



Universidade Federal do Amapá
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais



MURILO CAMELO DOS SANTOS

BIOCARVÃO DO RESÍDUO DE *Euterpe oleracea* MART. (AÇAÍ) FUNCIONALIZADO
COM TiO_2 PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTE AQUÁTICO

MACAPÁ - AP

2023

MURILO CAMELO DOS SANTOS

BIOCARVÃO DO RESÍDUO DE *Euterpe oleracea* MART. (AÇAÍ) FUNCIONALIZADO
COM TiO₂ PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTE AQUÁTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais (PPGCA) da Universidade Federal do Amapá (UNIFAP), como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Dr. Nilson dos Santos Ferreira

Co-orientador: Dr. Tiago Marcolino de Souza

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Central/UNIFAP-Macapá-AP
Elaborado por Mário das Graças Carvalho Lima Júnior – CRB-2 / 1451

S237 Santos, Murilo Camelo dos.

Biocarvão do resíduo de *Euterpe oleracea* Mart. (açai) funcionalizado com TiO₂ para remoção de contaminante aquático / Murilo Camelo dos Santos. - Macapá, 2023.
1 recurso eletrônico. 50 folhas.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Amapá, Coordenação do Curso de Ciências Ambientais, Macapá, 2023.

Orientador: Nilson dos Santos Ferreira.

Coorientador:Tiago Marcolino de Souza.

Modo de acesso: World Wide Web.

Formato de arquivo: Portable Document Format (PDF).

1. Biomassa. 2. Pirólise. 3. Adsorção. I. Ferreira, Nilson dos Santos, orientador. II. Universidade Federal do Amapá. III. Título.

CDD 23. ed. – 577

SANTOS, Murilo Camelo dos. **Biocarvão do resíduo de *Euterpe oleracea* Mart. (açai) funcionalizado com TiO₂ para remoção de contaminante aquático.** Orientador: Nilson dos Santos Ferreira. Coorientador:Tiago Marcolino de Souza. 2023. 50 f. Dissertação (Mestrado) - Coordenação do Curso de Ciências Ambientais. Universidade Federal do Amapá, Macapá, 2023.

MURILO CAMELO DOS SANTOS


BIOCARVÃO DO RESÍDUO DE *Euterpe oleracea* MART. (AÇAÍ) FUNCIONALIZADO
COM TiO₂ PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTE AQUÁTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais (PPGCA) da Universidade Federal do Amapá (UNIFAP), como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.


Aprovada em 28 de Abril de 2023.

BANCA EXAMINADORA


Dr. Nilson dos Santos Ferreira – Universidade Federal de Sergipe (UFS)

Documento assinado digitalmente
 TIAGO MARCOLINO DE SOUZA
Data: 29/05/2023 15:04:36-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Dr. Tiago Marcolino de Souza – Universidade do Estado do Amapá (UEAP)

Documento assinado digitalmente
 ALEXANDRO CEZAR FLORENTINO
Data: 26/05/2023 15:24:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Alexandre Cezar Florentino – Universidade Federal do Amapá (UNIFAP)

Documento assinado digitalmente
 MATHEUS CORDAZZO DIAS
Data: 25/05/2023 19:02:56-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Matheus Cordazzo Dias - Universidade do Estado do Amapá (UEAP)

Documento assinado digitalmente
 FRANCISCO TARCÍSIO ALVES JUNIOR
Data: 25/05/2023 15:06:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Francisco Tarcísio Alves Júnior - Universidade do Estado do Amapá (UEAP)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por conduzir meus passos e sempre cuidar de mim, colocando pessoas para me ajudar e incentivar nas horas boas e ruins, e assim mantendo minha perseverança e alegria.

Aos meus pais Marinete Camelo e Auderi dos Santos, pelo apoio, paciência, ensinamentos e carinho de longos anos.

À minha esposa Elinete Soares (Meu Bem!), que muito tem me ajudado e apoiado, principalmente, nos momentos de angústia, apesar de eu ser chato.

Ao meu filho Davi Soares, que é um presente na minha vida a qual o cuidado e esforço, e que traz sempre alegrias e sorrisos.

Ao Orientador Prof. Nilson dos Santos Ferreira, por aceitar a me orientar no aprendizado, discussões e conhecimento neste mestrado.

Ao Co-orientador Prof. Dr. Tiago Marcolino de Souza, por toda parceria, discussões, conversas e compreensão, por mais de seis anos de orientação e ensinamentos nos trabalhos realizados, como este. Sua pessoa, como profissional e fora dele são infalíveis.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado (processo nº: 88887.639468/2021-00; Código de Financiamento 001) que permitiu o prosseguimento a este trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais PPGCA/UNIFAP pelos novos aprendizados.

Aos meus amigos e parceiros de turma do mestrado, em especial à Natália Eduarda, Clézio Viegas e Jimaine Guedes, que apoiavam e ajudavam a chegar a este momento, apesar de todo período pandêmico que passamos.

RESUMO

SANTOS, M. C. **Biocarvão do resíduo de *Euterpe oleracea* Mart. (Açaí) funcionalizado com TiO₂ para remoção de contaminante aquático**. 50 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Departamento de Meio Ambiente e Desenvolvimento, Universidade Federal do Amapá, Macapá, 2023.

Novas tecnologias, como o uso de nanopós de TiO₂, têm sido avaliadas para tratamento de águas residuais, de forma especial os contaminantes emergentes. Porém, um dos problemas dos nanopós é a sua remoção após uso e a baixa absorção do comprimento de onda em luz visível. Dessa maneira, uma solução para esse problema é o uso de matérias de suporte como o biocarvão. Dentre os biocarvões, o resíduo da *Euterpe oleracea* Mart. (açaí) tem sido investigado recentemente como suporte de nanomateriais. Diante disso, o estudo de adsorção do azul de metileno foi realizado com o Biocarvão/TiO₂, onde as variáveis foram controladas na produção e processo visando um compósito eficiente. O procedimento constituiu na preparação do biocarvão sob diferentes temperaturas para adicionar-se na síntese do TiO₂, onde o precursor foi o isopropóxido de titânio diluído em isopropanol. Um planejamento fatorial fracionado, com três réplicas no ponto central, foi elaborado para investigar a temperatura de pirólise (X1: 300 °C, 400 °C e 500 °C), a razão mássica do biocarvão para o TiO₂ (X2: 0,2, 0,6 e 1), a concentração do poluente (X3: 20 mg/L, 60 mg/L e 100 mg/L) e o tempo de retenção (X4: 20 min, 100 min e 180 min) nas respostas da capacidade de adsorção no equilíbrio e da eficiência de remoção. Os ensaios foram caracterizados por espectroscopia de UV-VIS e as amostras por espectroscopia no infravermelho (FT-IR), onde verificou-se a concentração do azul de metileno e a identificou-se as ligações químicas como do TiO₂ no biocarvão, respectivos. Além disso, com o biocarvão funcionalizado otimizado, avaliou-se o teor de massa, a cinética, a difusão intrapartícula e as isotermas de adsorção, por meio de modelagem. Os resultados indicaram a ligação do TiO₂ no biocarvão e a análise estatística evidenciou a concentração do poluente como a variável mais significativa, seguido da temperatura de pirólise que foi significativa apenas na eficiência. O compósito 0,2B_Ti-500 escolhido mostrou que a adsorção é favorável no intrafilme e intraporo sob a cinética de pseudo-segunda ordem no valor de $K_2 = 0,0608 \text{ (gm.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$ e $q_e \text{ calculado} = 1,5170 \text{ mg/g}$. Além disso, o modelo de Freundlich se ajustou no biocarvão a 500 °C como no compósito e mostrou melhoria nos

parâmetros ao impregnar com TiO_2 , obtendo-se valores de até $q_e = 1,5738 \text{ mg/g}$ e eficiência = 81,89 %.

Palavras-chave: Biomassa, Resíduos, Pirólise, Dióxido de Titânio, Adsorção.

ABSTRACT

SANTOS, M. C. **Biochar from *Euterpe oleracea* Mart. (Açaí) residue functionalized with TiO₂ for aquatic contaminant removal.** 50 p. Master Thesis – Department of Environment and Development, Federal University of Amapá, Macapá, 2023.

New technologies such as the use of TiO₂ nanopowders have been evaluated for wastewater treatment, especially the emerging contaminants. However, one of the problems of nanopowders is their removal after use and the low absorption of the wavelength in visible light. In this way, a solution for this problem is the use of support materials such as biochar. Among the biochars, the residue from *Euterpe oleracea* Mart. (açaí) has been investigated recently as a support for nanomaterials. Therefore, the adsorption study of methylene blue was carried out with biochar/TiO₂, where the variables were controlled in the production and process aiming at an efficient composite. The procedure consisted in the preparation of biochar under different temperatures to be added in the synthesis of TiO₂, where the precursor was titanium isopropoxide diluted in isopropanol. A fractional factorial design, with three replicates at the central point, was designed to investigate the pyrolysis temperature (X1: 300 °C, 400 °C and 500 °C), the mass ratio of biochar to TiO₂ (X2: 0.2, 0.6 and 1), the pollutant concentration (X3: 20 mg/L, 60 mg/L and 100 mg/L) and the retention time (X4: 20 min, 100 min and 180 min) in the responses of capacity adsorption at equilibrium and removal efficiency. The tests were characterized by UV-VIS spectroscopy and the samples by infrared spectroscopy (FT-IR), where the concentration of methylene blue was verified and the chemical bonds of TiO₂ in biochar, respectively, were identified. In addition, with the optimized composite, the mass content, kinetics, intraparticle diffusion and adsorption isotherms were evaluated through modeling. The results showed the binding of TiO₂ in biochar and the statistical analysis showed the pollutant concentration as the most significant, followed by the pyrolysis temperature which was significant only in efficiency. The chosen 0.2B_Ti-500 composite showed that the adsorption is favorable in the intrafilm and intrapore under pseudo-second order kinetics in the value of $K_2 = 0.0608 \text{ (gm.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$ and calculated $q_e = 1.5170 \text{ mg/g}$. Furthermore, the Freundlich model fitted biochar at 500 °C as well as the composite and shows improvement in the parameters when impregnating with TiO₂, obtaining a value of up to $q_e = 1.5738 \text{ mg/g}$ and efficiency = 81.89%.

Keywords: Biomass, Wastes, Pyrolysis, Titanium dioxide, Adsorption.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	11
2.1	Objetivo Geral	11
2.2	Objetivos Específicos	11
3	REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1	Saneamento e a Poluição Hídrica	12
3.1.1	<i>Azul de Metileno (AzM)</i>	12
3.2	Processo de adsorção	13
3.2.1	<i>Modelos de Cinética de adsorção</i>	14
3.2.2	<i>Modelos de Isoterma de adsorção</i>	15
3.3	Biomassa do Resíduo de Açaí	16
3.3.1	<i>Biocarvão como adsorvente</i>	17
3.4	O Dióxido de Titânio	18
3.5	Planejamento fatorial fracionado	19
4	METODOLOGIA	22
4.1	Reagentes e Equipamentos	22
4.2	Síntese do Biocarvão/TiO₂	22
4.3	Propriedades adsortivas e fotocatalíticas	23
4.3.1	<i>Teor de massa de adsorvente</i>	24
4.3.2	<i>Isotermas de Adsorção e Cinética de Adsorção</i>	24
4.4	Planejamento experimental	25
4.5	Caracterização das amostras	26
4.5.1	<i>Espectroscopia no UV-Visível</i>	26
4.5.2	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)</i>	26
4.6	Análise estatística	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1	Obtenção do biocarvão	28
5.2	Caracterizações dos compósitos, TiO₂ e biocarvão	28
5.2.1	<i>Curva padrão e UV-Vis das soluções tratadas</i>	28
5.2.2	<i>FT-IR das amostras precursoras e compósitos</i>	30
5.3	Planejamento Fatorial Fracionado	32
5.3.1	<i>Análise dos resíduos e ANOVA</i>	33

5.3.2	<i>Comparação de médias (Tukey-Kramer)</i>	35
5.4	Propriedades Adsorptivas do Biocarvão/TiO₂	37
5.4.1	<i>Teor de massa do adsorvente</i>	37
5.4.2	<i>Cinética de adsorção e Mecanismo de difusão</i>	38
5.4.3	<i>Concentração no Equilíbrio X Eficiência de remoção</i>	39
5.4.4	<i>Modelagem da Isoterma de Adsorção</i>	40
6	CONCLUSÃO	43
6.1	Perspectivas futuras	43
	REFERÊNCIAS	45
	APÊNDICE A – Testes de pirólise a 500 °c em resíduo de açaí	49

1 INTRODUÇÃO

Os corpos hídricos brasileiros possuem uma dimensão gigantesca de rios que atendem às necessidades dos organismos vivos, mantêm o funcionamento dos ecossistemas, comunidades e da economia. A partir do crescimento da população tende-se a aumentar o consumo e a produção na indústria, farmácia, agricultura, pecuária, entre outros, em atendimento as necessidades humanas, logo, impactos ambientais inerentes à expansão e a inadequação dos tratamentos de água e esgoto prejudicam esses corpos tornando-as inadequadas para o consumo humano (HORWITZ *et al.*, 2011). Desta forma, torna-se inevitável o aumento de problemas de saúde pública ou de prejuízos na produção da agricultura familiar, provocados pela falta de água tratada (SOUSA *et al.*, 2016).

O Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) número 6, da Organização das nações Unidas - ONU, é específico quanto ao saneamento, disponibilização e gestão sustentável da água para todos (GIANNETTI *et al.*, 2020). Para uma gestão sustentável é crucial conhecer as características do corpo hídrico bem como seus contaminantes presentes, podendo ser classificados conforme a sua origem. Os contaminantes, mais comuns, presente nos corpos hídricos são derivados dos resíduos industriais, da agroindústria e da indústria de produtos de higiene e limpeza (HRYSYK, 2018).

Além desses, o grupo denominado de “contaminantes emergentes” (CE’s) vêm chamando atenção e preocupando a comunidade científica e legislativa, pois se originam de sua complexidade química, de difícil remoção e de maior persistência à degradação nos tratamentos convencionais (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019). O azul de metileno é considerado um desses contaminantes por estar presente no uso da indústria de têxteis, química, curtumes e alimentícia e detectada no meio dos seus efluentes (ZAWADZKI, 2022).

