

ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PREPARADO A PARTIR DA CASCA DO TAMBORIL (*Enterolobium contortisiliquum*)Francisco A. Silva^{a,*}, Leonardo B. Cantanhede^b, Izaías Santos Marques^a e Gilvan Pereira de Figueredo^a^aInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, 65030-005 São Luís – MA, Brasil^bInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, 65400-000 Codó – MA, Brasil

Recebido em 01/04/2023; aceito em 30/06/2023; publicado na web 15/09/2023

ADSORPTION OF METHYLENE BLUE USING ACTIVATED CHARCOAL PREPARED FROM THE PEELS OF MONKFISH (*Enterolobium contortisiliquum*). Contamination of natural resources by dyes present in industrial effluents causes serious impacts to the environment. Research on efficient methods to remove these contaminants has intensified in recent years. A promising method is adsorption, as it uses effective and low-cost adsorbents, such as biomass. In this study, the adsorptive capacity of carbon chemically activated with phosphoric acid (H_3PO_4) obtained from monkfish (*Enterolobium contortisiliquum*) shells was investigated for the removal of methylene blue (MB) dye in aqueous medium. UV-Visible was used to quantify the dye removed from the experimental batch method. Adsorption tests at different temperatures suggest that the Langmuir isotherm model ($R^2 = 0.9967$) and the pseudo-second order kinetic model better fit the experimental data. The negative values of ΔH_{ads} and ΔG_{ads} express that the adsorption dynamics is exothermic and spontaneous. The positive value of ΔS_{ads} suggests an increase in disorder at the solid-solution interface during the process. Under these conditions, TCA (monkfish activated charcoal) presented a q_e of 525.15 mg g⁻¹, reaching a removal percentage of 82.67%. The treatment carried out to obtain activated carbon allowed the SEM, BET and FT-IR analyses to reveal a porous surface with the presence of micro and mesopores and acid groups on the TCA surface.

Keywords: adsorption; activated charcoal; biosorbent; methylene blue; *Enterolobium contortisiliquum*.**INTRODUÇÃO**

Ao longo dos anos a indústria de corantes vem desenvolvendo um papel significativo na economia moderna. É vasta a aplicação dos corantes no setor industrial, que compreende desde pigmentação de fibras têxteis para a confecção de vestuário, até a indústria alimentícia, na coloração de alimentos ou bebidas. Entretanto a produção têxtil tem se destacado, negativamente, na utilização de corantes pelo ponto de vista de contaminação de efluentes por resíduos oriundos de produtos perigosos e tóxicos.¹ Atualmente, os órgãos de proteção ambiental têm se mostrado preocupados com descarte inadequado desses pigmentos em leitos de rios e lagos promovendo a contaminação da fauna e flora daquele ambiente.²

A baixa degradabilidade e alta solubilidade em água dos efluentes industriais confere aos corantes um potencial contaminante durante o processo de pigmentação nas indústrias, como é o caso da indústria têxtil. Essa contaminação é devida, principalmente, ao descarte inadequado de rejeito de corantes nos efluentes dessas indústrias, podendo causar sérios danos à saúde humana, inclusive o câncer.³

Os impactos causados ao meio ambiente pela emissão desajustada de poluentes, embora em pequena quantidade, são de difícil reversibilidade, pois ao longo do tempo vão se acumulando na cadeia alimentar.⁴ Assim, diante dessa problemática, se faz necessário uma ação preventiva de forma eficaz a curto, médio e longo prazo que pode ser alcançada através do estudo de métodos, processos ou estratégias que possam reduzir os resíduos gerados pela contaminação indesejável de corantes ao ambiente.⁵

São vários os métodos químicos utilizados para a remoção de contaminantes em sistemas aquáticos, como a precipitação química, floculação, ozonização, entre outros.¹ Assim, a busca por tecnologias apropriadas de tratamento que possibilitem a remoção de corantes em efluentes industriais tem recebido grande atenção nos últimos anos,

tornando-se uma das prioridades dentro da comunidade acadêmica da área de química de materiais.³

No entanto, esses métodos ainda estão muito distantes da realidade de muitas indústrias, principalmente, de pequeno e médio porte, devido ao seu alto custo de implementação. Assim, dentre as diversas metodologias aplicadas à remoção de contaminantes industriais, a adsorção vem se mostrando uma técnica muito versátil e, dependendo do tipo de adsorvente, bastante viável economicamente.⁶

No processo de adsorção sólido/líquido ocorre a transferência de massa de um soluto que esteja presente na fase líquida para uma superfície porosa na fase sólida. Ou seja, a adsorção é um processo de interfaces a qual é criada uma camada do adsorvato na superfície do material adsorvente.⁷

Existe, atualmente, grande variedade de adsorventes alternativos utilizados na remoção de contaminantes industriais, como corantes e metais, com um destaque àqueles disponíveis na natureza, como biomassas,⁸ latossolos,⁹ argilas,¹⁰ silicatos¹¹ e carvões ativados obtidos a partir de materiais lignocelulósicos.^{4,12}

Em razão do alto custo de materiais sintéticos e considerando a enorme quantidade de efluente, normalmente produzido pelo setor industrial, pesquisas têm sido recentemente direcionadas para adsorventes alternativos, também chamados de adsorventes de baixo custo ou não convencionais. Estes adsorventes têm sido investigados em escala laboratorial para o tratamento de efluentes com diferentes graus de eficiência.¹³ Portanto, a busca por adsorventes que tenham grande capacidade adsorptiva, grande área superficial específica, alta resistência mecânica e que sejam de baixo custo, tem sido um desafio para os pesquisadores na área da química de materiais.¹⁴

Nesse contexto, considera-se uma alternativa inovadora para o tratamento de efluentes industriais contaminados, a utilização de carvões ativados quimicamente provenientes de materiais lignocelulósicos, pois a presença de grupos polares na sua composição lhe confere uma considerável capacidade de troca catiônica.¹⁵ É importante considerar ainda, que os materiais

*e-mail: alves.12av@gmail.com

lignocelulósicos utilizados no preparo dos carvões ativados, além de apresentar essas características, possuem grande disponibilidade na natureza.¹²

