ordem | |
| k_2 | 0,001601± 0,000208 |
| Elovich | |
| β | 0,012759707±0,179318 |
| α | 57,65020±6,225250 |
| Weber-Morris | |
| k_D | 51,78387±2,350661 |
| C | -8,54846±5,557321 |

Fonte: A autoria própria (2021)

Utilizando os dados experimentais é possível o levantamento dos índices estatísticos de aproximação de cada modelagem, disponíveis na Tabela 15 os resultados da qualidade de ajuste obtida de cada modelo cinético, nesta tabela são indicados os valores de R², χ^2 , Critério de Informação de Akaike (AIB) e o

Critério Bayesiano de Schwarz (BIC). É possível deduzir que o modelo que melhor representa a relação entre o CA 500 e o azul de metileno foi o modelo de pseudoprimeira ordem, indicando que a adsorção pode ter interação física.

Não é muito comum encontrar essa relação de cinética de pseudoprimeira ordem numa remoção de corantes, pelo fato que a fixação do corante no substrato ocorre por meio de uma reação química na superfície que depende da natureza do corante e no caso do azul de metileno um corante catiônico (ALCANTRA e DALVIN, 1995).

O modelo de Pseudo primeira ordem é um modelo que prevê uma adsorção por meio físicos, como descrito por Lagrange (1898), possivelmente há uma relação de difusão bem mais forte que uma relação química entre os dois componentes. Os modelos de Elovich e de Weber-Morris, modelos que preveem uma adsorção por eventos de difusão também se ajustaram tão bem nos índices de confiança AIC e BIC, sugerindo que a relação entre adsorvente e adsorbato é do tipo difusão e não química.

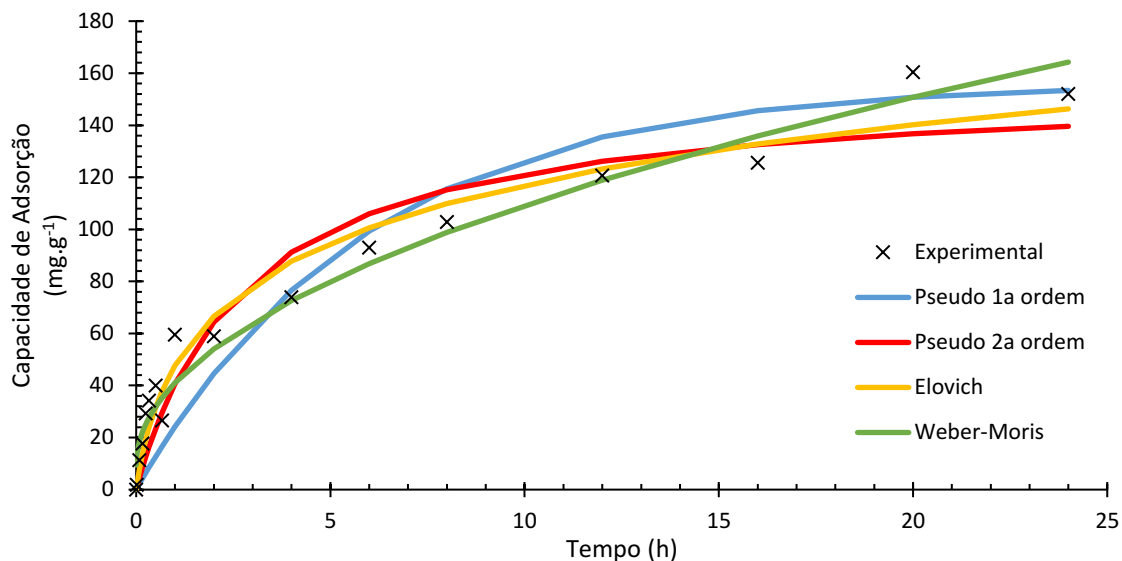
Tabela 15 – Índices estatísticos para cada modelo cinético para o CA 500 (45°C pH 7)

| Modelo | R ² | χ^2 | AIC | BIC |
|----------------------|----------------|-------------|-------------|-------------|
| Pseudoprimeira ordem | 0,999004 | 1,232634703 | 131,1714431 | 132,0046565 |
| Pseudossegunda ordem | 0,963475 | 122,1685517 | 149,8439712 | 150,6771846 |
| Elovich | 0,992148 | 41,60364598 | 121,0317118 | 122,6981385 |
| Weber-morris | 0,970018 | 154,8598 | 143,9825 | 145,6490 |

Fonte: Autoria própria (2021)

A Figura 28 apresenta a cinética de adsorção para as amostras de CAM 500 (45 °C e pH 7) e pode-se inferir que os melhores ajustes foram para os modelos de Weber-Morris e Elovich.

Figura 28 – Modelagem da cinética para o CAM 500 (45°C pH 7)



Fonte: Autoria própria (2021)

Pelos pontos experimentais nota-se que o tempo de equilíbrio é de 20h e que a capacidade de adsorção é aproximadamente 155,13 mg g⁻¹, possuindo uma capacidade de adsorção semelhante ao carbono ativado comercial, entretanto com um tempo de equilíbrio maior. Com os pontos experimentais foi possível realizar as regressões numéricas e determinar os parâmetros de cada modelo aplicado. Os parâmetros estão disponíveis na Tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros para cada modelo cinéticos para CAM 500 (45°C pH 7)

| Modelo | Parâmetro |
|----------------------|----------------------|
| Pseudoprimeira ordem | |
| k_1 | 0,168468 ± 0,023755 |
| Pseudossegunda ordem | |
| k_2 | 0,002253 ± 0,000319 |
| Elovich | |
| β | 0,0294902 ± 0,310984 |
| α | 104,2023 ± 23,13300 |
| Weber | |
| k_D | 31,60969 ± 1,417083 |
| C | 9,41386 ± 3,350199 |

Fonte: Autoria própria (2021)

A Tabela 17 apresenta os índices estatísticos referentes a adsorção do azul de merileno e o adsorvente CAM 500, pode-se induzir que os modelos que apresentam os melhores ajustes foram o modelo de Elovich e o modelo de Weber-Morris. Indicando mais uma vez que a interação desse

adsorvente com o azul de metileno, embora o modelo de pseudoprimeira ordem não tenha se ajustado tão bem em relação aos outros.

Santos *et al.* (2018) utilizou carbono ativado provindo de palha de azevém para a adsorção de azul de metileno em meio aquoso, mostrando que a adsorção de azul de metileno utilizando carbono ativado provindo de materiais de origem orgânica podem seguir a modelagem proposta pelo modelo de Elovich.

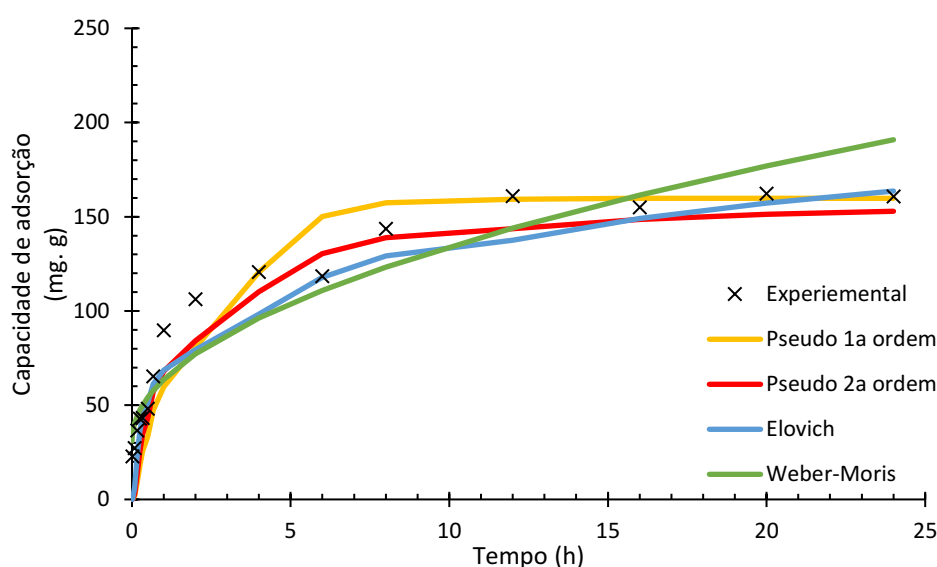
Tabela 17 – Índices estatísticos para cada modelo cinético para o CAM 500(45°C pH 7)

| Modelo | R ² | χ^2 | AIC | BIC |
|----------------------|----------------|----------|----------|----------|
| Pseudoprimeira ordem | 0,893081 | 259,6077 | 145,6545 | 146,4877 |
| Pseudossegunda ordem | 0,93554 | 127,6622 | 137,6346 | 138,4678 |
| Elovich | 0,967282 | 62,24059 | 128,7506 | 130,417 |
| Weber-Moris | 0,970735 | 61,54842 | 126,2324 | 127,8988 |

Fonte: Autoria própria (2021)

A Figura 29 apresenta a cinética de adsorção para as amostras de CAC para a temperaturas ótima de adsorção (45 °C) e a aplicação de cada modelo cinético de adsorção e pode-se atribuir a modelagem de Elovich é a melhor aproximação com os pontos experimentais.