Neste aspecto, os Processos Oxidativos Avançados (POA’s) se destacam para o tratamento desses poluentes, pois garantem a remoção completa e mineralizam os compostos em substâncias simples ou as converte em CO₂ e H₂O (ZAWADZKI, 2022). A fotocatalise heterogênea é um processo classificado como POA, pois produz radicais hidroxilas (HO•) fortemente oxidante na superfície de um semicondutor ao serem irradiados (ZAWADZKI, 2022).

Diversos semicondutores com tamanho de cristalito nanométrico já foram usados (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, SiO₂ e Al₂O₃) para aplicações em descontaminação de águas, porém o dióxido de titânio (TiO₂) tem se destacado por seu baixo custo de produção, não toxidez, boa eficiência na degradação dos CE’s, potencial antibactericida, insolubilidade em água, fotoestabilidade e

adsorção de metais pesados (GOPINATH *et al.*, 2020; MACWAN; DAVE; CHATURVEDI, 2011).

No entanto, ao aplicar-se os pós de TiO₂, estas apresentam limitações ao removê-las do tratamento de água e na exposição à radiação solar, devido a pequena absorção da largura do comprimento de onda para fotocatalização. Uma solução para aumentar a absorção é a síntese de compostos híbridos, porém altos custos ocorrem nas aplicações em larga escala e o risco de poluição aos corpos permanece (MIAN; LIU, 2018). Nesse sentido, usar um material de apoio como o biocarvão é importante para recuperação e combinação das características físico-químicas visando na eficiência do processo fotocatalítico (FAZAL *et al.*, 2020).

O biocarvão pode ser obtido de biomassas como o resíduo de açaí. O resíduo de açaí é proveniente do seu despolpamento após beneficiamento e, geralmente, o seu descarte é inadequado, sendo dispostos em lixões ao céu aberto ou em vias públicas. Por ser um resíduo rico em carbono devido a celulose, hemicelulose e lignina, é pirolisado para aplicações na remediação do solo ou até no tratamento de águas residuais (PESSÔA *et al.*, 2019).

A interação e eficácia de um biocarvão funcionalizado dependerá das variáveis de síntese e processo que influenciam no tratamento, devido ao tamanho dos cristalitos no pó, sua morfologia, disposição dos sítios vazios do biocarvão, entre outros. Neste caso, o uso de ferramentas estatísticas e do planejamento experimental (Design of Experiments - DOE) são utilizados na pesquisa e na indústria com o objetivo de otimizar o tempo de produção, reduzir custos e aumentar a eficiência (AMBROSIO *et al.*, 2017; DALPONTE, 2015; SUN *et al.*, 2009; TETTEH; RATHILAL; NAIDOO, 2020).

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo o estudo do biocarvão de resíduos de *Euterpe oleracea* Mart. (açaí) funcionalizado do TiO₂, de suas propriedades fotocatalíticas na degradação de azul de metileno e da escolha do melhor compósito por meio da análise estatística do planejamento fatorial. As variáveis do processo como temperatura de pirólise do biocarvão, razão mássica de biocarvão na síntese de TiO₂, concentração do poluente e tempo de retenção foram avaliadas para as respostas capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) e o seu percentual de eficiência na remoção do contaminante (E).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver o biocarvão do resíduo do despolpamento de *Euterpe oleracea* Mart. funcionalizado com o Dióxido de Titânio (TiO_2) pelo método de co-precipitação para aplicação como adsorvente de contaminante aquático do azul de metileno.

2.2 Objetivos Específicos

- Investigar as variáveis do processo (temperatura de pirólise do resíduo, razão mássica de Biocarvão/ TiO_2 , concentração do poluente e tempo de retenção), avaliando estatisticamente as suas significâncias;
- Comparar o material de Biocarvão/ TiO_2 otimizado com o biocarvão quanto a sua capacidade de adsorção e eficiência;
- Avaliar o processo de adsorção do material otimizado por meio dos estudos cinéticos e dos modelos de isotermas;
- Caracterizar o Biocarvão/ TiO_2 , seus precursores e o efluente tratado para avaliar e compreender as propriedades físicas e químicas de adsorção.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Saneamento e a Poluição Hídrica

Na contemporaneidade, a poluição ambiental e a falta de tratamento de água em certas localidades do mundo são problemas enfrentados pela humanidade. Elevadas taxas de crescimento populacional, a industrialização e a urbanização aceleram o consumo e causam grandes poluições, principalmente, em corpos hídricos próximos às civilizações em desenvolvimento (HORWITZ *et al.*, 2011). Dados do relatório da ONU mostram que, em média 70%, 28-38% e 8% das águas residuais municipais são tratadas antes do descarte nos países da alta, média e de baixa renda, respectivamente, e cerca de 80% do total as águas residuais globais são despejadas sem qualquer tratamento prévio (UNESCO, 2017).

Os sistemas de tratamento de água atuais possuem grande eficácia. No entanto, é necessário conhecer o tipo de contaminante presente no corpo hídrico e mensurar os custos e a viabilidade que o sistema terá para atender a comunidade local. Entre os desafios deste setor estão o desenvolvimento de novas tecnologias que visam tratar uma ampla gama de poluentes presentes, como metais pesados, diversos orgânicos, fármacos, anabolizantes, corantes entre outros (GUILHEN, 2018).

Diferentes tipos de poluentes podem recair sobre o corpo hídrico dependendo da fonte geradora. Em áreas urbanas, a contaminação pode estar ligada a própria limpeza urbana, coleta de lixo, fossas sépticas mal condicionadas, pequenas indústrias locais, resíduos hospitalares, entre outros (NETO, 2014; LOPES; ASTRUC, 2021). Essa poluição que escoada da cidade aos rios e lagos gera efeitos negativos ao ecossistema próximo e aos próprios moradores com temporalidade que varia do curto ao longo prazo, pois alguns desses contaminantes são difíceis de serem removidos ou mineralizados.

Em geral, os contaminantes investigados são classificados quanto a sua natureza constituída como orgânica, inorgânica e biológica. No entanto, muitos poluentes possuem estruturas complexas, com remoção e remediação dificultosa tornando-os resistentes ao tratamento convencional, a esses contaminantes chamamos como emergentes (CE's). Destes temos os mais comuns os contaminantes persistentes, produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, desreguladores endócrinos e químicos agrícolas (GOPINATH *et al.*, 2020; OUDA *et al.*, 2021).

3.1.1 Azul de Metileno (AzM)

O Azul de metileno (Figura 1) é um composto pertencente ao grupo dos corantes azo, estes possuem a função do grupo azo $R-N=N-R'$ em que R e R' podem ser grupos alquila ou arila. O corante é tiazínico catiônico e possui um anel heterocíclico de seis membros com enxofre e um

átomo de nitrogênio. Com ampla aplicação, mas comumente usados na indústria têxtil, papel, cosméticos, plásticos e alimentos para coloração e tingimento de superfícies, dentre outros. (VARGAS *et al.*, 2011; ZAWADZKI, 2022).

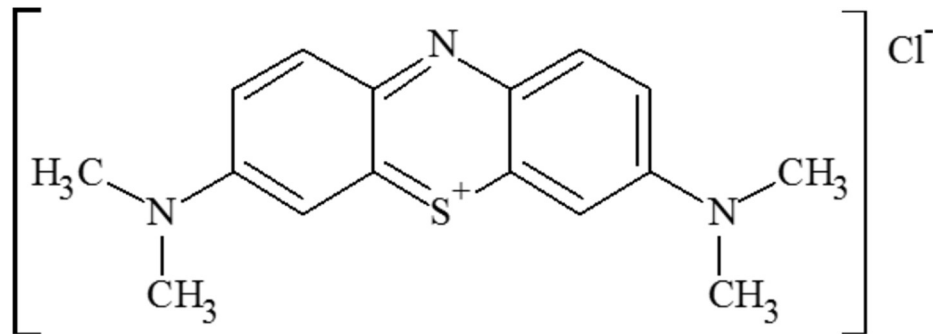


Figura 1 – Fórmula estrutural da molécula azul de metileno.
Fonte: BENTES (2017).

Devido a sua disposição na forma de efluente, o seu despejo inadequado pode provocar sérios riscos à saúde humana, como aumento da frequência cardíaca, vômitos, choque, cianose, icterícia, tetraplegia, confusão mental, queimadura ocular, necrose tecidual e metemoglobinemia (VARGAS *et al.*, 2011). Assim, é imprescindível que se tenha um tratamento adequado para remoção desse contaminante.

3.2 Processo de adsorção

O Processo de adsorção é um método físico-químico para purificação e separação do componente (adsorvato) em meio líquido ou gasoso para a fase sólida (adsorvente). Este fenômeno ocorre pela transferência de massa do adsorvato para os sítios ativos do adsorvente ou pela interação eletrostática. Dessa forma, a atração dada pela energia superficial do adsorvedor interage com o contaminante formando ligações fracas, do tipo Van der Waals, ou ligações fortes, do tipo covalente, respectivamente, o fenômeno é conhecido como adsorção física ou química (NOGUEIRA, 2020; NASCIMENTO, 2020).

Durante o uso do adsorvente pode ocorrer tanto a adsorção física e/ou química, onde ambos são influenciados por diversos fatores que permeiam desde as características do material como: a área superficial, tamanho do poro, os grupos funcionais da superfície; até a natureza do contaminante como: solubilidade, acidez, tamanho da molécula, concentração no meio, entre outros (ROCHA, 2019; NOGUEIRA, 2020).

No momento da transferência de massa, quatro etapas diferentes competem para conduzir o processo de adsorção (NOGUEIRA, 2020; NASCIMENTO, 2020;), estas são:

- a) Transferência de massa externa: transporte de moléculas da fase fluida para o filme líquido (camada limite) do adsorvente;
- b) Difusão no filme: transferência de massa pela camada limite até a superfície externa do adsorvente;
- c) Difusão no poro: transferência de massa das moléculas do fluido para o interior dos poros;
- d) Difusão na superfície: transferência de massa das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro, inclusive nos sítios ativos, tanto externo como no intraporo.

As etapas podem ser visualizadas conforme a Figura 2 adaptada abaixo:

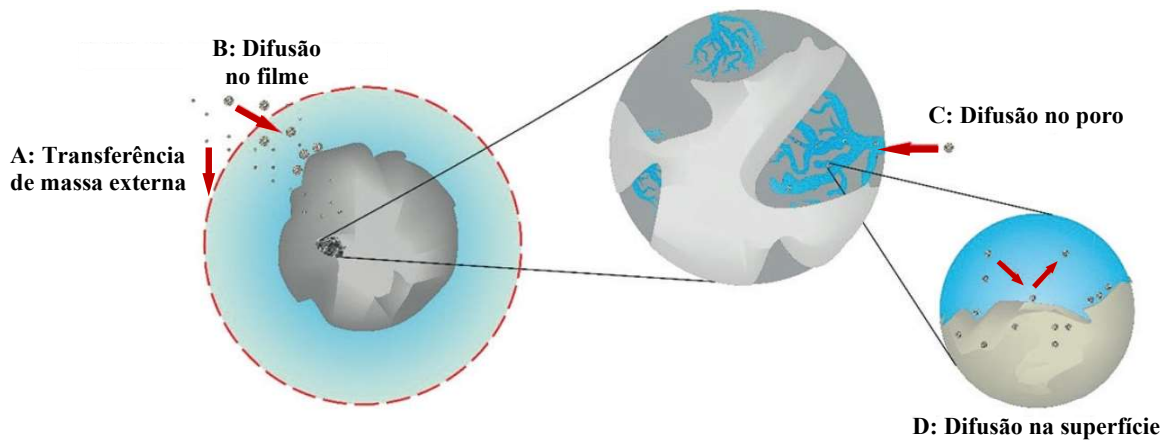


Figura 2 – Mecanismos de transferência de massa por etapas.
Fonte: Adaptado de NASCIMENTO (2020).

3.2.1 Modelos de Cinética de adsorção

A cinética de adsorção avalia a velocidade em que a massa do adsorvato na fase fluida é transferido ao adsorvente, esse valor é expresso na forma de uma taxa pelo tempo aplicado. Diversos modelos cinéticos são utilizados e relatados pela literatura com o intuito de descrever o mecanismo desses processos. No entanto, os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são os mais utilizados (NOGUEIRA, 2020).

Os modelos cinéticos não são bons critérios para distinguir a adsorção física da química (NASCIMENTO, 2020). Contudo, o modelo de pseudo-primeira ordem sugere que o número de sítios ativos é maior do que o número de moléculas do adsorvente, do outro lado, a pseudo-segunda ordem implica que os sítios de adsorção da superfície controlam o processo e, após a ocupação destes, a difusão interna ocorre (THARANEEDHAR *et al.*, 2017, LI *et al.*, 2023). Além disso, o mecanismo definitivo pode não estar esclarecido pelos modelos mencionados acima, sendo complementado pelo modelo de difusão intrapartícula (Weber-Morris), que determina a difusão intraporo como um fator determinante (NASCIMENTO, 2020; LI *et al.*, 2023).

Os modelos não-lineares da pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e da difusão intrapartícula (Weber-Morris) estão apresentados abaixo nas Equações 1, 2 e 3, respectivamente.

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

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

$$q_t = K_d \cdot t^{0,5} + C \quad (3)$$

Onde, t , k_1 , k_2 , K_d e C são, respectivamente, o tempo, as constantes da pseudo-primeira ordem (min^{-1}), pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), difusão intrapartícula ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$) e resistência a difusão ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

3.2.2 Modelos de Isoterma de adsorção

O estudo do equilíbrio de adsorção é essencial para compreensão do processo de separação ao aplicar-se um tempo suficientemente longo em temperatura fixa. Ao alcançar o estado de equilíbrio, o soluto residual na solução permanece constante e é chamada de concentração de equilíbrio (C_e). Neste estado, a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) também é determinada (ROCHA, 2019).