O estado do Maranhão dispõe de uma grande quantidade de materiais lignocelulósicos que podem ser utilizados como material precursor para a produção de carvão ativado. O tamboril (*Enterolobium contortisiliquum*), por exemplo, que é uma espécie pertencente à família Leguminosae Mimosoideae. Sua nomenclatura usual varia de acordo com a região podendo ser chamada de tamboril, orelha-de-macaco, timbaúva, orelha-de-negro, timbaúba, tambori, timbó, tambaré, ximbó e pacará.¹⁶ É uma árvore fibrosa, característica que lhe confere como um potencial adsorvente. Essa árvore é de origem brasileira, ocorrendo no Pará, Maranhão e Piauí até o Mato Grosso do Sul e Rio Grande do Sul, nas florestas pluviais e semidecídua. Sua aplicação é restrita a utilização de sua árvore para a fabricação de barcos e de canoas de tronco inteiro, compensados, brinquedos, armações de móveis, miolo de portais, e caixotaria em geral, pois proporciona um manejo simples e fácil acabamento.¹⁷ Neste trabalho foi sintetizado, caracterizado e avaliada a capacidade adsorvente do carvão ativado a partir das cascas do fruto do tamboril frente ao corante azul de metileno em meio aquoso.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Todos os produtos químicos utilizados neste estudo eram de pureza analítica e foram usados diretamente sem tratamento adicional. O ácido fosfórico (H_3PO_4 85% PA ACS) foi adquirido pela Synth, o corante azul de metileno foi adquirido pela Dinâmica. Para os procedimentos de titulação, soluções padronizadas de $NaHCO_3$ (Synth), Na_2CO_3 (Synth), $NaOH$ (Merck) e HCl (Synth) foram preparadas no mesmo dia a partir de água destilada e fervida (para eliminar carbonatos).

Síntese dos carvões ativados

As cascas dos frutos do tamboril foram lavadas, secas e trituradas. Em seguida, 20 g do material lignocelulósico foi colocado em contato com uma solução de ácido fosfórico (H_3PO_4 , 40% em massa) por um período de 24 h na proporção em massa de ácido/tamboril de 2,75/1. Posteriormente, o material foi seco e pirrolisado nas temperaturas de 350, 450 e 500 °C variando o tempo de pirólise entre 1 e 3 h. Em seguida o material foi lavado e seco a 80 °C por 24 h. Na sequência, foi realizada a classificação granulométrica para tamanho de grão entre 53 μm e 150 μm , obtendo assim um material de pó fino e uniforme, denominado de TCA.¹²

Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

A degradação térmica do precursor foi analisada por TGA/DTG, realizada em uma termobalança Shimadzu modelo TGA-51, com fluxo de 100 mL min^{-1} de ar sintético e 50 mL min^{-1} de argônio como gás de purga. Nas análises aqui ressaltadas foram utilizados cadinhos de alumina, razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} , massa da amostra de 20,00 \pm 0,50 mg, partindo da temperatura ambiente e progredindo até 600°C.

Teor de cinzas e umidade

A quantidade de matéria inorgânica do precursor foi analisada pelo método ASTM D 2866-94 (teor de cinzas) e a quantidade de

água presente no material adsorvente preparado foi determinada pelo método ASTM D 2876-94 (teor de umidade).

Fisissorção de N_2

O método de análise BET permite obter dados fundamentais sobre a área superficial específica e porosidade do carvão ativado. A análise foi realizada a partir dos dados de adsorção em etapa gasosa através de um Microporosímetro modelo, Anton Paar QuantaTec conectado a um microcomputador, no qual a amostra havia sido desgasificada, a vácuo, a 300 °C. A técnica consiste na adsorção de N_2 a 77 K fundamentado nos trabalhos de BET – Brunauer, Emmett e Teller.¹²

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos grãos do carvão ativado preparado foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV - MEV FEG – field emission gun) de extrema resolução que permite resolução sub-nanométrica, realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos. Para obter as micrografias do material adsorvente, as amostras foram montadas sobre uma plataforma de alumínio, utilizando-se uma fita dupla face, as condições utilizadas na análise foram: resolução nominal de 500 e 1550 \times com voltagem de aceleração de feixe de 15 kV.

Determinação dos grupos funcionais - titulação de Boehm

O método de Boehm utilizado configura-se no uso de reações químicas orgânicas para caracterização dos grupos funcionais presentes na superfície do TCA, como grupos fenólicos, carboxílicos e lactonas.¹⁸ Para neutralizar os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos este método utiliza uma solução de hidróxido de sódio ($NaOH$), solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) para neutralizar grupos lactônicos e carboxílicos, já a solução de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) para neutralizar apenas grupos carboxílicos.¹⁹

As soluções de $NaOH$, HCl , Na_2CO_3 e $NaHCO_3$ foram preparadas e padronizadas na concentração de 0,1 mol L^{-1} para aplicação do método. Foi pesado 0,5 g do TCA posto em contato com 50 mL de cada solução padrão em 4 Erlenmeyers sob agitação por 24 h. Em seguida, as soluções foram filtradas e retiradas alíquotas de 10 mL do filtrado e realizadas as titulações. O número de sítios relacionados ao conjunto de grupos orgânicos de caráter ácido ou básico foram calculados a partir dos dados obtidos.¹⁹

Análise de espectroscopia vibracional no infravermelho

A análise espectrométrica na região do infravermelho foi utilizada como uma análise complementar ao método de Boehm. Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) do carvão produzido a partir das cascas do tamboril foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Shimadzu (IR-Prestige-21). Os espectros possuem resolução de 2 cm^{-1} variando entre 400 e 4000 cm^{-1} . Estas análises foram realizadas com uma mistura composta por 1% em peso de amostra com 99% em peso de brometo de potássio (KBr 99%, Sigma-Aldrich).²⁰ Os espectros foram medidos com acumulação de 45 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} .

Determinação do ponto de carga zero pH_{pzc}

O pH_{pzc} refere-se ao pH em que a superfície do carvão possui carga neutra. Foi empregada a metodologia “experimento dos 11 pontos”.²¹ O experimento consistiu em fazer a mistura de 50 mg

do TCA em 50 mL de solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob 11 diferentes condições de pH inicial (2 a 12), utilizando as soluções de HCl e NaOH a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, após 48 h de equilíbrio mediu-se o pH. Construindo o gráfico de pH final *versus* pH inicial, o pH_{pcz} corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante, independentemente, do pH inicial, assim a superfície comporta-se como um tampão.²¹

Efeito do pH

Para verificar a influência do pH na adsorção do corante azul de metileno o estudo foi conduzido pelo método de batelada a 27°C . As massas de 30 mg do carvão ativado foram colocadas em Erlenmeyers com a solução de azul de metileno na concentração de 1122 mg L^{-1} . Os pH avaliados foram 2, 3, 7, 11 e 12, com tempos de contato de 5 min e agitação constante. Para correção pH, foram utilizadas soluções de NaOH e HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.¹⁸

Avaliação da capacidade adsorptiva

A quantificação do corante azul de metileno foi determinada inicialmente com a construção de uma curva analítica, seguida da variação da massa (5 a 100 mg) para investigar a massa do adsorvente ideal para o processo adsorptivo. A quantidade adsorvida foi calculada pela Equação 1.²²

