

Biocarvão ativado produzido a partir de lodo anaeróbio de estação de tratamento de efluentes para remoção do corante tartrazina

Tartrazine dye removal with activated biochar produced from anaerobic sludge of an industrial wastewater treatment plant

Renata Medici Frayne Cuba¹, Bethânia Moreira de Paula¹,
Gabrielle Brito do Vale¹, Talita Cintra Braga², Francisco Javier Cuba Terán¹

¹ Escola de Engenharia Civil e Ambiental – EECA, da Universidade Federal de Goiás - UFG), Avenida Universitária, Quadra 86, Lote Área 1488 - Setor Leste Universitário, CEP: 74605-220, Goiânia, GO, Brasil.

² Universidade Federal de Tocantins (PPGEA/UFT), Quadra 109 Norte, Avenida NS-15, ALCNO-14 Plano Diretor Norte, CEP: 77001-090, Palmas, TO, Brasil.

e-mail: renatafrayne@ufg.br, bethaniamoreira8@gmail.com, gabriellebritodovale@gmail.com, talita_sma@hotmail.com, paco.ufg@gmail.com

RESUMO

Este estudo avaliou a adsorção de tartrazina em biocarvão (BCA) produzido a partir de lodo biológico de um sistema de tratamento de efluentes e ativado com ácido fosfórico e assistido por energia de micro-ondas. A caracterização da superfície do BCA demonstrou predominância de grupos hidroxilas (-OH) pertencentes a grupos funcionais ácidos carboxílicos. A adsorção foi estudada em ensaios de batelada avaliando o pH, cinética e capacidade de adsorção. A remoção da tartrazina foi favorecida em pHs ácidos. Nos ensaios cinéticos o equilíbrio ocorreu em 210 minutos com máxima adsorção de $9,87 \text{ mgg}^{-1}$, enquanto que o ajuste aos modelos de pseudosegunda ordem, Elovich e intrapartícula demonstraram predominância do mecanismo de quimisorção, heterogeneidade energética da superfície e adsorção envolvendo mais do que um mecanismo de transferência de massa. Os resultados do ensaio de isoterma foram ajustados aos modelos de Freundlich, Temkin e Dubinin Raduskevich que indicaram pequena afinidade entre adsorvente e adsorbato, energia livre aparente de $763,3 \text{ kJmol}^{-1}$ e diminuição linear do calor de adsorção com a cobertura da superfície do adsorvente.

Palavras-chave: Adsorção, Bioossólidos, Biocarvão ativado, Energia de micro-ondas

ABSTRACT

This study assessed tartrazine adsorption on biochar (BCA) produced from biological sludge of an industrial wastewater treatment system and activated with phosphoric acid and assisted by microwave energy. Characterization of BCA surface showed prevalence of hydroxyl groups (-OH) of carboxylic acid functional groups. Adsorption was studied in batch tests assessing pH, kinetic and adsorption capacity. Tartrazine adsorption was enhanced in acidic pH. In the kinetic tests, equilibrium occurred in 210 min with maximum adsorption of 9.87 mgg^{-1} , while model fitting to models of second order, Elovich and intraparticle showed prevalence of chemisorption mechanism, surface energetic heterogeneity and adsorption involving more than one mass transfer mechanism. Results of isotherm test were adjusted to Freundlich, Temkin and Dubinin Raduskevich models, that showed little affinity between adsorbent and adsorbate, apparent free energy of 763.3 kJmol^{-1} and linear decrease of adsorption heat with the surface of the adsorbent.

Keywords: Adsorption; Sewage Sludge; Activated biochar, Microwave energy

1. INTRODUÇÃO

O biocarvão é um material sólido rico em carbono obtido a partir da decomposição termoquímica da biomassa em um ambiente com oxigênio limitado sendo, inicialmente, utilizado para fins agrícolas [1] IBI. Porém, devido sua estrutura porosa que lhe confere elevada área superficial e presença de grupos funcionais oxige-

gados e aromáticos na sua superfície [2] este material pode ser utilizado como adsorvente para remoção de contaminantes em meio aquoso com diferentes características físico-químicas como em efluentes industriais [3] ou esgoto sanitários [4]. Ainda, o uso de biocarvão em processos adsorptivos tem se mostrado uma proposta promissora, eficiente, economicamente viável e ecologicamente sustentável [5].

Segundo TRIPATHI *et al.* [6] entende-se por biomassa um produto sólido orgânico ou não orgânico derivado de organismo vivo ou recentemente vivo e disponível naturalmente, dos quais se incluem vários tipos de resíduos como estrume animal, resíduos industriais e agroindustriais e, inclusive, lodo biológico gerado em estações de tratamento de esgoto (ETE's) e efluentes.

Há algum tempo a conversão do lodo biológico em biocarvão tem sido estudada, pois a pirólise deste material além de destruir compostos orgânicos tóxicos e patogênicos pode também, efetivamente, reduzir o volume em um curto período de tempo [7].

O biocarvão produzido a partir da pirólise de lodo biológico é relativamente rico em carbono e minerais, possui alta quantidade de sítios para adsorção superficial e troca de cátions e estrutura porosa bastante desenvolvida [8]. Devido a tais características tem sido apresentado na literatura como um bom material adsorvente para metais pesados [9], nutrientes [10] e compostos orgânicos, incluindo fármacos [11], compostos policíclicos aromáticos [8], corantes [12], entre outros.

Os corantes são compostos amplamente aplicados em diferentes ramos industriais e sua presença nos efluentes tem se tornado um sério problema ambiental quando estes são despejados nos corpos d'água seja pelo escurecimento da água, seja pela própria contaminação com moléculas que não fazem parte do ecossistema [13]. A remoção de corantes via processo de adsorção em biocarvão produzido a partir de lodo biológico tem sido estudada e se mostrado uma técnica bastante promissora conforme resultados apresentados por diferentes autores.

ZHANG *et al.* [14] estimaram em $269,54 \text{ mgg}^{-1}$ a capacidade de remoção do corante verde malaquita utilizando biocarvão produzido a partir de lodo aeróbio granular, ativado com cloreto de zinco (ZnCl_2) e superfície modificada com ácidos nítrico (HNO_3) e sulfúrico (H_2SO_4). XIAO *et al.* [12] estudaram a remoção por adsorção do vermelho catiônico x-GRL em biocarvão produzido a partir de lodo aeróbio de uma estação de tratamento de esgoto (ETE) com e sem pré-tratamento térmico-alcalino. Os autores verificaram que a estimativa da capacidade de adsorção do biocarvão produzido a partir do lodo sem pré-tratamento foi de $42,23 \text{ mgg}^{-1}$ enquanto que o biocarvão produzido a partir de material pré-tratado removeu $47,12 \text{ mgg}^{-1}$. A adsorção do laranja ácido 7 (Alaranjado II) foi estudada por JUNG *et al.* [15] utilizando biocarvão produzido a partir da pirólise de lodo de ETE impregnado com hidróxido de potássio (KOH) como agente ativante. A estimativa da capacidade de adsorção obtida para o corante foi de $1.105,9 \text{ mgg}^{-1}$. STREIT *et al.* [16] produziram carvão ativado a partir de lodo biológico proveniente de uma estação de tratamento de efluente de uma indústria de bebidas e tratado com cloreto de zinco (ZnCl_2) e cal. O adsorvente produzido foi utilizado para remover os corantes vermelho allura AC e cristal violeta a partir de soluções aquosas cujas capacidades máximas de adsorção obtidas foram $287,1 \text{ mgg}^{-1}$ e $640,7 \text{ mgg}^{-1}$ para ambos os corantes, respectivamente.

Como apresentado, diferentes são os compostos que podem ser removidos por meio da adsorção em biocarvão produzido a partir de lodo biológico assim como distintas são as remoções alcançadas. Tais diferenças observadas nas capacidades de adsorção podem ser explicadas em função das propriedades físico-químicas tanto do adsorbato quanto do adsorvente.