Com a realização de novos ensaios em concentrações distintas podemos construir isotermas pela relação $q_e \times C_e$ e realizar modelagem para obter informações, como a capacidade máxima de adsorção experimental (q_{max}), por exemplo. Além disso, o formato da curva pode revelar o mecanismo de adsorção e o tipo de afinidade entre o soluto e a superfície do adsorvente (GUILHEN, 2018). Os tipos são mostrados na Figura 3 abaixo e podem ser descritas da seguinte forma:

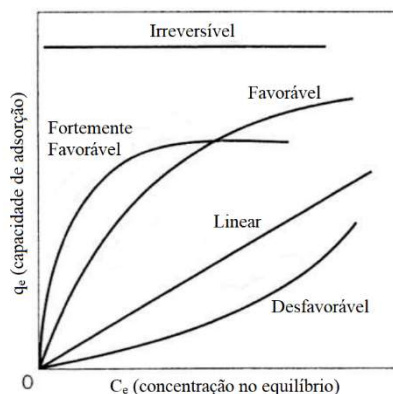


Figura 3 – Formas de isotermas de adsorção.

Fonte: Adaptado de MCCABE, SMITH e HARRIOTT (2005).

Na isoterma linear, a quantidade de massa adsorvida por massa de adsorvente é proporcional a concentração de equilíbrio. Para a isoterma favorável, a capacidade de adsorção é alta para uma baixa concentração do adsorvato na fase líquida e ao ser fortemente favorável sua capacidade pode ser muito superior em regiões ainda menores de concentração no equilíbrio. Para classificar como isoterma irreversível a capacidade de adsorção independe da concentração no equilíbrio, do outro lado, a isoterma desfavorável exprime a baixa quantidade de massa adsorvida mesmo para uma alta concentração no equilíbrio (ROCHA, 2019; NASCIMENTO, 2020).

Diversos modelos empíricos para isotermas são relatados pela literatura, porém é de uso comum os modelos de Langmuir (Equação 4) e Freundlich (Equação 5), onde trata da interação do contaminante na superfície do material por sítios homogêneos, com energias equivalentes e específicos no adsorvente ou na forma de sítios heterogêneos em locais com diferentes níveis de energia de adsorção, respectivamente (NOGUEIRA, 2020). Além disso, outro modelo atende premissas em conjunto com os modelos anteriores, chamado de Sips (Equação 6), sendo também conhecido como Langmuir-Freundlich (THARANEEDHAR *et al.*, 2017). Os seguintes modelos são apresentados a seguir:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Langmuir} \quad (4)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Freundlich} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_S \cdot C_e^N}{1 + K_S \cdot C_e^N} \quad \text{Sips} \quad (6)$$

Em que C_e é a concentração no equilíbrio (mg/L), q_{max} é a capacidade de adsorção máxima calculada (mg/g), K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg); K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/N}$), K_S é a constante de equilíbrio de Sips ($\text{L/mg})^N$, n é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície e N é o número adimensional de Sips.

3.3 Biomassa do Resíduo de Açaí

A *Euterpe oleracea* Mart., conhecido como Açaizeiro, é uma palmeira abundante na Amazônia conhecida pelo seu fruto, o Açaí, do qual é extraída sua polpa para consumo e subsistência das famílias brasileiras na região e fora dela, misturando ou não com outros alimentos (BENTES, 2017). No processo de despulpamento uma grande quantidade de resíduo do açaí é gerada,

correspondendo a 70% da massa do fruto, sendo descartado, geralmente, de forma irregular no meio ambiente, causando impactos ambientais, como na saúde pública e na fauna (BUFALINO *et al.*, 2018; ZAVARIZE, 2021).

Este resíduo é predominantemente constituído de caroço e um pequeno percentual de fibras. A biomassa vem sendo investigada para aplicações industriais em diversos setores, como na construção civil, bioenergia, automobilística e aeronáutica, devido as suas propriedades mecânicas e termoacústicas. Além disso, seu uso tem sido corrente, porém tímido nas aplicações como biocarvão para purificação e descontaminação (BENTES, 2017; ZAVARIZE, 2021).

3.3.1 Biocarvão como adsorvente

O biocarvão é um material carbonáceo com propriedades adsorptivas oriundo de resíduos agrícolas ou de animais, podendo ser utilizado em aplicações energéticas ou no tratamento de água mediante a sua ativação por meio físico ou químico. As propriedades que caracterizam como um material adsorvente de poluentes se devem à elevada área superficial específica, porosidade, superfície rica em grupos de radicais químicos e minerais. Além disso, é um material de baixo custo, pois sua matéria-prima depende dos resíduos da biomassa (PIVETTA, 2017).

Entretanto, a estrutura do biocarvão pode conter limitações quanto a saturação, o tamanho e disponibilidade dos sítios ativos. Por isso, materiais semicondutores podem ser impregnados para realizar a mineralização dos compostos adsorvidos na superfície do material. De forma que um material complementaria o outro, visto que uma das principais problemáticas na utilização de semicondutores em pó, como o TiO_2 é a remoção pós-tratamento. Dessa maneira, o biocarvão serve como substrato ao material e facilita a distribuição do pó em sua superfície exposta (MIAN; LIU, 2018; LOPES; ASTRUC, 2021).

Alguns estudos na literatura já indicam a utilização de biocarvão do resíduo de açaí para adsorção. Feitoza *et al.* (2022) propuseram uma metodologia de fácil obtenção do biocarvão do resíduo de açaí sendo ativado por impregnação química de cloreto de zinco (ZnCl_2) em 1:1 de massa e pirolisados a 650 °C. O biocarvão ativado mostrou propriedades hidrofílicas com área superficial e total do volume de poro de 1315 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e 0,7038 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Além disso, estudos cinéticos mostraram que o equilíbrio na adsorção de Catecol foi atingido em menos de 50 min e que a eficiência na remoção do contaminante foi de até 98,36%.

No estudo com biocarvão de semente do resíduo açaí feito por Pessoa *et al.* (2019) foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH) como agente ativante para aplicação como biosorvente de azul de

metileno. A ativação possibilitou o aumento da área superficial de $1,94 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para $491,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e foi efetiva na adsorção do azul de metileno, que subiu de $33,73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para $93,23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, de acordo com o modelo de isoterma. A eficiência obtida durante os ensaios alcançou a remoção de 84,62% do azul de metileno.

3.4 O Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor que vem com os anos demonstrando vantagens para aplicações verdes, visto que apresenta as seguintes características: baixa toxicidade, baixo custo, insolubilidade em água, estabilidade química e fotoquímica, alta produção de radicais de hidroxilas, possibilidade de imobilização sobre sólidos e de ativação pela luz solar (MAKRIGIANNI *et al.*, 2015; SILVESTRI *et al.*, 2019).

Esse nanomaterial é usado para aplicações como matriz de um catalisador, fotocatalisador (LU *et al.*, 2019), na produção de hidrogênio (OLIVEIRA, 2015), purificação de meio ambiente (HRYSYK, 2018), em dielétricos de elevadas constantes e altas resistências elétricas, na degradação de biodiesel (AMBROSIO *et al.*, 2017), entre outros.

Em laboratório diversas técnicas para sintetizar nanopós são empregadas com o objetivo de obter controle e homogeneidade dos nanomateriais. Dentre as diferentes técnicas que existem, podemos citar: a deposição de vapor químico, co-precipitação, pirólise, hidrotérmica, sol-gel, pechini, sol-gel proteico, entre outras (BORGES, 2015). Entretanto, o método por co-precipitação tem sido bastante estudado devido a sua versatilidade e homogeneidade na formação das nanopartículas.

Além disso, as mesmas técnicas são aplicadas objetivando a formação de TiO_2 na superfície de um material carbonáceo ou semelhante (SILVESTRI *et al.*, 2019). Dessa maneira, o composto garante característica adsorptiva e fotocatalítica, elevando sua potencialidade de uso na remoção ou mineralização do contaminante. Dalponte (2015) descreve que a fotocatalise gera radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) através da irradiação ultravioleta (UV) que são altamente oxidantes e levam a total degradação dos compostos orgânicos, tal fenômeno denomina-se de processos oxidativos avançados (POA's).

Outros estudos mencionam a utilização do TiO_2 impregnado como Hrysyk (2018), por exemplo, investigou a potencialidade da fotocatalise heterogênea empregando dióxido de titânio imobilizada em acetato de celulose. Os contaminantes emergentes trabalhados foram sinvastatina, fluoxetina e amoxicilina e os resultados indicaram degradações para estes contaminantes de 99,1%, 85% e 99,0% em 30, 180 e 240 minutos, respectivamente.

No estudo feito por Makrigianni *et al.* (2015), o carvão obtido a partir de pneus de borracha foi utilizado para criar o compósito de carvão com dióxido de titânio e utilizado para atividades fotocatalíticas na degradação do fenol. O compósito contendo 0,2 g do carvão e 2 g de dióxido de titânio foi o que obteve melhor eficiência. O máximo de adsorção do fenol foi obtido na faixa dos 41,2 mg.g⁻¹.

Lu *et al.* (2019) pesquisaram o compósito de TiO₂ com o biocarvão utilizando-se como precursor carbonáceo as cascas de nozes que foram submetidas a pirólise em diversas temperaturas, obtendo o destaque as produzidas a 700 °C. Os resultados da atividade fotocatalítica mostraram que os catalisadores 0,1/1 0,2/1 e 0,5/1 (massa de biocarvão por massa de TiO₂) obtiveram alta atividade quando comparados com o dióxido de titânio puro. No entanto, o compósito de 0,2/1 foi que obteve maior eficiência de descoloração do alaranjado de metila, cerca de 96,88%.

O estudo realizado por Zhang *et al.* (2017) e colaboradores fez com que o dióxido de titânio fosse suportado em palha de junco por pirólise, onde realizou-se variações de 300 °C a 500°C por 6 horas. Os estudos de adsorção mostraram que o compósito preparado a 300 °C obteve eficiência de remoção de 91,27% de sulfametoxazol. Além disso, o composto foi regenerado cinco vezes e sua eficiência foi diminuída para 85%.

3.5 Planejamento fatorial fracionado

Segundo Montgomery (2013), um experimento planejado é um teste, ou série de testes, no qual são feitas mudanças propositalmente nas variáveis de entrada de um processo, de modo a podermos observar e identificar mudanças correspondentes na resposta de saída.

O Planejamento Fatorial Fracionado (PFF) é utilizado para investigar todas as variáveis escolhidas (ou fatores) com a possibilidade de analisar algum efeito interativo na resposta, a depender dos ensaios propostos (BORGES, 2015). Os planejamentos fracionados servem como uma triagem para escolher as variáveis que influenciam predominantemente no sistema e mantêm-se qualquer outra variável fixada, então, são atribuídos valores baixos (-1) e altos (+1). Para isso, primeiro define-se o número de variáveis (k) a serem estudadas, o tamanho da fração (p) e verifica o número de experimentos total por meio da Equação 7 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010):

$$n_{t.e} = n_{fat} + n_{cent} \quad (7)$$

Onde $n_{t,e}$ é o número total de ensaios, n_{fat} é o número de ensaios da parte fatorial dado por 2^{k-p} e n_{cent} é o número de ensaios do ponto central.

O tamanho da fração é determinado considerando a resolução desejada a ser trabalhada, consultando-se as tabelas e orientações fornecidas em Montgomery (2013) e Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010). Da resolução, um fator gerador é escolhido para substituir a sequência de combinação de uma das variáveis, logo, conforme em Montgomery (2013), as seguintes orientações são informadas:

1. Resolução III – Não confunde efeitos principais entre si, mas os confunde com efeitos de interação entre dois fatores.
2. Resolução IV – Não confunde efeitos principais entre si e nem com efeitos de interação entre dois fatores, mas confunde efeitos principais com efeitos de interação de três variáveis e os efeitos de duas variáveis se confundem com outros efeitos, inclusive entre eles.
3. Resolução V – Os efeitos principais são confundidos com efeitos de interação entre quatro variáveis e os efeitos de interação entre duas variáveis são confundidos com efeitos de interação entre três variáveis.

Os ensaios de ponto central são importantes para o teste de curvatura que verifica se há necessidade ou não, de modificar o modelo que será proposto após as análises estatísticas iniciais. As repetições neste ponto são determinadas de acordo com o tamanho do planejamento, geralmente adota-se valores entre três a cinco réplicas (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Portanto, podemos construir uma matriz (Tabela 1) com a sequência de ensaios a ser realizado, como exemplo, usando a resolução V e o seu gerador $X_5 = X_1X_2X_3X_4$, com $k = 5$ e $p = 1$ temos 16 pontos fatoriais e a escolha de 3 replicatas no ponto central, dando o total de 19 ensaios demonstrado na tabela abaixo:

Tabela 1 - Representação na forma codificada do PFF 2^{5-1} .

Ensaio	X_1	X_2	X_3	X_4	$X_5 = X_1X_2X_3X_4$	Y_n
1	-1	-1	-1	-1	1	Y_1
2	1	-1	-1	-1	-1	Y_2
3	-1	1	-1	-1	-1	Y_3
4	1	1	-1	-1	1	Y_4
5	-1	-1	1	-1	-1	Y_5
6	1	-1	1	-1	1	Y_6
7	-1	1	1	-1	1	Y_7

Tabela 1 (Continuação) - Representação na forma codificada do PFF 2⁵⁻¹.

8	1	1	1	-1	-1	Y ₈
9	-1	-1	-1	1	-1	Y ₉
10	1	-1	-1	1	1	Y ₁₀
11	-1	1	-1	1	1	Y ₁₁
12	1	1	-1	1	-1	Y ₁₂
13	-1	-1	1	1	1	Y ₁₃
14	1	-1	1	1	-1	Y ₁₄
15	-1	1	1	1	-1	Y ₁₅
16	1	1	1	1	1	Y ₁₆
17 (pc)	0	0	0	0	0	Y ₁₇
18 (pc)	0	0	0	0	0	Y ₁₈
19 (pc)	0	0	0	0	0	Y ₁₉

Visto que as aplicações de biocarvão como suporte para nanoparticulados ou pós de TiO₂ é continuamente estudado, os métodos de planejamento experimental podem ser aplicados para melhorar a metodologia empregada, avaliando etapas e identificando variáveis que corroboram na eficiência de descontaminação. Nesse sentido, é importante optar, segundo a literatura, pelas mais influentes na eficiência do produto e que visam a redução de custos de produção.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes e Equipamentos

Os reagentes que foram utilizados na síntese, assim como suas procedências, são apresentados na Tabela 2, bem como os equipamentos para obtenção granulométrica e caracterização na Tabela 3.