Figura 29 – Modelagem da cinética de adsorção para o CAC (45°C pH 7)



Fonte: Autoria própria (2021)

Pelos pontos experimentais é possível extrair que o tempo de equilíbrio é de 12h e que a capacidade de adsorção é aproximadamente $156,57 \text{ mg g}^{-1}$ pode-se se realizar as regressões numéricas e determinar os parâmetros de cada modelo aplicado. Disponível na Tabela 18

Tabela 18 – Parâmetros para cada modelo cinéticos para o CAC (45°C pH 7)

| Modelo | Parâmetro |
|----------------------|----------------------------|
| Pseudoprimeira ordem | |
| k_1 | $-0,7024 \pm 0,105313$ |
| Pseudossegunda ordem | |
| k_2 | $0,0070 \pm 0,000753$ |
| Elovich | |
| β | $0,002342918 \pm 0,012176$ |
| α | $28,7198 \pm 1,68015$ |
| Weber-Morris | |
| k_D | $32,62843 \pm 2,959600$ |
| C | $31,02395 \pm 6,996945$ |

Fonte: Autoria própria (2021)

A Tabela 19 apresenta os índices estatísticos de ajuste para a adsorção do azul de metileno e o adsorvente CAC, pode-se induzir que o modelo que melhor apresenta melhores índices estatísticos foi o modelo de Elovich adsorção química,

De acordo com Wu, Tseng e Juang (2009) a modelagem de Elovich tende a representa a interação entre a adsorção de carbonos ativados e corante.

Tabela 19 – Índices estatísticos para cada modelo cinético para o CAC (45°C pH 7)

| Modelo | R^2 | χ^2 | AIC | BIC |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|
| Pseudoprimeira ordem | 0,910886 | 279,4414 | 145,1107 | 145,9439 |
| Pseudossegunda ordem | 0,965558 | 99,37886 | 128,9329 | 129,7661 |
| Elovich | 0,978492 | 67,65968 | 122,9213 | 124,5877 |
| Weber-Moris | 0,890144 | 292,7422 | 150,9151 | 152,5815 |

Fonte: Autoria própria (2021)

As Figuras 30, 31 e 32 mostram os 3 estágios de cada etapa da adsorção dos adsorventes, respectivamente, CA 500, CAM 500 e CAC. Para os três casos, a difusão inicial do processo resultou em um coeficiente linear diferente de zero, ou seja, possivelmente a resistência causada pela difusão se deve a espessura da camada limite mássica.

Figura 30 – Difusão intrapartícula para a amostra de CA 500

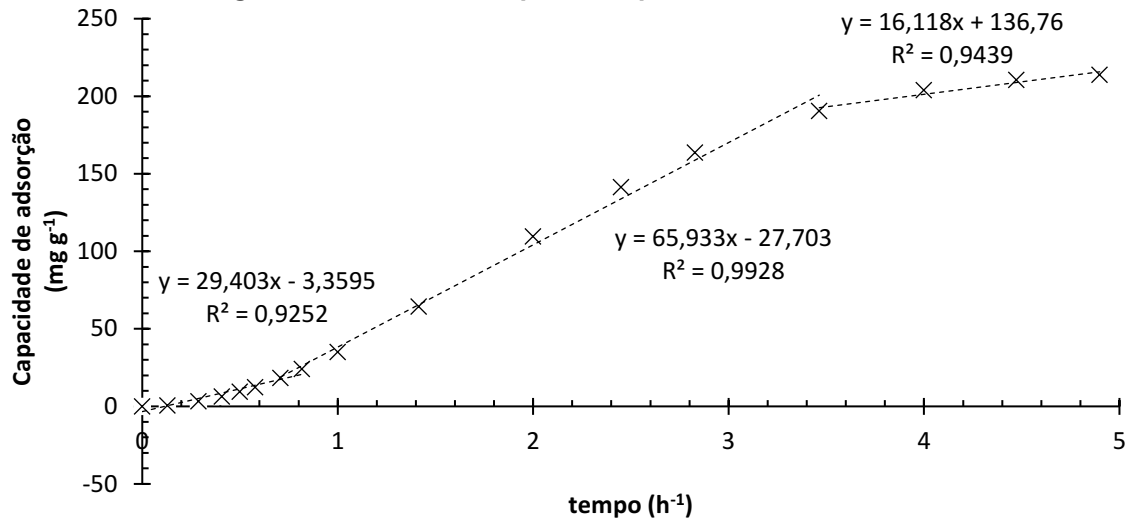


Figura 31 – Difusão intrapartícula para a amostra de CAM 500

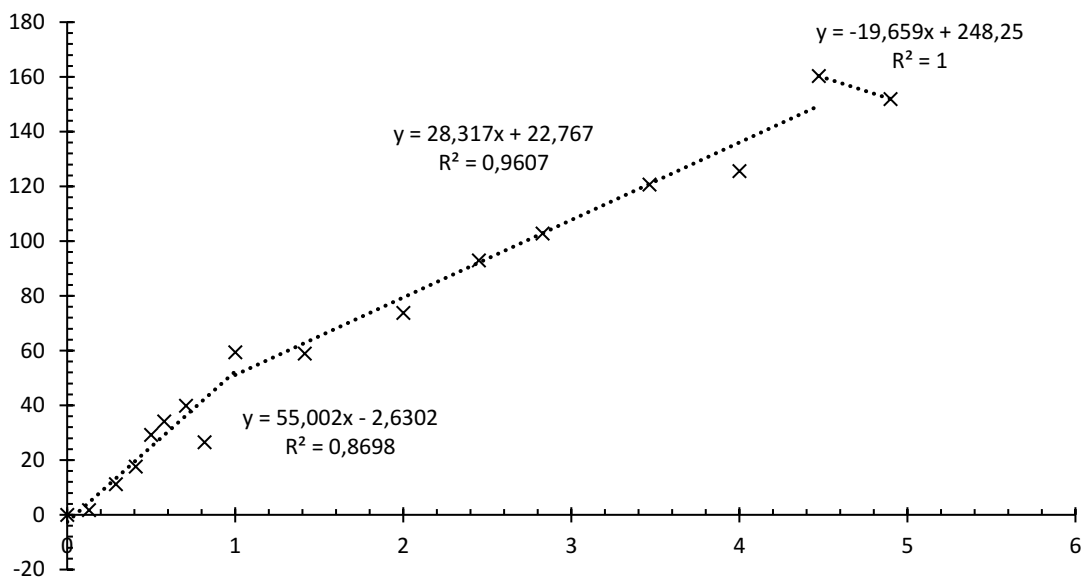
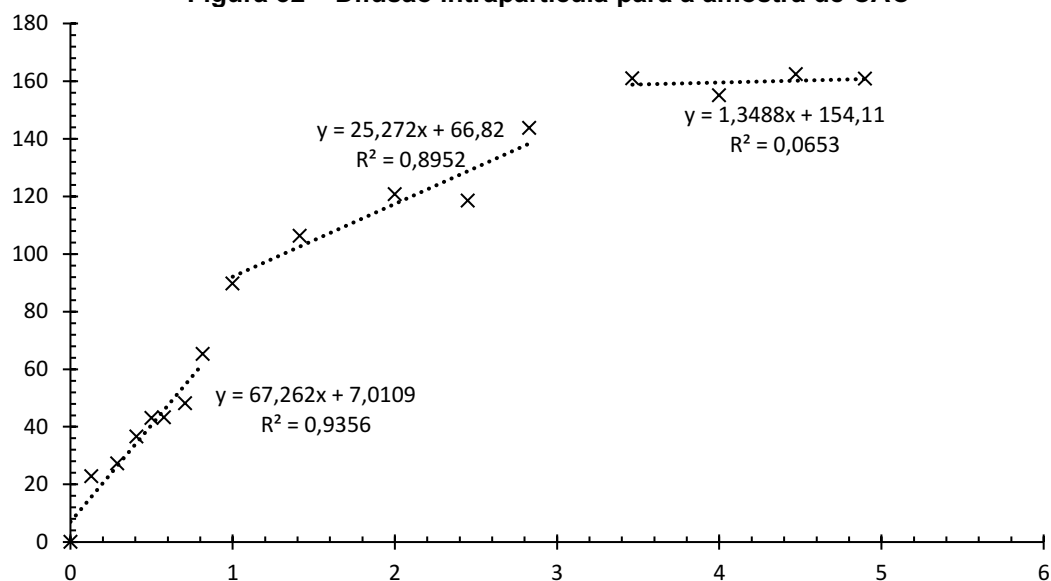


Figura 32 – Difusão intrapartícula para a amostra de CAC

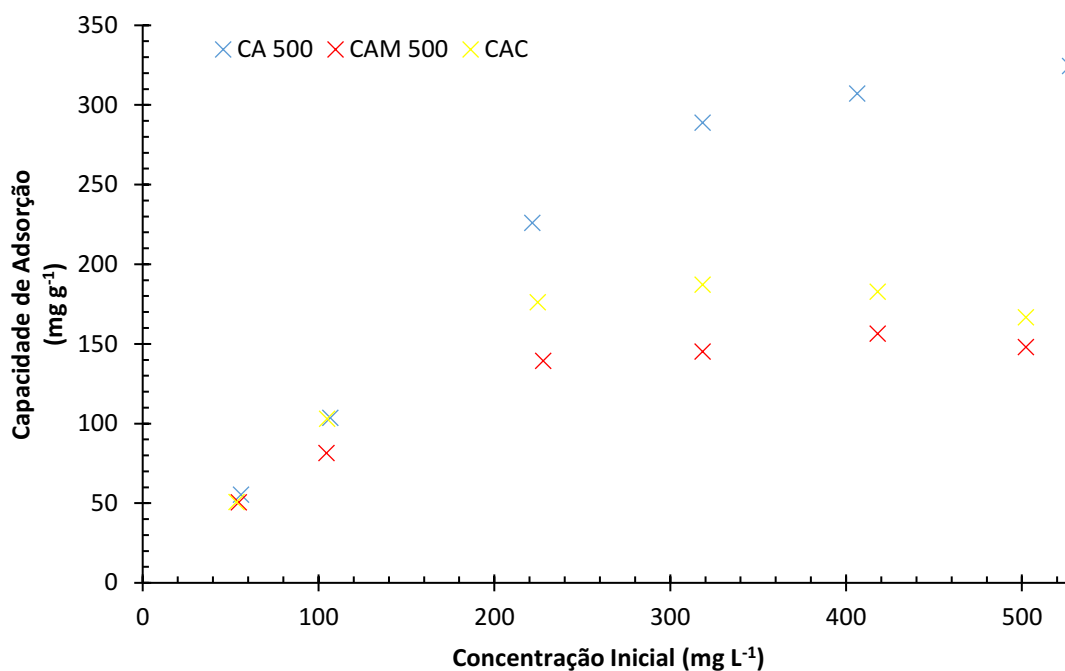


6.6. Isotermas de adsorção

Com os dados experimentais de isotermas de adsorção, foi possível montar tabelas que relaciona a capacidade de adsorção em mg g^{-1} , Remoção em % e concentração inicial mg L^{-1} disponíveis no APÊNDICE E para cada carbono ativado estudado.