Desta forma, com o intuito de adequar as propriedades do biocarvão para propósitos ambientais é comum o uso da ativação química ou física [17] que modificam ou melhoram a funcionalidade, estrutura do poro e área superficial do biocarvão [18]. Embora ambos os processos de ativação sejam eficientes, a ativação química quando comparada com a física é mais interessante pois o processo pode ser conduzido a menores temperaturas e o rendimento do biocarvão obtido é maior [19].

A ativação química pode ser realizada tanto na biomassa quanto no biocarvão produzido. Quando aplicada na biomassa esta é impregnada com um agente químico e a mistura é termicamente tratada [20] na ausência ou sob condições limitantes de oxigênio [6]. O agente químico pode ser um ácido, uma base, sais e óxidos metálicos [17], assim como compostos oxidantes como água oxigenada [21].

Entre os compostos ácidos apresentados na literatura como agentes ativantes o ácido fosfórico (H_3PO_4) apresenta a vantagem de possuir menor corrosividade e os produtos obtidos conterem menos resíduos nocivos ao ambiente [20].

CHU *et al.* [22] estudaram o desenvolvimento da área superficial e estrutura dos poros em biocarvões obtidos a partir da pirólise ($350 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$) da serragem de pino pré-tratada com ácido fosfórico (42,5%) na proporção de 1:2 (g precursor/g H_3PO_4) por 12 horas. Os autores observaram que o biocarvão com pré-

tratamento ácido apresentou área de $1.148 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ enquanto que o biocarvão sem o pré-tratamento teve área de $9,15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Os autores associaram o aumento da área com o aumento no volume de microporos presentes no biocarvão após o tratamento ácido.

Além da estrutura física o tratamento com ácido fosfórico também pode alterar a estrutura química do biocarvão. MA *et al.* [23] observaram no biocarvão produzido a partir da pirólise, ($500 \text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}/10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) de lodo de ETE e ativado com ácido fosfórico (85%) numa proporção de 1% (m/v) por 10 horas, tanto mudanças na classe dos grupos funcionais quanto no posicionamento destes.

As alterações nos grupos funcionais promovidas pela ativação com ácido fosfórico resultam do enfraquecimento de ligações e da formação de estruturas reticuladas que reduzem a liberação de materiais voláteis restringindo a formação de alcatrão e perda de porosidade [19]. Ainda, se a ativação é realizada por meio de geração de calor assistida por micro-ondas as velocidades das reações químicas podem ser aceleradas [24].

YAGMUR *et al.* [25] compararam a área superficial e distribuição de poros em dois tipos de biocarvão ativado produzido a partir da pirólise ($350^\circ\text{C}/1\text{h}/20^\circ\text{Cmin}^{-1}$) de resíduos de uma indústria de chá (resíduos de chá) e ativados quimicamente com ácido fosfórico (85%) numa proporção de 3:1 (g H_3PO_4 /g precursor), sendo que uma parte do material antes da carbonização foi submetida por 30 segundos à energia de micro-ondas (900W e 2,45 GHz). Os resultados demonstraram que o carvão ativado produzido com aquecimento prévio em micro-ondas apresentou área superficial aproximadamente 1,2 vezes maior que o carvão produzido sem prévio aquecimento, porém ambas as amostras apresentaram distribuição de tamanho de poros semelhantes o que levou os pesquisadores a concluir que neste caso a energia de radiação de micro-ondas contribuiu para abrir e fechar poros na matriz sólida.

Com relação ao tamanho de poros estudos tem demonstrado que a ativação induzida por micro-ondas utilizando ácido fosfórico tem proporcionado material adsorvente predominantemente mesoporoso [26] que é adequado para a adsorção de moléculas maiores [27] como o caso de corantes.

Diante do exposto o presente trabalho apresenta os resultados da remoção do corante tartrazina por meio de sua adsorção em biocarvão produzido a partir de lodo anaeróbico de estação de tratamento de efluente e tratado com energia de micro-ondas na presença de ácido fosfórico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes

Os reagentes utilizados foram de grau analítico sem prévia purificação. A solução estoque de tartrazina (600 mgL^{-1}) foi preparada a partir de produto comercial com concentração de cor mínima de 85% doado pela Cifarma Científica Farmacêutica Ltda. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada.

2.2 Preparo do biocarvão ativado (BCA)

O lodo utilizado para o preparo do biocarvão foi proveniente de reator de manta de lodo (UASB) utilizado para tratar o efluente de uma indústria alimentícia situada no município de Nerópolis-GO. Inicialmente, os grânulos do lodo anaeróbico foram lavados com água destilada, filtrados e, posteriormente, secos à temperatura de $105 \text{ }^\circ\text{C}$ até massa constante. As condições de ativação e carbonização foram propostas por YAGMUR *et al.* [25]. Primeiramente, o lodo foi imerso em ácido fosfórico (H_3PO_4) 85% na proporção 3:1 (g de ácido/g de lodo) seguido do aquecimento, por 30 segundos, em micro-ondas com potência de 900 W e frequência de 2,45 GHz.

Em seguida o material foi submetido ao processo de pirólise em forno mufla (Jung®) sob atmosfera de N_2 ($0,25 \text{ Lmin}^{-1}$). A taxa de aquecimento foi de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até temperatura de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ mantida por período de 1 hora. O material obtido foi lavado com água deionizada até pH neutro e em seguida, seco em estufa à temperatura de $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas e pulverizado manualmente.

2.3 Caracterização do biocarvão ativado (BCA)

A morfologia da superfície do BCA foi observada em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca JEOL JSM – 6610 e a composição elementar foi obtida por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) em equipamento EDS Thermo scientific NSS Spectral Imaging. Os grupos funcionais sobre a superfície do BCA (antes e após a adsorção) foram identificados utilizando espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, Perkin Elmer, modelo Spectrum 400. Os espectros foram registrados de 400 a 4000 cm^{-1} com 64 varreduras por espectro. As linhas de base dos dados foram ajustadas e normalizadas pelo software Perkin Elmer Spectrum versão 6.3.4. A identificação dos picos foi realizada por meio de comparação com dados da literatura.

A quantificação dos grupos funcionais ácidos foi realizada por meio da técnica de titulação de Boehm descrita por SOUZA *et al.* [28]. No ensaio 1 g de biocarvão foi adicionado a 10 mL de soluções de NaHCO_3 , Na_2CO_3 e NaOH 0,1 M e as misturas mantidas sob agitação constante à velocidade de 100 rpm em mesa agitadora orbital (Solab SL-180/A) por 24 horas e temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Em seguida, as misturas foram filtradas em papel filtro quantitativo e a quantidade de cada grupo ácido (mEq) foi analisada por técnica de titulação por retorno com solução de NaOH 0,1 N e determinada pela equação 1.

$$mEq = \frac{V_t * N_b * (V_{am} - V_b)}{V_{al}} \quad (1)$$

Onde V_t - volume total das solução de NaOH , Na_2CO_3 ou NaHCO_3 (mL), N_b - é a concentração da solução de NaOH (N), V_{am} e V_b - volumes da solução padrão de NaOH (0,1 N) gasto nas titulações da amostra e do branco (mL) respectivamente e V_{al} é o volume da alíquota do filtrado (mL) tomado para a titulação.

2.4 Experimentos de adsorção da tartrazina no biocarvão ativado (BCA)

Foram realizados experimentos para determinação do pH, equilíbrio e cinética de adsorção. Todos os ensaios foram realizados em batelada sob agitação constante de 100 rpm e temperatura ambiente de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Os dois primeiros ensaios foram executados em mesa agitadora orbital (Solab SL-180/A) e o ensaio cinético em equipamento de jar teste (Mod. J-203 MILAN®) conforme proposto por HU *et al.* [29]. Todos os ensaios foram feitos em triplicata.

