

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU”  
EM ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DOUTORADO**

**GUILHERME BAZARIN**

**BIOCARVÃO DO OSSO DE TILÁPIA: OBTENÇÃO E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO  
DE POLUENTES EMERGENTES**

**Toledo-PR-Brasil  
2020**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU”  
EM ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DOUTORADO**

**GUILHERME BAZARIN**

**BIOCARVÃO DO OSSO DE TILÁPIA: OBTENÇÃO E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO  
DE POLUENTES EMERGENTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em cumprimento parcial aos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração Desenvolvimento de Processos.

**Orientador:** Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

**Toledo-PR-Brasil  
2020**

## Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos,

Aos meus pais Eunice e Luiz Carlos pelos ensinamentos e pela vida.

Aos meus irmãos Felipe, Isabelli e Rafael por todo apoio e momentos em família

A minha companheira Daniela Herrmann, por todo auxílio, apoio e paciência em todas as etapas deste trabalho. Sou muito grato por tê-la em minha vida.

Aos amigos DIAMONDS: Moisés, Letícia, Aurora, Fabiano, Caroline, Paulo, Gislene, Pato, Fran, Bento, Marcos, Cassia, Rodrigo, Andreia, Lela, Douglas “Tatu” Dogster, Laurinha, André “Clô”, Paulo Schmidt... e a todos que acompanham minha jornada e me auxiliaram de alguma forma.

Ao meu amigo gaudério Alexandre “Bracinho” de Sulina.

Aos colegas do curso, pelos momentos compartilhados em todos estes anos.

Ao professor Nivaldo Aparecido Módenes, pela amizade e orientação na pesquisa.

Ao professor Carlos Borba pela ajuda, conhecimentos compartilhados e paciência sempre.

Ao professor Fernando R. Espinoza-Quiñones pelo auxílio e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Engenharia Química da Unioeste de Toledo, pela oportunidade de realização deste curso.

Aos professores e funcionários do departamento de Engenharia Química da Unioeste de Toledo, pela grande contribuição na minha formação científica.

As secretárias do departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química da UNIOESTE, Cleusa e Ana pelo comprometimento, atenção, auxílio e pelos cafés.

Agradeço a Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de auxílio ao estudo.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

**Obrigado!**

## SUMÁRIO

|   |     |
|---|-----|
| <b>RESUMO</b> .....                                       | xiv |
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....                                | 1   |
| 1.1. OBJETIVOS.....                                       | 3   |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....                     | 4   |
| 2.1. ADSORÇÃO .....                                       | 4   |
| <b>2.1.1. Adsorventes</b> .....                           | 6   |
| <b>2.1.2. Adsorventes Alternativos</b> .....              | 8   |
| 2.1.2.1. Resíduo Ósseo de Tilápia .....                   | 9   |
| <b>2.1.3. Produção e Ativação do Biocarvão</b> .....      | 10  |
| <b>2.1.4. Caracterização do Material Adsorvente</b> ..... | 12  |
| 2.1.4.1. Propriedades Texturais .....                     | 13  |
| 2.1.4.2. Propriedades Químicas .....                      | 16  |
| 2.4. MODELAGEM MATEMÁTICA DA ADSORÇÃO.....                | 17  |
| 2.4.1.1. Difusão no Filme Externo .....                   | 18  |
| 2.4.1.2. Difusão Intrapartícula .....                     | 19  |
| 2.4.1.3. Adsorção nos Sítios Ativos.....                  | 19  |
| <b>2.4.2. Modelos de equilíbrio de Adsorção</b> .....     | 20  |
| <b>2.4.3. Adsorção em Leito Fixo</b> .....                | 24  |
| 2.5. POLUENTES .....                                      | 28  |
| <b>2.5.1. Corantes</b> .....                              | 28  |
| 2.5.1.1. Corantes Reativos.....                           | 30  |
| 2.5.1.2. Processo de Remoção de Corantes.....             | 32  |
| <b>2.5.2. Fármacos</b> .....                              | 32  |
| 2.5.2.1. Tetraciclina.....                                | 33  |
| 2.6. ESTUDOS COM BIOCARVÃO.....                           | 35  |
| <b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....                       | 39  |

|   |    |
|---|----|
| 3.1. REAGENTES E QUÍMICOS .....   | 39 |
| <b>3.1.1. Corante Reativo Azul 5G</b> .....   | 39 |
| <b>3.1.2. Tetraciclina</b> .....  | 39 |
| 3.2. OBTENÇÃO DO BIOCARVÃO .....  | 39 |
| <b>3.2.1. Análise Termogravimétrica (ATG)</b> .....   | 40 |
| <b>3.2.2. Avaliação dos Parâmetros Operacionais sobre a Carbonização</b><br>.....                           | 40 |
| <b>3.2.3. Ativação do Biocarvão</b> .....   | 42 |
| 3.2.3.1. Carbonização .....   | 42 |
| 3.2.3.2. Ativação Química .....   | 42 |
| 3.2.3.3. Ativação Física .....  | 43 |
| 3.2.3.4. Remoção do Corante Reativo Azul 5G dos Biocarvões após<br>Ativação .....                           | 43 |
| 3.3. CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO .....  | 44 |
| <b>3.3.1. Fisissorção de Nitrogênio</b> .....   | 44 |
| <b>3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Energia<br/>    Dispersiva de Raios X (EDX)</b> ..... | 44 |
| <b>3.3.3. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com<br/>    Transformada de Fourier (IV-TF)</b> ..... | 45 |
| <b>3.3.4. Difração de Raios X (DRX)</b> .....   | 45 |
| <b>3.3.5. Ponto de Carga Zero (pH<sub>pcz</sub>)</b> .....  | 46 |
| 3.4. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO .....   | 46 |
| <b>3.4.1. Testes Preliminares</b> .....   | 47 |
| <b>3.4.2. Testes Cinéticos</b> .....  | 47 |
| <b>3.4.3. Testes de Equilíbrio</b> .....  | 48 |
| <b>3.4.4. Coluna de Leito Fixo</b> .....  | 48 |
| 3.5. MODELAGEM MATEMÁTICA .....   | 50 |
| <b>3.5.1. Equilíbrio de Adsorção</b> .....  | 50 |

|   |    |
|---|----|
| <b>3.5.2. Cinética de Adsorção</b> .....  | 51 |
| 3.5.2.1. Modelo de Resistência Externa à Transferência de Massa (RETM).....                               | 52 |
| 3.5.2.2. Modelo de Resistência Interna à Transferência de Massa (RITM).....                               | 53 |
| 3.5.2.3. Modelo de Adsorção em Mono e Multicamada (AMM).....  | 53 |
| 3.5.2.4. Procedimento de Identificação de Parâmetros.....   | 54 |
| <b>3.5.3. Coluna de Leito Fixo</b> .....  | 55 |
| <b>4. RESULTADOS</b> .....  | 59 |
| 4.1. PRODUÇÃO DO BIOCARVÃO DE OSSO DE TILÁPIA.....  | 59 |
| <b>4.1.1. Análise Termogravimétrica (ATG)</b> .....   | 59 |
| <b>4.1.2. Avaliação dos Parâmetros Operacionais de Obtenção do Biocarvão</b> .....                        | 61 |
| <b>4.1.3. Caracterização do Biocarvão</b> .....   | 67 |
| 4.1.3.1. Fisissorção de N <sub>2</sub> .....  | 67 |
| 4.1.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise da Energia Dispersiva de Raios X (EDX) ..... | 70 |
| 4.1.3.3. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF) .....            | 73 |
| 4.1.3.4. Difração de raios X.....   | 76 |
| 4.1.3.5. Ponto de Carga Zero (pH <sub>pcz</sub> ) .....   | 78 |
| <b>4.1.4. Ativação do Biocarvão</b> .....   | 79 |
| 4.1.4.1. IV-TF do Biocarvão Adsorvido com Corante Reativo Azul 5G   | 85 |
| <b>4.1.5. Considerações Sobre o Biocarvão de Osso de Tilápia</b> .....                                    | 88 |
| 4.2. EXPERIMENTOS DE SORÇÃO.....  | 89 |
| <b>4.2.1. Estudos de Sorção do Corante Reativo Azul 5G</b> .....  | 89 |
| 4.2.1.1. Cinética de Adsorção .....   | 89 |
| 4.2.1.2. Equilíbrio de Adsorção .....   | 94 |