Tabela 2 - Lista de reagentes utilizados nas etapas do trabalho.

Substância	Fórmula química	Pureza	Fornecedor
Tetra-isopropóxido de titânio	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	97 %	Sigma-Aldrich
Isopropanol	C ₃ H ₇ (OH)	P.A.	Fmaia
Água destilada	H ₂ O	-	-
Azul de Metileno	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl	P.A.	-

Tabela 3 - Lista de equipamentos utilizados nas etapas do trabalho.

Equipamento	Marca	Modelo	Instituição	Aplicação
Moinho de martelos	SOLAB	SL-034	UEAP	Moagem dos caroços
Agitador de Peneiras	RETSCH	A-300	UEAP	Peneiramento dos caroços moídos
Espectrofotômetro UV-Visível	BIOSPECTRO	SP-22	UEAP	Determinação de concentração
Espectrofotômetro UV-Visível	BEL-ENGINEERING	UV-M51	UEAP	Varredura da solução
Espectrofotômetro de FT-IR com ATR	PERKIN-ELMER	SPECTRUM TWO	POLITEC/AP	Varredura do sólido

4.2 Síntese do Biocarvão/TiO₂

Os resíduos do despulpamento de açaí foram coletados em estabelecimentos de processamento e venda da polpa do fruto na cidade de Macapá, capital do estado do Amapá. Posteriormente, o material coletado foi submetido a limpeza com água corrente, secados em estufa de circulação forçada por 24 horas a 100 °C, moídos em moinho de martelos obtendo-se a granulometria entre 4,75 – 2 mm (4 – 10 mesh) e armazenados em embalagens plásticas a vácuo.

A partir disso, o biocarvão foi preparado do resíduo moído em pirólise lenta (taxa de aquecimento a 10 °C/min) dentro do cadinho com tampa, de modo que a atmosfera fosse pobre

em oxigênio. As temperaturas de pirólise definidas foram de 300 - 500 °C por 2 horas, conforme planejamento experimental.

O compósito Biocarvão/TiO₂ (*B_Ti*) foi preparado usando o método de co-precipitação com adição do biocarvão. De forma geral, 10 mL de Isopropóxido titânio foi diluído (1:3) em isopropanol e gotejados em 46 mL de água deionizada, seguido de agitação magnética constante por 1 hora. Uma amostra de biocarvão (razão mássica B/Ti) foi adicionada na solução e mantida em agitação orbital por 24 horas a 180 rpm com ausência de luz, logo após, filtrada em bomba de vácuo, seca em estufa de circulação forçada por 24 horas a 100 °C e levados à mufla em cadinho sem tampa a 308 °C por 1 hora, a temperatura de calcinação e tempo são dos testes prévios para obter o dióxido de titânio. As amostras de biocarvão adicionadas seguiram o planejamento variando a temperatura de pirólise (*T_P* – 300; 400 e 500 °C) e a sua razão mássica (*B_Ti* - 0,2; 0,6 e 1)

Além disso, a síntese somente do pó com cristalitos nanométricos de TiO₂ foi preparada sem a adição do biocarvão para comparações na caracterização. Portanto, as matrizes catalisadoras produzidas foram nomeadas em razão do peso total de biocarvão para o dióxido de titânio sob a temperatura de pirólise tratada. A exemplo, na amostra “0,5B_Ti-300” compreende-se como a adição de 0,5 g do biocarvão pirolisado a 300 °C para 1 g do TiO₂ obtido em síntese.

4.3 Propriedades adsorptivas e fotocatalíticas

Os ensaios de adsorção foram realizados sob lâmpadas de luz negra (UV-A, 365-400 nm), a partir de soluções contaminantes de Azul de Metileno (AzM). A solução mãe de 1000 mg/L foi preparado e, posteriormente, diluída em 100 mg/L para construção da curva padrão do poluente. Em seguida, realizou-se o contato de 1 g do compósito com 50 mL da solução contaminante em diferentes concentrações e manteve-se em agitação orbital a 180 rpm por 60 minutos na ausência de luz. Após isso, foi aplicado um determinado tempo de retenção com a luz negra sob mesma velocidade de agitação e avaliou-se a capacidade adsorptiva (q_e , mg/g) e a sua eficiência de remoção do contaminante (E , %) no equilíbrio.

Os ensaios seguiram o planejamento variando a concentração do poluente (*Pol* – 20; 60 e 100 mg/L) e o tempo de retenção (*tr* - 20; 100 e 180 min). As absorvâncias dos compostos residuais foram analisadas por um espectrofotômetro UV-vis e as leituras realizadas em triplicatas. A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e a eficiência de remoção do contaminante (E) foram calculados da seguinte forma (Equação 8 e 9, respectivo):

$$q_e = (C_0 - C_f) \cdot \frac{V}{M} \quad (8)$$

$$E = (C_0 - C_f) \cdot \frac{100}{C_0} \quad (9)$$

Onde, C_0 (mg/L) e C_f (mg/L) representam a concentração inicial do contaminante e sua concentração final, respectivamente. Além disso, M (g) denota o peso do material adsorvedor, e V (L) é o volume da solução aquosa.

4.3.1 Teor de massa de adsorvente

A determinação de massa do adsorvente otimizado na solução contaminante foi empregada para avaliação do valor ideal para a capacidade adsortiva e eficiência na customização do processo. Portanto, uma solução de 50 mL (20 mg/L) e variações na massa do adsorvente empregado (0, 0,25, 0,5, 0,75 e 1 g) foram submetidas a agitação orbital em 180 rpm no tempo de 60 minutos na ausência de luz, logo após, 180 minutos com a luz negra. Os ensaios foram realizados em duplicatas e comparadas por meio do teste de médias de Tukey-Kramer.

4.3.2 Isotermas de Adsorção e Cinética de Adsorção

As isotermas de adsorção e a cinética de adsorção para o compósito otimizado e seu biocarvão precursor foram determinadas usando concentrações diluídas da solução mãe de azul de metileno. Nas avaliações, as absorvâncias dos compostos residuais foram medidas por um espectrofotômetro UV-vis e as amostras foram realizadas em duplicatas

Para as isotermas de adsorção, o efeito da concentração inicial foi avaliado usando-se 15 mL da solução em concentrações variadas (5, 10, 60, 100, 200 e 300 mg/L) e 0,15 g do adsorvente, estas foram mantidas sob agitação orbital a 180 rpm no tempo de 60 minutos na ausência de luz, logo após, 180 minutos com a luz negra. A compreensão do processo adsortivo nos materiais propostos foi realizado por modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, onde verificou a interação do contaminante na superfície do material por sítios homogêneos ou heterogêneos. Além de avaliar o nível de favorecimento da interação entre adsorvato e adsorvente.

Na determinação da cinética de adsorção, o mesmo volume do contaminante (20 mg/L) e massa de adsorvente foram submetidos a tempos distintos (5, 25, 50, 120, 240 e 300 minutos). Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula foram utilizados para estimar a velocidade e o mecanismo de difusão determinante no processo. Nestes casos, a capacidade de adsorção no tempo (q_t , mg/g) foi calculado da seguinte forma (Equação 10):

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{M} \quad (10)$$

Onde, C_0 (mg/L) e C_t (mg/L) representam a concentração inicial do contaminante e sua concentração no tempo (t), respectivamente.

4.4 Planejamento experimental

Com base no método de síntese descrito, as variáveis escolhidas para avaliação no planejamento experimental (Tabela 4) de $k = 4$ e $p = 1$ (resolução IV) foram: temperatura de pirólise (X_1), razão mássica de Biocarvão/TiO₂ (X_2), concentração do poluente (X_3) e o tempo de retenção (X_4).

Tabela 4 – Variáveis experimentais e seus níveis.

Variáveis	Códigos	Níveis		
		(-1)	(0)	(+1)
(X ₁) Temperatura de pirólise [°C]	T_P	300	400	500
(X ₂) Razão mássica de Biocarvão/TiO ₂ [g/g]	B_Ti	0,2	0,6	1
(X ₃) Concentração do poluente [mg/L]	Pol	20	60	100
(X ₄) Tempo de retenção [min]	tr	20	100	180

A partir da definição das variáveis e seus níveis avaliados, montou-se a Tabela 5 para os ensaios conforme o planejamento fatorial fracionado com ponto central, sendo assim a realização de 11 ensaios aleatorizados, das quais, 3 réplicas são do ponto central (pc). A resposta de interesse é a capacidade de adsorção do compósito (q_e) e sua eficiência de remoção do azul de metileno (E). O material com as melhores respostas foi selecionado como o compósito otimizado.

Tabela 5 – Planejamento 1 da síntese de Biocarvão/TiO₂.

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄ = X ₁ X ₂ X ₃	q _e	E
1	-1	-1	-1	-1	q _{e1}	E ₁
2	1	-1	-1	1	q _{e2}	E ₂
3	-1	1	-1	1	q _{e3}	E ₃
4	1	1	-1	-1	q _{e4}	E ₄
5	-1	-1	1	1	q _{e5}	E ₅
6	1	-1	1	-1	q _{e6}	E ₆
7	-1	1	1	-1	q _{e7}	E ₇

Tabela 5 (Continuação) – Planejamento 1 da síntese de Biocarvão/TiO₂.

8	1	1	1	1	q _{e8}	E ₈
9 (pc)	0	0	0	0	q _{e9}	E ₉
10 (pc)	0	0	0	0	q _{e10}	E ₁₀
11 (pc)	0	0	0	0	q _{e11}	E ₁₁

Os estudos foram duplicados nos pontos fatoriais e todos foram executados dentro de uma caixa de painel aglomerado de madeira com 2 lâmpadas de luz negra de 30 watts acopladas nas paredes internas em diagonal oposta a outra, sendo a distância de 25 cm de altura das lâmpadas em relação aos ensaios e sob temperatura ambiente (Figura 4).

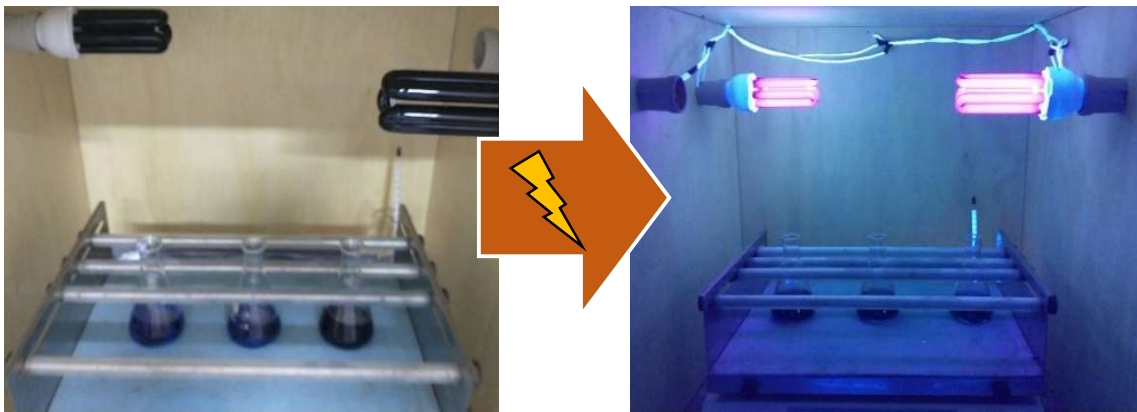


Figura 4 – Caixa fotocatalítica. A esquerda lâmpada de luz negra (UV-A) apagada e a direita acesa.
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5 Caracterização das amostras

4.5.1 Espectroscopia no UV-Visível

Por meio da espectroscopia em UV-Visível foi determinada a curva padrão da solução mãe de azul de metileno (1000 mg/L) para inferência das concentrações dos ensaios tratados, por meio da Lei de Lambert-Beer na faixa dos 664 nm. Além disso, a varredura do espectro UV-Visível também foi utilizada para observar a banda do espectro do azul de metileno após os processos de adsorção. As soluções foram diluídas proporcionalmente para aferição da leitura em cubeta de quartzo, sendo obtido espectros entre a região de 200-800 nm ao passo de 1 nm.

4.5.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) acoplada com Reflectância Total Atenuada (ATR) foi utilizada para determinar os grupos químicos presentes na superfície do carvão produzido, as bandas relativas ao TiO₂ e aos compósitos. Os espectros

no Infravermelho (IV) foram obtidos em espectrômetro na região de 4000 a 500 cm^{-1} com resolução de 8 cm^{-1} ao passo de 2 cm^{-1} .

4.6 Análise estatística

A partir dos estudos de adsorção para obtenção das respostas, modelos estatísticos foram aplicados e submetidos à análise de gráficos e testes para os resíduos, estatística de variância (ANOVA) usando como referência $p < 0,05$ e o Teste de Tukey-Kramer para significância das diferenças entre as médias de cada fator. Além disso, nos modelos cinéticos e de adsorção foram aplicados a modelagem não-linear com análise de regressão.

Para as análises mencionadas o software livre Rstudio (v. 2022.12.0.353) por meio de linguagem R (v 4.2.2) foi utilizado com os pacotes instalados do *RcmdrPlugin.DoE*, *stats*, *lmtest*, *car*, *pastecs*, *agricolae*, *nortest* e seus dependentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Obtenção do biocarvão

O biocarvão foi obtido de forma satisfatória através da metodologia proposta sob condições de temperatura de pirólise em 300-500 °C (Figura 5), a partir do resíduo do despolpamento do açaí.