Para a determinação do pH de adsorção 25 gL^{-1} de adsorvente foram adicionados a 50 mL de solução de tartrazina (75 mgL^{-1}) com pHs ajustados, unitariamente, entre 1,0 e 12,0 com solução de H_2SO_4 0,1M ou NaOH 0,1M. O conjunto foi mantido sob agitação por período de 24 horas, para posterior determinação da quantidade de tartrazina adsorvida por meio da Equação 2.

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_f}{m} \right) * V \quad (2)$$

Sendo q_e - quantidade de tartrazina adsorvida por massa de biocarvão no equilíbrio (mgg^{-1}), C_0 e C_f - concentrações inicial e final de tartrazina em solução (mgL^{-1}), V - volume da solução (L) e m - massa do BCA (g). O valor de pH obtido neste ensaio foi adotado nas soluções de tartrazina utilizadas nos ensaios cinético e de capacidade de adsorção.

No ensaio cinético foram adicionados 3 gL^{-1} de BCA em 2 L de solução de tartrazina (30 mgL^{-1}). Foram coletadas alíquotas de 5 mL em intervalos de tempo pré-determinados até a estabilização da sua concentração. Desta forma, foi possível avaliar a remoção do corante tartrazina em função do tempo de contato com o adsorvente. Os dados obtidos foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula (Tabela 1).

Tabela 1: Equações e parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção.

MODELO	NOME	PARÂMETROS
$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ (3)	Pseudoprimeira ordem	q_t (mgg ⁻¹) - quantidade de tartrazina adsorvida por massa de biocarvão no tempo q_e (mgg ⁻¹) – capacidade teórica de adsorção no equilíbrio.
$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t}$ (4)	Pseudossegunda ordem	t (min) - tempo k_1 (min ⁻¹) - constante de adsorção de pseudoprimeira ordem k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) - constante de adsorção de pseudossegunda ordem
$q_t = k_d t^{0.5} + C$ (5)	Difusão intrapartícula	k_d (mgL ⁻¹ min ^{-1/2}) – constante de adsorção de Avrami C – (adimensional) – constante que fornece informação a respeito da espessura da camada limite.
$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$ (6)	Elovich	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹) – taxa inicial de adsorção β (gmg ⁻¹) – constante que indica a extensão da cobertura superficial e energia de ativação para quimissorção.

O equilíbrio de adsorção foi determinado por meio de ensaio de isotermas de adsorção. Nos ensaios 1,25 g (25 gL⁻¹) de BCA foram adicionados a 50 mL de solução de tartrazina nas concentrações de 15, 30, 60, 75 e 100 mgL⁻¹. O sistema foi mantido em agitação por 4 horas (tempo determinado no ensaio cinético). Os dados obtidos foram ajustados aos modelos de Langmuir Freundlich, Temkin e Dubinin Raduskevich (DR) (Tabela 2).

Tabela 2: Equações e parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção.

MODELO	NOME	PARÂMETROS
$q_e = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$ (7)	Langmuir	q_e e q_{DR} (mgg ⁻¹) - quantidade de tartrazina adsorvida por massa de biocarvão no equilíbrio q_{max} (mgg ⁻¹) - máxima capacidade de adsorção (teórica) K_L (Lmg ⁻¹) - constante de Langmuir
$q_e = K_f C_{eq}^{1/n}$ (8)	Freundlich	C_{eq} (mgL ⁻¹) - concentração de tartrazina em solução no equilíbrio K_f ((mgg ⁻¹)/(mgL ⁻¹) ⁿ) - constante de Freundlich n (adimensional) - parâmetro que indica a magnitude da força motriz de adsorção ou a heterogeneidade da superfície
$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e)$ (9)	Temkin	R (JK ⁻¹ mol ⁻¹) - constante universal dos gases (8.314) T (K) - temperatura absoluta b (J) - calor de adsorção A (Lmg ⁻¹) - constante de ligação
$q_e = q_{DR} e^{-K_{DR} e^2}$ (10)	DR	K_{DR} (mol ² kJ ⁻²) – constante relacionada à energia de adsorção

2.5 Análises físico-químicas

A concentração de tartrazina foi analisada por método espectrofotométrico UV-Vis (Hach DR 5000 e $\lambda_{max} = 428$ nm) a partir de amostras previamente filtradas em papel filtro quantitativo. A curva de calibração ($R^2 = 0.9997$) foi construída com soluções preparadas com água deionizada e concentrações entre 0,5 mgL⁻¹ e 50 mgL⁻¹. A determinação dos valores de pH foram realizados por método potenciométrico (pHmetro marca Tecnal).

2.6 Análises Estatísticas

Para avaliar a qualidade dos ajustes foram utilizados como critérios os valores dos coeficientes de determinação (R^2) e do teste de qui-quadrado (χ^2). O teste do χ^2 levou em consideração os resultados observados experimentalmente e os valores preditos pelo modelo aplicando-os na equação 11 utilizada por HO e WANG [30].

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,\text{exp}} - q_{e,m})^2}{q_{e,m}} \quad (11)$$

Sendo $q_{e,\text{exp}}$ é o dado experimental da capacidade de equilíbrio (mg g^{-1}) e $q_{e,m}$ a capacidade de equilíbrio calculada pelo modelo (mg g^{-1}). Também comparou-se a diferença entre $q_{e,m}$ e $q_{e,\text{exp}}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Determinação do pH de adsorção

Na Figura 1 são apresentados os resultados de porcentagem de remoção de tartrazina e seus respectivos valores de q_e (mg g^{-1}) em função do pH da solução.

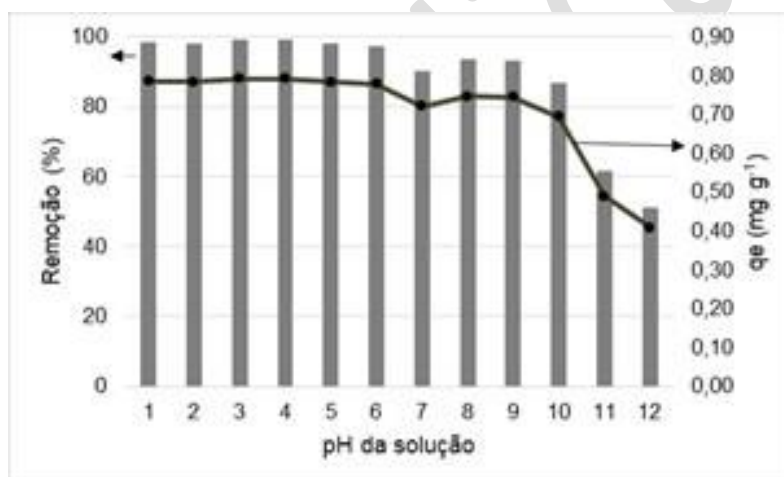


Figura 1: Resultados de remoção de tartrazina em função do pH da solução. Condição do ensaio: 25 g L^{-1} de adsorvente/ 50 mL de solução de tartrazina (75 mg L^{-1}) /agitação por 24 h/ 100 rpm/temperatura $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Fonte: Autores.

Como observado na Figura 1 fica claro que a remoção de tartrazina diminui com o aumento do pH, assim como observado por SHIRALIPOUR e LARKI [31]. Ao alterar o pH da solução de 3-4 para valores de 11-12 a porcentagem média de remoção de tartrazina passou de 99% para 56%, o que equivale a diminuição na adsorção média de $0,8 \text{ mg g}^{-1}$ para $0,4 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

BANERJEE e CHATTOPADHYAYA [32] obtiveram diminuição de $0,19 \text{ mg g}^{-1}$ para $0,163 \text{ mg g}^{-1}$ na adsorção de tartrazina em biocarvão produzido a partir de resíduos de serragem ao alterar o pH do meio de 3 para 12 respectivamente. GOSCIANSKA e PIETRZAK [33] também verificaram diminuição significativa na adsorção da tartrazina em nanotubos de carbono com e sem paredes recobertas com prata. Neste estudo, os autores relataram que ao alterarem o pH da solução de 3 para 11 a capacidade de adsorção diminuiu de 78 mg g^{-1} para 51 mg g^{-1} para o material tratado com prata e de 52 mg g^{-1} para 30 mg g^{-1} para os nanotubos sem tratamento.