|   |            |
|---|------------|
| 4.2.1.3. Modelagem Matemática da Cinética de Adsorção .....   | 99         |
| 4.2.1.4. Adsorção em Leito Fixo.....                          | 105        |
| <b>4.2.2. Estudos de Sorção do Fármaco Tetraciclina .....</b> | <b>112</b> |
| 4.2.2.1. Testes Preliminares.....                             | 112        |
| 4.2.2.2. Cinética de Adsorção da Tetraciclina .....           | 114        |
| 4.2.2.3. Equilíbrio de Adsorção .....                         | 115        |
| 4.2.2.4. Modelagem Matemática .....                           | 117        |
| 4.2.2.5. Adsorção em Coluna de Leito Fixo .....               | 120        |
| <b>5. CONCLUSÕES .....</b>                                    | <b>125</b> |
| 5.1. Conclusões Relativas ao Biocarvão .....                  | 125        |
| 5.2. Conclusões Relativas ao Corante Reativo Azul 5G .....    | 126        |
| 5.3. Conclusões Relativas ao Fármaco Tetraciclina.....        | 127        |
| 5.4. Conclusões Gerais .....                                  | 128        |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                      | <b>129</b> |
| <b>ANEXO I .....</b>  | <b>149</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 2.1</b> - Esquema genérico da sorção, com adsorvente e adsorbato. (Adaptado de BUTT <i>et al.</i> , 2006) .....  | 5  |
| <b>Figura 2.2</b> - Sistema de classificação de isotermas de adsorção sólido-vapor. (Fonte:(THOMMES <i>et al.</i> , 2015)) .....   | 13 |
| <b>Figura 2.3</b> – Classificação dos tipos de Histerese. (Fonte: (THOMMES <i>et al.</i> , 2015)) .....  | 15 |
| <b>Figura 2.4</b> – Sistema de classificação de isotermas de adsorção sólido-líquido. (Fonte: (GILES <i>et al.</i> , 1960) ) .....   | 21 |
| <b>Figura 2.5</b> - Perfil da concentração em coluna de leito fixo. ....   | 26 |
| <b>Figura 2.6</b> - Curva de ruptura de um processo de adsorção em leito fixo. ....  | 27 |
| <b>Figura 2.7</b> - Estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante.....   | 29 |
| <b>Figura 2.8</b> - Grupos funcionais presentes no corante reativo Azul 5G: (a) cromóforo azo, (b) sulfonato, (c) reativo vinilsulfona e (d) reativo monoclorotriazina.....  | 31 |
| <b>Figura 2.9</b> - Estrutura molecular do corante reativo azul 5G. (Fonte: (KIM <i>et al.</i> , 2019a)).....  | 31 |
| <b>Figura 2.10</b> – Estrutura básica da molécula de Tetraciclina. (Fonte: (KIM <i>et al.</i> , 2019a)) .....  | 34 |
| <b>Figura 3.1</b> - Ossos de tilápia limpos e secos. 40  |    |
| <b>Figura 3.2</b> - Módulo experimental de adsorção em coluna de leito fixo: (1) Tanque de alimentação, (2) Bomba peristáltica, (3) Coluna de adsorção, (4) Frasco de coleta de amostra. ....                            | 49 |
| <b>Figura 4.1</b> - Análise termogravimétrica do osso de tilápia nas rampas de aquecimento de 2, 5, 10 e 20 °C min <sup>-1</sup> . 59  |    |
| <b>Figura 4.2</b> - Análise termogravimétrica (ATG) e: (a) derivada da termogravimetria (DTG) com rampa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> do osso de tilápia; (b) fluxo de calor relativo à perda de massa. .... | 61 |
| <b>Figura 4.3</b> - Gráfico de <i>Pareto</i> do planejamento Box-Behnken para a produção de carvão de osso de tilápia.....   | 63 |
| <b>Figura 4.4</b> – Valores Observados x valores preditos para a remoção de corante. ...   | 64 |
| <b>Figura 4.5</b> - Valores normais esperados x resíduos para a remoção de corante. ....   | 64 |
| <b>Figura 4.6</b> - Valores preditos x resíduos para a remoção de corante.....   | 65 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 4.7</b> – Superfície de Resposta da capacidade de adsorção do corante reativo azul 5G em função da Temperatura de ativação e rampa de aquecimento. ....   | 66 |
| <b>Figura 4.8</b> - Superfície de Resposta da capacidade de adsorção do corante reativo azul 5G em função da Temperatura e do tempo de carbonização. ....   | 66 |
| <b>Figura 4.9</b> - Superfície de Resposta da capacidade de adsorção do corante reativo azul 5G em função da rampa de aquecimento e do tempo de carbonização. ....  | 67 |
| <b>Figura 4.10</b> - Isotermas de fisissorção de N <sub>2</sub> para o biocarvão de osso de tilápia. ..   | 69 |
| <b>Figura 4.11</b> - Distribuição do raio e volume de poros para o biocarvão de osso de tilápia. ....   | 69 |
| <b>Figura 4.12</b> - Microscopia Eletrônica de Varredura do biocarvão de osso de tilápia com ampliação de 1.000 (A), 5.000 (B) e 20.000 (C) vezes. ....   | 71 |
| <b>Figura 4.13</b> – Espectro no infravermelho dos ossos de tilápia e do biocarvão. ....  | 73 |
| <b>Figura 4.14</b> - Espectro no infravermelho do corante reativo azul 5G. ....   | 75 |
| <b>Figura 4.15</b> – Espectros de difração de raios X dos ossos de tilápia (a), do biocarvão (b) e do biocarvão após a adsorção do corante reativo azul 5G (c). ....  | 77 |
| <b>Figura 4.16</b> - Determinação do pH <sub>PCZ</sub> do biocarvão de osso de tilápia. ....  | 79 |
| <b>Figura 4.17</b> – Capacidade de remoção do corante reativo azul 5G do osso de tilápia, do biocarvão e dos biocarvões com ativação química e física. ....   | 80 |
| <b>Figura 4.18</b> - Espectros de infravermelho do biocarvão e dos biocarvões obtidos por ativação ácida (HCl, HNO <sub>3</sub> e H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ). ....  | 81 |
| <b>Figura 4.19</b> - Espectros de infravermelho do biocarvão e dos biocarvões obtidos por ativação alcalina (NaOH e KOH), com ZnCl <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> . ....  | 83 |
| <b>Figura 4.20</b> - Espectros de absorção no infravermelho do biocarvão: (I) submetido a tratamento em solução de pH 2; (II) antes e (III) após a adsorção do corante reativo azul 5G. ....  | 86 |
| <b>Figura 4.21</b> – (a) Cinética da adsorção do corante reativo Azul 5G com o biocarvão de osso de tilápia em função da concentração inicial; (b) tempo inicial (até 10 h) da cinética de adsorção do corante reativo azul 5G. Condições: pH 6,1 (pH original da solução), 30 °C e 100 rpm. .... | 90 |
| <b>Figura 4.22</b> – Cinética da adsorção do corante reativo Azul 5G com o biocarvão de osso de tilápia em função do pH da solução. Condições: C <sub>0</sub> = 200 mg L <sup>-1</sup> , T=30 °C, 100 rpm. ....   | 92 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura 4.23</b> - Cinética da adsorção do corante reativo Azul 5G com o biocarvão de osso de tilápia em função da temperatura. Condições: $C_0= 200 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 2 e 100 rpm. ....  | 93  |
| <b>Figura 4.24</b> - Cinética da adsorção do corante reativo Azul 5G com o biocarvão de osso de tilápia em função velocidade de agitação. Condições: $C_0= 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 2 e 50 °C. ....  | 94  |
| <b>Figura 4.25</b> – Dados experimentais de equilíbrio de adsorção do corante reativo azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C. Condições: pH 2, 150 rpm e 40 h de tempo de equilíbrio. ....  | 95  |
| <b>Figura 4.26</b> - Dados experimentais de equilíbrio de adsorção do corante reativo azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia e ajuste dos modelos de Langmuir, BET e Langmuir+BET nas temperaturas de 30 (a), 40 (b), 50 (c) e 60 °C (d). Condições: pH 2, 150 rpm e 40 h de tempo de equilíbrio. .... | 96  |
| <b>Figura 4.27</b> – Ajuste dos modelos matemáticos RETM, RITM e AMM aos dados cinéticos de adsorção do corante azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia nas concentrações iniciais de 25, 50, 100, 200 e 300 $\text{mg L}^{-1}$ . Condições: pH 6, 30 °C e 100 rpm. ....                                | 102 |
| <b>Figura 4.28</b> - Ajuste dos modelos matemáticos RETM, RITM e AMM aos dados cinéticos de adsorção do corante azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia nos pH's 2, 4, 6 e 9. Condições: $C_0= 200 \text{ mg L}^{-1}$ , 30 °C e 100 rpm. ....   | 103 |
| <b>Figura 4.29</b> – Ajuste dos modelos matemáticos RETM, RITM e AMM aos dados cinéticos de adsorção do corante azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C. Condições: $C_0= 200 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 2 e 100 rpm. ....  | 104 |
| <b>Figura 4.30</b> - Ajuste dos modelos matemáticos RETM, RITM e AMM aos dados cinéticos de adsorção do corante azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia nas velocidades de agitação de 80, 100 e 150 rpm. ....  | 105 |
| <b>Figura 4.31</b> – Dados experimentais de adsorção em coluna de leito fixo nas concentrações de 25, 50, 100 e 200 $\text{mg L}^{-1}$ . Condições: $L= 20 \text{ cm}$ , vazão de $2 \text{ mL min}^{-1}$ , 50 °C, pH 2. ....   | 106 |
| <b>Figura 4.32</b> – Equilíbrio de adsorção obtido dos dados experimentais em coluna de leito fixo do corante reativo azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia. Condições: pH 2, 50 °C, $Q= 2 \text{ mL min}^{-1}$ ). ....   | 108 |
| <b>Figura 4.33</b> – Curvas de ruptura simuladas pelo modelo preditivo e curvas de ruptura experimentais de adsorção em coluna de leito fixo do corante reativo azul 5G pelo  |     |

|   |     |
|---|-----|
| biocarvão de osso de tilápia nas concentrações iniciais de 25, 50, 100 e 200 mg L <sup>-1</sup> .<br>.....  | 110 |
| <b>Figura 4.34</b> – Cinética de adsorção da Tetraciclina pelo biocarvão de osso de tilápia nas concentrações iniciais de 50, 200 e 600 mg L <sup>-1</sup> . (pH inicial 7, 40 °C e 100 rpm)<br>.....   | 114 |
| <b>Figura 4.35</b> – Isoterma de adsorção da Tetraciclina pelo biocarvão de osso de tilápia e ajuste dos modelos de isoterma de Langmuir, BET e Langmuir+BET. (Condições: pH 7, 40 °C, 100 rpm e tempo de equilíbrio de 120 h).....                             | 116 |
| <b>Figura 4.36</b> – Ajuste dos modelos cinéticos fenomenológicos aos dados da cinética de adsorção da Tetraciclina (C <sub>0</sub> =50 mg L <sup>-1</sup> ) pelo biocarvão de osso de tilápia. ....  | 119 |
| <b>Figura 4.37</b> - Ajuste dos modelos cinéticos fenomenológicos aos dados da cinética de adsorção da Tetraciclina (C <sub>0</sub> = 200 mg L <sup>-1</sup> ) pelo biocarvão de osso de tilápia. ....  | 119 |
| <b>Figura 4.38</b> - Ajuste dos modelos cinéticos fenomenológicos aos dados da cinética de adsorção da Tetraciclina (C <sub>0</sub> = 600 mg L <sup>-1</sup> ) pelo biocarvão de osso de tilápia. ....  | 120 |
| <b>Figura 4.39</b> – Dados de adsorção da Tetraciclina pelo biocarvão de osso de tilápia em coluna de leito fixo nas concentrações iniciais de 5, 50 e 600 mg L <sup>-1</sup> . ....  | 121 |
| <b>Figura 4.40</b> – Curvas de ruptura simuladas pelo modelo preditivo e curvas de ruptura experimentais de adsorção da Tetraciclina pelo biocarvão de osso de tilápia em coluna leito fixo nas concentrações iniciais de 5, 50 e 600 mg L <sup>-1</sup> . .... | 124 |
| <b>Figura I. 1</b> - Espectros de difração de raios X e área total calculada dos espectros (área hachurada): (a) dos ossos de tilápia; (b) do biocarvão; e (c) do biocarvão após a adsorção do corante reativo azul 5G. ....                                    | 149 |
| <b>Figura I. 2</b> - Espectros de difração de raios X e linha de base dos espectros com área correspondente à porção amorfa (área hachurada): (a) dos ossos de tilápia; (b) do biocarvão; e (c) e do biocarvão após a adsorção do corante reativo azul 5G. .... | 150 |

## LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tabela 2.1</b> - Diferenciações entre adsorção física e adsorção química.....   | 5   |
| <b>Tabela 2.2</b> – Modelos de isoterma de adsorção. ....  | 23  |
| <b>Tabela 2.3</b> - Propriedades do corante reativo azul 5G.....   | 31  |
| <b>Tabela 3.1</b> - Especificação dos níveis do planejamento Box-Behnken com três fatores.<br>.....  | 41  |
| <b>Tabela 4.1</b> – Resultados da capacidade de adsorção e porcentagem de remoção do corante reativo azul 5G em função das condições experimentais (rampa de aquecimento, temperatura e tempo de carbonização) utilizadas para a obtenção do biossorvente de osso de tilápia. ....   | 62  |
| <b>Tabela 4.2</b> - Análise de variância da capacidade de adsorção do corante reativo azul 5G dos carvões produzidos a partir do planejamento Box-Behnken.....   | 63  |
| <b>Tabela 4.3</b> - Área específica, volume de poros e tamanho de poros do biocarvão de osso de tilápia obtidos pelo método da fisissorção de N <sub>2</sub> .....   | 68  |
| <b>Tabela 4.4</b> – Análise química qualitativa obtida pelo espectro de energia dispersiva de raios X (EDX) do biocarvão de osso de tilápia (dados em % de massa). ....  | 72  |
| <b>Tabela 4.5</b> – Lista das bandas de absorvância no infravermelho associadas aos grupos observados nos ossos de tilápia e no biocarvão. ....  | 74  |
| <b>Tabela 4.6</b> – Comparação entre bandas dos espectros IV-TF verificadas no biocarvão antes e após a adsorção do corante reativo azul 5G. ....  | 87  |
| <b>Tabela 4.7</b> – Valores dos parâmetros estimados das isotermas de adsorção do corante reativo azul 5G pelo biocarvão no osso de tilápia nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C. (Condições: pH 2, 150 rpm, tempo de equilíbrio de 40 h) .....  | 97  |
| <b>Tabela 4.8</b> - Valores dos parâmetros estimados dos modelos de RETM, RITM e AMM aos dados experimentais de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia: nas concentrações iniciais de 25, 50, 100, 200 e 300 mg L <sup>-1</sup> ; nos valores de pH de 2, 4, 7 e 9; nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C; e nas velocidades de agitação de 80, 100 e 150 rpm..... | 101 |
| <b>Tabela 4.9</b> – Valores dos parâmetros experimentais de adsorção do corante reativo azul 5G em coluna de leito fixo pelo biocarvão de osso de tilápia. ....  | 107 |
| <b>Tabela 4.10</b> – Valores dos parâmetros utilizados no modelo preditivo para adsorção do corante reativo azul 5G em coluna de leito fixo.....   | 109 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tabela 4.11</b> – Valores dos parâmetros obtidos experimentalmente e estimados pelo modelo preditivo da adsorção do corante reativo azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia em coluna de leito fixo. .... | 111 |
| <b>Tabela 4.12</b> – Testes preliminares de remoção de tetraciclina pelo biocarvão de osso de tilápia em diferentes valores de pH, temperatura e velocidade de agitação. ....                                  | 113 |
| <b>Tabela 4.13</b> – Valores dos parâmetros estimados dos modelos de isoterma de Langmuir, BET e Langmuir+BET. ....  | 117 |
| <b>Tabela 4.14</b> - Valores estimados dos parâmetros dos modelos RETM, RITM e AMM da cinética de adsorção da Tetraciclina pelo biocarvão de osso de tilápia. ....   | 118 |
| <b>Tabela 4.15</b> - Valores dos parâmetros utilizados no modelo preditivo para adsorção da Tetraciclina coluna de leito fixo. ....  | 121 |
| <b>Tabela 4.16</b> – Valores dos parâmetros obtidos experimentalmente e estimados pelo modelo preditivo da adsorção da Tetraciclina pelo biocarvão de osso de tilápia em coluna de leito fixo.....             | 123 |
| <b>Tabela I.1-</b> Valores estimados das áreas total, amorfa e cristalina obtidos dos espectros de difração de raios X (DRX) dos ossos de tilápia, do biocarvão e do biocarvão adsorvido.                      | 151 |

BAZARIN, GUILHERME. Biocarvão do Osso de Tilápia: Obtenção e Aplicação na Remoção de Poluentes Emergentes. 168 p. 2020. Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

## RESUMO

O osso de tilápia é um resíduo subaproveitado e abundante na região oeste do Paraná, em função do grande número de pisciculturas. Assim sendo, este trabalho teve como objetivo o aproveitamento dos ossos como matéria-prima para a obtenção de biocarvão, visando especificamente a sua aplicação como material adsorvente alternativo. Inicialmente foram investigadas as condições de obtenção e ativação (química e física) do biocarvão, em seguida foi realizada a caracterização em relação a área superficial e tamanho de poros (fisissorção de  $N_2$ ), morfologia (microscopia eletrônica de varredura - MEV), composição elementar (energia dispersiva de raios X - EDX), grupos funcionais (espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier - IV-TF), estrutura cristalográfica (dispersão de raios X - DRX) e ponto isoelétrico ( $pH_{PCZ}$ ). A capacidade adsorptiva do biocarvão foi avaliada em testes de adsorção, realizados separadamente, com o corante reativo azul 5G e com o fármaco Tetraciclina, ambos considerados como poluentes emergentes. Foram realizados testes de adsorção em batelada (cinética e equilíbrio) e em coluna de leito fixo. Aos dados de equilíbrio foram ajustados modelos de isotermas amplamente utilizados na literatura. Ainda, três modelos matemáticos cinéticos fenomenológicos foram aplicados aos dados experimentais em sistema batelada, buscando uma melhor compreensão do processo de adsorção pelo biocarvão. Cada modelo cinético considerou apenas uma etapa limitante do processo global de adsorção, ou seja, do processo de transferência de massa (T.M.): (I) o primeiro levou em conta a resistência a T.M. do seio da fase líquida até a superfície do adsorvente (modelo RETM); (II) o segundo a resistência a T.M. da difusão intrapartícula (modelo RITM); e (III) o terceiro considera a adsorção nos sítios ativos e, possível, formação de multicamadas (modelo AMM). Utilizando os dados e parâmetros obtidos em sistemas batelada (cinética e equilíbrio), um modelo matemático para adsorção em coluna de leito fixo foi aplicado com a intenção de simular e prever o processo de adsorção em sistema contínuo. Os resultados mostram que o biocarvão de ossos de tilápia é um material bifásico, constituído por compostos de apatitas (Hidroxiapatita pura e carbonatada) (fase cristalina) e carbono (fase amorfa). Apresenta estrutura porosa complexa com

predominância de mesoporos (diâmetro médio de poros de 8,9 nm) e área superficial de 124 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Os resultados dos testes de sorção mostram alta capacidade de remoção do corante ( $q \approx 60 \text{ mg L}^{-1}$ ) e do fármaco ( $q \approx 120 \text{ mg L}^{-1}$ ). Pelos valores de capacidade de remoção estimados dos dados obtidos em coluna de leito fixo, pode-se dizer que o biocarvão tem potencial para ser utilizado em processos de sorção em sistema contínuo. O modelo para coluna de leito fixo obteve boa previsão da tendência da formação das curvas de ruptura para o processo de adsorção do corante e da tetraciclina, tanto em baixas quanto em altas concentrações. A capacidade de prever dados de coluna de leito fixo baseando-se nos parâmetros estimados do sistema batelada, mostra a importância dessa ferramenta no desenvolvimento de projetos para aumento de escala em processos de adsorção. A alta capacidade de adsorção dos poluentes avaliados, tanto no sistema batelada quanto em sistema contínuo, e as características físicas e químicas desejáveis evidenciam o grande potencial biocarvão obtido do resíduo ósseo de tilápia como possível alternativa a adsorventes comerciais.

**Palavras-chave:** ossos de tilápia; biocarvão bifásico; modelagem matemática fenomenológica; modelo preditivo; tetraciclina; corante reativo azul 5G.

BAZARIN, GUILHERME. Tilapia Bones Biochar: Obtaining and Application on Emergent Pollutants Removal. 168 p. 2020. West Parana State University.

## ABSTRACT

Tilapia bone is an underutilized and abundant residue in western Paraná, due to the large number of piscicultures. Therefore, this work aimed to use the bones as raw material for obtaining biochar, specifically aiming at its application as an alternative adsorbent material. Initially, the conditions for obtaining and activating (chemical and physical) biochar were investigated, then the characterization was carried out in relation to surface area and pore size ( $N_2$  physisorption), morphology (scanning electron microscopy - SEM), elementary composition (X-ray dispersive energy - EDX), functional groups (Fourier Transform infrared spectroscopy – FT-IR), crystallographic structure (X-ray dispersion - XRD) and isoelectric point ( $pH_{PZC}$ ). The adsorptive capacity of the biochar was evaluated in adsorption tests, carried out separately, with the reactive dye blue 5G and with the drug Tetracycline, both considered as emerging pollutants. Batch (kinetics and equilibrium) and fixed bed column adsorption tests were performed. Equilibrium models were adjusted to the equilibrium data widely used in the literature. In addition, three phenomenological kinetic mathematical models were applied to the experimental data in a batch system, seeking a better understanding of the adsorption process by biochar. Each kinetic model considered only one limiting step of the global adsorption process, that is, the mass transfer process (T.M.): (I) the first took into account the resistance to T.M. from the sinus of the liquid phase to the adsorbent surface (RETM model); (II) the second resistance to T.M. intraparticle diffusion (RITM model); and (III) the third considers the adsorption in the active sites and, possibly, the formation of multilayers (AMM model). Using the data and parameters obtained in batch systems (kinetics and equilibrium), a mathematical model for adsorption in a fixed bed column was applied with the intention of simulating and predicting the adsorption process in a continuous system. The results show that the tilapia bone biochar is a biphasic material, consisting of compounds of apatites (pure and carbonated hydroxyapatite) (crystalline phase) and carbon (amorphous phase). It has a complex porous structure with a predominance of mesopores (average pore diameter of 8.9 nm) and  $124 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  of surface area. The results of the sorption tests show a high capacity to remove the 5G dye ( $q \approx 60 \text{ mg L}^{-1}$ ) and the tetracycline

( $q \approx 120 \text{ mg L}^{-1}$ ). By the estimated removal capacity values of the data obtained in a fixed bed column, it can be said that the biochar has the potential to be used in sorption processes in a continuous system. The fixed bed column model obtained a good forecast of the tendency of the formation of rupture curves for the dye and tetracycline adsorption process, both in low and high concentrations. The ability to predict data from the fixed bed column based on the estimated parameters of the batch system, shows the importance of this tool in the development of projects to increase the scale in adsorption processes. The high adsorption capacity of the pollutants evaluated, both in batch and continuous systems, and the desirable physical and chemical characteristics show the great biocarbon potential obtained from the tilapia bone residue as a possible alternative to commercial adsorbents.