Pela Figura 33 é possível observar que o melhor desempenho aconteceu para as isotermas do CA 500, chegando à capacidade de adsorção de $306,72 \text{ mg g}^{-1}$ uma remoção de 77,01 %, indicando ser um adsorvente com características melhores quando comparado ao carbono disponível no mercado. Mesmo as amostras de CAM 500 chegarem a ter uma capacidade de adsorção de $149,84 \text{ mg g}^{-1}$ com uma remoção de 39,09 % não ultrapassaram a capacidade de adsorção das amostras de CAC que foi de $178,14 \text{ mg g}^{-1}$ com uma remoção de 59,98 %, mas pelo gráfico pode-se estimar que o CAM 500 possuiu um desempenho semelhante ao CAC. De acordo com a mesma figura, as amostras de CA 500 CAM 500 e CAC podem apresentaram isoterma do tipo favorável (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

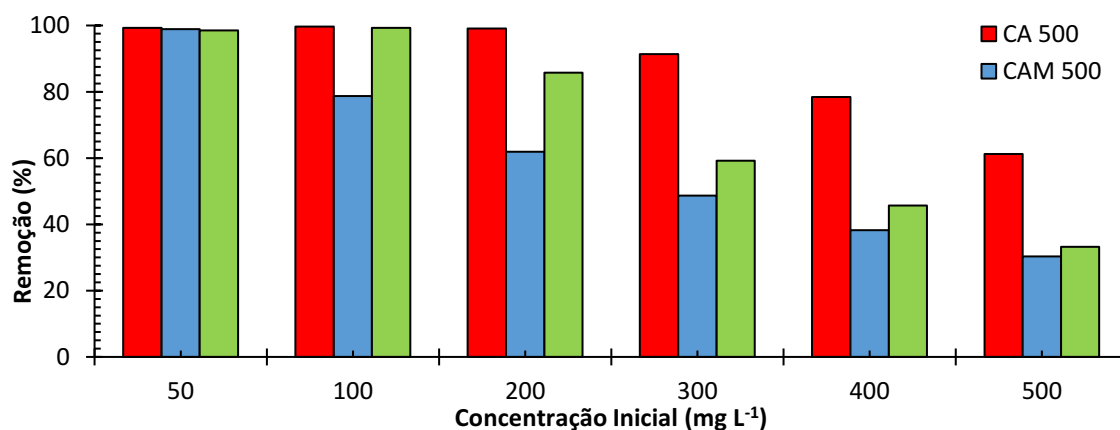
Figura 33 – Isotermas de adsorção para CA 500 CAM 500 e CAC (45°C pH 7)



Fonte: Autoria própria (2021)

Pela Figura 34, percebe-se que as maiores remoções ocorreram nas menores concentrações e que à medida que o meio se tornava mais concentrado a capacidade de remoção foi reduzindo. O melhor desempenho continua sendo do CA 500 com remoção praticamente absoluta (remoção maior que 98%) dos meios de 50, 100 e 200 mg L⁻¹ o CAC obteve remoção praticamente absoluta nos meios 50 e 100 mg L⁻¹, o CAM 500 obteve remoção praticamente absoluta apenas na solução de 50 mg L⁻¹

Figura 34 – Remoção (%) de azul de metileno para as amostras de CA 500 CAM 500 e CAC (45°C e pH 7)



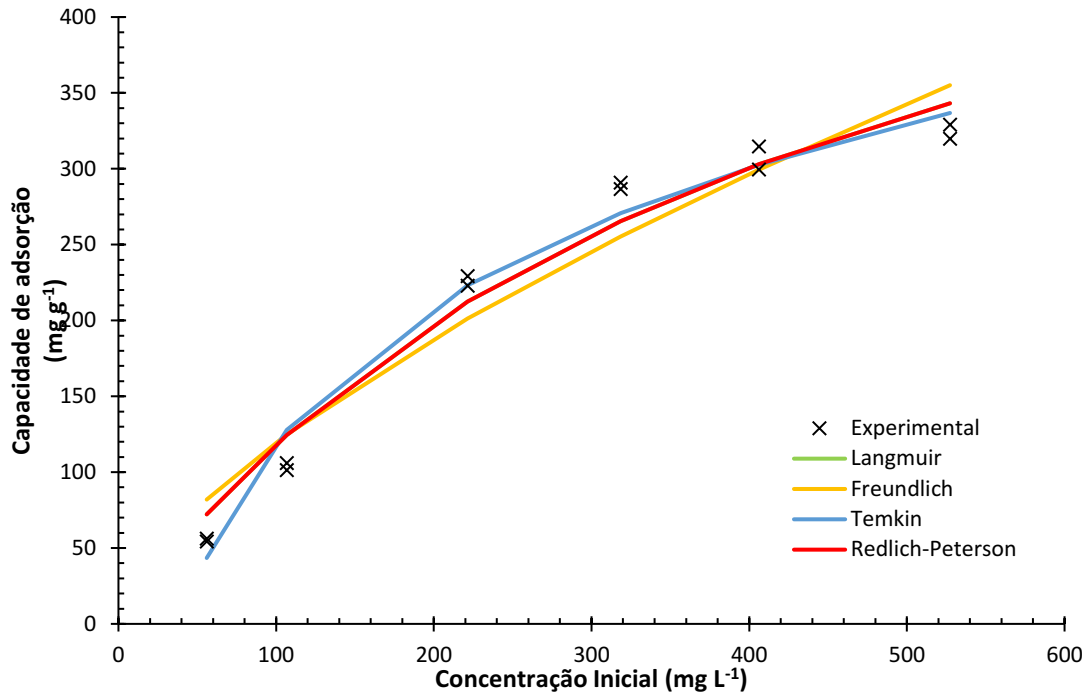
Fonte: Autoria própria (2021)

Segundo as isotermas de Giles, Smith e Huitson (1974) (Figura 5) o comportamento predominante da adsorção em meio líquido dos adsorventes estudados, são caracterizados como L no subgrupo 2, ou seja possivelmente a formação completa da monocamada.

6.6.1. Modelagem para as isotermas de adsorção

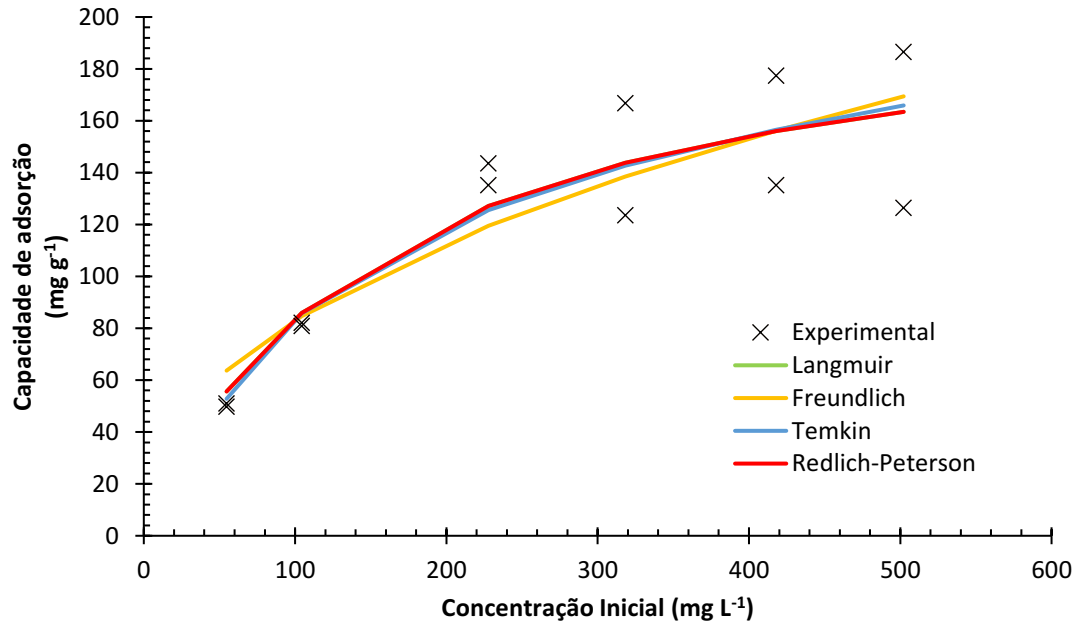
As Figuras 35, 36 e 37 apresentam as isotermas de adsorção para as amostras de CA 500 CAM 500 e CAC respectivamente para a temperatura de adsorção de 45 °C com pH 7 aplicado de cada modelo isotérmico feitas em duplicata. De modo geral, os adsorventes CAM 500 e CA 500 apresentaram o mesmo comportamento, indicam que o modelo que possui a melhor aproximação foi o de Redlich-Peterson, para o CAC a isoterma de Temkin obteve a melhor aproximação para as amostras de CAC. Os dados experimentais estão disponíveis no APÊNDICE E para cada amostra. Nos três experimentos que se seguem, a aproximação feita pela modelagem de Redlich-Peterson coincidiu com a modelagem de Langmuir, pelo fato de o parâmetro g de Redlich-Peterson ser igual a 1, podendo inferir que as características adotadas pelo modelo de Langmuir se adequam para os três adsorventes para a adsorção do azul de metileno.