Como o pH da solução é um parâmetro que influencia tanto no grau de ionização das moléculas de adsorbato quanto na ionização dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente [32] afetando, consequentemente, a interação entre ambos [34], a influência deste parâmetro na remoção da tartrazina deve ser analisada sob estas diferentes óticas.

Com relação à molécula de tartrazina esta apresenta três grupos funcionais ionizáveis, sendo eles o grupo sulfonado ($-\text{SO}_3^-$), o carboxilato ($-\text{COO}^-$) e azo ($-\text{N}=\text{N}-$) com valores de pK_a de 2,0, 5,0 e 10,86, respectivamente [33].

Diante dos valores de pK_a dos grupos funcionais da tartrazina é de se esperar que em condição de pH 3 e 4, onde se obteve a maior remoção de tartrazina ($99\% - 0,8 \text{ mgg}^{-1}$), o grupo sulfonado se encontra na sua forma aniônica enquanto que os demais na sua forma não dissociada, o que facilitaria interações intermoleculares, tais como dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio entre adsorvente e adsorbato [34], já que o BCA produzido apresentou elevado caráter ácido devido à presença de grupos carboxílico ($-\text{COOH}$) 96,4% e fenólicos ($-\text{OH}$) 3,58% que em pHs 3 e 4 predominam nas suas formas não dissociadas [35].

A presença dos grupos funcionais hidroxilas também pode ser verificada nos resultados obtidos no ensaio de infravermelho (Fig. 2) onde foram detectados picos de absorção nos comprimentos de onda entre 3.700 cm^{-1} e 3.400 cm^{-1} (3.387 cm^{-1}) e no intervalo entre 3.300 cm^{-1} a 2.500 cm^{-1} (3.167 cm^{-1}). De acordo com JUNG *et al.* [36] bandas largas próximo a 3.400 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações de deformação axial -OH de grupos hidroxilas, incluindo ligações de hidrogênio. Para grupos -OH livres a banda geralmente aparece próximo a 3.700 cm^{-1} , porém na presença de ligação de hidrogênio esta banda tende a diminuir o número de onda além de se apresentar de forma mais ampliada. Enquanto que, no intervalo entre 3.300 cm^{-1} a 2.500 cm^{-1} picos pronunciados correspondem a deformações axiais de ligações -OH de grupos ácidos carboxílicos [37].

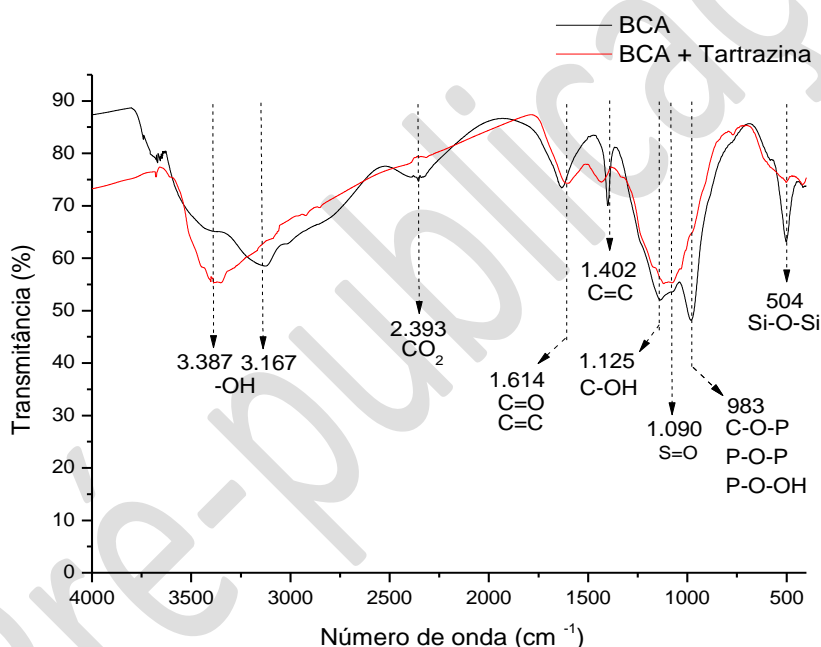


Figura 2: Espectro de infravermelho para amostras de BCA antes e após adsorção da tartrazina.

O pico $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ (1.614 cm^{-1}) pode ser atribuído ao estiramento do anel aromático acoplado ao grupo carbonila e ao aumento dos estiramentos das ligações $\text{C}=\text{O}$ [38]. Já, em número de onda próximo a 1.100 cm^{-1} (1.125 cm^{-1}) tem-se bandas atribuídas a deformações axial e angular em ligações $\text{C}-\text{OH}$ [39].

A banda larga observada em 1.090 cm^{-1} no espectro do BCA +tartrazina pode ser atribuída a deformações do grupo $\text{S}=\text{O}$ [37] presente em moléculas tartrazina adsorvidas na superfície do biocarvão.

Próximo a 1000 cm^{-1} (983 cm^{-1}) pode ser identificado pico relacionado a grupos contendo fósforo referente a vibrações de deformação axial de ligações $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ em ésteres fosfóricos ácidos ou simétricas em ligações $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ ou $\text{P}-\text{O}-\text{OH}$ de cadeias de polifosfatos [40]. Quando a ativação é realizada com H_3PO_4 a temperaturas entre $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e $350 \text{ }^\circ\text{C}$ produz-se biocarvão com estrutura formada por pequenas unidades poliaromáticas ligadas por fosfatos ou polifosfatos [20] decorrente da decomposição de grupos carbono-oxigênio [41].

A presença de compostos constituídos por fósforo e oxigênio puderam ser detectados na análise de EDX cujo resultado encontra-se apresentado na Figura 3.

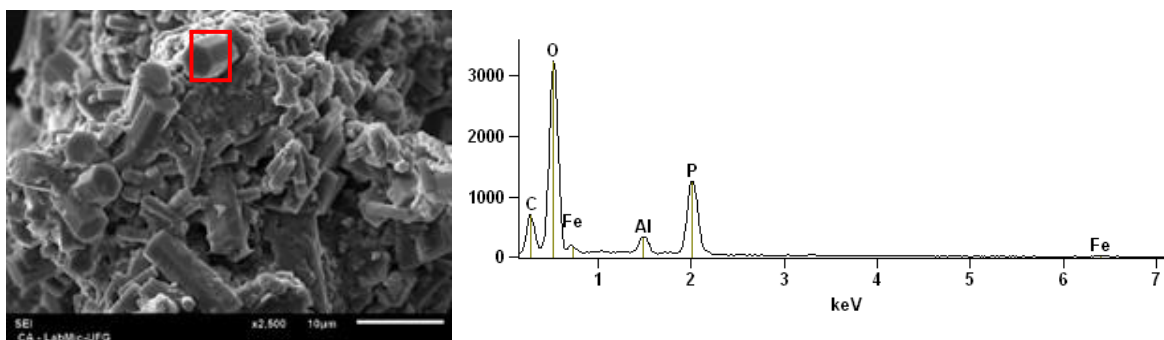


Figura 3: Imagem de MEV e resultado da análise elementar da superfície do biocarvão. Fonte: Autores (obtida no Lab-Mic/UFG)

O pico de absorção em 504 cm^{-1} pode estar relacionado a deformações angulares assimétricas no plano de ligações Si-O-Si [42]. Compostos inorgânicos constituídos de espécies como silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe) entre outros são comuns em lodo de esgoto e durante o processo de carbonização formam óxidos que são considerados impurezas [19]. Já, o pico de absorção presente em 2.393 cm^{-1} pode ser assignado à deformação assimétrica na molécula de CO_2 absorvida pelo biocarvão a partir do ar ambiente durante o ensaio de FTIR [43].