**Keywords:** *tilapia fish bone; biphasic biochar; phenomenological mathematical modelling; tetracycline; reactive 5G dye.*

## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento e diversificação da agropecuária no Brasil, principalmente após a década de 1980, evidencia a contribuição desse setor no processo de desenvolvimento do país. Além das características naturais favoráveis (atributos do solo e abundância de recursos hídricos) e da grande área disponível, temos ainda que a geração, adaptação e adoção de inovações tecnológicas possibilitaram um expressivo aumento da produtividade.

O ramo da aquicultura apresentou crescimento de cerca de 200% nos últimos 10 anos, com destaque para a produção de aproximadamente 400.000 ton de tilápia (*Oreochromis niloticus*) no ano de 2018 (ABP, 2019). O estado do Paraná é o maior produtor, com cerca de 123.000 ton (ABP, 2019). O desenvolvimento do setor implica no aumento da utilização de insumos e conseqüentemente da geração de resíduos, que estão relacionados ao desperdício e perdas entre a produção e o consumo. Os resíduos, além do potencial poluidor, representam desperdício de biomassa e nutrientes. Ainda, o custo associado ao tratamento, transporte e disposição final dos resíduos gerados tem efeito direto sobre o preço do produto final.

Entre os resíduos gerados pela tilapicultura temos os ossos, que representam pelo menos 20% do peso bruto do animal (BOSCOLO *et al.*, 2010; CELES *et al.*, 2013). Dessa forma, são produzidas anualmente 25.000 ton desse resíduo apenas no estado do Paraná. A grande quantidade gerada causa preocupação, pois o descarte direto desse material poderia ocasionar um impacto ambiental negativo. Sendo assim, devem ser consideradas formas de aproveitamento desse resíduo, tanto como alternativa para a redução de custos do processo quanto para a minimização de danos ambientais.

Em diversas pesquisas materiais não-convencionais com baixo custo obtenção são avaliados para utilização como adsorventes alternativos. Usualmente são estudados resíduos agroindustriais, os denominados biosorventes (ABDOLALI *et al.*, 2014), que são materiais gerados ao longo da cadeia agroindustrial e que não possuem valor econômico evidente. Tais materiais podem ser calcinados e ativados, física ou quimicamente, para a produção de carvão ativado de origem biológica, os chamados biocarvões.

Alguns pesquisadores avaliaram a reutilização de material de origem óssea, aplicando-os na produção de carvão ativado para remoção de poluentes aquosos

(FRASSON LOUREIRO, 2012; HASSAN; AWWAD; ABOTERIKA, 2008; KAWASAKI *et al.*, 2009; MAEDA *et al.*, 2019; MO *et al.*, 2018). Deste modo, é possível notar que o resíduo ósseo de tilápia apresenta grande potencial de aplicação para esta finalidade.

A adsorção é um método amplamente utilizado para a remoção de poluentes/contaminantes de soluções aquosas (KRSTIĆ; UROŠEVIĆ; PEŠOVSKI, 2018; PIASKOWSKI; ŚWIDERSKA-DĄBROWSKA; ZARZYCKI, 2018; ROSALES *et al.*, 2017). Se destaca pelo baixo custo operacional, relativa simplicidade e flexibilidade na aplicação, eficiência e pela ausência de resíduos secundários do processo (além do adsorvente impregnado) (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; YAO; CHEN, 2015). Ainda, a adsorção é capaz de remover e/ou minimizar uma ampla variedade de poluentes, possuindo grande aplicabilidade no controle da poluição de águas residuais e efluentes industriais.

Como a água é um recurso vital para a maioria dos seres vivos, ações antrópicas que causam sua degradação merecem atenção das autoridades competentes. Nesse sentido, o desenvolvimento/aprimoramento de técnicas e estratégias para sua preservação são de fundamental importância. Os principais responsáveis pela contaminação dos recursos hídricos são os efluentes industriais, devido a despejos indevidos e sem tratamento prévio para a remoção de substâncias nocivas aos seres vivos (GOSETTI *et al.*, 2016; MANNA *et al.*, 2018). Dentre as fontes industriais de poluição de recursos hídricos com alto potencial de impacto ambiental, podemos citar os corantes e os fármacos (GIRI; QIU, 2016; MELLOR *et al.*, 2013).

Corantes são os principais componentes nos efluentes industriais têxteis. De acordo com Chavan (2011), são produzidas cerca de 500.000 ton de corantes têxteis anualmente. Sua presença em efluentes representa uma grave fonte de poluição, pois são substâncias altamente visíveis, com potencial carcinogênico, alta absorção de luz causam aumento na demanda química de oxigênio (DQO) (HASSAAN; NEMR, 2017). Dentre os fármacos, os antibióticos são amplamente utilizados como primeira escolha no tratamento de infecções bacterianas tanto em humanos quanto em animais (COUTO; MONTENEGRO; REIS, 2000). Estudos atuais mostram que a presença de antibióticos em corpos d'água causa um aumento da resistência dos microrganismos, podendo ocasionar desequilíbrio ambiental (BECERRA-CASTRO *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2014, 2018c). No entanto, os efeitos a longo prazo ainda não são totalmente conhecidos.

Desse modo, a busca por material adsorvente com alta disponibilidade e eficiência na remoção de poluentes é um desafio atual para a preservação dos recursos hídricos. Os ossos de tilápia se mostram como opção para este problema sendo utilizados como fonte de matéria-prima para a obtenção de um adsorvente alternativo, por se tratar de um resíduo agroindustrial subutilizado e gerado em grande quantidade no Brasil.

### 1.1. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar o aproveitamento do resíduo ósseo de tilápia como matéria-prima para a obtenção de material biossorvente. Os objetivos secundários foram:

- Realizar a caracterização física, química e morfológica do biocarvão;
- Avaliar o efeito de diferentes ativações químicas;
- Avaliar a capacidade de remoção do corante reativo azul 5G;
- Avaliar a capacidade de remoção do fármaco tetraciclina;
- Obter dados experimentais da cinética e equilíbrio de adsorção;
- Descrever os dados cinéticos e determinar a etapa limitante utilizando modelos matemáticos fenomenológicos;
- Aplicar um modelo preditivo para adsorção em coluna de leito fixo;
- Avaliar a adsorção em colunas de leito fixo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

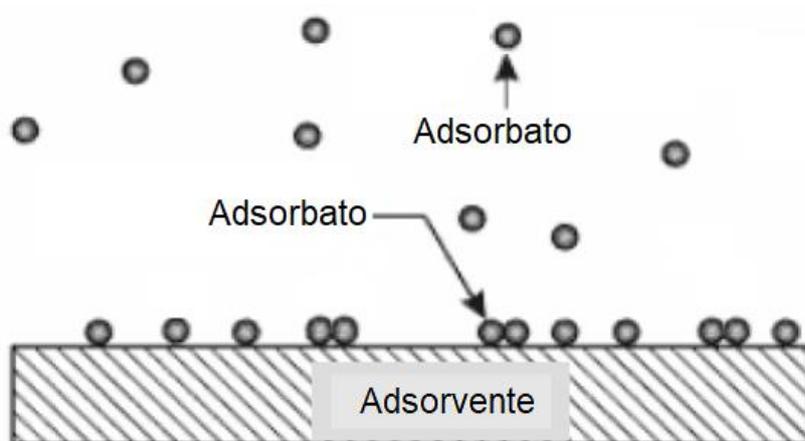
O presente trabalho está estruturado em cinco capítulos. No Capítulo 1 apresentou-se uma introdução geral, contextualizando o tema e justificando a proposta desenvolvida. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica, contendo a fundamentação teórica e as informações necessárias ao desenvolvimento do tema. No Capítulo 3 são descritos os materiais e a metodologia empregada no desenvolvimento dos experimentos. No capítulo 4, apresentam-se os resultados e as discussões obtidas, que estão divididas em 3 seções: (I) produção do biocarvão; (II) estudos de adsorção do corante reativo azul 5G; e (III) estudos de adsorção da Tetraciclina. No Capítulo 5 encontram-se as principais conclusões do trabalho, e por fim, as referências utilizadas.

### 2.1. ADSORÇÃO

A adsorção é um processo físico-químico no qual certos componentes de uma fase fluida (gás ou líquido) são transferidos (adsorvidos) para a superfície de um sólido (adsorvente) (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993). A Figura 2.1 esquematiza o processo genérico da sorção, sendo o material no qual a adsorção ocorre o chamado adsorvente, a substância a ser adsorvida é chamada de adsorbato. Dependendo da força de interação entre as espécies que estão sendo adsorvidas e o sólido adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimissorção. As principais características que diferenciam a adsorção física da adsorção química podem ser observadas na Tabela 2.1.

A adsorção física (fisissorção) ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As forças envolvidas para adsorção sólido-líquido podem envolver forças do tipo Van der Waals (atração-repulsão), interações eletrostáticas, ligações de H, ligações  $\pi$ - $\pi$ , entre outras (GEANKOPLIS, 1993; RUTHVEN; RUTHVEN, 1984). Ainda, podem ser formadas várias camadas de moléculas adsorvidas e a força das interações pode ser estimada

pela energia de adsorção que pode ser de até  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , considerada como fraca (SOMASUNDARAN, 2006).



**Figura 2.1** - Esquema genérico da sorção, com adsorvente e adsorbato. (Adaptado de BUTT *et al.*, 2006)

Na adsorção química (quimissorção) são formadas ligações com altos patamares energéticos (entre  $50$  e  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) entre as moléculas de adsorvente e adsorbato. Devido à alta energia de adsorção o processo praticamente irreversível, onde os compostos adsorvidos quimicamente só conseguem ser dessorvidos com uma grande quantidade de energia provida de aquecimento a altas temperaturas (acima de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (KOTRBA, 2011).