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

onde, q_e é a quantidade de corante adsorvido, dada em mg de adsorvato por grama de adsorvente no equilíbrio; C_i é a concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}); C_e é a concentração de corante no equilíbrio (mg L^{-1}); V é o volume da solução (L); m é a massa do adsorvente, carvão ativado (g).²² Para cada 30 mg de TCA foi adicionado 20 mL da solução de azul de metileno em uma concentração de 1122 mg L^{-1} , pH 5,5 (natural). A remoção do corante foi quantificada por espectrofotometria de absorção do ultravioleta na região do visível, a 664 nm (espectrofotômetro Shimadzu UV-Vis, modelo UVmini-1240 com faixa espectral de 190 ~ 1100 nm).²³

Isotermas de adsorção

Para a construção das isotermas foram realizadas soluções aquosas de azul de metileno na faixa de concentração de 748 e $3.831,19 \text{ mg L}^{-1}$. A massa de 30 mg do carvão ativado (TCA) foi adicionada a 20 mL da solução de azul de metileno no pH 5,5 e mantido a 500 rpm por 120 min. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isotermas propostos por Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir determina o processo de adsorção homogêneo em superfícies sólidas que acontecem em reação de adsorção com interações fortes adsorvente/adsorvato em monocamada. Já o modelo de Freundlich refere-se a processos adsorptivos em superfícies heterogêneas, apresentando uma relação exponencial entre o substrato livre e o adsorvido.²⁴

Modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich

Para obtenção das isotermas de adsorção os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir determina o processo de adsorção em superfícies sólidas que ocorrem em reação com fortes interações. Já o modelo de Freundlich refere-se a processos adsorptivos em superfícies heterogêneas, apresentando uma relação exponencial entre o substrato

livre e o adsorvido. Os parâmetros desses modelos foram obtidos através das equações: Langmuir (Equação 2);²⁵ (Equação 3)²⁶ e Freundlich (Equação 4).²⁷

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{k_L q_{\max}} \right) + \left(\frac{C_e}{q_{\max}} \right) \quad (2)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + k_d C_e} \quad (3)$$

$$\log q_e = \frac{\log C_e}{n} + \log k_f \quad (4)$$

onde k_L é a constante de Langmuir relacionada à energia de interação no processo adsorptivo adsorvato/adsorvente (L mg^{-1}) e C_e é concentração em equilíbrio (mg L^{-1}). R_L é o fator de separação, quando o valor de R_L é estimado entre 0 e 1 a reação de adsorção é favorável. Para $R_L > 1$ a adsorção não é favorável, quando $R_L = 1$, a adsorção é linear para $R_L = 0$ tem-se uma adsorção irrevogável.¹¹ q_e é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio; k_f é a constante de equilíbrio de Freundlich e n é o parâmetro que sugere o favorecimento da reação que tem sua isoterma adequada de acordo com modelo de isoterma de Freundlich.²⁷

Modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e mecanismo de difusão intrapartícula

A cinética de adsorção foi revelada ajustando os dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e ao mecanismo de difusão intrapartícula. Os parâmetros cinéticos foram calculados pelas equações: pseudoprimeira ordem (Equação 5);¹² pseudossegunda ordem (Equações 6)²⁵ e difusão intrapartícula (Equação 8).²⁶

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{qt} \right) t \quad (6)$$

$$h = k_2 q_e^2 \quad (7)$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (8)$$

onde, k_1 (min^{-1}) é a constante de primeira ordem, q_e (mg g^{-1}) e q_t (mg g^{-1}) são as quantidades de espécies adsorvidas pelo adsorvente em equilíbrio e em qualquer tempo, respectivamente. O valor da constante de velocidade da adsorção pode ser determinado através do coeficiente angular da reta. Já k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a constante de velocidade para o modelo pseudossegunda ordem, o h ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a velocidade de adsorção inicial e k_{id} ($\text{mol g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$) é a constante de velocidade de difusão intrapartícula, C é o valor da intersecção da reta com o eixo q_t (mg g^{-1}).^{12,25}

Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos foram determinados a partir de ensaios adsorptivos em diferentes temperaturas 15, 25, 35 e 45°C . Soluções contendo azul de metileno em pH = 5,5 na faixa de concentração entre 748 e $3.831,19 \text{ mg L}^{-1}$ com volume final de 20 mL em balões de 50 mL de duas bocas cada. Foram adicionadas ao sistema uma massa de 30 mg do carvão ativado na melhor condição (TCA). As Equações 9,¹² 10,²⁶ e 11²⁶ foram utilizadas para calcular os parâmetros termodinâmicos.

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT \ln k_c \quad (9)$$

$$(k_c) = k_f \rho \left(\frac{10^6}{\rho} \right)^{\left(\frac{1-n}{n} \right)} \quad (10)$$

$$\ln k_c = \frac{-\Delta H_{\text{ads}}}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{\text{ads}}}{R} \quad (11)$$

onde, a variação da energia livre de Gibbs de adsorção é representada por ΔG_{ads} ; R é a constante universal dos gases; a temperatura (em Kelvin); ΔH_{ads} é a variação de entalpia e ΔS_{ads} a variação de entropia de adsorção; k_c é a constante termodinâmica; k_f é a constante de Freundlich (mg g^{-1}), ρ é a densidade da água ($1,0 \text{ g mL}^{-1}$) e n é o fator de heterogeneidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese dos carvões ativados

A síntese do carvão considerou a variação da proporção em massa de H_3PO_4 para tamboril, assim como a variação da temperatura e o tempo de pirólise possibilitou a seleção da melhor condição de preparo, na qual a melhor proporção em massa foi de 2,75/1 com temperatura e tempo de tratamento térmico de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ e 3 h, respectivamente. Assim denominou-se o carvão sintetizado para as análises adsorptivas de TCA.