Figura 35 – Modelagem de isoterma de adsorção com o CA 500 (45°C pH 7)

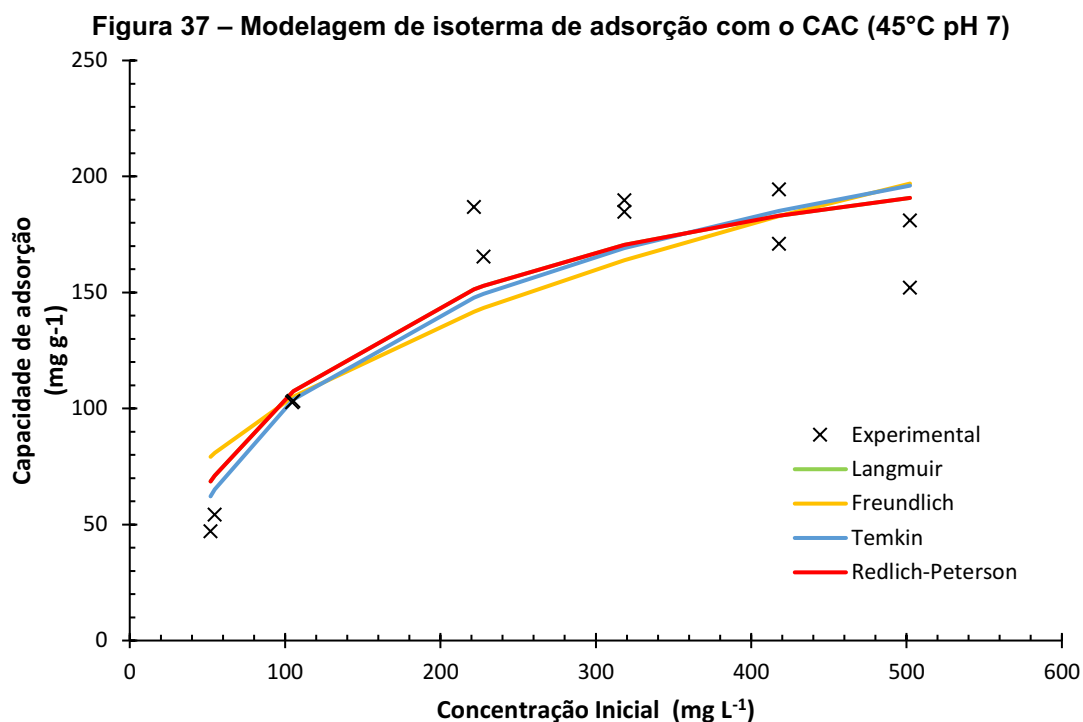


Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 36 – Modelagem de isoterma de adsorção com o CAM 500 (45°C pH 7)



Fonte: Autoria própria (2021)



Fonte: Autoria própria (2021)

Utilizando os dados de adsorção fornecidos pelo APENDICE E foi possível a confecção das Tabelas 20, 21 e 22 para os parâmetros para cada modelo. De modo geral, os três adsorventes apresentaram as mesmas características de isotermas de adsorção. O valor positivo do parâmetro b_T de Temkin sugere uma adsorção endotérmica segundo da Silva *et al.* (2018) o que explicaria que em altas temperaturas a adsorção é favorecida o que corrobora ao teste de adsorção do item 6.4.3 do presente trabalho. Segundo Nascimento *et al.* (2014) o parâmetro n menor que 1 significaria que a isoterma é do tipo favorável. De mesmo modo avaliando a adsorção pelo parâmetro k_L é possível determinar o parâmetro R_L do fator de separação de Langmuir pela Equação (24).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_i} \quad (24)$$

Como o valor de R_L retornou valores muito próximos de zero para todos os adsorventes (média de 0,644 para CA 500, 0,740 para CAM 500 e 0,715 para CAC) indicando que a isoterma é do tipo favorável.

Tabela 20 – Parâmetros para cada modelo de isoterma de adsorção para CA 500 (45 °C pH 7)

| Modelo | Parâmetro |
|--|---------------------|
| Langmuir | |
| q_{\max} (mg g ⁻¹) | 618,9 ± 79,73 |
| k_L (mg L ⁻¹) | 0,0024 ± 0,0005 |
| Freundlich | |
| k_F (mg ^{-1-(1/n)} g ⁻¹ L ^{1/n}) | 5,901 ± 2,515 |
| n | 0,6537 ± 0,0722 |
| Tenkin | |
| b_T (mol g mg ⁻¹ J ⁻¹) | 20,22 ± 0,9318 |
| k_T (g mg ⁻¹) | 0,02491 ± 0,002110 |
| Redlich-Peterson | |
| k_{PR} | 1,4605 ± 0,1623 |
| a_{RP} | 0,002360 ± 0,000555 |
| g | 1 |

Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 21 – Parâmetros para cada modelo de isoterma de adsorção para CAM 500 (45 °C pH 7)

| Modelo | Parâmetro |
|--|---------------------|
| Langmuir | |
| q_{\max} (mg g ⁻¹) | 214,2 ± 28,87 |
| k_L (mg L ⁻¹) | 0,0064 ± 0,002419 |
| Freundlich | |
| k_F (mg ^{-1-(1/n)} g ⁻¹ L ^{1/n}) | 10,88±5,804 |
| n | 0,4414±0,09222 |
| Tenkin | |
| b_T (g mg ⁻¹ J ⁻¹) | 51,82 ± 7,714 |
| k_T (g mg ⁻¹) | 0,05144 ± 0,01921 |
| Redlich-Peterson | |
| k_{PR} | 1,373 ± 0,3500 |
| a_{RP} | 0,006413 ± 0,002419 |
| g | 1 |

Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 22 – Parâmetros para cada modelo de isoterma de adsorção para CAC (45 °C pH 7)

| Modelo | Parâmetro |
|--|-------------------------|
| Langmuir | |
| $q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$ | $240,2 \pm 26,17$ |
| $k_L(\text{mg L}^{-1})$ | $0,007679 \pm 0,002544$ |
| Freundlich | |
| $k_F(\text{mg}^{-1-(1/n)} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n})$ | $16,18 \pm 8,562$ |
| n | $0,4018 \pm 0,09175$ |
| Temkin | |
| $b_T(\text{g mg}^{-1} \text{J}^{-1})$ | $44,76 \pm 6,319$ |
| $k_T(\text{g mg}^{-1})$ | $0,05505 \pm 0,01997$ |
| Redlich-Peterson | |
| k_{PR} | $1,845 \pm 0,4315$ |
| a_{RP} | $0,007679 \pm 0,002544$ |
| g | 1 |

Fonte: Autoria própria (2021)

As Tabelas 23, 24 e 25 reúnem todos os parâmetros estatísticos extraídos pelas regressões numéricas aplicados a cada modelo. O R^2_{\max} de para o CA 500 foi de 0,9984, R^2_{\max} para o CAM 500 foi de 0,8449 e R^2_{\max} para o CAC foi de 0,9695. Os três carbonos obtiveram um comportamento de avaliação de parâmetros semelhante, os três modelos que possuem valores muito próximos são os modelos de Temkin, Langmuir e Redlich-Peterson, sendo a melhor avaliação para o CA 500 o modelo de Temkin, e para o CAM 500 e CAC os modelos de Langmuir e Redlich Peterson. A aproximação da modelagem de Langmuir era esperada para os Carbonos CA 500 e CAM 500, uma vêz que a caracterização da isoterma de fisissorção de nitrogênio resultou em uma isoterma do Tipo I, também conhecida como isoterma de Langmuir. De modo geral pode-se presumir que a semelhança destes três adsorventes confere potencial para a transformação de sementes de maracujá em carbonos ativados e sua aceitação no mercado. A semelhança entre o CA 500 e o CAM 500 pode-se inferir que a magnetização não causou diferenças significativas no comportamento de isoterma de adsorção para estes substratos.