**Tabela 2.1** - Diferenciações entre adsorção física e adsorção química.

| Adsorção Física                            | Adsorção Química                              |
|--|---|
| Baixo calor de adsorção*                   | Alto calor de adsorção**                      |
| Adsorvente quase não é modificado          | Adsorvente altamente modificado na superfície |
| Monocamadas e Multicamadas                 | Monocamada                                    |
| Nenhuma dissociação de espécies adsorvidas | Pode envolver dissociação                     |
| Processo reversível (dessorção)            | Processo irreversível (na maioria dos casos)  |
| Reação rápida (geralmente)                 | Reação lenta (geralmente)                     |

\*2 a 3 vezes menor que calor latente de evaporação.

\*\*2 a 3 vezes maior que calor latente de evaporação.

A capacidade de adsorção pode variar consideravelmente de acordo com o pH, vazão volumétrica ou velocidade de agitação, temperatura, área superficial do adsorvente, constituição físico-química do adsorbato e do adsorvente, entre outros. Com tantas variáveis possíveis, se torna de suma importância para um processo de adsorção eficiente:

- a busca por material adsorvente que seja economicamente viável e com elevada capacidade de adsorção;
- caracterização do material adsorvente (composição química, área superficial, tamanho e distribuição de poros, carga eletrostática superficial, temperatura de degradação, etc.);
- determinar a cinética de adsorção e seus parâmetros ótimos (temperatura, pH, velocidade de agitação/vazão volumétrica, concentração e tempo de equilíbrio);
- obtenção e análise das isotermas de adsorção:
  - determinar a capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ );
  - formato das isotermas mostra se o processo ocorre em mono ou multicamadas e indica quais as prováveis interações entre adsorvente-adsorbato;
  - Parâmetros dos modelos de isotermas são úteis na determinação de energia de ativação;
  - Etc.

### **2.1.1. Adsorventes**

O conceito de adsorvente, definido por (RUTHVEN; RUTHEVN, 1984), é normalmente aplicado a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas/químicas, onde a substância adsorvida (retida) é denominada adsorbato. Entre os adsorventes mais utilizados atualmente para o tratamento de soluções aquosas, temos:

- Alumina, um gel cristalino poroso obtido em laboratório (sintetizado);
- Zeólitas, são importantes adsorventes microporosos encontrados naturalmente ou também sintetizados;

- Sílica gel, preparada pela coagulação de ácido silícico coloidal, resultando em grânulos não cristalinos e porosos de diferentes tamanhos;
- Terra diatomácea, substância inerte proveniente de algas diatomáceas fossilizadas que possui o dióxido de sílica como principal ingrediente;
- Carvão ativado, preparado pela pirólise de materiais carbonáceos. A ativação pode ser feita por método físico e/ou químico (GUPTA & SUHAS, 2009).

Uma das características mais importantes de adsorventes é a área superficial. A maior parte dos adsorventes industriais possuem uma estrutura porosa bem definida, a qual (dependendo do material de origem) consiste de poros de diferentes tamanhos e formas. De acordo com as recomendações propostas pela IUPAC (SING *et al.*, 1982), os poros são classificados em três grupos:

1. *Microporos*: são definidos como os poros que não excedam 2 nm;
2. *Mesoporos*: poros que possuem diâmetro entre 2 e 50 nm;
3. *Macroporos*: poros de diâmetro maior que 50 nm.

O processo de adsorção sofre grande influência da estrutura porosa do material adsorvente. A adsorção por microporos difere-se das demais, pois é, basicamente, um processo de "preenchimento" dos poros, na qual o seu volume é o fator limitante (DĄBROWSKI, 2001).

Temos ainda, que as características físico-químicas do adsorvente são determinantes para o processo adsorptivo. A resistência mecânica garante suporte estrutural e, ainda, é importante em casos em que se deseja reutilizar o material (regeneração por dessorção). As cargas de superfície dependem dos grupos funcionais constituintes do adsorvente e, conseqüentemente, influenciam diretamente a interação adsorvente-adsorbato.

Os adsorventes comerciais apresentam alta capacidade de remoção de poluentes/contaminantes aquosos, no entanto, o alto custo destes materiais pode ser um problema para processos de tratamento de efluentes. Dessa forma, buscando substituir os adsorventes convencionais, pesquisas atuais buscam materiais alternativos que sejam efetivos na remoção de poluentes aquosos e, também, que apresentem características físicas e químicas favoráveis ao processo de sorção.

### 2.1.2. Adsorventes Alternativos

Visando principalmente uma redução nos custos do processo de tratamento de efluentes, pesquisas atuais avaliam a possibilidade de utilizar materiais alternativos em substituição aos adsorventes comerciais. Para esta finalidade busca-se materiais com custo reduzido e que apresentem alta capacidade de remoção de poluentes/contaminantes de soluções aquosas. Usualmente, são estudados materiais naturais, resíduos industriais e agrícolas (ABDOLALI *et al.*, 2014; KUMAR; SHARMA; SINGH, 2017), os denominados biossorventes. Vale ainda ressaltar que além do apelo financeiro, a reutilização de resíduos minimiza problemas ambientais relacionados a processos produtivos, por reduzir o uso de matérias-primas nobres e de custo elevado (KARNITZ *et al.*, 2007).

Para ser utilizado como biossorvente, além do baixo custo e alta disponibilidade, é desejável que o material possua algumas características, tais como: alta capacidade de adsorção, grande área específica, alta seletividade para realizar uma separação adequada, cinética favorável entre o adsorvente e o adsorbato, estabilidades térmica e química e, ainda, baixíssima solubilidade para preservar as características da adsorção e do adsorvente. Além disso, deve apresentar dureza e força mecânica para evitar o estrangulamento dos poros e a erosão das partículas, nenhuma tendência de realizar reações químicas indesejáveis (SEADER; HENLEY, 1998).

Dentre os diversos resíduos agroindustriais e materiais naturais utilizados na remoção de poluentes/contaminantes podemos citar: o bagaço de cana-de-açúcar (SCHEUFELE *et al.*, 2016); sabugo de milho (DE SALES *et al.*, 2015); biomassa seca da macrófita *E. densa* (MÓDENES *et al.*, 2011), algas (SILVA *et al.*, 2019); cascas de arroz (CHEN *et al.*, 2016), soja (MÓDENES *et al.*, 2015a) e coco (MANGUEIRA, 2014); osso bovino (MARTINS; ÓRFÃO; SOARES, 2017); resíduos de animais marinhos como a casca de camarão (AHMED; EL SHEIKH; MORSY, 2014) e algas calcárias (VENEU *et al.*, 2016); resíduos de pescado, como escamas (RIBEIRO *et al.*, 2015a; SANTOS *et al.*, 2009) e ossos (BRUNSON; SABATINI, 2009; KIZILKAYA; TEKINAY; DILGIN, 2010); entre outros.

Devido a diversidade de resíduos gerados por processos agroindustriais, uma grande variedade de matérias-primas tem a possibilidade de utilização como material

precursor. Muitos desses materiais podem não apresentar características físicas desejáveis e alta capacidade de sorção na sua forma *in natura*. Por esse motivo, buscando modificar as características originais e aumentar a capacidade adsortiva desses resíduos, pesquisadores avaliam a produção do carvão ativado. Por serem originários de resíduos de biomassas, os carvões produzidos geralmente são denominados, de forma genérica, de biocarvão (ou *biochar*).

#### 2.1.2.1. Resíduo Ósseo de Tilápia

Segundo a Associação Brasileira de Piscicultura (ABP, 2019), a produção de peixes no país vem apresentando aumentos significativos desde 2010. Os dados do último anuário produzido pela entidade mostram crescimento de 4,5%, em relação ao ano anterior, chegando a cerca de 720.000 ton. Devido a sua rusticidade, adaptabilidade e rápido desenvolvimento, a tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) é a espécie mais utilizada nas pisciculturas (CELES *et al.*, 2013; MARING *et al.*, 2015).

O processo de beneficiamento da tilápia tem como principal produto os filés, e gera como resíduos a cabeça, carcaça, nadadeiras, pele, vísceras, escamas e aparas. Como esse processo apresenta baixo rendimento, cerca de 35% (MARTINS *et al.*, 2015), acaba gerando uma grande quantidade de resíduos, que podem se tornar um grave problema ambiental caso não sejam aproveitados ou destinados corretamente.

O aproveitamento dos resíduos da tilapicultura ainda é pequeno no Brasil (MARTINS *et al.*, 2015), sendo uma pequena parte destinada a produtos para nutrição animal. As alternativas mais utilizadas são a produção de farinha de pescado e silagem (BOSCOLO *et al.*, 2010; VIDOTTI; GONÇALVES, 2006), feitas a partir da cabeça, carcaça, nadadeiras, vísceras e aparas. Também é possível utilizar a pele para a obtenção de couro (GONDIM; MARINHO; CONCEIÇÃO, 2015; NEU *et al.*, 2015), obter gelatina a partir do colágeno (BORDIGNON *et al.*, 2012; MARTINS *et al.*, 2015) e ainda produzir biodiesel com o óleo extraído dos resíduos (BRAGA *et al.*, 2015; IASTIAQUE MARTINS *et al.*, 2015).

Uma das opções de aproveitamento é a obtenção do chamado hidrolisado proteico de peixe (HPP), que é produzido pela hidrólise enzimática da carcaça, obtendo produto com alto teor proteico. Este método é baseado na adição de enzimas para clivagem das proteínas, sendo um processo usado para aperfeiçoar ou modificar as propriedades químicas, funcionais e sensoriais da proteína sem prejudicar o seu

valor nutricional (SILVA, 2010). Após a hidrólise enzimática a massa proteica é separada por peneiramento, gerando como resíduos os ossos.

Estes ossos podem ser calcinados, triturados e utilizados como fonte de cálcio em produtos de nutrição animal. No entanto, a biodisponibilidade do cálcio de origem óssea é inferior a fontes cálcicas de origem mineral, tais como: fosfato bicálcico e calcários (calcítico e dolomítico) (SÁ *et al.*, 2004).