Análise termogravimétrica

A análise térmica possibilitou a investigação do comportamento dos materiais lignocelulósicos em função da temperatura. Através da curva da análise termogravimétrica (TGA) pôde-se selecionar a temperatura de pirólise da matéria-prima para a produção do carvão ativado. A Figura 1(c) apresenta o comportamento térmico da amostra das cascas do fruto do tamboril. As perdas iniciais referem-se à umidade presente e a alguns compostos voláteis (0 a $150 \text{ }^\circ\text{C}$). Entre as temperaturas de 150 e $320 \text{ }^\circ\text{C}$ ocorre a primeira perda de massa significativa em razão da degradação de hemicelulose e celulose que ocorre em temperaturas baixas, e a segunda corresponde à degradação de lignina e pequenas quantidades de celulose. A lignina é mais resistente, por isso se degrada em altas temperaturas.²³ Nota-se que a perda de massa das amostras a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ou superior são semelhantes, com isso, a temperatura de pirólise ideal das amostras é em torno de $350 \text{ }^\circ\text{C}$.²⁸ A casca do tamboril apresentou um total de 36,32% de aproveitamento em massa e teor de cinzas de 1,86% (ASTM D 2866-94). O rendimento obtido foi, relativamente, próximo àquele obtido na literatura para materiais carbonáceos em condições similares de tratamento térmico.^{6,29} As cinzas representam os compostos minerais presentes na matéria orgânica após passar pelo processo de pirólise. Geralmente, são constituídas por óxidos, sulfatos ou carbonatos de ferro, potássio, cálcio, sódio, magnésio e alumínio.^{30,31}

Fisissorção de N_2

A análise de fisissorção de nitrogênio pelo método de BET revelou estrutura porosa do TCA com área superficial específica de $388,46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o volume total de poros de $0,33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, volume de microporos de $0,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro médio dos poros de $1,44 \text{ nm}$. A Figura 1(a) exibe a isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o TCA com isoterma reversível tipo IV, com histerese H4. Os adsorventes porosos apresentam isoterma tipo IV, que configura condensação capilar.³⁰ A histerese H4 é, frequentemente, encontrada

em adsorventes com micro e mesoporos mesclados. O efeito de condensação capilar promove o preenchimento de moléculas de nitrogênio nos canais mesoporosos quando em menor pressão atmosférica. Dessa forma, a adsorção em mesoporos foi detectada a uma pressão relativa (P/P_0) entre 0,50 a 0,90. Observa-se ainda que em pressão relativa acima de 0,90 sugere adsorção em multicamada através de macroporos. A Figura 1(b) ilustra os poros do TCA, que em sua maioria, foram distribuídos em torno de $3,5 \text{ nm}$ corroborando com os resultados das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio que a média dos poros do TCA foram, principalmente, mesoporosos (2 a 50 nm).^{12,30}

Determinação dos grupos funcionais pelo método de Boehm

Os grupos contendo oxigênio presentes na superfície dos carvões ativados são fundamentais para a química de superfície desses materiais, uma vez que, determinam a carga de superfície, hidrofobicidade e sua densidade eletrônica das camadas de grafite.³² A Tabela 1 apresenta os grupos funcionais presentes na superfície do TCA. A utilização do agente ativante ácido fosfórico (H_3PO_4) foi determinante para predominância de grupos ácidos na superfície do carvão ativado. A partir dos dados obtidos pelo método de Boehm constatou-se a presença de grupos carboxílicos ($0,27 \text{ mEq g}^{-1}$) com maior incidência de grupos lactônicos ($2,18 \text{ mEq g}^{-1}$) e fenólicos ($1,41 \text{ mEq g}^{-1}$) em comparação com grupos básicos ($0,02 \text{ mEq g}^{-1}$) na superfície do carvão.

Espectroscopia na região do infravermelho FT-IR

A Figura 1(e) ilustra o espectro de FT-IR do tamboril *in natura*, do TCA e do TCA + AM. O espectro do tamboril *in natura* revela uma banda intensa em 3420 cm^{-1} e outra em 1610 cm^{-1} , característica de vibração de estiramento O–H da hidroxila em grupos funcionais típico de biomassas (lignina, celulose e hemicelulose) e vibrações de estiramento do anel aromático C=C, respectivamente.^{27,30} Em contraste, no espectro do carvão ativado essa banda diminui sua intensidade devido à remoção da água absorvida no precursor, bem como compostos iniciais.²⁷ Observa-se a presença de grupos fenólicos no espectro do TCA detectados na banda em 1410 cm^{-1} referente a deformação de O–H. Assim como, a presença de grupos carboxílicos observados na banda 1710 cm^{-1} (estiramentos C=O).¹² Estas informações são concordantes com o método de Boehm, que detectou alta intensidade de grupos fenólicos e lactonas. A presença da banda em 1127 cm^{-1} pode indicar vibrações de estiramento P–O de fosfato de ésteres ou vibrações simétricas de cadeias de polifosfatos (P–O–P), podendo ser atribuído à ativação química com H_3PO_4 , onde são comumente encontrados grupos de fósforo na superfície do carvão ativado.^{12,27}

O carvão ativado analisado após a adsorção do corante azul de metileno apresentou dois novos picos em 2976 e 2891 cm^{-1} referentes às vibrações de alongamento simétricas ou assimétricas da ligação C–H e $-\text{CH}_3$, respectivamente. Isso pode sugerir que ocorreram interações intermoleculares entre os cátions do corante AM e os grupos oxigenados da superfície do TCA formando compostos com predominância destes arranjos moleculares e consequente diminuição de intensidade das bandas referentes a esses grupos oxigenados.³⁰

Ponto de carga zero - pH_{pzc}

O pH no ponto de carga zero representa valores constantes, assim que o sistema alcança o equilíbrio, apontando que a superfície do carvão ativado descreve o comportamento de um tampão. A