Tabela 23 – Índices estatísticos para cada modelo isoterma de adsorção para o CA 500 (45 °C pH 7)

| Modelo | R ² | χ^2 | AIC | BIC |
|------------------|----------------|----------|--------|--------|
| Langmuir | 0,9700 | 383,77 | 107,31 | 108,28 |
| Freundlich | 0,9376 | 798,53 | 116,10 | 117,07 |
| Temkin | 0,9792 | 266,27 | 102,92 | 103,89 |
| Redlich-Peterson | 0,9700 | 295,85 | 104,92 | 106,38 |

Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 24 – Índices estatísticos para cada modelo isoterma de adsorção para o CAM 500 (45 °C pH 7)

| Modelos | R ² | χ^2 | AIC | BIC |
|------------------|----------------|----------|--------|--------|
| Langmuir | 0,8239 | 415,48 | 108,26 | 109,23 |
| Freundlich | 0,7777 | 524,61 | 111,06 | 112,03 |
| Temkin | 0,8186 | 428,13 | 108,62 | 109,59 |
| Redlich-Peterson | 0,8239 | 461,65 | 110,26 | 111,72 |

Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 25 – Parâmetros estatísticos para cada modelo isoterma de adsorção para o CAC (45 °C pH 7)

| Modelo | R ² | χ^2 | AIC | BIC |
|------------------|----------------|----------|--------|--------|
| Langmuir | 0,8530 | 463,82 | 109,58 | 110,55 |
| Freundlich | 0,7498 | 789,57 | 115,97 | 116,94 |
| Temkin | 0,8338 | 524,49 | 111,06 | 112,03 |
| Redlich-Peterson | 0,8530 | 515,36 | 111,59 | 113,04 |

Fonte: Autoria própria (2021)

7. CONCLUSÕES

As sementes de maracujá mostraram ser um material precursor de baixo custo para síntese de carbono ativado e apresentaram grande potencial para se tornarem material de alta superfície específica e com capacidade de adsorção tão satisfatório quanto os materiais adsorventes disponíveis comercialmente'. O rendimento de produção do carbono ativado magnético se mostrou maior que a produção do carbono ativado não-magnético devido a incorporação das partículas magnéticas, desse modo o CA 500 e CAM 500 apresentam-se atrativos para a síntese em grande escala.

O não-magnético (CA 500) quando aplicado a um processo de adsorção de corante azul metileno mostrou-se mais eficiente que a amostra de CAC e o carbono ativado magnético (CAM 500) mostrou-se um desempenho semelhante ao carbono ativado comercial, apresentando potencial comercial dos adsorventes sintetizados. Os adsorventes CA 500, CAM 500 e CAC apresentaram comportamentos bem semelhantes: remoção de 99 % de azul de metileno a 45°C, comportamento de isoterma de adsorção favorável com modelagem Langmuir, ou seja microporosidade e sítios homogêneos também verificada nas isotermas de nitrogênio, interações entre o adsorvente-adsorbato endotérmica, ou seja, o aumento de temperatura favorece adsorção, desse modo, indicando que o processo de magnetização não altera significativamente o comportamento do adsorvente, embora o processo de magnetização tenha alterado significativamente as características dos adsorventes: diminuição da superfície específica, aumento da quantidade de compostos não voláteis presentes no adsorvente, aumento da acidez na superfície a magnetização não alterou significativamente o comportamento de adsorção, todos os adsorventes apresentaram uma adsorção associada a difusão de partícula, mostrando que esse processo de magnetização possui potencial para ser aplicado a outros materiais adsorventes sem alterar significativamente o comportamento dos adsorventes.

Desse modo, o presente trabalho confirma a excelência de sintetizar carbono ativado com as sementes de maracujá, magnetiza-los e sua aplicação na remoção de corante disponíveis no ambiente.

REFERÊNCIAS

ABIT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA TEXTIL e CONFECÇÃO). **Perfil do Setor**. 2019. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 12 de dezembro de 2020.

AKAIKE, H.; A new look at the statistical model identification. **IEEE Transactions on Automatic Control**. Boston, v. 19, n. 6, p. 716-723, 1974.

ALCANTRA, M. R.E DALTIN, D.; A química do processo têxtil. **Química nova**. v.19, n.3, p. 320, 1995

AL-GHOUTI M. A. E AL-ABSI Rana S.; Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater. **Nature Research**, v. 10, n. 15928, 2020.

ALMEIDA, R.P *et al.*; Utilização de carvão ativado do resíduo da semente do maracujá para remoção de azul de metileno. *In*. 59º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2019, João Pessoa. **Anais59º Congresso Brasileiro de Química**, João Pessoa: UFPB, 2019.

ANYIKA, C. *et al.*; Synthesis and characterization of magnetic activated carbon developed from palm kernel shells. **Nanotechnol. Environ Engineer**, v. 2, n. 16. p. 1-25, 2017.

AO, W. *et. al.*; Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Beijing, v. 92. p. 958-979, 2018.

BAGHERI, A. R. *et al.*; Comparative study on ultrasonic assisted adsorption of dyes from single system onto Fe₃O₄ magnetite nanoparticles loaded on activated carbon: Experimental design methodology. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 294-304 2017,

BHATIA, D.; Adsorption Study for the Separation of Isonicotinic Acid from Aqueous Solution Using Activated Carbon/Fe₃O₄ Composites. **Journal of Chem. Engineer**, Índia, v. 63, n. 2, p. 436-445, 2018.

BRADLEY, R. H., RAND, B; On the physical adsorption of vapors by microporus carbons. **Jornal of colloid and interface Science**. n. 169, 1995.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resoluções do Conama: resoluções vigentes publicadas entre julho de 1984 e maio de 2006**. Brasília. Disponível em: https://www.mpms.mp.br/portal/manual_ambiental/arquivos/Resolu%C3%A7%C3%B5es%20CONAMA%20julho%201984%20at%C3%A9%20maio%202006.pdf. Acesso em 29 novembro de 2021.

BROWN, E. M; **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications**, Canada, 1984.

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

CASIMIR, D. J, KEFFORD, J. F, WHITEFIELD, F. B. ; Technology and flavor chemistry of passion fruit juices and concentrates. **Advances in Food Research**, Australia, v. 27, p. 243-290, 1981.

CASTELLAN,G; **Fundamentos de Físico-Química**, LTC, Rio de Janeiro:,1986.

CAZETTA, A. L. *et al.*; NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 2011, p. 117-125, 2011

CAZETTA, A. L., *et al.*; Magnetic Activated Carbon Derived from Biomass Waste by Concurrent Synthesis: Efficient Adsorbent for Toxic Dyes. **ACS sustainable chemistry and engineering**, Washington, v. 4, n. 3, p. 1058-1068, 2016.

CHEMICALIZE, **3,7-bis(Dimethylamino)- phenothiazin-5-ium chloride**. Disponível em: [https://chemicalize.com/app/search/3%2C7-bis\(Dimethylamino\)-%20phenothiazin-5-ium%20chloride](https://chemicalize.com/app/search/3%2C7-bis(Dimethylamino)-%20phenothiazin-5-ium%20chloride). Acesso em: 20 de novembro de 2021.

COSTA, Y. de J. *et al.*; Uso de mesocarpo de maracujá-amarelo como biossorvente para remoção de Cr(VI) de soluções aquosas. *In: XI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA*, Campinas de 19 a 22 de julho de 2015. **Anais do XI congresso brasileiro de engenharia química em iniciação científica**, Campinas: UNICAMP, 2015.

DAOU, T.J. *et al.*; Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles, **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 4399-4404, 2006.

DAVINI, Paolo; Flue gas treatment by activated carbon obtained from oil-fired fly ash. **Carbon**, v.40, n. 202, p. 1973-1979, 2002

DEMIRAL, H. *et al.* Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 2, p. 206–213, 2011.

DEOLIN, M H. da S. *et al.*; Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorvente. *In: VIII EPCC - ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA* de 22 a 25 de outubro de 2013. **Anais do VIII EPCC Encontro Internacional de Produção Científica**, Maringá: UNICESUMAR, 2013.

DJILANI, C. *et al.*; Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 53, p. 112-121, 2015.

DUAN, X. *et al.*; Synthesis of activated carbon fibers from cotton by micro wave induced H_3PO_4 activation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v.2016, p.1-8. 2015.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Mandioca e Fruticultura. **Base de dados – maracujá**; 2020. Disponível em: http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/dados/brasil/maracuja/b1_maracuja.pdf. Acesso em: 24 de maio de 2021.

UNESP (Universidade Estadual Paulista), **Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IRS)**. Disponível em: <https://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm> Acesso em: 18 de setembro de 2020

FALEIRO, F. G., JUQUEIRA, N. T. v.; **Maracujá: o produtor pergunta, a Embrapa responde**, [S.l.s.n], 2017.

FERRARI, R. A.; COLUSSI, F., AYUB, R. A.; Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá- aproveitamento das sementes. **Revista Brasileira Fruticultura**, v. 26, n. 1, p.101-102, 2004.

FIGUEREDO, P. L. M.; **Adsorção de ibuprofeno e ácido clofibríco em carvões ativado**s. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química E Bioquímica) – Departamento de Química, REQUIMTE. Faculdade de Ciência e Tecnologia, Lisboa, 2012.

FIORENTIN, L. D. *et al.*; Análise da secagem do bagaço de laranja em camada fina utilizando modelos semi-teóricos e empíricos. **Engevista**, v. 14, n. 1. p. 22-33, abr, 2012

FOO, K. Y., HAMEED B. H.; Microwave-assisted regeneration of activated carbono. **Bioresource Technology**. v. 119, p 41-47. 2012.

FOUST, A. S. *et al.* **Princípio das operações unitárias**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1982.

FREITAS, F. B. A. de *et al.*; Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. 2015 In. 5º Encontro Regional de Química e 4º Encontro Nacional de Química. 2015. **Anais do 5º Encontro regional de química e 4º encontro nacional de química**, Mossoró, 2015. p. 610-618

GAO, J. *et al.*; Adsorption of methylene blue onto activated carbono produced from tea (*Camellia sinensis* L.) seed shells: kinetics, equilibrium, and thermodynamics studies. **Journal of Zhejiang University Science of Beijing (Biomedicine & Biotechnology)**, v. 14 n. 7 p. 650-658, 2013.