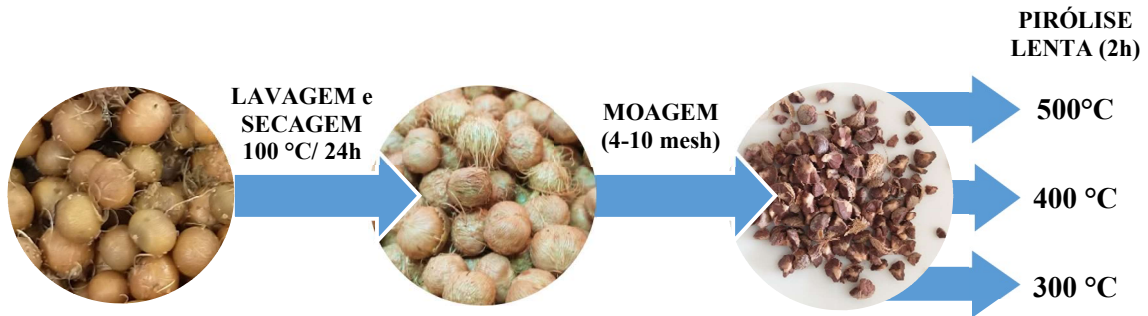


Figura 5 – Etapas do pré-tratamento do resíduo de açaí na obtenção de biocarvão.
Fonte: Elaborado pelo autor.

O resíduo ao ser coletado do estabelecimento possui grande volume de borra em conjunto com as sementes do fruto. A limpeza em água corrente facilitou a separação desses dois componentes auxiliando na inspeção de sementes em apodrecimento ou que continham fragmentos de polpa nas sementes. Estes localizados eram descartados na forma convencional. A cerca da pirólise em temperatura de 500 °C notou-se uma camada grossa de cinzas ao carbonizar caroços não moídos (veja APÊNDICE A), por isso optou-se por utilizar granulometrias menores onde apenas uma discreta camada se forma e maior área superficial das sementes é exposta para adsorção. Estas observações são importantes para o início dos ensaios do planejamento, de forma a evitar alterações no resultado dado por condições não-controláveis como a ocorrência de formação de cinzas, por exemplo.

5.2 Caracterizações dos compósitos, TiO₂ e biocarvão

5.2.1 Curva padrão e UV-Vis das soluções tratadas

Os dados coletados para curva padrão do azul de metileno (AzM), os respectivos valores da curva e outros parâmetros encontram-se logo abaixo na Tabela 6, bem como a curva gerada na Figura 6.

Tabela 6 – Dados experimentais e parâmetros para curva padrão do azul de metileno.

Azul de Metileno (mg/L)	Absorbância	Média	CV (%)	Inclinação (b)	Média prevista (nm)
0,5	0,097 0,093	0,100	8,89%	$\frac{0,2045}{\text{Intercepto (a)}}$	0,100

Tabela 6 (Continuação) – Dados experimentais e parâmetros para curva padrão do azul de metileno.

	0,110			-0,0022	
	0,196				
1	0,196	0,198	2,04%	R²	0,202
	0,203				
	0,295			0,9997	
1,5	0,315	0,306	3,35%		0,305
	0,309				
	0,400				
2	0,415	0,406	1,91%		0,407
	0,404				
	0,490				
2,5	0,516	0,510	3,56%		0,509
	0,525				
	0,596				
3	0,622	0,620	3,65%		0,611
	0,641				
	0,681				
3,5	0,720	0,710	3,64%		0,714
	0,730				
	0,810				
4	0,818	0,812	0,61%		0,816
	0,809				

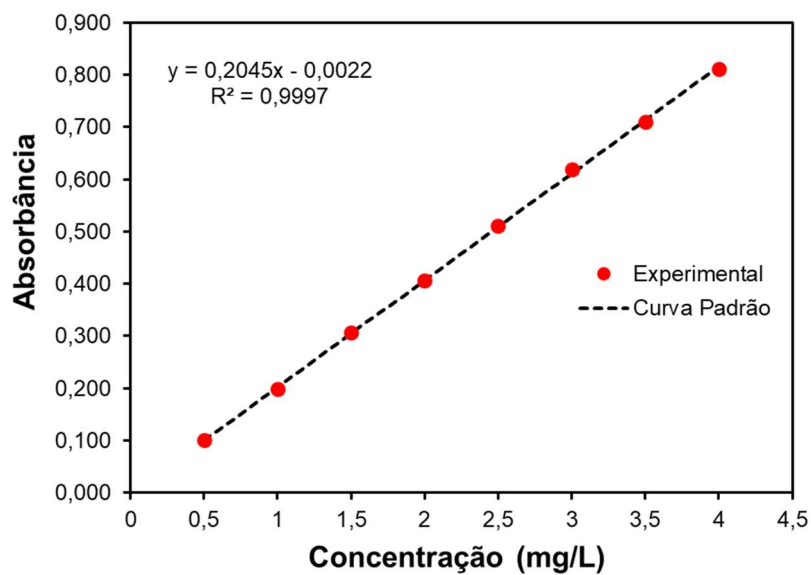


Figura 6 – Dados experimentais e curva padrão ($y = bx + a$).
 Fonte: Elaborado pelo autor.

Como mostram tanto a Tabela 6 e a Figura 6, a curva padrão correspondeu de forma satisfatória aos valores para as concentrações do AzM em até 99,97% (R^2). Além disso, as medidas experimentais apresentaram coeficiente de variação $<10\%$ sendo uma boa dispersão para os dados medidos.

A Figura 7 mostra o resultado dos espectros de absorvância após os tratamentos do AzM por cada uma das amostras previstas no planejamento experimental. Para os ensaios de 5-8, relativos à condição de 100 mg/L, observou-se maiores reduções do contaminante nas condições com o compósito 0,2B_Ti-500 por 20 min. Para as condições a 20 mg/L, que são os ensaios de 1-4, o mesmo compósito ao tempo de 180 min mostrou-se como destaque na redução do AzM.

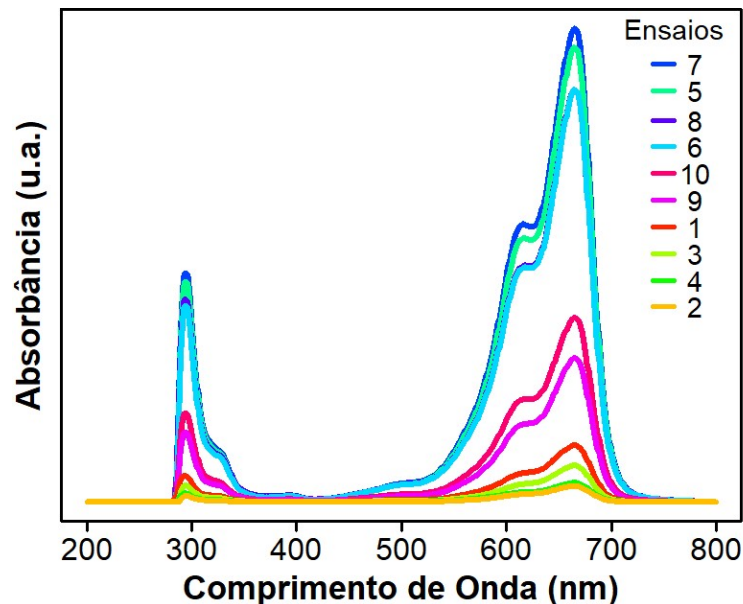


Figura 7 – Espectros no UV-Visível das soluções tratadas.
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.2 FT-IR das amostras precursoras e compósitos

A Figura 8a-b mostra os espectros das amostras do planejamento, bem como em comparação com o do resíduo pré-tratado antes da pirólise (Pre.Aç), depois da pirólise (300-500 °C) e o dióxido de titânio sintetizado (TiO_2). Preliminarmente, observa-se que há similaridade nos padrões dos picos encontrados das amostras do planejamento com os seus precursores. Nota-se que o efeito da pirólise, para obtenção dos biocarvões (B300, B400 e B500), reduziu a intensidade dos picos observados.

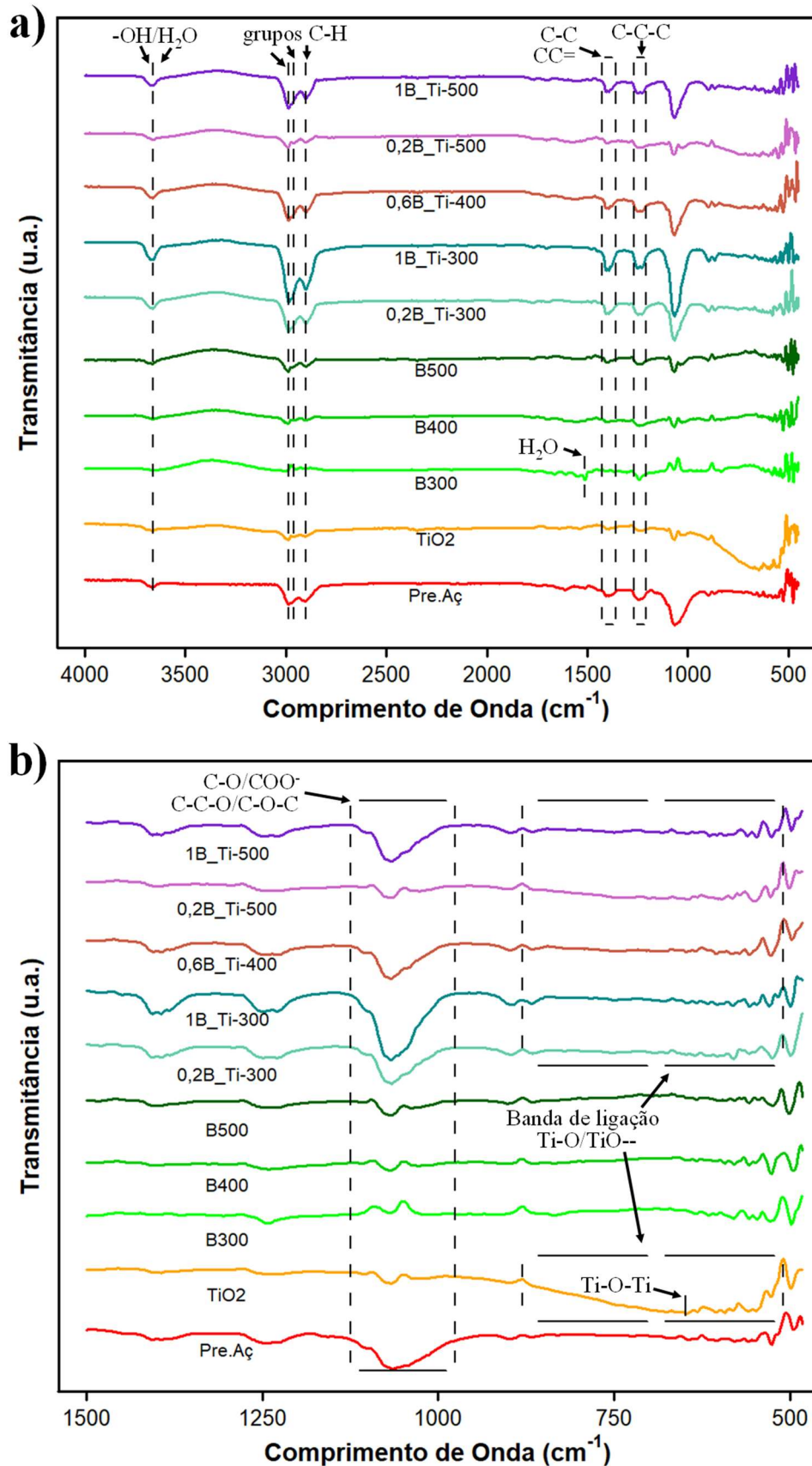


Figura 8 – Espectros do FT-IR do resíduo de açaí pré-tratado (Pre.Aç), seu biocarvão a 300 °C (B300), 400 °C (B400), 500 °C (B500), o dióxido de titânio da síntese (TiO_2) e as amostras do planejamento. a) Faixa total do comprimento de onda das amostras. b) Recorte na faixa entre 1500 a 500 cm^{-1} .

Fonte: Elaborado pelo autor.

No entanto, ao recolocar o biocarvão em síntese para impregnação com o precursor do titânio temos os mesmos formados com intensidades proporcionais ao aumento do biocarvão na síntese. Esse fato, pode estar relacionado ao meio da síntese do titânio, visto que tanto o produto da reação como os reagentes detêm de água e isopropanol. Tais componentes podem disputar com o TiO_2 e serem adsorvidos na superfície ou se difundirem no intraporo do biocarvão, deixando ligações de radicais orgânicos residuais após passar pela calcinação em temperatura baixa e tempo curto.

Assim, os espectros mostram uma típica banda em 3662 cm^{-1} atribuídos ao estiramento da hidroxila (-OH) e água quimisorvida na superfície do TiO_2 (MAKRIGIANNI *et al.*, 2015). As três bandas 2900 , 2960 e 2988 cm^{-1} são hidrocarbonetos em maioria do propano, respectivos a alongamentos simétricos e assimétricos dos grupos C-H de grupos alifáticos CH_3 e CH_2 (MUMBACH *et al.*, 2022; FEITOZA *et al.*, 2022). A banda 1512 cm^{-1} presente apenas na amostra B300 mostram ser de vibrações de água adsorvida (LU *et al.*, 2019).

A faixa observada em $1380\text{--}1406\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída às vibrações esqueléticas C-C ou $\text{CC}=\text{}$. Enquanto na banda em 1236 cm^{-1} a vibração é do alongamento C-C-C dos grupos arila ou alquil (FAZAL *et al.*, 2020). Na faixa em 1066 e 1104 cm^{-1} temos C-O de grupos fenólicos ou estiramento de carboxilato e o alongamento C-C-O do éter ou C-O-C do éter, respectivamente (MAKRIGIANNI *et al.*, 2015; FEITOZA *et al.*, 2022). A região entre $520\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ está atribuída à absorção do alongamento de ligação do Ti-O e/ou TiO- (LU *et al.*, 2019; FAZAL *et al.*, 2020) e podem ser observadas em todos os compósitos, com maior absorção no 0,2B_Ti-500. O TiO_2 sintetizado exibe uma banda intensa em 648 cm^{-1} , devido ao alongamento Ti-O-Ti (FAZAL *et al.*, 2020). Consequentemente, os espectros demonstram que existe a presença do TiO_2 ligados a superfície dos compósitos preparados.

5.3 Planejamento Fatorial Fracionado

A Tabela 7 apresenta os resultados experimentais da síntese do Biocarvão/ TiO_2 com para a capacidade de adsorção (q_e) e eficiência (E) de remoção do azul de metileno (AzM).