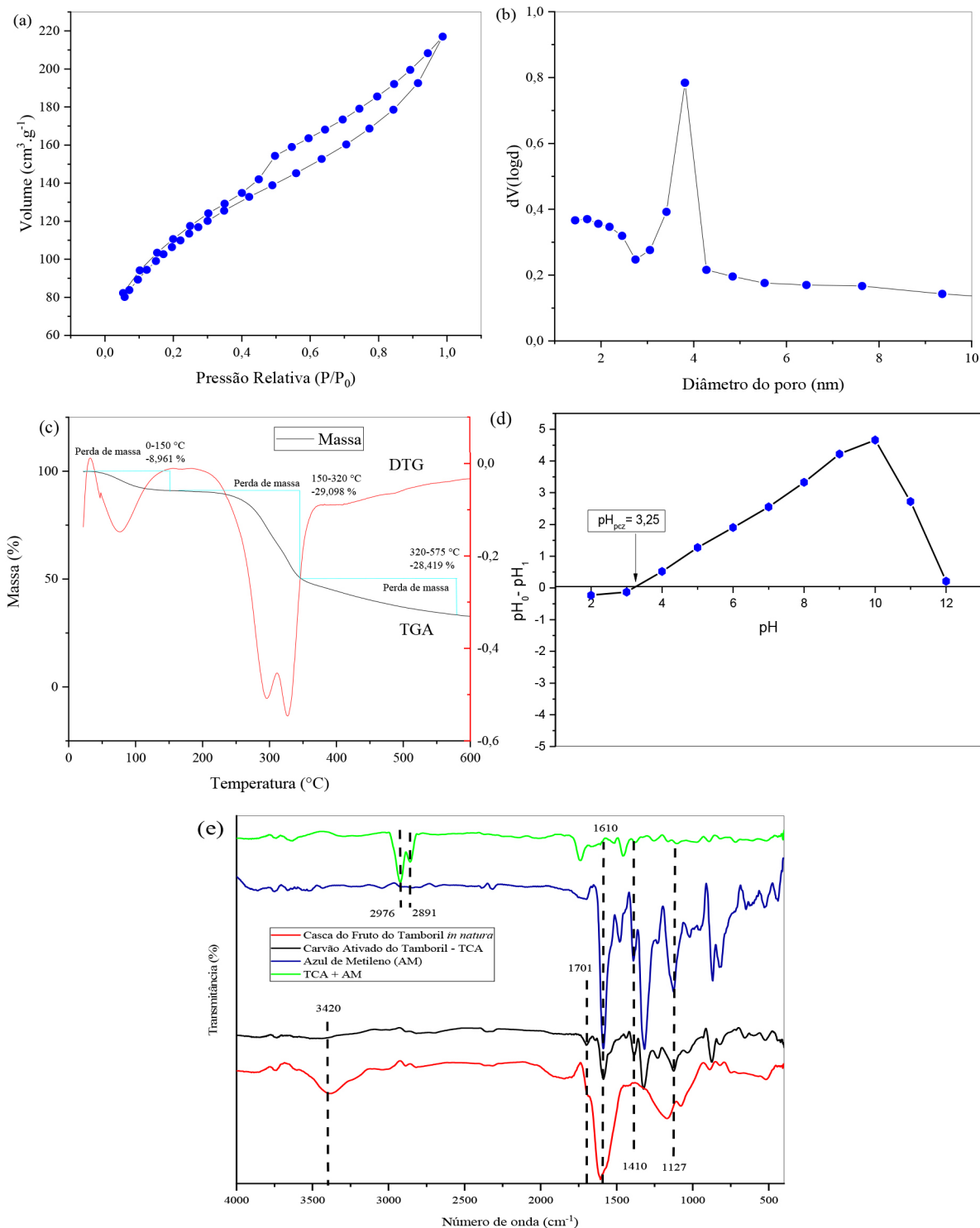


Figura 1. (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do TCA; (b) distribuição do diâmetro de poros do TCA; (c) curva TGA/DTG das cascas do fruto do tamboril triturado *in natura*; (d) pH do ponto de carga zero do TCA, $T = 27^\circ C$, massa do adsorvente 50 mg e tempo de contato 300 min; (e) espectro de FT-IR das cascas do fruto do tamboril *in natura*, TCA e TCA + AM. Amostras preparadas em pastilha de KBr a 1% (m/m)

Figura 1(c) apresenta o gráfico que indicou que o pH_{pcz} na superfície do TCA foi de 3,25.

Quando o valor de pH estiver abaixo deste valor as cargas superficiais do material adsorvente serão positivas, por outro lado, valores acima deste, a superfície terá cargas negativas, como a solução de trabalho de AM apresenta pH (5,5), portanto acima do pH_{pcz} , essa configuração favorece a interação a entre os cátions do AM e a superfície carregada negativamente do TCA, permitindo maior

eficiência do processo adsorptivo, sem a necessidade de uso de solução tampão para ajuste do pH.^{8,33}

Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 2 apresenta as micrografias com as morfologias do precursor *in natura*, do carvão *in natura* e do TCA que mostram uma superfície fibrosa para o precursor *in natura*, típico de biomassas.

Observa-se morfologia na forma placas com tamanhos variados para o carvão *in natura*. Já o TCA apresenta partículas dispersas numa superfície irregular com aspecto de material poroso.²³ Os efeitos das etapas de ativação e pirólise do material precursor podem ser observadas nas micrografias apresentadas. Como tem sido reportado, a literatura apresenta resultados alinhados a este estudo.^{12,18}

Adsorção do corante azul de metileno

Isotermas de adsorção

A Figura 3(c) apresenta a curva da isoterma de adsorção para diferentes temperaturas a partir de um gradiente da concentração do corante azul de metileno. A curva de isoterma obtida corresponde a uma isoterma de adsorção favorável, pois sugere que a massa do corante removido por unidade de massa do adsorvente é significativa para uma pequena massa de adsorvente utilizada.²⁴

As Figuras 3(a) e 3(b) apresentam os resultados das adequações dos dados experimentais aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, respectivamente. A partir das equações lineares dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidas com a adequação dos dados experimentais, pôde-se obter os parâmetros das isotermas do sistema adsorvente corante azul de metileno frente ao TCA, associados aos dois modelos ajustados.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos de isotermas propostos por Langmuir e Freundlich. Os dados obtidos sugerem que o processo adsorvente se ajusta melhor ao modelo de Langmuir. De acordo com o R_L , parâmetro de equilíbrio, que permite prever se a adsorção é favorável ou desfavorável, apresentaram valores favoráveis (Tabela 1). Outro parâmetro importante a se destacar é o q_{max} que determina a capacidade máxima de remoção, que prevê a saturação do adsorvente, se encontram próximos aos observados experimentalmente, corroborando com a hipótese de melhor ajuste ao modelo de Langmuir.^{5,12}

Cinética de adsorção

As Figuras 3(d), 3(e) e 3(f) apresentam os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda e difusão intrapartícula, respectivamente, ajustados a partir dos dados experimentais. Os parâmetros do estudo cinético para o modelo de pseudossegunda ordem se distanciaram mais da linearidade quando comparados com os modelos de pseudoprimeira ordem. A Tabela 2 expõe os valores dos coeficientes de correlação e das constantes de velocidade para os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula. A cinética do processo de adsorção se ajustou melhor ao modelo de pseudossegunda ordem ($R^2 = 0,999$). O mecanismo de difusão intrapartícula, que relaciona a quantidade adsorvida em um dado tempo com a raiz quadrada do tempo demonstra o envolvimento de estágios multilíneares para a remoção de azul de metileno pelo TCA. O 1º estágio representa a difusão do filme pela qual as moléculas de azul de metileno se difundem por meio do filme líquido, seguido da rápida atração pela superfície externa do TCA. No 2º estágio as moléculas de azul de metileno movem-se para os poros na superfície interna do TCA. O equilíbrio de adsorção ocorre no 3º estágio, o qual apresenta a constante de difusão intrapartícula mais baixa indicando que a difusão intrapartícula não é a única etapa limitante da velocidade de adsorção.¹² Estudos presentes na literatura corroboram com esse resultado.^{12,30}