GIRGIS, B. S. *et al.*; Activated carbon from sugar cane bagasse by carbonization in the presence of inorganic acids. **Journal of Chemistry. Technology and Biotechnology**, 1994

GLOBO RURAL; **Embrapa desenvolve nova variedade de maracujá**, Disponível em: <http://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2014/05/embrapa-desenvolve-maracuja-mais-resistente-e-com-alta-produtividade.html>. Acesso em 01 de agosto de 2020

GUARATINI, C. C.I.; ZANONI, M. v. B.; Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n 1, 2000.

GÜNEŞ, E. e KAYGUSUZB, T.; Adsorption of reactive blue 222 onto an industrial solid waste included al (iii) hydroxide: ph, ionic strength, isotherms, and kinetics studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 9, p. 2510-2517, Turquia, 2013.

GUO, J.; LUA, A.. C.; Textural and chemical characterisations of activated carbon prepared from oil-palm stone pre-treated with various impregnating agents. **Journal of Porous Materials**. v.7, n.2000, p. 491–497, 2000

JORGE, N., *et al.*, Composição centesimal e atividade antioxidante do extrato de sementes de maracujá (*passiflora edulis*) em óleo de soja. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 39, n. 4, p. 380-385, Goiania, 2009.

KAKAVANDI, B. *et al.*; Synthesis and properties of Fe₃O₄-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Iranian Journal of Environmental Health Sciences & Engineering**, v. 10, n. 19, p. 1-9, 2013

KOMATSU, J., S., MANDELLI, D., CARVALHO, W. A.; mesoporous magnetic activated carbon (M2AC) from cotton textile after application as adsorbent – characterization. *In*: 20° Congresso Brasileiro de Catálise, São Paulo, 2019. **Anais do 20° Congresso Brasileiro de Catálise**, São Paulo, Sociedade Brasileira de Catálise 2019.

KUNZ, A.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P.; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, Vol. 25, No. 1, p. 78-82, 2002.

LEITE, F. S.A. *et al.*; Reaproveitamento de semente de maracujá para a produção de carvão ativado com ativação química. *In*: XXXIX congresso brasileiro de sistemas particulados, 2019 Belém. **Anais do XXXIX congresso brasileiro de sistemas particulados**, Belém: UFPA, 2019.

LEITE, M. A. F. DE O.; **Elaboração de carvão magnético para remoção de bisfenol a em águas contaminadas**, 2016. Dissertação (Mestrado em Nanociências e Nanobiotecnologia) Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Nanobiotecnologia. Brasília: UNB, 2016.

LILLO-RODENAS, M.A. *et al.*; Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH An insight into the chemical activation mechanism. **Carbon**, n. 41, p. 267–275, 2003.

LIMA. *et al.* **Obtenção simplificada de carvão ativado magnético para tratamento de efluentes e produção de catalisadores**. [S.l.]. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/vitrinetecnologica/biodiversidade-e-meio-ambiente/obtencao-simplificada-de-carvao-ativado-magnetico-para-tratamento-de-efluentes-e-producao-de-catalisadores/>. Acesso em 18 de dezembro de 2020.

LINHARES, F. DE A. *et al.*; Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia Cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 74—79, 2016.

LIU, Q., *et al.*; Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 82, p.170–177.2008.

LIU, Y., LIU, Y.; Review: Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, **Separation and Purification Technology**, n. 61, p. 229–242, 2007.

LOPEZ-RAMON *et al.*; On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, n. 37, p.1215–1221, 1998.

MESQUITA, A, C. N de; **Composição nutricional de resíduos de frutas com uso potencial na alimentação de aves**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) - Programa de Pós-Graduação em ciência animal, Universidade Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2018.

MKUNGUNUGWA T. *et al.*; Synthesis and characterisation of activated carbon obtained from marula (*sclerocarya birrea*) nutshell, **journal Of Chemistry**, v. 2021, p. 1-9, 2021.

MORAIS, R. de M. *et al.*; Produção de carvão ativado a partir de *Eucalyptus dunnii* para adsorção de corante azul de metileno. **Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, n.10,p. 78-87, 2019.

MOREIRA, R. N., MARINHO, L. F. de L. E BARBOSA, F. L. S.; **O modelo de produção sustentável upcycling: o caso da empresa terracycle**, 2015.

MORENO-CASTILLA, C., LOPES-RAMON M.v. E CARRASCO-MARIN, F; Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, **Carbon**, n. 38, p. 1995 – 2001, 2000.

NASCIMENTO, R. F. do *et al.*; **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza, Editora UFC, 2014

- NETO, B. de B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E.; **Como Fazer experimentos**: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2ª ed. Editora da Unicamp, Campinas, 2001.
- OLIVEIRA, D. A. *et al.*; Valorization of passion fruit (*Passiflora edulis sp.*) by-products: sustainable recovery and biological activities. **Journal of Supercritical Fluids**, n. 111, 2016
- ÖNAL, Y *et al.*; Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization. **Journal of Hazardous Materials**, n.148, p. 727–734, 2007.
- PAVIA, D. L. *et al.*; **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 5ª ed. Brasil, 2016.
- PEREIRA, M. F. R. *et al.*; Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. **Carbon**, v. 41, n. 4, p. 811-821, 2003.
- PEREIRA, M. G.; **Caracterização do óleo de sementes de maracujá doce (*passiflora alata curtis*) e de maracujá azedo (*passiflora edulis f.flavicarpa*) obtido por diferentes métodos de extração**, 2017. Tese (doutorado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2017.
- PIZATO, E. *et al.*; Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI. **Engenharia Sanitária Ambiente**, v.22 n.5, 2017.
- RAYÓN, E., *et al.*; Microstructure, mechanical, and thermogravimetric characterization of cellulosic by-products obtained from biomass seeds. **International Journal of Food Properties**, v. 18, p. 1211-1222, 2015.
- REDDY, K S. K., SHOAIBI, A. AL E SRINIVASAKANNAN, C.; A comparison of microstructure and adsorption characteristics of activated carbons by CO₂ and H₃PO₄ activation from date palm pits. **New carbon materials**, v. 27, n.5, 2012.
- REFFAS, A. *et al.*; Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 779–7882010.
- REGALBUTO, J. R.; **The engineering of pt/carbon catalyst preparation for application on proton exchange fuel cell membrane (PEFCM)**, 2004. Final Report (Research Experience for Undergraduates) - Catalysis Laboratory, Chicago: University of Illinois, 2004;
- REIS, E. N. dos, JESUS, E. de, SILVA, A. S.; Avaliação do potencial de utilização de resíduos de sementes de frutas como auxiliar de floculação no tratamento de água. **Interfaces Científicas - Saúde e Ambiente**, v.5, n. 1, Edição Especial, p. 145 – 152, Aracaju, 2016.

RIMOLI, M. F DA S. *et al.*; Preparation and characterization of carbon from the fruit of brazil nut tree activated by physical process. **Revista Árvore**, v. 43 n.2 ,2019.

RIZWANA, H., OTIBI, F. AL., AL-MALKI, N.; Chemical Composition, FTIR Studies and Antibacterial Activity of *Passiflora edulis f. edulis* (Fruit),. **Journal of Pure Applied Microbiology**, v. 13, n.4, p. 2489-2498, 2019.

ROCHA, W. D.; **Carvão Ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Programa de Pós-Graduação do departamento de Engenharia Mineral , Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2006.

RODRIGUES, E. v. F. *et al.*; Análise do ponto de carga zero (PCZ) e curva cinética para teste de adsorção de carvão ativado, oriundo da semente de maracujá, em solução de azul de metileno, In: Congresso brasileiro de engenharia química em iniciação científica, 21 a 24 de julho de 2019 Uberlândia. **Anais de Congresso Brasileiro em Iniciação Científica**, Uberlândia, 2019.

RUTHVEN, D. .M; **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York, John Wiley e sons, 1984.

SAMICO, G. F.; **Caracterização física e química de sementes de maracujá (Passiflora edulisFlavicarpa, DEG) e seu aproveitamento integral: óleo e torta**,2010. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, , Rio de Janeiro: UFRRJ, 2010.

SANTOS, J. C. O. *et al.*; Thermal Stability and Kinetic Study on Thermal Decomposition of Commercial Edible Oils by Thermogravimetry. **Food Engineering and Physical Properties**, v. 67, n.4, p. 1393-1396, 2002

SANTOS, M. C. dos; Cinética de adsorção do azul de metileno por carvão ativado obtido da palha de azevém. *In*: 10º SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO de 6 a 8 de novembro de 2018. **Anais do 10º SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO – SIEPE**, Santana do Livramento: Universidade Federal do Pampa, 2018.

SANTOS, O. v. *et al.*; Utilization of agroindustrial residue from passion fruit (*Passiflora edulis*) seeds as a source of fatty acids and bioactive substances. **Food Science and Technology**, v.41, p. 218-225, 2021.

SCHETTINO JR, M. A. Ativação do carvão de casca de arroz utilizando NaOH., **Dissertação**, 2004. Disponível em: <https://www.yumpu.com/pt/document/read/13041276/ativacao-quimica-do-carvao-de-casca-de-arroz-cce-ufes>. Acesso em: 23 out. 2019.