Tabela 7 – Resultados do Planejamento Fatorial Fracionado e seus respectivos níveis decodificados.

Ensaio	T_P (°C)	B_Ti (m/m)	Pol (mg/L)	tr (min)	q_{e1} (mg/g)	q_{e2} (mg/g)	E ₁ (%)	E ₂ (%)
1	300	0,2	20	20	0,5885	0,2252	55,74	26,33
2	500	0,2	20	180	0,9057	0,7569	81,66	78,35
3	300	1	20	180	0,5077	0,5130	49,10	53,11

Tabela 7 – Resultados do Planejamento Fatorial Fracionado e seus respectivos níveis descodificados.

4	500	1	20	20	0,7592	0,5305	68,46	62,04
5	300	0,2	100	180	2,7606	1,6968	42,57	29,21
6	500	0,2	100	20	3,0191	1,5501	46,55	29,42
7	300	1	100	20	2,7776	1,7401	42,13	29,95
8	500	1	100	180	3,3149	2,6661	51,11	45,89
9 (pc)	400	0,6	60	100	1,7463		52,73	
10 (pc)	400	0,6	60	100	1,7541		49,50	
11 (pc)	400	0,6	60	100		2,0557		62,89

Todos os ensaios foram efetivos na redução do corante de AzM. Observando-se por compósito produzido temos para a amostra 0,2B_Ti-300 a adsorção no equilíbrio o valor entre 0,2252–2,7606 mg/g com eficiência de 26,33–55,74 %, pouco inferior ao 1B_Ti-300 que oscilou entre o q_e de 0,5077–2,7776 mg/g e a eficiência em 29,95–53,11 %. Já para o compósito 0,2B_Ti-500, seu q_e foi de 0,7569-3,0191 mg/g com a eficiência de 29,42-81,66 %, sendo superior ao compósito 1B_Ti-500 que variou o q_e entre 0,5305-3,3149 mg/g e eficiência de 45,89-68,46 %. O compósito 0,6B_Ti-400 obteve a faixa de q_e em 1,7463-2,0557 e eficiência de 49,50-62,89 %.

Diante disso, o compósito com melhor performance nos resultados foi o 0,2B_Ti-500, possivelmente devido as características superficiais melhoradas pela funcionalização do TiO₂ no biocarvão.

5.3.1 Análise dos resíduos e ANOVA

A partir dos resultados apresentados no tópico anterior, modelos estatísticos foram propostos para determinar quais das variáveis possuem significância dentro da região estudada pelo planejamento fatorial fracionado. Para isto, a análise de variância (ANOVA) foi empregada, sendo os resíduos do modelo confirmados quanto aos testes paramétricos. Após várias combinações dos parâmetros, o modelo de regressão para a capacidade de adsorção (Equação 11) e sua eficiência de remoção (Equação 12) do AzM foi definido conforme a equação seguinte:

$$q_e(\text{mg/g}) = 1,572 + 0,168 T_P + 0,082 B_Ti + 0,921 Pol + 0,121 tr + 0,029 T_P * Pol \quad (11)$$

$$E(\%) = 50,355 + 8,459 T_P + 0,748 B_Ti - 9,873 Pol + 4,399 tr - 4,820 T_P * Pol \quad (12)$$

onde T_P , B_Ti , Pol e tr são as variáveis temperatura de pirólise, razão mássica de Biocarvão/TiO₂, concentração do poluente e tempo de retenção, respectivamente.

A Figura 9a-d mostra a distribuição dos resíduos comparados a dados normais e a Tabela 8 apresenta os resultados dos testes para os resíduos, relacionados aos modelos das respostas. Observou-se que os testes possuem p-valor maior que 0,05 e os valores da razão de curtose e assimetria pelo seu erro padrão respectivo encontram-se dentro da faixa (maior que -2 e menor que +2) considerada para dados com normalidade.

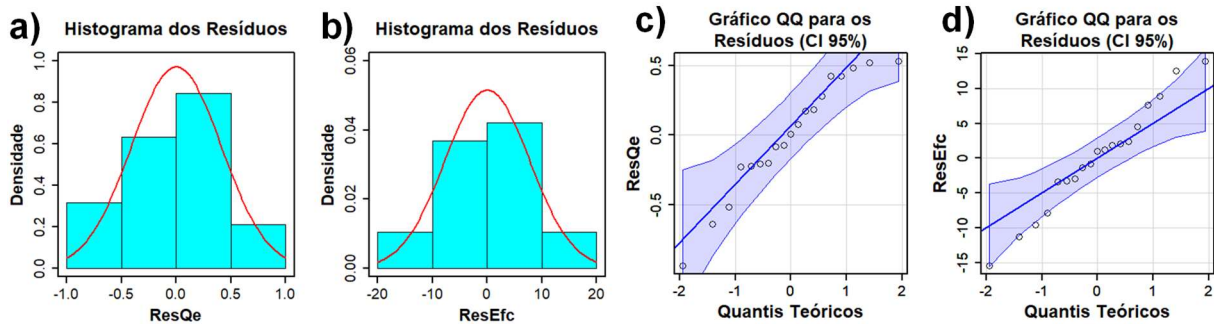


Figura 9 – Gráficos dos resíduos em a) e b) Histograma de resíduos; c) e d) gráfico de Quantil-Quantil (Q-Q) com a distribuição normal. ResQe e ResEfc são respectivos aos resíduos do modelo q_e e E.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 – Testes dos resíduos para os modelos de q_e e E. Parâmetros normais quando $p > 0,05$ e faixa de aceitabilidade $(-2 < \dots < 2)$ da normalidade dado pela razão dos respectivos erros padrões.

Resíduos do modelo	Shapiro-Wilk (p)	Kolmogorov-Smirnov (p)	Assimetria $(-2 < \dots < 2)$	Curtose $(-2 < \dots < 2)$	Breusch-Pagan (p)	Durbin-Watson (p)
q_e	0,3045	0,8461	-0,4863	-0,2992	0,0632	<0,0001
E	0,9332	0,9141	-0,0699	-0,3311	0,0503	0,0920

No teste de Durbin-Watson dos resíduos da regressão em q_e mostram $p < 0,05$, porém o seu histograma e Q-Qplot aparecem como adequados a distribuição normal. Logo, tanto a normalidade, a homoscedasticidade e a independência dos resíduos bem como a distribuição gráfica observada atendem aos pressupostos da ANOVA.

A Tabela 9 são apresentados os resultados da ANOVA para os modelos do q_e e E. Os dados mostram que as regressões possuem boa confiabilidade com coeficiente de determinação ajustado (R^2 -ajustado) em 75,8% e 66,6% para as Equações 11 e 12, respectivamente. O

parâmetro *Pol* foi significativa para ambas as variáveis respostas e o *T_P* teve significância apenas a resposta E. Os demais parâmetros não apresentaram significância podendo-se optar para aqueles que demandem menor gasto na produção.

Tabela 9 – Resultados da ANOVA para as diferentes variáveis respostas.

Fonte	GL	Q _e (mg/g)			E (%)		
		SQ	F _{calc}	p-valor	SQ	F _{calc}	p-valor
Modelo	5	14,38	12,29	<0,001	3394,51	8,19	0,001
Linear							
T _P	1	0,45	1,94	0,187	1144,81	13,81	0,003
B _{Ti}	1	0,11	0,46	0,512	8,94	0,11	0,748
Pol	1	13,58	58,00	<0,001	1559,46	18,82	0,001
tr	1	0,23	1,00	0,337	309,58	3,74	0,075
Interações							
T _P *Pol	1	0,01	0,06	0,817	371,72	4,49	0,054
Resíduo	13	3,04			1077,40		
Falta de ajuste	3	0,48	0,63	0,612	189,38	0,71	0,567
Erro puro	10	2,56			888,01		
			R² 0,825			R² 0,759	
			R²-ajustado 0,758			R²-ajustado 0,666	

GL: Graus de liberdade, SQ: Soma dos Quadrados, F_{calc}: teste F calculado

Ainda sobre a variável *Pol*, o tamanho do efeito desta é superior que as demais apresentadas e entre as duas respostas se sobressai seu efeito na capacidade de adsorção. Além disso, o aumento do *Pol* contribui no aumento da resposta q_e e reduz a eficiência de remoção. Quanto ao aumento da temperatura de pirólise este eleva a resposta da eficiência. Desta forma, em maiores concentrações do poluente o compósito de Biocarvão/Ti possuiria a capacidade de adsorver maiores quantidades do contaminante. No entanto, teria certa limitação na eficiência com concentrações elevadas em correspondência as concentrações estudadas, apesar de haver a possibilidade em compensar com o aumento da temperatura de pirólise.

5.3.2 Comparação de médias (Tukey-Kramer)

Os resultados do teste de Tukey-Kramer na Tabela 10 mostram os tratamentos com seus respectivos grupos por variável significativa, sendo A e B o maior e menor valor médio por resposta, respectivamente. Os grupos de letras iguais são estatisticamente semelhantes (ver relação na Figura 10).

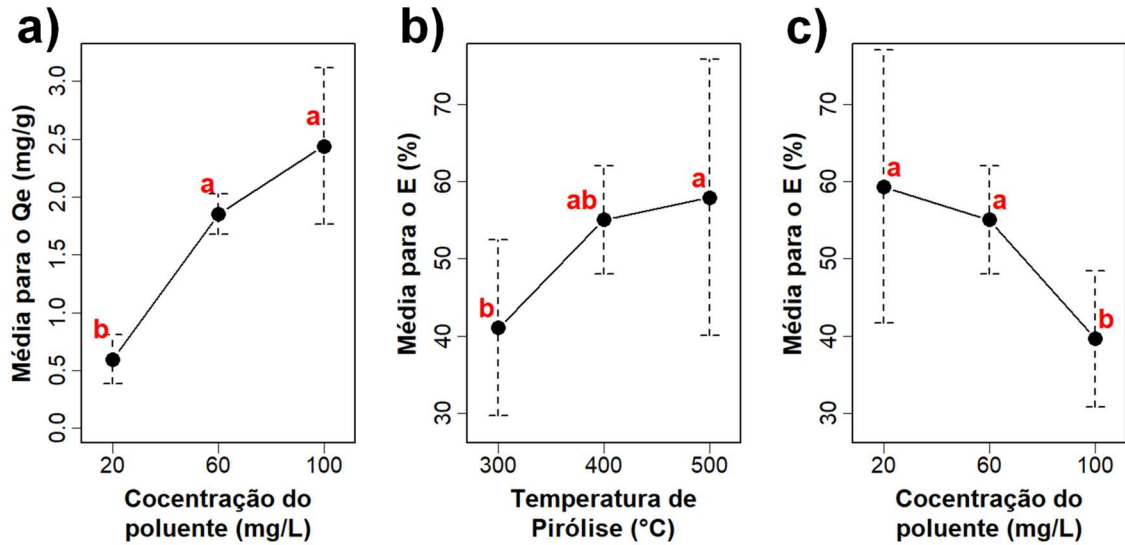


Figura 10 – Resultado dos grupos associados por variável significativa conforme o teste de Tukey-Kramer com seus respectivos desvios padrões para dados desiguais nas respostas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 10 – Grupo das amostras associadas por variável conforme teste de Tukey-Kramer para amostras desiguais.

Capacidade de Adsorção (mg/L)		Eficiência de remoção (%)		
Exp.	Grupo em Pol*	Exp.	Grupo em Pol*	Grupo em T_P*
8	A	2	A	A
6	A	4	A	A
7	A	11	A	AB
5	A	9	A	AB
11	A	10	A	AB
10	A	3	A	B
9	A	1	A	B
2	B	8	B	A
4	B	6	B	A
3	B	7	B	B
1	B	5	B	B

*Ensaio amostrais com a mesma letra não diferem estatisticamente (p-valor>0,05);

Uso de média harmônica para o tamanho dos grupos.

A capacidade de adsorção média por concentração do poluente ficou na ordem de 100 mg/L = 60 mg/L > 20 mg/L. Para a eficiência de remoção a ordem ficou em 500 °C > 300 °C, sendo que em 400 °C os ensaios são semelhantes aos casos. Enquanto a ordem na concentração do poluente ficou 20 mg/L = 60 mg/L > 100 mg/L relacionado a resposta da eficiência.

Diante do exposto, os compósitos 1B_Ti-500 e 0,2B_Ti-500 foram os melhores em relação às respostas q_e e E, respectivamente. Assim, ao se comparar com as demais caracterizações, o compósito que se destacou com possibilidades promissoras foi o compósito 0,2B_Ti-500. Conforme observado, o planejamento fatorial fracionado proporcionou melhores evidências quanto aos compósitos, agregando novas informações quanto a funcionalização do titânio no biocarvão, não somente estruturais, mas na aplicação como adsorvente.

5.4 Propriedades Adsorptivas do Biocarvão/TiO₂

5.4.1 Teor de massa do adsorvente

Com a escolha do compósito, comparações foram realizadas em valores menores a partir de 1 g de compósito até sem o uso deste, ou seja, realizando a metodologia apenas com as lâmpadas de luz negra. Conforme o teste de Tukey-Kramer expressa na Figura 11, o teor de adsorvente adequado para melhorar a capacidade de adsorção (q_e) está entre 0,25 – 0,5 g, pois ambos os teores obtiveram semelhanças e foram maiores que as demais condições.