Parâmetros Termodinâmicos

A Tabela 2 apresenta os parâmetros termodinâmicos obtidos a partir dos testes de adsorção. A regressão linear foi utilizada para determinar os parâmetros. ΔH_{ads} , ΔS_{ads} obtidos a partir da inclinação e da interceptação, respectivamente.³⁴ A variação de energia livre de padrão foi calculada pela relação $\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads}$. O valor negativo relacionado à variação de entalpia de adsorção (ΔH_{ads}) igual a $-2,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ revela que o processo de adsorção é de natureza exotérmica e espontâneo com valores de ΔG_{ads} menores que zero para todas as temperaturas estudadas.³⁵ Além disso, os valores de ΔH_{ads} são

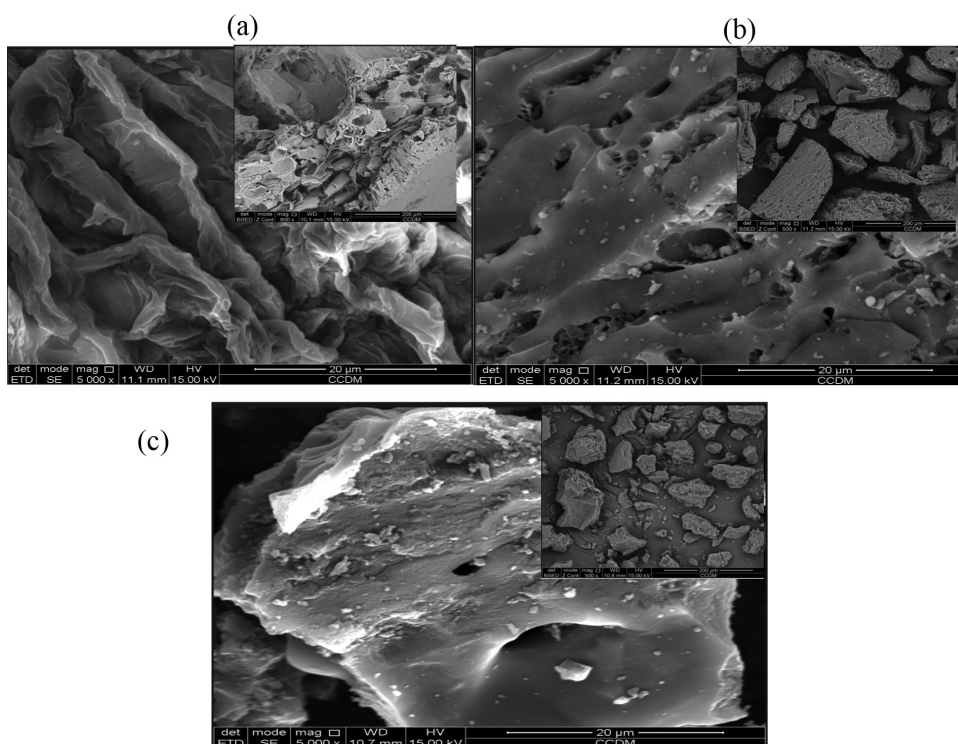


Figura 2. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura: (a) da casca do fruto do tamboril *in natura*, nível de magnificação, 5000 ×; (b) do carvão *in natura*, 5000 ×; (c) do carvão ativado das cascas do fruto do tamboril 5000 ×