Alguns trabalhos estudam a remoção de contaminantes aquosos utilizando carvão ativado produzido a partir de resíduos ósseos (CECHINEL; ULSON DE SOUZA; ULSON DE SOUZA, 2014; MARTINS; ÓRFÃO; SOARES, 2017). O material ósseo naturalmente possui estrutura porosa e alta resistência mecânica (SAHA; PAL, 1984), características desejáveis para materiais adsorventes. A carbonização dos ossos pode resultar em um material resistente e com elevada área superficial (FRASSON LOUREIRO, 2012; MANGUEIRA, 2014).

A produção de tilápia (*Oreochromis niloticus*) foi de cerca de 400.000 ton no ano de 2018 (ABP, 2019), com o estado do Paraná produzindo cerca de 123.000 ton. Alguns estudos do aproveitamento da carcaça estimam que a porcentagem em peso dos ossos do animal gira torno de 20-25% (PACHECO, 2012; VIEIRA JÚNIOR, 2013). Assim, é possível dizer que são geradas anualmente pelo menos 80.000 ton de resíduo ósseo no país, e cerca de 25.000 ton apenas no estado do Paraná.

Dessa forma, pela grande quantidade gerada e características (porosidade e resistência mecânica) a utilização dos ossos de tilápia como material precursor para produção de biocarvão pode ser uma alternativa promissora para este resíduo.

### **2.1.3. Produção e Ativação do Biocarvão**

O processo de produção do biocarvão envolve, basicamente, duas etapas: a carbonização da matéria-prima em atmosfera inerte e a, possível, ativação. A maioria dos carvões ativados comerciais são produzidos a partir de materiais carbonáceos de ocorrência natural, como carvão mineral, madeira, linhito (ou lignito), turfa e casca de coco (TSAI *et al.*, 2001).

A ativação, usualmente, é realizada por método físico ou químico. Na ativação química o material é colocado em contato com solução ácida, básica ou salina, seguida por aquecimento em atmosfera inerte, geralmente nitrogênio (N<sub>2</sub>). Esse método conduz frequentemente a materiais com maior volume de poros e maior

tamanho de poros (macro e mesoporos), sendo geralmente preferidos para aplicações em fase líquida (SUHAS *et. al*, 2007). Podem ser utilizados HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, NaOH, KOH, ZnCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, entre outros.

A ativação física é realizada em duas etapas: inicialmente é realizada a carbonização em atmosfera inerte, geralmente N<sub>2</sub>. Em seguida, ocorre a ativação utilizando gás oxidante, normalmente CO<sub>2</sub> ou vapor d'água, em altas temperaturas (na faixa de 600-1200 °C) (HASSLER, 1963), que resulta na degradação da estrutura carbonosa desorganizada e formação de estrutura microporosa estruturada (IP; BARFORD; MCKAY, 2010).

A temperatura utilizada na etapa de carbonização depende da matéria-prima empregada, devido às características físico-químicas peculiares de cada material. Ainda, a temperatura influencia diretamente as características do carvão obtido, tais como a área superficial, grupos funcionais da superfície, a distribuição dos poros e a concentração de minerais (SIZMUR *et al.*, 2017). Para a formação do carvão é necessário que ocorra a carbonização total, por isso é de extrema importância conhecer a temperatura mínima para a produção do carvão ativado.

A temperatura de carbonização pode ser determinada por métodos termoanalíticos, como a técnica da termogravimetria (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). A análise termogravimétrica (ATG) consiste no aquecimento gradual de uma determinada amostra, sob atmosfera controlada, e na determinação da variação de sua massa com o tempo. De forma geral, a ATG relaciona a perda de massa com o aumento da temperatura.

A obtenção do biocarvão ativado pode ocorrer a partir de qualquer substância orgânica que tenha elevado teor de carbono em sua composição. Por exemplo, materiais lignocelulósicos são formados por macromoléculas orgânicas complexas constituídas muitas vezes de pectinas, ligninas, hemicelulose e celuloses, as quais podem estar ligadas ou não entre si (DE AGUIAR LINHARES; ROMEU MARCÍLIO; JUAREZ MELO, 2016). Esses materiais quando calcinados e/ou ativados quimicamente podem ser convertidos em carvões altamente porosos por sofrerem hidrólise, desidratação e condensação, e ainda, por reações de ligação cruzada entre o agente ativante e os biopolímeros que compõem esses materiais (DE AGUIAR LINHARES; ROMEU MARCÍLIO; JUAREZ MELO, 2016; KOŁODYŃSKA; KRUKOWSKA; THOMAS, 2017).

Diferentes métodos de ativação com a mesma matéria-prima podem resultar em carvões com características totalmente distintas (FRASSON LOUREIRO, 2012). Por outro lado, a estrutura e propriedade do produto final podem sofrer influência das condições de processamento do carvão ativado, mas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor (BORGES *et al.*, 2003). A produtividade e facilidade de ativação também dependem fortemente do matéria-prima escolhida.

Independente da origem, carvões ativados são, normalmente, utilizados na forma de pó ou grânulos de diferentes tamanhos (AHMED, 2017; ARIFFIN *et al.*, 2017). O carvão ativado em pó é composto por partículas finas, menores que 0,2 mm de diâmetro e, portanto, apresenta grande área de superfície externa e pequena resistência a difusão (WANKAT; SUZUKI; WANKAT, 1991). Por estas razões, muitas vezes apresenta alta capacidade de sorção. Após o processo de sorção, geralmente, é removido por sedimentação e em alguns casos por filtração.

Em sua forma granular, partículas maiores que 5 mm, o carvão apresenta menor área superficial e maior resistência a difusão do que carvões em pó. No entanto, são preferidos para uso em sistemas contínuos (colunas de leito fixo), pois apresentam menor tendência a compactação (GEANKOPLIS, 1993; WANKAT; SUZUKI; WANKAT, 1991). Ainda, segundo (EDZWALD, 2011), o carvão em grânulos pode ser removido com mais facilidade das colunas para reativação, quando necessário.

Diante dos fatos apresentados, é possível notar que conhecer as características físicas e químicas do material precursor e do adsorvente (biocarvão) é essencial para a remoção efetiva de poluentes. A seção a seguir discorre sobre essas características e por quais análises/técnicas elas podem ser determinadas.

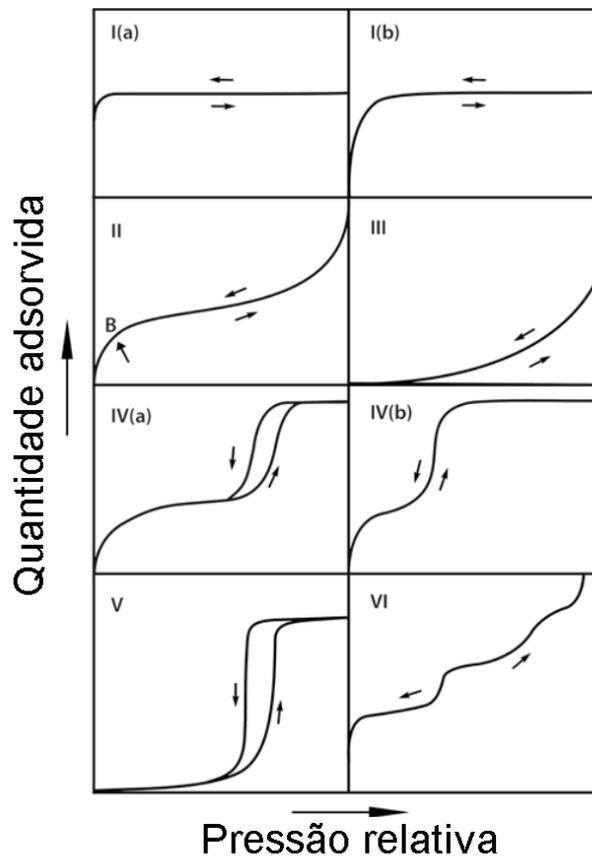
#### **2.1.4. Caracterização do Material Adsorvente**

Conhecer as propriedades do material adsorvente é importante para a compreensão e aperfeiçoamento do processo adsorptivo. A capacidade adsorptiva é dependente, principalmente, das propriedades texturais, como a área específica, volume, tipo e distribuição de poros. Além destas, a estrutura química da superfície adsorvente exerce grande influência nas interações adsorvente-adsorbato e, conseqüentemente, afeta a capacidade de remoção (YOUSSEF *et al.*, 2005)

#### 2.1.4.1. Propriedades Texturais

Diversas técnicas podem caracterizar a estrutura porosa dos adsorventes. As mais utilizadas são a adsorção física de gases e vapores. A metodologia proposta pelo modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET), geralmente consiste na medida da isoterma de adsorção de moléculas de gás, onde geralmente é utilizado o N<sub>2</sub>, porém, CO<sub>2</sub> também pode ser utilizado (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; SING *et al.*, 1982).

As propriedades de superfície e poros influenciam diretamente o fenômeno da adsorção, e por isso se faz necessário que estas sejam bem conhecidas. A porosidade do sólido exerce influência sobre o formato das isotermas de equilíbrio, as quais foram classificadas em seis formatos principais, para a adsorção física em sistemas sólido-gás. Na Figura 2.2 são apresentados os tipos de isotermas conforme a classificação da IUPAC (SING *et al.*, 1982; THOMMES *et al.*, 2015).

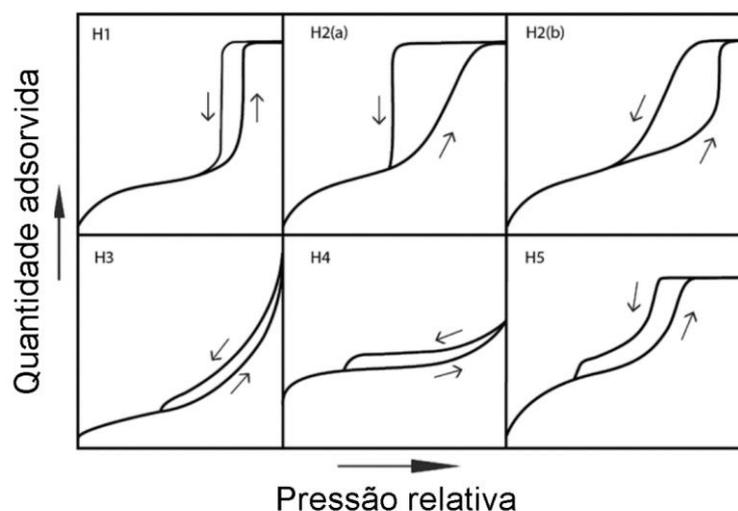


**Figura 2.2** - Sistema de classificação de isotermas de adsorção sólido-vapor. (Fonte:(THOMMES *et al.*, 2015))

A isoterma tipo I é conhecida como tipo Langmuir, e é caracterizada por uma aproximação monotônica para um limite na capacidade de adsorção que corresponde à formação de uma camada completa. Este tipo de isoterma tem sido observada para adsorventes microporosos em que os capilares têm uma largura de somente poucos diâmetros moleculares (0,8 nm a 1,8 nm), e possuem áreas específicas externas relativamente baixas. A isoterma tipo II é definida pela formação de camadas múltiplas do adsorbato na superfície do sólido. Este tipo que é conhecido como BET (Brunauer, Emmett e Teller), sendo encontrada em sistema de sólidos não porosos, ou com poros relativamente grandes (macroporos). O ponto B indica o estágio em que a adsorção em monocamada se completa, iniciando-se o processo de adsorção das camadas múltiplas. A isoterma do tipo III também é observada em sólidos não porosos e indica a formação de camadas múltiplas.