3.2 Cinética de adsorção

Na Figura 4 são apresentados os resultados do ensaio cinético e os ajustes para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich e na Tabela 1 os parâmetros cinéticos obtidos.

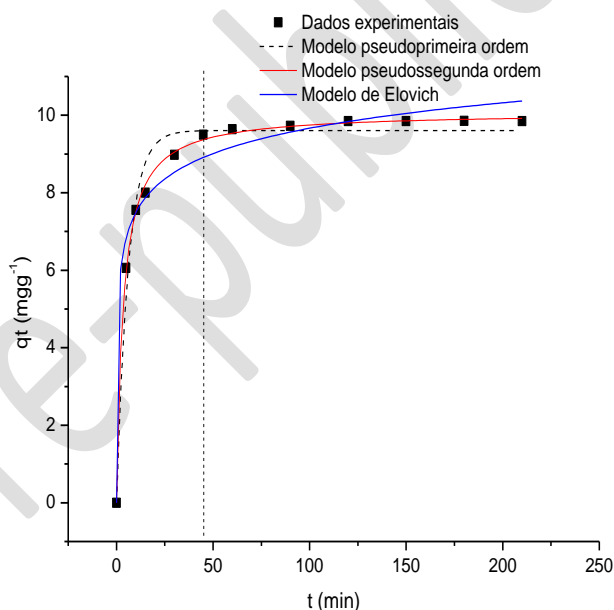


Figura 4: Resultados do ensaio cinético e ajustes para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegundo ordem e de Elovich. Condições do ensaio: 3gL^{-1} de BCA/2L de solução de tartrazina (30 mgL^{-1})/ temperatura ambiente $23\text{ }^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}/100\text{ rpm}/\text{pH}=4,0$. Fonte: Autores.

Como pode ser observado na Figura 4 a adsorção do corante ocorreu de forma relativamente rápida. Nos primeiros 45 minutos foram adsorvidos $9,20\text{ mgg}^{-1}$, equivalente à remoção de 46%, e máxima adsorção de $9,87\text{ mgg}^{-1}$ (49,3%) para tempo de contato de 210 minutos. Quando comparados com a literatura os valores de porcentagem de remoção e tempo de contato são similares a outros trabalhos, porém, a quantidade removida (mgg^{-1}) se encontra abaixo do apresentado, com exceção para o estudo apresentado por RECK *et al.* [44] que alcançaram remoção de $3,71\text{ mgg}^{-1}$ (99%) e $3,56\text{ mgg}^{-1}$ (95%) de tartrazina com tempos de contato de 720 minutos e 600 minutos ao utilizarem como adsorventes carvão ativado produzido a partir coco de

babaçu e osso, respectivamente.

DOTTO *et al.* [45] obtiveram tempo semelhante de adsorção do corante tartrazina em quitina e quitosana extraídos a partir de resíduos de camarão. A adsorção foi testada em soluções de tartrazina com concentração inicial de 100 mgL^{-1} e diferentes pHs (3 a 11). As melhores remoções obtidas 7,5% (30 mgg^{-1}) e 87,5% (300 mgg^{-1}) para quitina e quitosana, respectivamente, ocorreram para tempo de contato de 300 minutos, porém, com a maior taxa nos primeiros 60 minutos.

HABILA *et al.* [46] utilizaram carvão ativado produzido a partir de uma mistura de resíduos de palma, papel e plástico (1:1:1) e obtiveram máxima adsorção de 19 mgg^{-1} e $74,9 \text{ mgg}^{-1}$ para concentrações iniciais de tartrazina de 25 mgL^{-1} e 150 mgL^{-1} , respectivamente. O tempo de contato alcançado no ensaio foi 300 minutos, porém com rápida remoção nos primeiros 25 minutos. Já, o tempo de contato utilizado por ALBROOMI *et al.* [47] para remover entre $22,6 \text{ mgg}^{-1}$ (90%) a 76 mgg^{-1} (76%) de tartrazina com concentrações iniciais de 25 mgL^{-1} a 100 mgL^{-1} foi de 120 minutos com maior taxa de adsorção entre 30 e 60 minutos, respectivamente. Com relação aos modelos cinéticos adotados, na Tabela 3 estão apresentados os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos.

Tabela 3: Parâmetros cinéticos para remoção da tartrazina

PARÂMETROS CINÉTICOS	MODELOS CINÉTICOS		
	PSEUDOPRIMEIRA ORDEM	PSEUDOSSEGUNDA ORDEM	ELOVICH
$q_{e,m}$ (mgg^{-1})	9,60	10,08	-
$q_{e,exp}$ (mgg^{-1})	9,83	9,83	-
k	0,16424*	0,02901**	-
α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	-	-	261,81445
β (mgg^{-1})	-	-	1,0584
R^2	0,97933	0,99892	0,97743
X^2	0,16885	0,00885	0,18438

*k1 = min^{-1} ; **k2 = $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$.

Verifica-se na Tabela 3 que tanto o modelo de pseudoprimeira ordem quanto o de pseudossegunda ordem apresentaram ajustes satisfatórios com $R^2 > 0,95$ e diferença entre $q_{e,m}$ e $q_{e,exp}$ de aproximadamente $\pm 2,5\%$. Esta situação indica que diferentes processos ocorrem simultaneamente na adsorção [48].

Porém, o modelo de pseudossegunda ordem é o que melhor descreve a cinética de adsorção da tartrazina sobre o BCA preparado, pois além dos resultados obtidos para os parâmetros descritos foi o que apresentou menor X^2 . Neste caso, a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios não ocupados e ainda, as moléculas de corante podem se ligar a dois sítios ativos com diferentes energias de ligação assumindo que a etapa limitante do processo é a quimissorção que pode ocorrer, por exemplo, por meio de compartilhamento ou troca de elétrons entre moléculas do corante e grupos funcionais OH presentes na superfície do BCA [34].

As premissas referentes a heterogeneidade energética da superfície e da predominância do mecanismo de quimissorção também são suportadas devido ao ajuste satisfatório ($R^2 = 0,97743$; $X^2 = 0,18438$) dos resultados obtidos para o modelo de Elovich [49].

DOTTO *et al.* [45] explicam que o modelo de pseudossegunda ordem sugere que a adsorção ocorre por mecanismos de transferência de massa interno e externo. Neste sentido, segundo LI *et al.* [49] o modelo cinético de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris em 1963 pode ser utilizado para descrever as etapas de transferência de massa na adsorção da tartrazina sobre o BCA assim como, prever a etapa que controla o processo. Para isso foi plotada a capacidade de adsorção (q_t) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{0,5}$) (Fig. 5).