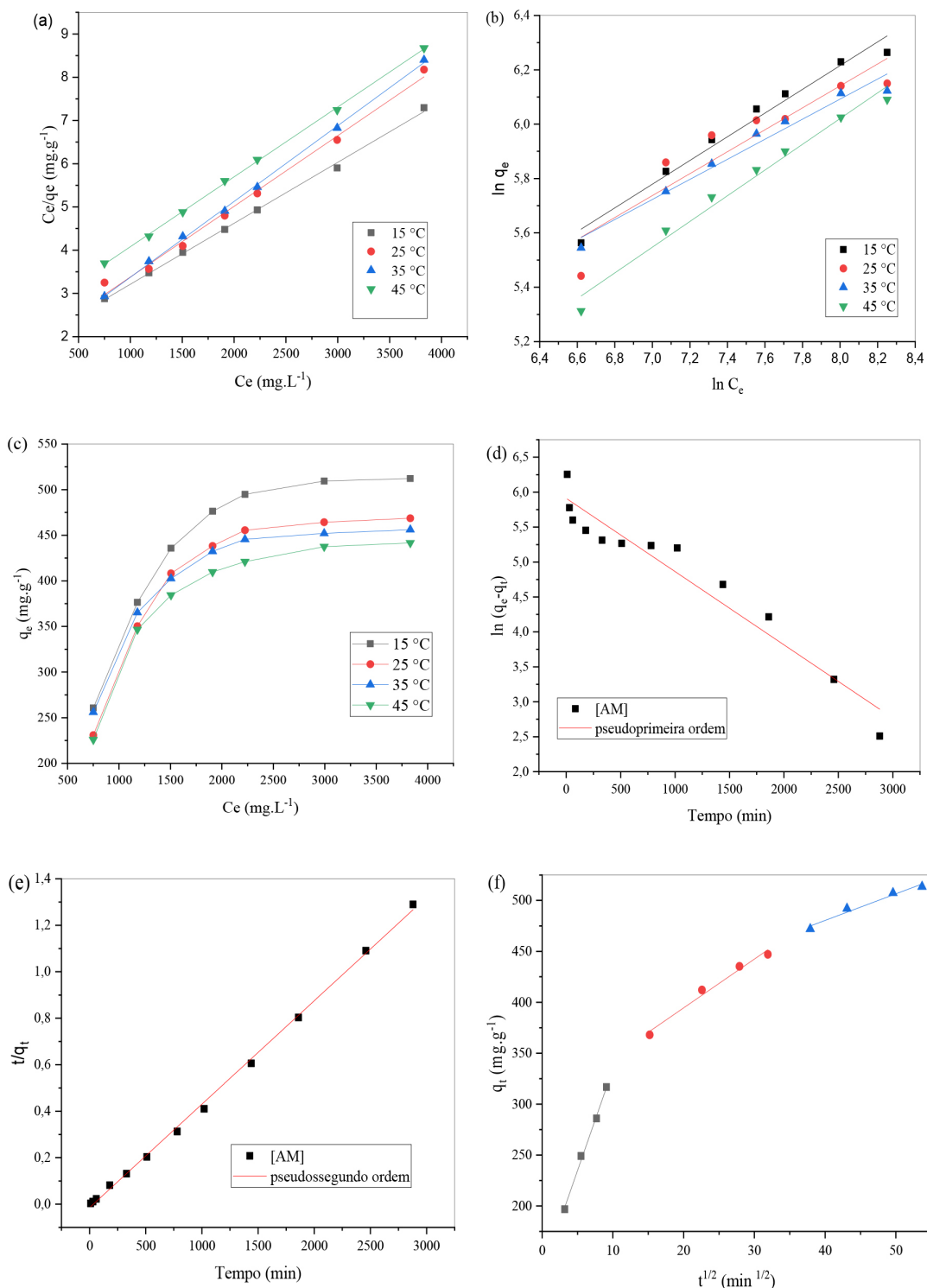


Figura 3. (a) Modelo de Langmuir; (b) Freundlich e (c) isoterma de adsorção do corante AM em TCA. [AM] = 374 e 3.831,19 mg L⁻¹, T = 15, 25, 35 e 45 °C, massa do adsorvente 30 mg, tempo de contato de 120 min e pH 5,5; (d) modelo cinético pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem; (e) edifusão intrapartícula; (f) para o TCA, [AM] = 1179,86 mg L⁻¹, T = 15 ± 0,2 °C, massa do adsorvente 30 mg, tempo de contato 300 min e pH 5,5

menores que 40 kJ mol⁻¹, sugerindo que o processo adsorptivo AM na superfície do TCA é principalmente de caráter físico.^{11,36} O valor positivo da entropia de adsorção (ΔS_{ads}) indica que houve um aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução durante adsorção.²⁷ Na literatura encontra-se um estudo adsorptivo com o mesmo biomaterial. No entanto, o autor ativou o precursor com KOH e obteve baixo valor da capacidade máxima adsorvida ($q_{max} = 1,983 \pm 0,04$ mg g⁻¹). Já os

ajustes aos modelos de isothermas e cinéticos foram semelhantes aos deste trabalho.³⁷

CONCLUSÕES

O carvão ativado preparado com cascas do fruto do tamboril, utilizando ácido fosfórico como agente químico ativante apresentou

Tabela 1. Parâmetros das isotermas ao modelo de Freundlich e Langmuir para o sistema adsorvivo azul de metileno em TCA

Temp. (°C)	Langmuir				Freundlich			
	q_{Exp} (mg g ⁻¹)	k_L (L g ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	R ²	R_L	k_f (g mg ⁻¹)	n	R ²
15	525,1	$7,82 \times 10^{-4}$	709,2	0,998	0,299	15,3	2,2	0,974
25	468,6	$9,34 \times 10^{-4}$	613,4	0,992	0,263	16,1	2,4	0,915
35	456,0	$1,07 \times 10^{-3}$	571,4	0,999	0,236	24,4	2,8	0,970
45	441,7	$6,57 \times 10^{-4}$	617,2	0,999	0,336	9,3	2,1	0,980

Temp.: temperatura; q_{Exp} : quantidade de corante adsorvida obtida experimentalmente; k_L : constante de Langmuir; q_{max} : quantidade de corante máxima adsorvida; R²: fator de determinação; R_L : fator de separação; k_f : constante de Freundlich; n: fator de favorecimento ao modelo Freundlich.

Tabela 2. Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem e parâmetros termodinâmicos obtidos a partir dos dados da isoterma de Langmuir no processo de adsorção de azul de metileno sob a superfície do carvão TCA

TCA					
$q_e \text{ exp}$ (mg g ⁻¹)	Pseudoprimeira ordem				
	$q_e \text{ cal}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R ²		
	369,16	$1,05 \times 10^{-3}$	0,938		
$q_e \text{ exp}$ (mg g ⁻¹)	Pseudossegunda ordem				
	$q_e \text{ cal}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²		
	525,15	$1,33 \times 10^{-5}$	0,999		
Difusão intrapartícula					
Parâmetros	C (mg g ⁻¹)	k_{id} (mg g min ^{-1/2})	R ²		
1ª Etapa	135,07	19,93	0,997		
2ª Etapa	29,67	4,79	0,986		
3ª Etapa	376,00	2,609	0,965		
Parâmetros termodinâmicos					
Amostra	T (°C)	k_c	ΔG_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
TCA	15	0,1654	-25,62	-2,3	0,081
	25	0,1604	-26,43		
	35	0,1560	-27,24		
	45	0,1509	-28,05		

TCA: carvão ativado do tamboril; $q_e \text{ exp}$: quantidade de corante adsorvida no equilíbrio obtido experimentalmente; $q_e \text{ cal}$: quantidade de corante adsorvida calculada; k_1 : constante de velocidade de primeira ordem; R²: fator de determinação; k_2 : constante de velocidade de segunda ordem; C: concentração do adsorvente calculada pela difusão intrapartícula; k_{id} : constante de difusão intrapartícula; T: temperatura; k_c : constante termodinâmica de equilíbrio; ΔG_{ads} : energia livre de Gibbs de adsorção; ΔH_{ads} : variação de entalpia de adsorção; ΔS_{ads} : variação de entropia de adsorção.

relevante área superficial específica de 388,46 m² g⁻¹, estrutura porosa com micro e meso poros e grupos ácidos superficiais. Foi submetido à investigação de seu potencial adsorvivo frente ao corante azul de metileno obtendo significativa capacidade adsorviva de AM ($q_{\text{exp}} = 525,15 \text{ mg g}^{-1}$), devido a considerável concentração de grupos funcionais ácidos na superfície do carvão. Além de se ajustar melhor à isoterma de Langmuir e a cinética de pseudossegunda ordem com o mecanismo de difusão intrapartícula não sendo a etapa limitante da velocidade de adsorção. Os valores negativos de ΔH_{ads} e ΔG_{ads} expressam que a dinâmica de adsorção é exotérmica e espontânea, respectivamente. O valor positivo de ΔS_{ads} sugere um aumento da desordem na interface sólido-solução durante o processo.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-graduação em Química do IFMA (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão) por oportunizar o curso e fomentar o trabalho através do financiamento (Edital PRPGI N° 94/2020). Ao IFMA Campus Codó pelas instalações laboratoriais. Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE)DEMa da Universidade Federal de São Carlos – SP e ao Grupo de Pesquisa GEIC (Grupo de Estudo de Catálise e Inorgânica do Maranhão) pelo apoio.