As isotermas do tipo IV apresentam o fenômeno da histerese, o qual está relacionado com a ocorrência de condensação capilar, geralmente, nos mesoporos, limitando a adsorção acima de certos valores de pressão relativa. A região inicial da isoterma do tipo IV pode ser atribuída à adsorção em mono e multicamada, apresentando o mesmo formato da isoterma tipo II. A isoterma do tipo IV é observada em diversos adsorventes industriais mesoporosos (com diâmetros de poros entre 2 nm e 50 nm). As isotermas do tipo V são incomuns e estão relacionadas com as isotermas do tipo III, na qual há uma baixa afinidade entre o adsorvente e o adsorbato, no entanto, é obtida para adsorventes com uma certa quantidade de mesoporos. As isotermas tipo VI representam a adsorção em multicamadas em etapas graduais em superfícies uniformes não porosas. Os degraus representam a capacidade da monocamada para cada camada adsorvida, e no caso mais simples, permanece praticamente constante até que duas ou três camadas sejam adsorvidas (SING, 1982; RUTHVEN, 1984).

A classificação da estrutura porosa (micro, meso ou macroporosa) pode ser aprofundada verificando o formato das curvas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>. Em alguns casos, a curva de dessorção apresenta formato diferente da curva de adsorção. Essa diferença é denominada de histerese, e ocorre devido a condensação capilar no interior dos poros do material. Os tipos de histerese são apresentados na Figura 2.3.



**Figura 2.3** – Classificação dos tipos de Histerese. (Fonte: (THOMMES *et al.*, 2015))

As curvas do tipo H1 são características de materiais com estrutura de mesoporos, apresentando raio de poros uniforme. As curvas do tipo H2 são dados que indicam a presença de estrutura porosa complexa (micro, meso e macroporos), nos quais os efeitos da rede são importantes. Curvas do tipo H3 são características agregados não rígidos de partículas, semelhantes a placas (por exemplo, certas argilas), e também de materiais com baixo número de macroporos. As do tipo H4 indicam a presença de uma rede composta principalmente de micro e mesoporos. As curvas do tipo H5 são incomuns, possuem formato distinto das outras e estão associadas a estruturas com mesoporos abertos e/ou parcialmente bloqueados. Um exemplo são sílicas obtidas sinteticamente, contendo poros em formato hexagonal e pentagonal.

A distribuição do tamanho de poros é um parâmetro fundamental para o estudo da estrutura porosa, pois está relacionado à área total do adsorvente. O modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) é o mais utilizado nos cálculos de volume e distribuição de poros, principalmente no que se refere aos materiais mesoporosos (SCHIMMEL, 2008). Os mesoporos possuem grande contribuição na adsorção, pois servem como uma espécie de meio arterial, pelo qual o adsorbato é transportado (HU *et al.*, 2003a).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é empregada para observar a para observar as características microestruturais de materiais sólidos

(KNOLL, 1935), ou seja, a morfologia física da superfície adsorvente. Nessa técnica são obtidas micrografias de alta resolução do material.

A análise de difração de raios X (DRX) é uma técnica de caracterização importante para determinar as diferentes substâncias e fases cristalográficas presentes em um dado material. É uma técnica muito versátil, rápida e não destrutiva. O método fornece informações relativas ao tamanho, perfeição e orientação dos cristais. A difração de raios X (DRX) possibilita o estudo de detalhes do retículo cristalino, o qual tem dimensões da ordem de Angstroms. A rede cristalina fornece um máximo de intensidade de difração para comprimentos de onda de sinal monocromático  $\lambda$ , apenas para ângulos de incidência específicos e, dessa forma, é possível identificar a fase cristalina de compostos específicos.

#### 2.1.4.2. Propriedades Químicas

A identificação dos grupos funcionais na superfície dos adsorventes é importante, para a determinação dos mecanismos responsáveis pela ligação do adsorbato à estrutura destes materiais. A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas. Estas correspondem a níveis de energia da molécula, chamados níveis vibracionais. As frequências dependem de fatores como: a forma da superfície, da energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos (SCHEUFELE, 2014). Nesta técnica um raio monocromático de luz infravermelha incide sobre a amostra e a quantidade de energia absorvida é registrada. Esta operação é realizada ao longo de uma faixa de comprimentos de onda (normalmente  $4000-450 \text{ cm}^{-1}$ ), denominado região do infravermelho médio. A partir destes resultados elabora-se um gráfico, no qual identificam-se os picos que representam os grupos presentes na superfície do adsorvente, já que cada composto fornece um pico em comprimento de onda característico (CHINGOMBE; SAHA; WAKEMAN, 2005; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX ou EDS) é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de elementos (CORBARI *et al.*, 2008). É determinada pelos raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. A caracterização elementar é

possível, pois cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos, identificando o elemento.

Outra análise importante é a determinação da carga eletrostática da superfície adsorvente, que depende diretamente do pH da solução. O chamado ponto de carga zero ou pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga residual neutra e é função da composição e quantidade de grupos funcionais na superfície do adsorvente (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993; BRÜCHER *et al.*, 2010; MEDELLÍN-CASTILLO *et al.*, 2020). O seu conhecimento permite prever a ionização de grupos funcionais de superfícies. A superfície do sólido adsorvente pode ter predominância de cargas negativas ou positivas, em soluções com pH acima ou abaixo do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , respectivamente.

## 2.4. MODELAGEM MATEMÁTICA DA ADSORÇÃO

A modelagem matemática e a simulação computacional são recursos indispensáveis no desenvolvimento e estudo dos mais diversos processos (MARIN, 2013). Quando utilizadas de forma adequada, essas ferramentas auxiliam na interpretação de dados experimentais, na predição de respostas e na otimização de processos.

De maneira geral, o principal objetivo da modelagem matemática aliada à simulação é a previsão da dinâmica de sorção com base em parâmetros distintos obtidos experimentalmente e/ou teoricamente sobre cada etapa do processo (GUTSCHE; BUNKE, 2008). Este procedimento pode resultar em um significativo aumento da eficiência e proporciona maior precisão em projetos de aumento de escala.

### 2.4.1. Modelos Cinéticos

Avaliar a cinética de adsorção é de fundamental importância para a escolha das melhores condições de funcionamento para o processo em escala industrial. O estudo da cinética de adsorção permite obter a taxa de transferência de massa (de soluto) da solução para o adsorvente e, conseqüentemente, controlar o tempo de residência necessário para que ocorra a adsorção desejada (YAGUB *et al.*, 2014).

As equações que representam a cinética de adsorção são funções matemáticas que descrevem a taxa de variação da concentração de uma determinada espécie na fase sólida, em função do tempo (BORBA, 2009). Estas equações representam a etapa controladora do processo de transferência de massa. Normalmente, a resistência no filme externo e a resistência na fase sólida prevalecem (MONTE BLANCO *et al.*, 2017). Dependendo do sistema e de suas condições, uma das resistências pode controlar a transferência de massa, ou até as duas podem ser consideradas de forma simultânea. Ainda existe a possibilidade de uma terceira etapa controlar o processo, a adsorção nos sítios ativos (PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009).

Nas seções seguintes são apresentadas as equações que descrevem matematicamente as etapas do processo de transferência de massa: do seio da fase líquida para a camada externa do adsorvente (difusão externa); se difundindo no interior da partícula (difusão intrapartícula); e da interação com a superfície do adsorvente (adsorção nos sítios ativos).

#### 2.4.1.1. Difusão no Filme Externo

A resistência à transferência de massa externa está associada com a existência de uma subcamada laminar em torno das partículas de adsorvente, chamada de "filme". A transferência de massa do soluto através da película de líquido externo é descrita como uma difusão unidimensional numa camada plana, em que a força motriz é um gradiente de concentração localizado entre uma região muito próxima da superfície externa do adsorvente e o seio da solução (HINES; MADDOX, 1984; RUTHVEN; RUTHEVN, 1984).

A taxa de transferência de massa de filme externo é dada pela Equação 2.1:

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{q}(t) = \frac{k_F}{\rho_B} (C(t) - C_{eq}(t)) \quad (2.1)$$

Sendo:  $k_F$  o coeficiente de transferência de massa volumétrico no filme ( $\text{h}^{-1}$ );  $C(t)$  é a concentração da espécie no seio da solução no tempo  $t$  (em  $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_{eq}(t)$  é a concentração da espécie na solução na interface sólido-líquido no tempo  $t$  (em  $\text{mg L}^{-1}$ ); e  $\rho_B$  é a densidade real do adsorvente ( $\text{g cm}^{-3}$ ) (biocarvão).

Quando a resistência externa é considerada como a etapa limitante do processo de transferência de massa em um único processo de adsorção, a concentração de determinada espécie na fase líquida na interface líquido-sólido ( $C_{eq}(t)$ ) é relacionada com um modelo de isoterma de equilíbrio em que a concentração da espécie no sólido é uniforme, ou seja, não é considerado o perfil de concentração dentro de partículas adsorventes.

#### 2.4.1.2. Difusão Intrapartícula

Quando a partícula adsorvente possui estrutura porosa a taxa de adsorção pode ser controlada pela difusão nos poros do material.

Considerando a partícula como sólido homogêneo, a difusão intrapartícula das moléculas pode ser descrita pela Lei de Fick (AZEVEDO; RODRIGUES, 1999), que é obtida a partir da aplicação da lei de conservação de massa para determinada espécie, considerando uma casca esférica como volume de controle. Dessa forma, a Equação 2.2 pode ser utilizada para avaliar a difusão da espécie A no interior da partícula adsorvente.

$$\frac{\partial}{\partial t} q(r, t) = \frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} q(r, t) \right) \quad (2.2)$$

Sendo:  $q$  a concentração da espécie no adsorvente (em  $\text{mg g}^{-1}$ );  $r$  o raio da partícula adsorvente (cm); e  $D_{ef}$  o coeficiente de difusão efetiva no adsorvente ( $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ ).