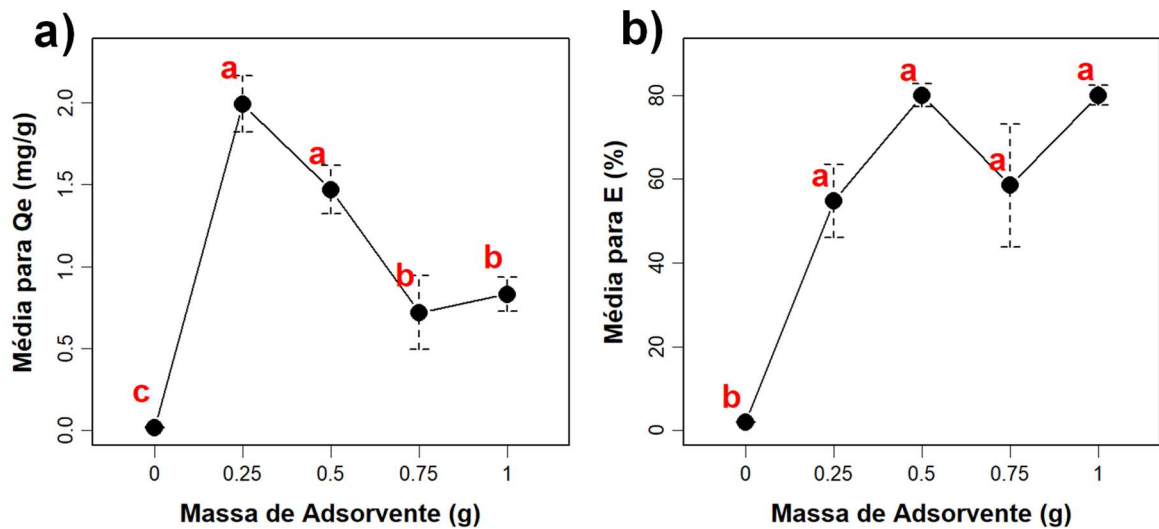


Figura 11 – Resultado dos grupos associados por massa de adsorvente do 0,2B_Ti-500 conforme o teste de Tukey-Kramer com seus respectivos desvios padrões.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, a eficiência de remoção (E) foi corroborado com o uso do compósito, independente do teor de massa utilizado, pois as médias entre 0,25 – 1 g possuem semelhanças. Nota-se que pela metodologia aplicada não há melhorias por luz negra somente (massa de adsorvente à 0 g), logo, a efetividade ocorre pela aplicação do compósito em interação com a luz negra incidente.

Observando-se o maior resultado das médias e seus respectivos erros, a massa aplicada nas próximas etapas foi de 0,5 g para adsorção do azul de metileno em 50 mL por 20 mg/L, ou seja, uma proporção de volume de contaminante para adsorvente de 0,1 L/g.

5.4.2 Cinética de adsorção e Mecanismo de difusão

A modelagem cinética tanto do compósito otimizado quanto do seu precursor é apresentada na Figura 12 e os parâmetros obtidos dos modelos na Tabela 11. Observou-se que os modelos se ajustam de maneira satisfatória aos dados, mas o melhor ajuste foi o modelo de pseudo-segunda ordem apenas no 0,2B_Ti-500 com 67,37% de representatividade dos dados. Isso indicou que o processo ocorreu nos sítios de adsorção na superfície e quando estes foram ocupados, a difusão interna ocorreu (LI *et al.*, 2023). Além disso, o q_e calculado mostrou valor coerente e mais próximo dos dados experimentais se comparado ao modelo de pseudo-primeira.

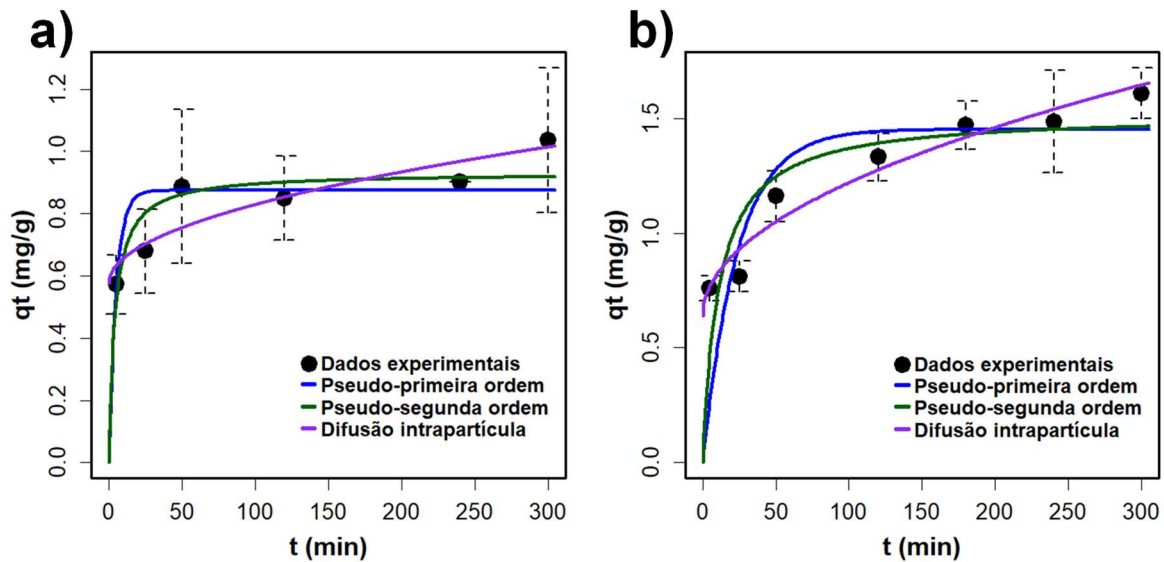


Figura 12 – Modelagem cinética dos modelos empregados. a) Biocarvão a 500 °C e b) Compósito 0,2B_Ti-500. Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 11 – Resultado dos parâmetros de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula.

	B500	0,2B_Ti-500
Pseudo-primeira ordem		
q_e (mg.g ⁻¹)	0,8744	1,4519
K_1 (min ⁻¹)	0,2019	0,0423
R^2	25,42%	66,44%
Pseudo-segunda ordem		
q_e (mg.g ⁻¹)	0,9305	1,5170
K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,2713	0,0608

Tabela 11 (Continuação) – Resultado dos parâmetros de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula.

R ²	34,93%	67,37%
Difusão intrapartícula		
C (mg.g ⁻¹)	0,5770	0,6392
K _d (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5})	0,0252	0,0581
R ²	37,74%	82,09%

O biocarvão precursor indicou pouco ajuste (baixo R²) para ambos os modelos testados. Como este precursor não sofreu nenhum tipo de ativação ou impregnação, pode-se sugerir a menor disponibilidade de sítios disponíveis, ou seja, a sua ocupação ocorre de forma precoce o que dificulta as comparações com os modelos utilizados. Dessa forma, os sítios ativos desocupados no precursor foram provocados pela carbonização do resíduo a 500 °C.

Acerca do modelo de difusão intrapartícula, mais uma vez foi possível a modelagem somente no compósito otimizado, que indicou ótimo ajuste (R²). Conforme apresentado, o coeficiente linear não foi nulo, logo, a difusão não foi predominante no intraporo do material, mas há outra etapa de controle para o rápido processo de adsorção, como a difusão no intrafilme (LI *et al.*, 2023; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

5.4.3 Concentração no Equilíbrio X Eficiência de remoção

A comparação entre os valores obtidos da concentração no equilíbrio (C_{eq}) e a eficiência de remoção (E) pelo material 0,2B_Ti-500 e o biocarvão a 500 °C são mostrados na Figura 13.

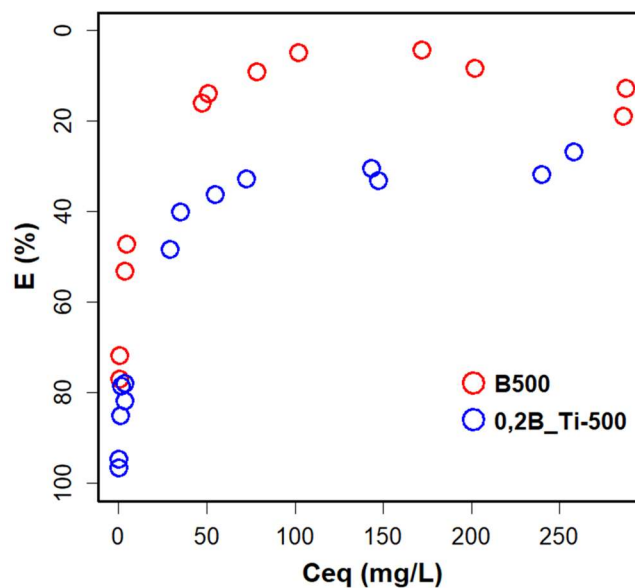


Figura 13 – Eficiência de remoção (E) x Concentração no Equilíbrio (C_{eq}) do Biocarvão a 500 °C e Compósito 0,2B_Ti-500.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observou-se um decaimento exponencial na eficiência de ambos os materiais ao aumentar a concentração do poluente até atingir um valor máximo. Para B500, a eficiência atingiu entre 4% - 18% nos valores de equilíbrio a partir de 40 mg/L, enquanto para o 0,2B_Ti-500 alcançou-se valores entre 26% - 40%. A partir disso, a eficiência do biocarvão com TiO_2 mostrou melhor aproveitamento dos resultados.

5.4.4 Modelagem da Isoterma de Adsorção

A Figura 14 mostra os dados coletados com os respectivos modelos e seus parâmetros calculados na Tabela 12 para as isotermas do biocarvão precursor (B500) e do compósito 0,2B_Ti-500. Primeiramente, observou-se que os ajustes foram adequados na maioria dos ensaios, com exceção apenas para o material B500 devido à sua característica desfavorável de adsorção. Como mostra o valor muito inferior do coeficiente de Freundlich e seu $1/n > 1$ relacionam a um processo de difícil adsorção (THARANEEDHAR, 2017), ou seja, a quantidade de adsorvato retido é baixo até na alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

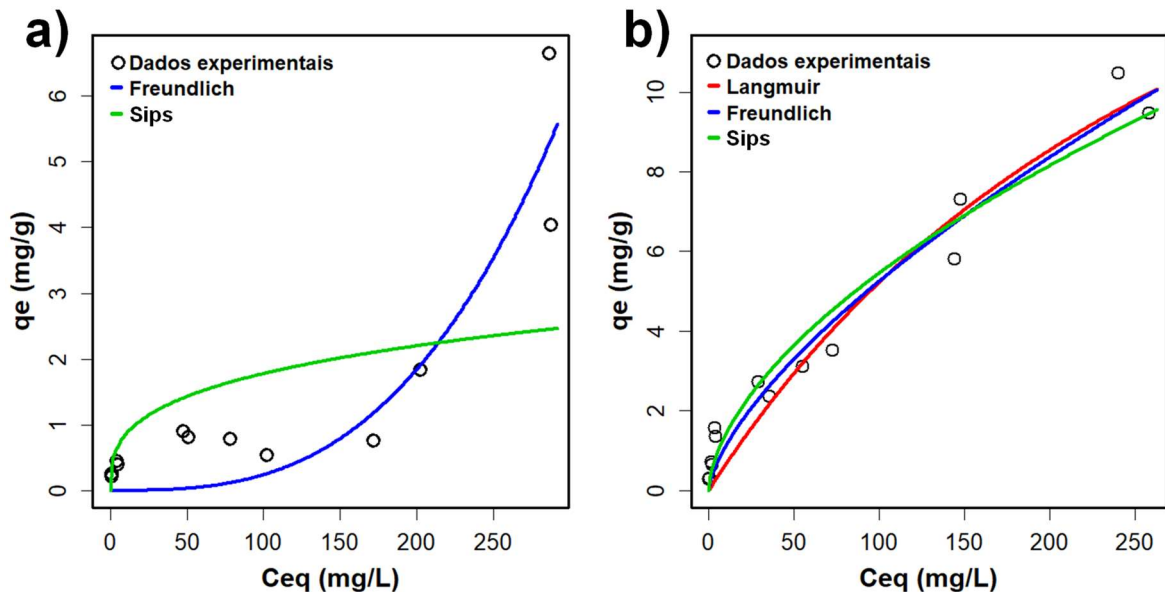


Figura 14 – Isotermas de Adsorção e modelos empregados. a) Biocarvão a 500 °C e b) Compósito 0,2B_Ti-500. Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 12 – Resultado dos parâmetros de Langmuir, Freundlich e Sips.

	B500	0,2B_Ti-500
Langmuir		
q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	-	23,5402
K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	-	0,0028
R^2	-	96,94%
Freundlich		

Tabela 12 (Continuação) – Resultado dos parâmetros de Langmuir, Freundlich e Sips.

K_F (mg.g ⁻¹ (mg.L ⁻¹) ^{-1/n})	3,3.10 ⁻⁰⁷	0,2372
n	0,3411	1,4868
1/n	2,9317	0,6726
R ²	88,60%	97,03%
Sips		
q _{max} (mg.g ⁻¹)	17,7489	282,3496
K _S (L.mg ⁻¹)	0,0227	0,0013
N	0,3448	0,5945
R ²	49,20%	95,96%

Além disso, o parâmetro n pode ser usado para indicar o favorecimento para uma adsorção linear ($n = 1$), um processo químico ($n < 1$) ou um processo físico ($n > 1$) (VARGAS *et al.*, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2020). Então, considerando o valor obtido de $n = 0,3411$, o processo químico foi predominante para o biocarvão. Como mencionado anteriormente, as características do biocarvão não mostraram favorecimento na adsorção do azul de metileno, conforme a caracterização por FT-IR e ensaios de adsorção.

Quanto ao compósito 0,2B_Ti-500, os modelos demonstraram ótimas adequações e o R² variou entre 95,96% - 97,03%, destacando-se o modelo de Freundlich. Diante disso, notou-se um desempenho superior do compósito ao material não funcionalizado, indicando que a imobilização do TiO₂ no biocarvão favorece o processo de adsorção e, possivelmente, com ação fotocatalítica na superfície do adsorvente.

Ao contrário do anterior, o processo foi considerado como favorável ($1/n < 1$) e físico ($n = 1,4868$) e o valor máximo da capacidade adsorptiva (q_{max}) pode chegar a 282,35 mg/g, conforme modelo de Sips. Pelo coeficiente de Freundlich, o aumento foi cerca de 10⁶ vezes maior que o biocarvão a 500 °C e o valor máximo calculado para capacidade de adsorção aumentou em cerca de 15 vezes pelo modelo de Sips. No entanto, este último pode ser confirmado com mais ensaios respectivos no intuito de obter a capacidade máxima experimental.

De acordo com a Tabela 13, o biocarvão funcionalizado obtido possui características semelhantes a outros materiais descritos na literatura. Cabe aqui evidenciar que a maior parte dos trabalhos encontrados na literatura realizaram a pirólise da biomassa com granulometria fina, mas o presente estudo realizou a carbonização de uma matéria-prima granular. Mesmo assim, ao observar os demais modelos empíricos de isoterma, os resultados indicam capacidade máxima de adsorção semelhantes ao do biocarvão funcionalizado 0,2B_Ti-500.