SCHNEIDER, L. T. *et al.*; Influência da temperatura de pirólise na produção de carvão de resíduo de fecularia de mandioca para a adsorção de chumbo. *In*: X

Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, de 4 a 7 de novembro de 2019, Fortaleza. **Anais do X Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**, Fortaleza: Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais, 2019

SCHWARZ, G.; Estimating the dimensional of a model. **Annals of Statistics**, Hayward v. 6, n. 2, p. 461-464, 1978.

SEBRAE NACIONAL; **O cultivo e o mercado do maracujá**, 2016. Disponível em: <https://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/o-cultivo-e-o-mercado-do-maracuja,108da5d3902e2410VgnVCM100000b272010aRCRD>. Acesso em: 24 de novembro de 2019.

SEIXAS, F. L., Gimenes, M. L., Fernandes-Machado, N. R. C.; Tratamento da vinhaça por adsorção em carvão de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 39, n. 2, p. 172-179, 2016.

SILVA, A. T. da; **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de Pinus elliottii como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, 2005

SILVA, F.. M da. *et al.*; Adsorção do corante têxtil azul de remazol r por pseudocaule da bananeira (*Musa sp*). **Cadernos de Pesquisa**, v. 17 n. 3, p. 71-77, 2010.

SILVA, J. E. *et al.*; Estudo de cinética e equilíbrio de adsorção empregando a casca do coco modificada quimicamente para a remoção de Pb(II) de banho sintético. **Virtual de Química**, v. 10, n. 5, p. 1248-1262, 2018

SILVA, M. R. *et al.*; Caracterização química de frutos nativos do cerrado. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.38, n.6, p.1790-1793, 2008

SILVA, W *et al.*; Aplicação das cascas e sementes do maracujá (*passiflora edulis*) na obtenção do ponto de carga zero. *In: 55° Congresso Brasileiro De Química*, de de 2 a 6 de novembro de 2015, Goiânia. **Anais de congresso, 55° Congresso brasileiro de química**, Goiânia: UFG ,2015

SILVA, W. G. da; Remoção de chumbo em soluções aquosas por Biossorção utilizando cascas de maracujá quimicamente modificados. *In: XIV Encontro nacional de estudantes de engenharia ambiental*, Outubro 2016. **Anais do XIV Encontro nacional de estudantes de engenharia ambiental**, Brasília 2016 p. 64-71..

SILVEIRA *et al.* Síntese e caracterização de carvões ativados Fe/C a partir de palha de coco para a remoção de cromo em efluentes líquidos. *In: 20° Congresso Brasileiro de Catálise*, 1 a 5 de setembro de 2019. São Paulo. **Anais 20° Congresso Brasileiro de Catálise** São Paulo: Sociedade Brasileira de Catálise, 2019.

SKOOG *et al.* **Fundamento de química analítica**. ed.8^a, Thompson, 2006.

STHDA, **Regression Model Accuracy Metrics: R-square, AIC, BIC, Cp and more**. Disponível em: <http://www.sthda.com/english/articles/38-regression-model-validation/158-regression-model-accuracy-metrics-r-square-aic-bic-cp-and-more/>. Acesso em: 10 de novembro de 2020.

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 and De Gruyter**, v. 87, n.9-10, p. 1051-1069, 2015.

WANG, Y. *et al.*; Methylene blue adsorption by activated carbon, nickel alginate/activated carbon aerogel, and nickel alginate/graphene oxide aerogel: a comparison study. **Journal of Materials Research and Ecology**, v. 9 p. 12443-12460, 2020.

WU, F. TSENG, R., JUANG, R.; Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**. Taiwan, v. 150, p.366–373, 2009.

ZANATTA, E. R.; **Estudo cinético da pirólise das biomassas: bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana**, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Toledo: UNIOEST, 2012.

ZENEBON, O., PASCUET, N. S. E T., Paulo; **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Instituto Adolfo Lutz, 4^a ed. 2008

ZHANG, W., *et al.*; Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p.429– 436, 2011.

ZEFERINO, L. F, FREITAS, P. A. M.; **Estudo cinético da adsorção do coranteindigo blue (2,2'-bis -2,3 -diidro -3 -oxoindolilideno) em fibras de casca de coco verde (cocos nucifera L)**, 2014. Disponível em: <https://maua.br/files/122014/estudo-cinetico-da-adsorcao-do-corante.pdf>. Acesso em: 25 de maio de 2021.

APÊNDICE A – Metodologia para determinação do Teor de Cinzas

Inicialmente a mufla foi aquecida a $550^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ com um cadinho de porcelana em seu interior até obter a temperatura desejada. Após, foi pesada de 5 a 10 g de sementes em uma balança analítica e está alíquota foi inserida no cadinho previamente aquecida. Em seguida a amostra foi submetida a um aquecimento até a obtenção de um resíduo branco ou acinzentado. Caso o conteúdo não fique acinzentado, esfrie, adicione 0,5mL de água destilada e incinere novamente. Esfrie em dessecador até a temperatura ambiente e pese. Repita as operações de aquecimento até o peso ficar constante (Zenebon, Pascuet e Tiglia, 1985).

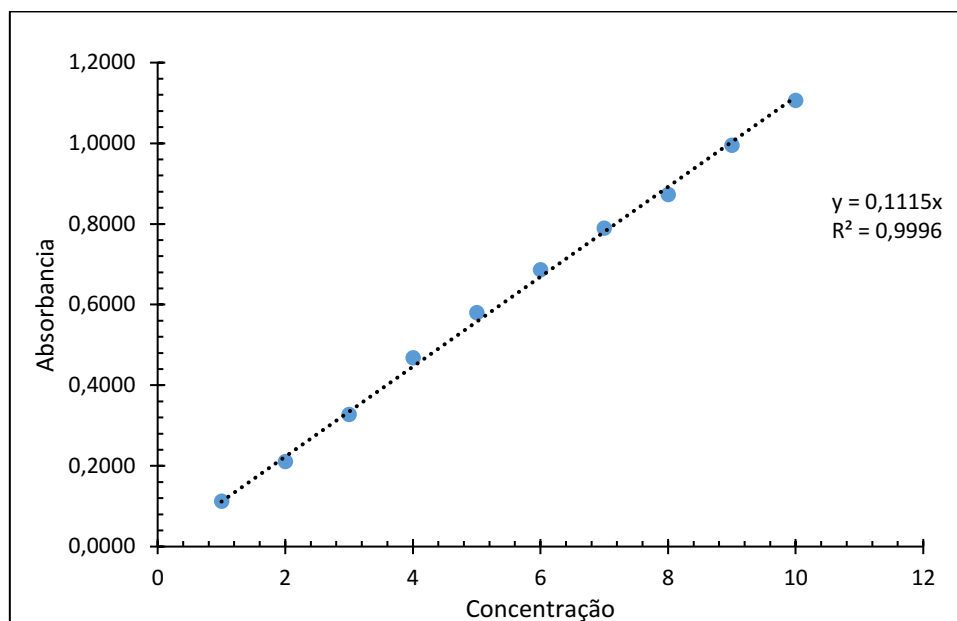
APÊNDICE B – Metodologia para a determinação do teor de umidade

Inicialmente acionando a estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, com a estufa nesta temperatura previamente deve-se colar um béquer de 50mL com tampa por 30 min para secar, após deve colocar em um dessecador com sílica gel para esfriá-lo. Com o béquer resfriado, deve-se pesar o béquer com a tampa em uma balança de pesagem rápida com precisão de 0,001g. Com as sementes de maracujá inteiras, distribuir da melhor maneira possível para permanecer uniforme no recipiente cerca de 5g de sementes de maracujá. Pesar novamente o recipiente com a amostra e a tampa. Colocar o recipiente e a tampa na estufa, mas sem tampa-lo pelo período de 24h, o tempo deverá ser contado a partir da estufa retornar a temperatura de 105°C . após o período, retirar as amostras, tampa-las e colocar em um dessecador para resfriamento, depois de frias, aferir a massa. inserir uma a quantidade de 0,1g de sementes de maracujá em uma estufa a $130 \pm 5^{\circ}\text{C}$ com quatro repetições.

A massa da amostra antes é composta por a massa do béquer somado a massa da tampa somado com as sementes de maracujá antes do procedimento de secagem, a massa da amostra depois é composta por a massa do béquer somado a massa da tampa somada a massa das sementes de maracujá após o processo de secagem (BRASIL, 2009).

APÊNDICE C – Curva de calibração para o azul de metileno

Com as soluções preparadas de azul metileno pelas concentrações de 1 a 10mg.L⁻¹ e tomada a absorção utilizando a Lei de Beer pelo espectroscópio UV/vis a 614nm. O coeficiente de absorção então é 0,1115.



Fonte: o autor, 2020.