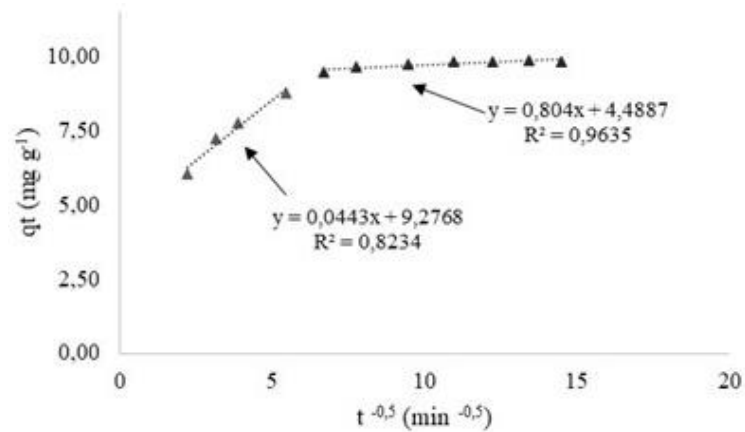


Figura 5: Ajuste dos dados cinéticos ao modelo de difusão intra partícula. Condições do ensaio: 3gL⁻¹ de BCA/2 L de solução de tartrazina (30 mgL⁻¹)/ temperatura ambiente 23 ± 2°C/100 rpm/pH=4,0. Fonte: Autores.

Os resultados apresentados na Figura 5 demonstram multilinearidade indicando que o processo de adsorção envolve mais do que um mecanismo de transferência de massa [50]. Neste caso, foram distinguidos dois trechos lineares, o primeiro observado nos primeiros 30 minutos (etapa mais rápida) relativo ao efeito de camada limite, também conhecido como difusão externa [51] e um segundo, considerado a etapa limitante, associado à difusão intra partícula [45, 49].

DOTTO *et al.* [45] obtiveram resultados semelhantes ao estudar a adsorção da tartrazina em quitosana e associaram este comportamento a uma superfície com pequena área superficial, raio e volume de poros médios e tamanho médio da molécula de adsorbato (tartrazina) maior o raio dos poros. Na Figura 6 é apresentada imagem da superfície do BCA (A) e ampliação da área demarcada (B).

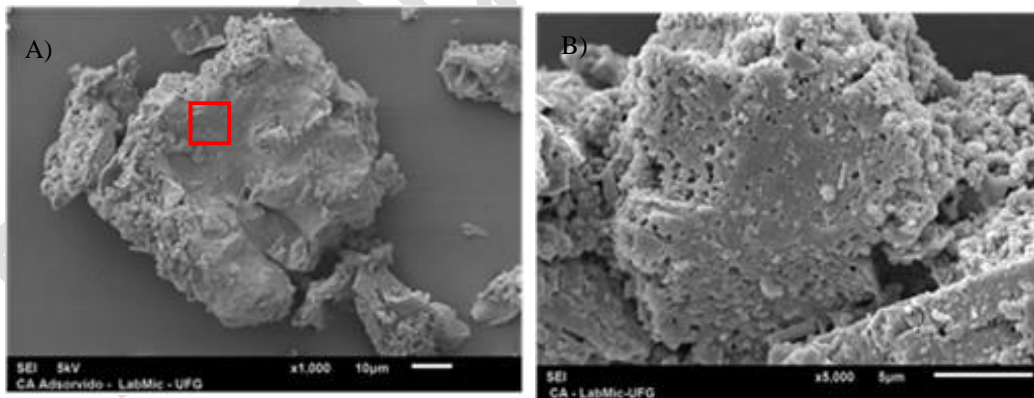


Figura 6: Imagem da superfície do BCA (A) e ampliação da área demarcada (B). Fonte: Autores (Imagens obtidas no LabMic/UFG)

Nas imagens apresentadas na Figura 6 embora não se possa avaliar quantitativamente a área superficial e o tamanho dos poros, pode-se verificar, visualmente, que o material apresenta heterogeneidade no que diz respeito ao tamanho de poros assim como áreas sem a presença dos mesmos.

3.3 Isoterma de adsorção

Os estudos de isoterma de adsorção demonstram a relação entre a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente versus a concentração do adsorbato no meio. No presente estudo o modelo de Langmuir não teve ajuste satisfatório ($R^2 = 0,4144$) motivo pelo qual seus resultados não foram considerados. Na

Figura 7 são apresentados os ajustes para os modelos de Freundlich, Temkin e Dubinin Raduskevich (DR).

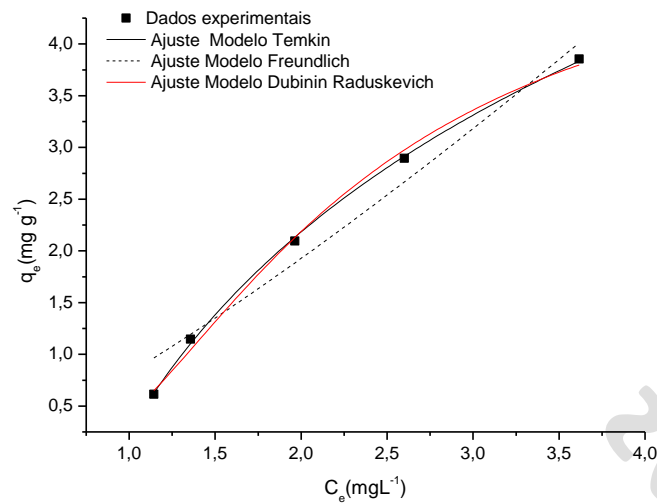


Figura 7: Ajuste dos dados experimentais aos modelos de Freundlich e Temkin. Condições do ensaio: 1,25 g (25 gL⁻¹) de BCA/50 mL de solução de tartrazina com 15, 30, 60, 75 e 100 mgL⁻¹/100 rpm /4 h /temperatura ambiente 23 ± 2°C/pH=4,0. Fonte: Autores.

Conforme resultados dos parâmetros apresentados na Tabela 4 o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich, Temkin e Dubinin Raduskevich (DR) foram satisfatórios em função dos valores de R² e X².

Tabela 4: Parâmetros das isotermas de adsorção para remoção da tartrazina.

PARÂMETROS	FREUNDLICH	TEMKIN	DUBININ RADUSKEVICH
n	0,80868	-	
K _f ((mg.g ⁻¹)/(mg.L ⁻¹) ⁿ)	0,81087	-	
A (Lmg-1)	-	1,09525	
b (J)	-	889,898	
q _{DR} (mgg ⁻¹)	-	-	5,19747
K _{DR} (mol ² kJ ⁻²)	-	-	8,5817x10 ⁻⁷
R ²	0,95168	0,99919	0,99558
X ²	0,08255	0,00138	0,00754

O ajuste ao modelo de Freundlich descreve a ocorrência da adsorção em uma superfície heterogênea e amorfa que apresenta diferentes energias de adsorção, não ficando restrita à cobertura de monocamada [52]. Ainda, o modelo de Temkin considera que o calor de adsorção diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente em função das interações indiretas entre as moléculas adsorvidas na superfície do sólido [53].

No entanto, ao analisar a intensidade da adsorção a partir dos valores do parâmetro 1/n obtidos no modelo de Freundlich (1/n = 1,24), sugere-se pequena afinidade entre adsorvente e adsorbato [44], fato este que sustenta os baixos valores de q_e experimental obtidos no ensaio cinético quando comparados com outros valores apresentados na literatura.

Com relação ao modelo de DR este é utilizado para estimar a energia livre aparente (E) de adsorção por molécula de adsorbato transferida para a superfície infinita do sólido, assim como as características da adsorção [32]. O valor de E pode ser obtido a partir do parâmetro KDR na isoterma, conforme equação 12 [51].

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (12)$$

No presente estudo o valor da energia livre aparente é de 763,3 kJmol⁻¹ indicando que o mecanismo de

adsorção não é regido pela fisiossorção ($E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$) [52]. Este dado sustenta os resultados obtidos no ensaio de cinética de adsorção.

4. CONCLUSÕES

Tendo como base os resultados obtidos no presente estudo pode-se concluir que:

O biocarvão produzido a partir de lodo anaeróbico e ativado com ácido fosfórico com indução por energia de micro-ondas apresentou elevada quantidade de grupos hidroxilas devido a presença de ácido carboxílicos (96,4%) o que favorece interações do tipo ligação de hidrogênio com a tartrazina.