REFERÊNCIAS

- Sakr, F.; Alahiane, S.; Sennaoui, A.; Dinne, M.; Bakas, I.; Assabbane, A.; *Mater. Today: Proc.* **2020**, *22*, 93. [Crossref]
- Azari, A.; Nabizadeh, R.; Nasseri, S.; Mahvi, A. H.; Mesdaghinia, A. R.; *Chemosphere* **2020**, *250*, 126238. [Crossref]
- Ali, A. F.; Kovo, A. S.; Adetunji, S. A.; *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.* **2017**, *07*, 95. [Link] acessado em julho 2023
- Shooto, N. D.; Thabede, P. M.; Bhila, B.; Moloto, H.; Naidoo, E. B.; *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 103557. [Crossref]
- Ho, S.; *Journal of Geoscience and Environment Protection* **2020**, *08*, 120. [Link] acessado em julho 2023
- Bispo, M. D.; Schneider, J. K.; Oliveira, D. S.; Tomasini, D.; Maciel, G. P. S.; Schena, T.; Onorevoli, T.; Bjerk, B.; Jacques, T. R.; Krause, R. A.; Caramão, L. C.; Caramão, E. B.; Bastos, E.; *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 2743. [Crossref]
- Santos-Clotas, E.; Cabrera-Codony, A.; Ruiz, B.; Fuente, E.; Martín, M. J.; *Bioresour. Technol.* **2019**, *275*, 207. [Crossref]
- Mamaní, A.; Ramírez, N.; Deiana, C.; Giménez, M.; Sardella, F.; *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 103148. [Crossref]
- Mouta, E. R.; Melo, W. J.; Soares, M. R.; Alleoni, L. R. F.; Casagrande, J. C.; *Rev. Bras. Cienc. Solo* **2008**, *32*, 1033. [Link] acessado em julho 2023
- Elmoubarki, R.; Mahjoubi, F. Z.; Tounsadi, H.; Moustadraf, J.; Abdenouri, M.; Zouhri, A.; El Albani, A.; Barka, N.; *Water Resour. Ind.* **2015**, *9*, 16. [Crossref]
- Sun, Z.; Srinivasakannan, C.; Liang, J.; Duan, X.; *Ceram. Int.* **2019**, *45*, 4590. [Crossref]
- Han, Q.; Wang, J.; Goodman, B. A.; Xie, J.; Liu, Z.; *Powder Technol.* **2020**, *366*, 239. [Crossref]
- Mashkoo, F.; Nasar, A.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2020**, *500*, 166408. [Crossref]
- Patra, C.; Gupta, R.; Bedadeep, D.; Narayanasamy, S.; *Environ. Pollut.* **2020**, *266*, 115102. [Crossref]
- Liu, J.; Hu, C.; Huang, Q.; *Bioresour. Technol.* **2019**, *271*, 487. [Crossref]
- Siqueira, S. L.; Silva, A. T.; Vicalvi, M. C. V.; Araujo, R. O.; Sena, K. E.; Albuquerque, J. F.; *Resumos do 54º Congresso Brasileiro de Química*, Natal, Brasil, 2014. [Link] acessado em agosto 2023

17. Lima, J. P.; Alvarenga, G.; Rosa, G.; Lopes, T. J.; *Blucher Chemical Engineering Proceedings* **2017**, *1*, 306. [Link] acessado em julho 2023
18. Mendonça, J. C.; Cantanhede, L. B.; Rojas, M. O. A. I.; Rangel, J. H. G.; Bezerra, C. W. B.; *Water Supply* **2021**, *22*, 481. [Link] acessado em julho 2023
19. Boehm, H. P.; *Carbon* **2002**, *40*, 145. [Link] acessado em julho 2023
20. Mopoung, S.; Moonsri, P.; Palas, W.; Khumpai, S.; *Sci. World J.* **2015**, *2015*, 1. [Link] acessado em julho 2023
21. Robles, J.; Regalbutto, J.; *Prog. Rep.* **2004**, *14*, 1. [Link] acessado em agosto 2023
22. Obaid, A. A.; Al-Masri, M.; Deghles, A.; Taha, N.; Jodeh, S.; Smail, R.; *Am. J. Anal. Chem.* **2019**, *10*, 38. [Link] acessado em julho 2023
23. Silva, L. V.; López-Sotelo, J. B.; Guimarães, A. C.; Hernández-Navarro, S.; Sánchez-Báscones, M.; Navas-Gracia, L. M.; Martín-Ramos, P.; Martín-Gil, J.; *J. Environ. Manage.* **2015**, *155*, 67. [Link] acessado em julho 2023
24. Wang, J.; Guo, X.; *Chemosphere* **2020**, *258*, 127279. [Crossref]
25. Corda, N. C.; Kini, M. S.; *MATEC Web Conf.* **2018**, *144*, 1. [Link] acessado em julho 2023
26. Supong, A.; Bhomick, P. C.; Karmaker, R.; Ezung, S. L.; Jamir, L.; Sinha, U. B.; Sinha, D.; *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *529*, 147046. [Crossref]
27. Silva, M. C.; Spessato, L.; Silva, T. L.; Lopes, G. K. P.; Zanella, H. G.; Yokoyama, J. T. C.; *J. Mol. Liq.* **2021**, *324*, 114771. [Crossref]
28. Tran, H. N.; You, S. J.; Chao, H. P.; *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2671. [Link] acessado em julho 2023
29. Santos, M. L.; Lima, O. J.; Nassar, E. J.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 507. [Link] acessado em julho 2023
30. Zhang, Z.; Xu, L.; Liu, Y.; Feng, R.; Zou, T.; Zhang, Y.; Kang, Y.; Zhou, P.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, *315*, 10904. [Crossref]
31. Borges, W. M. S.; Arantes, A. C. C.; Bianchi, M. L.; Resende, E. C.; Guerreiro, M. C.; Perígolo, D. M.; Boari, P. V.; *Rev. Virtual Quim.* **2015**, *7*, 1952. [Link] acessado em julho 2023
32. Velo-Gala, I.; López-Peñalver, J. J.; Sánchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J.; *Carbon* **2014**, *67*, 236. [Link] acessado em julho 2023
33. Ranjbari, A.; Demeestere, K.; Verpoort, F.; Kim, K. H.; Heynderickx, P. M.; *Chem. Eng. J.* **2021**, *431*, 133349. [Crossref]
34. Silva, F. N.; *Investigação da Seletividade e da Termodinâmica de Adsorção de Cr(VI) de Águas Residuárias por Nanoadsorventes Magnéticos do Tipo $CoFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$* ; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, Brasil, 2018. [Link] acessado em agosto 2023
35. Santos, R.; Silva, E. F. M.; Simões, T. B.; Oliveira, E. D. C.; Ribeiro, A. T. S.; Araújo, I. R. S.; Almeida, L. C.; *Resumos do 20º Congresso Brasileiro de Catálise*, São Paulo, Brasil, 2019. [Link] acessado em agosto 2023
36. Dotto, G.; Vieira, M.; Gonçalves, J.; Pinto, L.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1193. [Link] acessado em julho 2023
37. Alvarenga, G.; Lima, J. P.; Goszczynski, A. C. F.; *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27*, 27893. [Crossref]