Reta de calibração para o Azul de metileno

APÊNDICE D – Determinação do teor de umidade e cinzas das sementes de maracujá

| Sementes (g) | Sementes secas (g) | Umidade (g) | Umidade (%) |
|-----------------|-----------------------|----------------|-------------|
| 5,021 | 4,862 | 0,159 | 3,17 |
| 5,171 | 4,963 | 0,208 | 4,02 |
| 5,068 | 4,900 | 0,168 | 3,31 |

Fonte: o autor, 2020

Resultados do teor de umidade das sementes de maracujá

Resultados do teor de cinzas das sementes de maracujá

| Sementes (g) | Cinzas (g) | Cinzas (%) |
|-----------------|---------------|---------------|
| 6,981 | 0,090 | 1,289 |
| 7,123 | 0,102 | 1,432 |
| 7,047 | 0,086 | 1,220 |

Fonte: o autor, 2020

**APÊNDICE D – Determinação do rendimento de síntese do carbono
ativado**

| Temperatura de pirólise (°C) | Massa antes (g) | Massa depois (g) | Rendimento (%) | Média |
|------------------------------|-----------------|------------------|----------------|-------|
| 500 | 50,213 | 13,721 | 27,32 | 28,08 |
| 500 | 76,557 | 20,022 | 26,15 | |
| 500 | 51,892 | 14,759 | 28,42 | |
| 500 | 61,391 | 17,838 | 29,04 | |
| 500 | 60,119 | 17,694 | 29,43 | |
| 600 | 47,390 | 13,422 | 28,32 | 27,83 |
| 600 | 58,896 | 17,498 | 29,70 | |
| 600 | 61,722 | 17,483 | 28,32 | |
| 600 | 61,156 | 16,009 | 26,17 | |
| 600 | 60,078 | 16,018 | 26,65 | |
| 700 | 51,472 | 12,97 | 25,06 | 25,61 |
| 700 | 72,900 | 18,755 | 25,72 | |
| 700 | 69,592 | 17,542 | 25,20 | |
| 700 | 60,511 | 15,105 | 26,44 | |
| 700 | 59,971 | 15,339 | 25,57 | |

Fonte: o autor, 2020.

Rendimento da pirólise das sementes de maracujá

| Temperatura de pirólise (°C) | Massa inicial de sementes (g) | Massa carbono ativado (g) | Rendimento (%) | Rendimento médio (%) |
|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------|----------------------|
| 500 | 11,862 | 3,112 | 26,136 | 22,447 |
| 500 | 35,621 | 8,348 | 23,414 | |
| 500 | 30,741 | 5,474 | 17,794 | |
| 600 | 11,966 | 2,784 | 23,235 | 21,359 |
| 600 | 35,934 | 7,461 | 20,762 | |
| 600 | 21,560 | 4,339 | 20,085 | |
| 700 | 13,005 | 2,323 | 17,841 | 16,967 |
| 700 | 39,054 | 6,233 | 15,953 | |
| 700 | 26,010 | 4,458 | 17,110 | |

Rendimento do carbono ativado das sementes de maracujá

| Temperatura de pirólise (°C) | Massa inicial de sementes (g) | Massa carbono ativado magnético (g) | Rendimento (%) | Rendimento médio (%) |
|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|----------------|----------------------|
|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|----------------|----------------------|

| | | | | |
|-------|--------|-------|--------|--------|
| 500 | 14,884 | 3,965 | 26,202 | |
| 500 | 44,697 | 4,011 | 26,914 | 26,498 |
| 500 | 44,697 | 3,932 | 26,378 | |
| <hr/> | | | | |
| 600 | 15,591 | 3,716 | 28,504 | |
| 600 | 46,818 | 3,922 | 25,143 | 26,691 |
| 600 | 28,091 | 4,120 | 26,426 | |
| <hr/> | | | | |
| 700 | 19,626 | 2,990 | 21,209 | |
| 700 | 58,938 | 3,733 | 19,005 | 20,013 |
| 700 | 39,253 | 5,267 | 19,826 | |
| <hr/> | | | | |

Rendimento do carbono ativado magnético das sementes de maracujá

APÊNDICE E – Resultados de isoterma de adsorção

| Concentração Inicial (mg L ⁻¹) | Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹) | Remoção (%) |
|--|--|-------------|
| 55,964 | 55,212 | 99,31 |
| 106,73 | 103,53 | 99,67 |
| 221,52 | 225,97 | 99,12 |
| 338,12 | 308,32 | 91,90 |
| 406,28 | 307,03 | 78,42 |
| 527,35 | 324,40 | 61,22 |

Fonte: o autor, 2020.

Resultados de isotermas de 45 °C para o CA 500

| Concentração Inicial (mg L ⁻¹) | Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹) | Remoção (%) |
|--|--|-------------|
| 54,709 | 50,410 | 98,94 |
| 104,48 | 81,489 | 78,76 |
| 227,80 | 139,39 | 61,87 |
| 318,39 | 145,16 | 48,70 |
| 417,94 | 156,33 | 38,20 |
| 502,24 | 148,03 | 30,36 |

Fonte: o autor, 2020.

Resultados de isoterma de 45 °C para o CAM 500

| Concentração Inicial (mg L ⁻¹) | Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹) | Remoção (%) |
|--|--|-------------|
| 53,363 | 50,643 | 98,46 |
| 104,93 | 102,98 | 99,32 |
| 224,66 | 176,12 | 85,79 |
| 318,39 | 187,18 | 59,20 |
| 417,94 | 182,69 | 45,71 |
| 502,24 | 166,56 | 33,21 |

Fonte: o autor, 2020.

Resultados de isoterma de 45 °C para o CAC

APÊNDICE F – Resultados de Cinética de adsorção

| Tempo (h) | Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹) | Remoção (%) |
|-----------|--|-------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,0167 | 11,823 | 5,43 |
| 0,0833 | 14,096 | 6,20 |
| 0,1667 | 16,512 | 7,36 |
| 0,25 | 19,834 | 8,91 |
| 0,3333 | 27,068 | 11,63 |
| 0,5 | 27,924 | 13,18 |
| 0,6667 | 34,6349 | 14,73 |
| 1 | 38,8760 | 16,67 |
| 2 | 74,3113 | 33,72 |
| 4 | 112,524 | 52,33 |
| 6 | 138,581 | 59,65 |
| 8 | 149,679 | 67,02 |
| 12 | 174,694 | 76,71 |
| 16 | 206,457 | 89,23 |
| 20 | 219,644 | 98,34 |
| 24 | 224,489 | 98,38 |

Cinética do carbono ativado a 45°C e concentração inicial de 231,4 mg L⁻¹

| Tempo (h) | Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹) | Remoção (%) |
|-----------|--|-------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,0167 | 1,7504 | 0,10 |
| 0,0833 | 11,264 | 6,27 |
| 0,1667 | 17,614 | 9,73 |
| 0,25 | 29,219 | 18,09 |
| 0,3333 | 34,148 | 18,98 |
| 0,5 | 39,878 | 22,07 |
| 0,6667 | 26,488 | 15,40 |
| 1 | 59,461 | 33,78 |
| 2 | 58,935 | 33,94 |
| 4 | 73,843 | 41,62 |
| 6 | 93,011 | 53,56 |
| 8 | 102,79 | 60,68 |
| 12 | 120,64 | 67,72 |
| 16 | 125,57 | 69,09 |
| 20 | 160,33 | 96,96 |
| 24 | 151,94 | 92,23 |

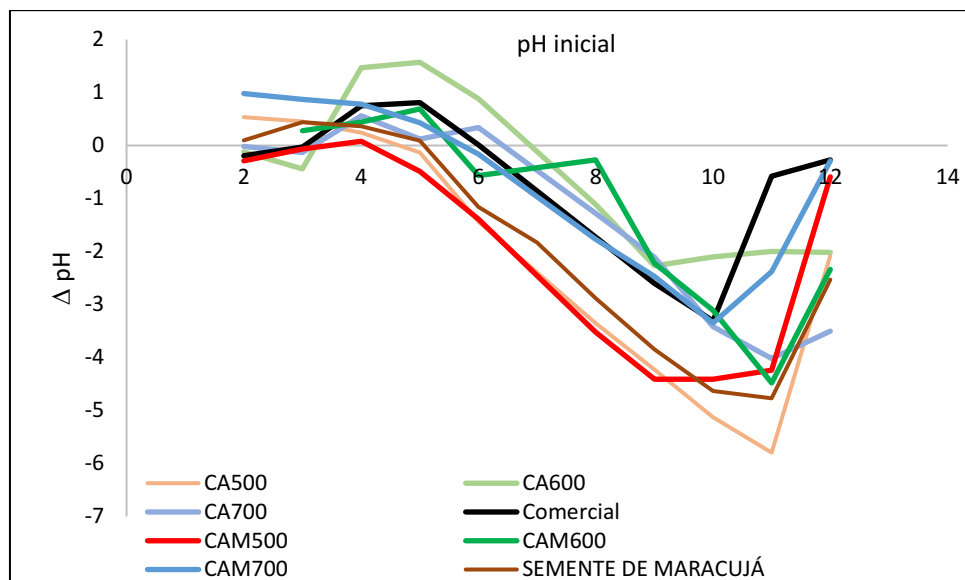
Cinética do carbono ativado a 45°C e concentração inicial de 179,6 mg L⁻¹

| Tempo (h) | Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹) | Remoção (%) |
|-----------|--|-------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,0167 | 22,867 | 12,49 |
| 0,0833 | 27,322 | 14,92 |
| 0,1667 | 36,664 | 20,02 |
| 0,25 | 43,002 | 23,48 |
| 0,3333 | 43,251 | 23,62 |
| 0,5 | 48,183 | 26,31 |
| 0,6667 | 65,307 | 35,67 |
| 1 | 89,763 | 49,02 |
| 2 | 106,32 | 58,06 |
| 4 | 120,78 | 65,96 |
| 6 | 118,48 | 64,71 |
| 8 | 143,70 | 78,48 |
| 12 | 160,92 | 87,88 |
| 16 | 155,02 | 84,66 |
| 20 | 162,40 | 88,69 |
| 24 | 160,80 | 87,82 |

Cinética do CAC

Cinética do carbono ativado a 45°C e concentração inicial de 179,6 mg L⁻¹

APÊNDICE G – Resultados de PCZ



Fonte: Autoria própria (2021)

Resultados da determinação do pH final e inicial do PCZ