A adsorção da tartrazina foi possível e com eficiência superior a 80% em amplo intervalo de pH, porém, valores de pH ácidos foram mais eficientes (> 90%).

Com relação a cinética do processo de adsorção, foi possível alcançar o equilíbrio de adsorção em 45 minutos de ensaio e os dados se ajustaram adequadamente ($R^2 > 0,95$) aos modelos de pseudoprieira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich, indicado que a adsorção da tartrazina no biocarvão ativado produzido ocorre por meio de diferentes mecanismos. A aplicação do modelo intra-partícula demonstrou que esses mecanismos são primeiramente o efeito de camada limite e em um segundo momento a difusão intrapartícula.

A eficiência de remoção para concentração inicial de tartrazina de 50 mgL^{-1} foi de 49,3% equivalente a capacidade de adsorção aproximada de $9,87 \text{ mgg}^{-1}$. Os modelos de Freundlich, Temkin e Dubinin Raduskevich apresentaram ajustes satisfatórios ($R^2 > 0,95$) e o cálculo dos parâmetros associados aos modelos demonstram que o adsorvente apresenta baixa afinidade com o corante tartrazina ($1/n > 1$), e energia livre aparente de $763,3 \text{ kJmol}^{-1}$ indicando que o mecanismo de adsorção não é regido pela fisiossorção.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] IBI, Pyrolysis and gasification of biosolids to produce biochar. IBI White Paper. International Biochar Initiative. June 2013. Disponível em: https://www.biochar-international.org/wp-content/uploads/2018/04/IBI_white_paper_biosolids_biochar_final.pdf. Acesso em: 02/04/2020.
- [2] QAMBRANI, N.A., RAHMAN, M.D.M., WON, S., *et al.* Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.057>. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.79, pp. 255-273, Nov. 2017.
- [3] DANTAS FILHO, A.N., AROUCHA, E.M.M., LEITE, R.H.L., *et al.* Evaluation of adsorptive potential of coconut mesocarp in the removal of reactive red dye 195 in aqueous effluents. DOI: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620200004.1152>. *Matéria (Rio J.)*, v.25, n.4, e-12852, 2020.
- [4] MANYUCHI, M.M., MBOHWA, C., MUZENDA, E. Potential to use municipal waste bio char in wastewater treatment for nutrients recovery. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pce.2018.07.002>. *Physics and Chemistry of the Earth*, v.107, pp. 92-95, Out. 2018.
- [5] CARVALHO, R.S., ARGUELHO, M.L.P.M., FACCIOLI, G.G., *et al.* Utilização do biocarvão de bagaço de laranja na remoção de tetraciclina em água residuária. *Matéria (Rio J.)*, v.26, n.2, 2021.
- [6] TRIPATHI, M., SAHU, J.N., GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 55, pp. 467-481, Mar. 2016.
- [7] LI, T., HE, Y., PENG, X. Efficient removal of tetrabromobisphenol A (TBBPA) using sewage sludge-derived biochar: Adsorptive effect and mechanism. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020>. *Chemosphere*, artigo 126370, v. 251, Jul. 2020.
- [8] ZIELIŃSKA, A., OLESZCZUK, P. Evaluation of sewage sludge and slow pyrolyzed sewage sludge-derived biochar for adsorption of phenanthrene and pyrene. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.032>. *Bioresource Technology*, v. 192, pp. 618-626, Set. 2015.
- [9] NI, B., HUANG, Q., WANG, C., *et al.* Competitive adsorption of heavy metals in aqueous solution onto biochar derived from anaerobically digested sludge. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.053>. *Chemosphere*, v. 219, pp. 351-357, Mar. 2019.

- [10] TANG, Y., ALAM, MD.S., KONHAUSER, K.O., *et al.* Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.268>. *Journal of Cleaner Production*, v. 209, pp. 927-936, Fev. 2019.
- [11] WEI, J., LIU, Y., LI, J., *et al.* Adsorption and co-adsorption of tetracycline and doxycycline by one-step synthesized iron loaded sludge biochar. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.224>. *Chemosphere*, Artigo 124254, v. 236, Dez. 2019.
- [12] XIAO, B., DAI, Q., YU, X., *et al.* Effects of sludge thermal-alkaline pretreatment on cationic red X-GRL adsorption onto pyrolysis biochar of sewage sludge. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.00105>. *Journal of Hazardous Materials*, v. 343, pp. 347-355, Fev. 2018.
- [13] LIMA, A.F., FAGNANI, H.M.C., SANTOS, W.L.F., *et al.* Adsorção de azul de metileno em hidrocarbonos de resíduos têxteis. DOI: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620200004.1185>. *Matéria (Rio J.)*, e-12885, v. 25, n. 4, 2020.
- [14] ZHANG, G., SHI, L., ZHANG, Y., *et al.* Aerobic granular sludge-derived activated carbon: mineral acid modification and superior dye adsorption capacity. DOI: 10.1039/c4ra15216f. *RSC Advances*, v. 5, n. 32, pp. 25279-25286, 2015.
- [15] JUNG, K., LEE, S.Y., LEE, Y.J. Optimized preparation of activated carbon from municipal sewage sludge and application to the adsorption of azo dye from aqueous solutions. DOI: <https://doi.org/ez49.periodicos.capes.gov.br/10.1002/ep.13008>. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 38, n. 1, pp. S267-S276, Mar. 2019.
- [16] STREIT, A.F.M., CÔRTEZ, L.N., DRUZIAN, S.P., *et al.* Development of high quality activated carbon from biological sludge and its application for dyes removal from aqueous solutions. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.027>. *Science of the Total Environment*, v. 660, pp. 277-287, Abr. 2019.
- [17] WANG, J., WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282>. *Journal of Cleaner Production*, v. 227, pp. 1002-1022, Ago. 2019.
- [18] WAHI, R., ZUHAI, N.F.Q., YUSOF, Y., *et al.* Chemically treated microwave-derived biochar: An overview. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.08.007>. *Biomass and Bioenergy*, v. 107, pp. 411-421, Dez. 2017.
- [19] ALIAKBARI, Z., YOUNESI, H., GHOREYSHI, A., *et al.* Production and Characterization of Sewage-Sludge Based Activated Carbons Under Different Post-Activation Conditions. DOI: 10.1007/s12649-016-9823-7. *Waste and Biomass Valorization*, v. 9, n. 3, pp. 451-463, 2018.
- [20] SAJJADI, B., ZUBATIUK, T., LESZCZYNSKA, D., *et al.* Chemical activation of biochar for energy and environmental applications: a comprehensive review. DOI: <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0003>. *Reviews in Chemical Engineering*, v. 35, n. 7, pp. 777-815, Out. 2019.
- [21] LEAL, P.V.B., MAGRIOTIS, Z.M., SALES, P.F., *et al.* Adsorção de eteramina em caulinita natural e tratada com H₂O₂: proposição de alternativas para o tratamento de efluentes de mineração. DOI: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620190001.0612>. *Matéria (Rio J.)*, e-12333, v. 24, n. 1, 2019.
- [22] CHU, G., ZHAO, J., HUANG, Y., *et al.* Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.003>. *Environmental Pollution*, v. 240, pp. 1-9, Set. 2018.
- [23] MA, Y., LI, P., YANG, L., *et al.* Iron/zinc and phosphoric acid modified sludge biochar as an efficient adsorbent for fluoroquinolones antibiotics removal. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110550>. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Artigo 110550, v. 196, Jun. 2020.
- [24] NAIR, V., VINU., R. Peroxide-assisted microwave activation of pyrolysis char for adsorption of dyes from wastewater. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.070>. *Bioresource Technology*, v. 216, pp. 511-519, Set. 2016.