Tabela 13 - Comparações da literatura com o estudo atual em relação ao tipo de biomassa, parâmetros do método empregado, tipo de compósito, modelagem representativa de adsorção e isothermas obtidas.

Resíduo / Biomassa	Temperatura e Tempo de pirólise	Melhor Compósito / Ativação	Modelo de Isotherma / Cinética	Parâmetros	Referência
Macroalgas	650 °C / 2h	~0,266 biocarvão por IsoTi* (g/mL)	Freundlich para Azul de Metileno	$K_F = 3,601$ $n = 2,032$	Fazal <i>et al.</i> , 2020
Sementes de Açai	650 °C / 30 min	1 biocarvão com Cloreto de Zinco (g/g)	Liu para Catecol	$q_{max} = 274,3$ $K_g = 0,0183$ $n_L = 0,7533$	Feitoza <i>et al.</i> , 2022
Cascas de Nozes	700 °C / 2h	0,2 biocarvão com TiO ₂ ** (g/g)	Primeira ordem em Alaranjado de metila	$k_c = 2.26 \times 10^{-2}$	Lu <i>et al.</i> , 2019
Pneus de Borracha	400 °C / 4h	0,2 Carvão com TiO ₂ ** (g/ 2g)	Langmuir em Fenol	$q_{max} = 32,68$ $K_L = 0,027$	Makrigianni <i>et al.</i> , 2015
Sementes de Açai	700 °C / 2h	1 biocarvão para 3 NaOH (g/g)	Sips (Langmuir-Freundlich) em Azul de metileno	$q_{max} = 93,23$ $K_S = 0,0059$ $N = 2,79$	Pessoa <i>et al.</i> , 2019
Espiga de Milho	Rápida: 400 °C - 500 °C / 10 min	biocarvão sob fluxo de N ₂	Freundlich em Azul de metileno	$K_F = 19,66$ $n = 2,176$	Tharaneedhar <i>et al.</i> , 2017
Semente de Açai	500 °C / 2h	0,2 biocarvão com TiO ₂ ** (g/g)	Freundlich em Azul de metileno	$K_F = 0,2372$ $n = 1,4868$	Esta pesquisa

*Isopropóxido de Titânio; **Massa de TiO₂ obtido, respectivo a síntese convencional proposta.

Diante do exposto, o biocarvão funcionalizado com TiO₂ apresentou característica heterogênea dos sítios com diferentes níveis de energia, em que o processo físico foi o mais favorável, com a ocorrência tanto no intrafilme e intraporo do biocarvão otimizado e podendo ser aplicado em baixas e altas concentrações do azul de metileno.

6 CONCLUSÃO

O biocarvão obtido do resíduo de açaí e funcionalizado com TiO_2 em diferentes percentuais de razão de massa foi obtido pelo método de co-precipitação, sendo otimizado o material no processo de adsorção do azul de metileno, variando-se a temperatura de pirólise (T_P), a razão mássica de Biocarvão/ TiO_2 (B_{Ti}), a concentração do poluente (Pol) e o tempo de retenção (tr). Através da espectroscopia do FT-IR foi possível observar a redução de ligações orgânicas pelo aumento da temperatura e a compensação dessas vibrações quando misturados em síntese o biocarvão, isopropóxido de titânio e isopropanol. Além disso, a banda espectral referida ao TiO_2 sintetizado foi observado em todos os compósitos e de forma mais intensa no 0,2B_Ti-500.

Os resultados do planejamento fatorial fracionado mostram que o aumento da concentração do contaminante é o de maior significância e corrobora para maior capacidade de adsorção nos compósitos, porém reduz a eficiência de remoção dele. Em contraponto, a elevação da temperatura de pirólise mostrou significância no aumento na eficiência, podendo compensar os efeitos causados pela variável anterior.

O teste de Tukey-Kramer evidenciou o compósito 0,2B_Ti-500 com seu teor de massa a 0,5 g como o mais adequado para a maximização da quantidade de adsorção com a eficiência de remover o contaminante.

Por meio da modelagem cinética, o modelo de pseudo-segunda ordem mostrou ser representativo aos dados experimentais do compósito otimizado com o valor de $K_2 = 0,0608 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Acerca dessa modelagem, a difusão intrapartícula é um dos fatores no processo cinético, mas não o único estágio onde também temos a difusão intrafilme. Não foi possível definir o modelo cinético do biocarvão a 500 °C, devido à baixa adsorção do adsorvato no adsorvente.

Três modelos de isotermas (Langmuir, Freundlich e Sips) foram utilizados para avaliar o tipo de adsorção e o processo. O modelo de Freundlich foi o melhor representativo para ambos com melhoria de parâmetros do B500 para o 0,2B_Ti-500. Assim, o biocarvão a 500 °C é conduzido por processo químico na adsorção ($n < 1$), porém não é favorável ao adsorvente ($1/n > 1$), do contrário ocorre no 0,2B_Ti-500 conduzido por processo físico ($n > 1$) e favorável ao adsorvente ($1/n < 1$).

6.1 Perspectivas futuras

Acerca dos resultados apresentados, novas contribuições podem ser complementadas ou exploradas em pesquisas futuras acerca deste estudo. Nesse sentido, a realização de caracterização imediata para que se obtenha os parâmetros do teor de umidade, cinzas, voláteis

e carbono fixo podem reforçar o aumento da impregnação do pó de TiO_2 nos compósitos, pois por ser um material inorgânico tenderia a elevar o teor de cinzas nos compósitos. Outra caracterização seria os componentes químicos da madeira como a celulose, hemicelulose, lignina e teor de extrativos nos compósitos, estas poderiam ser correlacionadas aos resultados obtidos e analisados por métodos estatísticos.

Obter a caracterização dos compósitos por microscopia de varredura (MEV), difração de raios-x (DRX), espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (EDS), fluorescência de raios-x (FRX) e corroboraria para avaliar a morfologia dos compósitos, a identificação das fases, os componentes químicos presentes e a concentração destes elementos.

Sobre a natureza adsorptiva dos compósitos realizar a avaliação da área superficial total pelo método de adsorção de BET (iniciais dos pesquisadores Brunauer, Emmett e Teller) indicaria o material para adsorção, dado a elevada área superficial e porosidade. Em adição, outros modelos de isoterma com premissas da fotocatalise necessitam ser aferidos, devido à natureza do semicondutor TiO_2 nas soluções. Outras análises podem ser empregadas, como testes de adsorção em soluções ácidas ou básicas com o contaminante, a realização em diferentes temperaturas da solução e o reuso dos carvões impregnados, pois mostrariam a versatilidade e a abrangência em meios distintos.

Aplicações para outros tipos de contaminantes emergentes são relevantes nas pesquisas futuras como em metais pesados, contaminantes farmacêuticos, entre outros. Neste aspecto, a toxicidade após o uso dos adsorventes pode ser aferida por aplicação das soluções residuais em plantas como no pé de alface, por exemplo.

Além disso, a avaliação de viabilidade econômica no processo e aplicação em comparação com o carvão ativado comercial poderia evidenciar o produto como um material bioeconômico e sustentável com grandes contribuições para o meio ambiente amazônico e fora dele.

REFERÊNCIAS

- AMBROSIO, E. *et al.* Optimization of photocatalytic degradation of biodiesel using $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ by experimental design. **Science of the Total Environment**, v. 581–582, p. 1–9, 2017.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.
- BENTES, V. L. I. **Preparação e Caracterização de compósitos a base de fosfatos de ferro suportados em carvões ativados de resíduos de caroços de açaí e do endocarpo de tucumã para aplicação ambiental**. 2017. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.
- BORGES, K. **Síntese, otimização e caracterização da atividade fotocatalítica de TiO_2 dopado com nitrogênio**. 2015. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.
- BUFALINO, L. *et al.* Local variability of yield and physical properties of açaí waste and improvement of its energetic attributes by separation of lignocellulosic fibers and seeds. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, n. 5, 2018.
- DALPONTE, I. **Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO_2 imobilizado em esferas de alginato**. 2015. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.
- FAZAL, T. *et al.* Integrating adsorption and photocatalysis: A cost effective strategy for textile wastewater treatment using hybrid biochar- TiO_2 composite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 121623, 2020.
- FEITOZA, U. S. *et al.* Use of biochar prepared from the açaí seed as adsorbent for the uptake of catechol from synthetic effluents. **Molecules**, v. 27, n. 21, 2022.
- GIANNETTI, B. F. *et al.* Cleaner production for achieving the sustainable development goals. **Journal of Cleaner Production**, v. 271, p. 122127, 2020.
- GOPINATH, K. P. *et al.* Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 270, p. 110906, 2020.
- GUILHEN, S. N. **Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas**. 2018. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.
- HORWITZ, P. *et al.* The relationship between water, health and global environmental change, as interpreted through five key Multilateral Environmental Agreements (MEAs). **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 3, n. 6, p. 520–526, 2011.
- HRYSYK, A. S. **Degradação fotocatalítica de poluentes emergentes empregando TiO_2 imobilizado**. 2018. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.

- LI, H. *et al.* Mechanisms and adsorption capacities of ball milled biomass fly ash / biochar composites for the adsorption of methylene blue dye from aqueous solution. **Journal of Water Process Engineering**, v. 53, p. 103713, 2023.
- LOPES, R. P.; ASTRUC, D. Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 426, p. 213585, 2021.
- LU, L. *et al.* A novel TiO₂/biochar composite catalysts for photocatalytic degradation of methyl orange. **Chemosphere**, v. 222, p. 391–398, 2019.
- MACWAN, D. P.; DAVE, P. N.; CHATURVEDI, S. A review on nano-TiO₂ sol–gel type syntheses and its applications. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 11, p. 3669–3686, 2011.
- MAKRIGIANNI, V. *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic performance of pyrolytic-tire-char/TiO₂ composites, toward phenol oxidation in aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174–175, p. 244–252, 2015.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of Chemical engineering**. 7. ed. Singapura: McGraw-Hill, 2005.
- MIAN, M. M.; LIU, G. Recent progress in biochar-supported photocatalysts: synthesis, role of biochar, and applications. **RSC Advances**, v. 8, n. 26, p. 14237–14248, 2018.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8. ed. New York: John Wiley & Sons, 2013.
- MUMBACH, G. D. *et al.* Investigation on prospective bioenergy from pyrolysis of butia seed waste using TGA-FTIR: Assessment of kinetic triplet, thermodynamic parameters and evolved volatiles. **Renewable Energy**, v. 191, p. 238–250, 2022.
- NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.
- NETO, M. F. **Potencial poluidor e risco ambiental dos recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio gramame, Paraíba, Brasil**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.
- NOGUEIRA, G. D R. **Carbonização hidrotérmica de resíduos de acerola (malpighia emarginata D. C.): Estudo de otimização, caracterização do hidrocarvão e aplicação**. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.
- OLIVEIRA, S. M. **Produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando catalisadores baseados no dióxido de titânio**. 2015. Dissertação (Mestre em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.
- ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A EDUCAÇÃO, A CIÊNCIA E A CULTURA (UNESCO). **Águas residuais O recurso inexplorado. Relatório mundial das Nações Unidas sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos 2017: resumo executivo**,

águas residuais, o recurso inexplorado. Tradução UNESCO (Brasil) e Agência Nacional de Águas (Brasil). 1. ed. Brasília: UNESCO e ANA, 2017.

OUDA, M. *et al.* W. Emerging contaminants in the water bodies of the Middle East and North Africa (MENA): A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 754, p. 142177, 2021.

PESSÔA, T. S. *et al.* Açai waste benefiting by gasification process and its employment in the treatment of synthetic and raw textile wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 240, 2019.

PIVETTA, G. G. **Avaliação de cargas poluidoras e contaminantes emergentes na bacia hidrográfica vacacaí - vacacaí mirim**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2017.

ROCHA, A. C. C. **Adsorção de íons cobre utilizando geopolímero produzido a partir de cinzas de carvão ou zeólita natural**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

SILVESTRI, S. *et al.* TiO₂ supported on *Salvinia molesta* biochar for heterogeneous photocatalytic degradation of Acid Orange 7 dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102879, 2019.

SOUSA, R. S. *et al.* Água e saúde no município de Igarapé-Açu, Pará. **Saúde e Sociedade**, v. 25, n. 4, p. 1095–1107, 2016.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, n. April 2018, p. 17–36, 2019.

SUN, L. *et al.* Effect of synthesis conditions on photocatalytic activities of nanoparticulate TiO₂ thin films. **Separation and Purification Technology**, v. 68, n. 1, p. 83–89, 2009.

TETTEH, E. K.; RATHILAL, S.; NAIDOO, D. B. Photocatalytic degradation of oily waste and phenol from a local South Africa oil refinery wastewater using response methodology. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 8850, 2020.

THARANEEDHAR, V. *et al.* Prediction and interpretation of adsorption parameters for the sequestration of methylene blue dye from aqueous solution using microwave assisted corncob activated carbon. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 11, p. 1–11, 2017.

VARGAS, A. M. M. *et al.* Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 722–730, 2011.

ZAVARIZE, D. G. Insights on preparation and characteristics of KOH-doped carbons derived from an abundant agroindustrial waste in Brazil: Amazon açai berry seeds. **Bioresource Technology Reports**, v. 13, p. 100611, 2021.

ZAWADZKI, P. Visible Light–Driven Advanced Oxidation Processes to Remove Emerging

Contaminants from Water and Wastewater: a Review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 233, n. 374, p. 1-38, 2022.

ZHANG, H. *et al.* TiO₂ supported on reed straw biochar as an adsorptive and photocatalytic composite for the efficient degradation of sulfamethoxazole in aqueous matrices. **Chemosphere**, v. 185, p. 351-360, 2017.

APÊNDICE A – Testes de pirólise a 500 °C em resíduo de açaí



Figura A1 – Caroços não moídos e pirolisados à 500 °C. Os tons em cinzas ao branco são as cinzas do material.
Fonte: Elaborado pelo autor



Figura A2 – Caroços moídos e pirolisados à 500 °C. Fina camada de cinzas sob o material.
Fonte: Elaborado pelo autor.