- [25] YAGMUR, E., OZMAK, M., AKTAS, Z. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.05.005. *Fuel*, v. 87, n. 15, pp. 3278-3285, 2008.
- [26] JAWAD, A.H., SABAR, S., ISHAK, M.A.M., *et al.* Microwave-assisted preparation of mesoporous-activated carbon from coconut (*Cocos nucifera*) leaf by H₃PO₄ activation for methylene blue adsorption. DOI:10.1080/00986445.2017.1347565. *Chemical Engineering Communications*, v. 204, n. 10, pp. 1143-115, Oct. 2017.
- [27] SUN, Y., LI, H., LI, G., *et al.* Characterization and ciprofloxacin adsorption properties of activated carbons prepared from biomass wastes by H₃PO₄ activation. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.047>. *Bioresource Technology*, v. 217, pp. 239-244, Oct. 2016.
- [28] SOUZA, R.S., CARVALHO, S.M.L., GARCIA JÚNIOR, M.R.L., *et al.* Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0044-59672009000300022>. *Acta Amazonica*. v. 39, n. 3 pp. 661-668, Set. 2009.
- [29] HU, Y.S., ZHAO, Y.Q., SOROHAN, B. Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. DOI:10.1016/j.desal.2010.12.014. *Desalination*, v. 271, n. 1-3, pp. 150-156. Abr. 2011.
- [30] HO, Y.S., WANG, C.C. Sorption equilibrium of mercury onto ground-up tree fern. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.030. *Journal of Hazardous Materials*, v. 156, pp. 398-404, 2008.
- [31] SHIRALIPOUR, R., LARKI, A. Pre-concentration and determination of tartrazine dye from aqueous solutions using modified cellulose nanospheres. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.09.038>. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 135, pp. 123-129, Jan. 2017.
- [32] BANERJEE, S., CHATTOPADHYAYA, M.C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.005>. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, pp. S1629-S1638, 2017.
- [33] GOSCIANSKA, J., PIETRZAK, R. Removal of tartrazine from aqueous solution by carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.11.017>. *Catalysis Today*, v. 249, pp. 259-264, Jul. 2015.
- [34] MARTINI, B.K., DANIELA, T.G., CORAZZA, M.Z., *et al.* Methyl orange and tartrazine yellow adsorption on activated carbon prepared from boiler residue: Kinetics, isotherms, thermodynamics studies and material characterization. *Journal of Environmental*. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.013>. *Chemical Engineering*, v. 6 pp. 6669-6679, 2018.
- [35] CHOWDHURY, S., MISHRA, R., SAHA, P., *et al.* Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. DOI:10.1016/j.desal.2010.07.047. *Desalination*, v. 265, n. 1, pp. 159-168, 2011.
- [36] JUNG, M., AHN, K., LEE, Y., *et al.* Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). DOI: [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(01\)00109-6](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(01)00109-6). *Microchemical Journal*, v. 70, n. 2, pp. 123-131, 2001.
- [37] STUART, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Ltd. 2004
- [38] FERREIRA, R.C., LIMA, H.H.C., COUTO JUNIOR, O.M., *et al.* Utilização de carvão ativado de dendê *in natura* e funcionalizado em meio ácido na adsorção de paracetamol. DOI: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170001.0304>. *Matéria (Rio J.)*, e-11968, v.23, n.01, 2018.
- [39] ARAMPATZIDOU, A.C., DELIYANNI, E.A. Comparison of activation media and pyrolysis temperature for activated carbons development by pyrolysis of potato peels for effective adsorption of endocrine disruptor bisphenol-A. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.003>. *Journal of Colloid And Interface Science*, v. 466, pp. 101-112, Mar. 2016.
- [40] PENG, H., GAO, P., CHU, G., *et al.* Enhanced adsorption of Cu(II) and Cd(II) by phosphoric acid-modified biochars. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.004> *Environmental Pollution*, v.229, pp.846-853, 2017.

- [41] WANG, Z., NIE, E.R., LI, J., *et al.* Carbons prepared from *Spartina alterniflora* and its anaerobically digested residue by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of cadmium from aqueous solutions. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.041>. *Journal of Hazardous Materials*, v. 188, n. 1-3, pp. 29-36, Abr. 2011.
- [42] MA, Y., LI, P., YANG, L., *et al.* Iron/zinc and phosphoric acid modified sludge biochar as an efficient adsorbent for fluoroquinolones antibiotics removal. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110550> *Eco-toxicology and Environmental Safety*, v.196, pp. 110550, 2020.
- [43] DONG, H., ZHANG, C., HOU, K., *et al.* Removal of trichloroethylene by biochar supported nanoscale zero-valent iron in aqueous solution. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.033>. *Separation and Purification Technology*, v. 188, pp. 188-196, Nov. 2017.
- [44] RECK, I.M., PAIXÃO, R.M., BERGAMASCO R., *et al.* Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and *Moringa oleifera* seeds. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.237>. *Journal of Cleaner Production*, v. 171, pp. 85-97, 2018.
- [45] DOTTO, G., VIEIRA, M., PINTO, L.A.A. Kinetics and Mechanism of Tartrazine Adsorption onto Chitin and Chitosan. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie2030757>. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 19, pp. 6862-6868, 2012.
- [46] HABILA, M.A., ALOTHMAN, Z.A., ALI, R., *et al.* Removal of Tartrazine Dye onto Mixed - Waste Activated Carbon: Kinetic and Thermodynamic Studies. DOI: 10.1002/clen.201300191. *CLEAN - Soil, Air, Water*, v. 42, n. 12, pp. 1824-1831, Dez. 2014.
- [47] ALBROOMI, H.I., ELSAYED, M.A., BARAKA, A., *et al.* Batch and fixed-bed adsorption of tartrazine azo-dye onto activated carbon prepared from apricot stones. DOI: 10.1007/s13201-016-0387-27/. *Applied Water Science*, v. 7, n. 4, pp. 2063-2074, 2017.
- [48] DANTAS FILHO, M.O., AKPOMIE, K.G. Evaluating the potential of a Nigerian soil as an adsorbent for tartrazine dye: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. Alexandria. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.08.008>. *Engineering Journal*, v. 55, n. 4, pp. 3211-3218, 2016.
- [49] LI, Y., TAGGART, M.A., MCKENZIE, C., *et al.* Utilizing low-cost natural waste for the removal of pharmaceuticals from water: mechanisms, isotherms and kinetics at low concentrations. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.081>. *Journal of Cleaner Production*, v. 227, pp. 88-97, 2019.
- [50] DE MENEZES, E.W., LIMA, E.C., ROYER, B., *et al.* Ionic silica based hybrid material containing the pyridinium group used as an adsorbent for textile dye. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.04.021>. *Journal of Colloid And Interface Science*, v. 378, n. 1, pp. 10-20, Jul. 2012.
- [51] TRAN, H.N., YOU, S.J., HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A., *et al.* Mistakes and consistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>. *Water Research*, v. 120, pp. 88-116, 2017.
- [52] MAYAKADUWA, S.S., KUMARATHILAKA, P., HERATH, I., *et al.* Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.080>. *Chemosphere*, v. 144, pp. 2516-2521, Fev. 2016.
- [53] NASCIMENTO, J. L., MAGALHÃES JÚNIOR, G.A., PORTELA, R.R., *et al.* Aplicação de processo adsorptivo para dessulfurização de combustíveis utilizando fibra de coco como adsorvente. DOI: 10.1590/S1517-707620190003.0731. *Matéria (Rio J.)*, v. 24, n. 3, artigo e-12416, 2019.

ORCID

Renata Medici Frayne Cuba	https://orcid.org/0000-0002-3455-8198
Bethânia Moreira de Paula	https://orcid.org/0000-0002-8598-746X
Gabrielle Brito do Vale	https://orcid.org/0000-0003-3990-8051
Talita Cintra Braga	https://orcid.org/0000-0001-5955-4591
Francisco Javier Cuba Terán	https://orcid.org/0000-0001-7056-3093