#### 2.4.1.3. Adsorção nos Sítios Ativos

Bohart e Adams (1920) sugeriram uma possível simplificação para a adsorção nos sítios ativos do adsorvente, apresentada na Equação (2.3). Neste modelo assume-se que os efeitos de transferência de massa devido à dispersão axial são desprezíveis e que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do adsorvente e à concentração das espécies adsorvidas.

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_a C_{eq} (q_{max} - \bar{q}(t)) \quad (2.3)$$

Sendo:  $q_{max}$  a máxima capacidade de adsorção da monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $\bar{q}(t)$  a capacidade média adsorvida no tempo  $t$ ;  $k_a$  a constante cinética de adsorção ( $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

De forma mais completa, o mecanismo de adsorção nos sítios ativos do adsorvente pode ser representado por um modelo que segue uma cinética de adsorção/dessorção de Langmuir, como pode ser observado na Equação (2.4), proposta por Thomas (1944). O primeiro termo representa a taxa de adsorção, que é proporcional ao produto das concentrações dos sítios vazios no adsorvente e a concentração do soluto na fase fluida, e o segundo termo representa a taxa de dessorção, que é de primeira ordem em relação à concentração do soluto na fase sólida.

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_a C_{eq} (q_{max} - \bar{q}(t)) - k_d \bar{q} \quad (2.4)$$

Sendo:  $k_d$  a constante cinética de dessorção ( $\text{min}^{-1}$ ).

#### 2.4.2. Modelos de equilíbrio de Adsorção

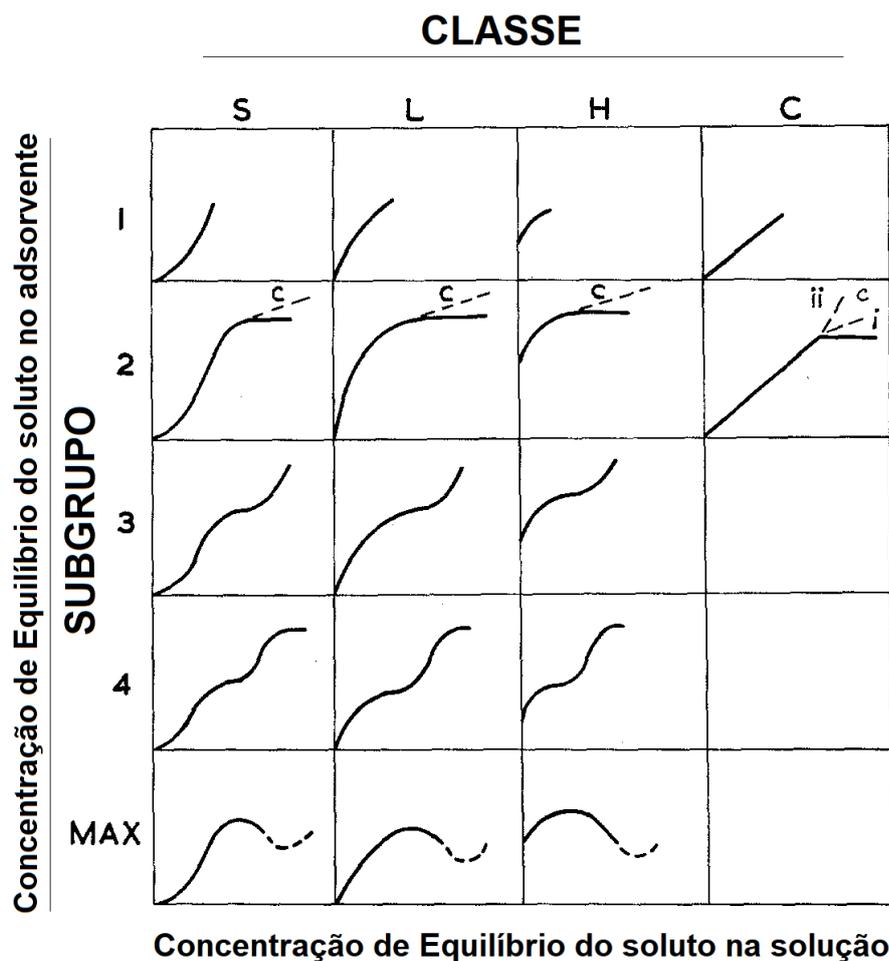
As isotermas de adsorção consistem na relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a pressão (para gases) ou concentração na fase fluida (para líquidos), no equilíbrio e sob temperatura e pH constantes (BONIFACE; RUTHVEN; RUTHVEN, 1985; THOMMES *et al.*, 2015). As isotermas de adsorção fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, a capacidade do adsorvente ou quantidade requerida para remover uma unidade de massa do poluente sob as condições do sistema.

O sistema de classificação de isotermas de adsorção para sistemas sólido-líquido, proposto por Giles & Nakhwa (1962), utiliza o formato das curvas para o estudo dos mecanismos envolvidos no processo de retenção das moléculas. A classificação geral proposta pelos autores é apresentada na Figura 2.4.

O sistema divide as isotermas em quatro classes principais denominadas de S, L (Langmuir), H ("*high affinity*", alta afinidade) e C ("*constant partition*"), e as variações em cada classe são divididas em subgrupos.

Nas curvas do tipo S, a direção inicial da curvatura mostra que a adsorção se torna mais fácil à medida que a concentração aumenta. Na prática, a curva S geralmente ocorre quando três condições são preenchidas: a molécula de soluto (a) é monofuncional, (b) possui atração intermolecular moderada; e (c) encontra forte concorrência pelos sítios ativos, por parte de moléculas do solvente ou de outras espécies adsorvidas.

Nas curvas do tipo L, a curvatura inicial mostra que à medida que os sítios ativos são preenchidos, torna-se cada vez mais difícil para uma molécula livre encontrar outros sítios ativos, e também que não há concorrência das moléculas com o solvente. Ainda, as curvas do tipo L indicam que os adsorbatos possuem forte atração intermolecular. Segundo Giles *et al.* (1960), é possível que nesses casos os adsorbatos possam se associar em grupos muito grandes (aglomerados), antes da adsorção nos sítios ativos.



**Figura 2.4** – Sistema de classificação de isotermas de adsorção sólido-líquido. (Fonte: (GILES *et al.*, 1960) )

As curvas do tipo H são um caso especial das curvas L, em que o soluto tem uma afinidade tão alta pelo adsorvente que é completamente adsorvido, ou pelo menos não restam quantidades mensuráveis em solução. Por esse motivo, a parte inicial da isoterma é vertical.

Nas curvas C, nota-se comportamento linear até a adsorção máxima possível, onde ocorre uma mudança abrupta em um platô horizontal. Trata-se de um caso especial, no qual a linearidade mostra que o número de sítios para adsorção permanece constante; ou seja, quanto mais moléculas são adsorvidas, mais sítios são criados. Tal situação pode ocorrer quando o soluto tem atração muito maior pelo adsorvente do que pelo solvente.

Além da classificação de Giles, são comumente utilizados modelos matemáticos específicos descritos na literatura. Diversos modelos matemáticos teóricos, semi-empíricos e empíricos têm sido empregados na descrição dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção. Alguns desses modelos são apresentados na Tabela 2.2.

A combinação das isotermas de Langmuir e BET já foi avaliada em trabalhos anteriores (FIORENTIN *et al.*, 2010; SCHEUFELE, 2014; MÓDENES *et al.*, 2015c), obtendo bons ajustes aos dados experimentais tanto em baixas quanto em altas concentrações.

A isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918) considera a retenção das moléculas nos sítios e formação de uma única camada, enquanto a isoterma de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) leva em conta a formação de múltiplas camadas adsorvidas. A formação da multicamada se inicia após a adsorção nos sítios ativos, geralmente ocorre em concentrações altas de soluto e se dá pela interação entre as moléculas adsorvidas e aquelas em solução (MANN, 1980; THOMMES *et al.*, 2015). O modelo de Langmuir não apresenta bom ajuste em casos de formação de múltiplas camadas, pois, não consegue representar adequadamente os dados após a saturação dos sítios ativos (ou seja, formação da monocamada). A equação do modelo de BET contempla a tanto a formação de mono quanto de multicamadas. Apesar disso, em alguns casos, o processo de adsorção e formação das camadas pode abranger uma ampla faixa de concentração de equilíbrio, o que pode afetar a precisão do ajuste do modelo BET aos dados. Em baixas concentrações de equilíbrio o comportamento dos dados é bem definido pelo modelo de Langmuir (monocamada), ou seja, a adsorção ocorre nos sítios ativos. Após esses sítios serem totalmente

preenchidos a interação entre moléculas adsorvidas e aquelas em solução é a única responsável pela adsorção, isto é, o processo passa a ocorrer em multicamada sendo melhor descrito pela equação de BET.

Por esses motivos, a combinação dessas isotermas, amplamente utilizadas na literatura, pode fornecer ajuste adequado e preciso tanto na faixa (de concentração de equilíbrio) de mono quanto de multicamadas. Dessa forma, a avaliação dos dados experimentais e dos parâmetros das isotermas pode fornecer uma análise mais exata do equilíbrio de adsorção em processos com formação de múltiplas camadas.

**Tabela 2.2** – Modelos de isoterma de adsorção.

| Isoterma             | Equação   | Características  |
|----------------------|---|--|
| Langmuir             | $q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$  | Monocamada;<br>Sítios ativos idênticos;                  |
| Freundlich           | $q_{eq} = K_F C_{eq}^{\left(\frac{1}{n}\right)}$  | Multicamada;<br>Não prevê a saturação dos sítios.        |
| BET                  | $q_{eq} = \frac{q_{max} K_S C_{eq}}{(1 - K_L \cdot C_{eq})[1 + (K_S - K_L) \cdot C_{eq}]}$  | Multicamadas   |
| Redlich-Peterson     | $q_{eq} = \frac{k_R C_{eq}}{1 + \alpha_R C_{eq}^{\beta_R}}$   | Modificação empírica de Langmuir                         |
| Toth                 | $q_{eq} = \frac{k_T C_{eq}}{\alpha_T + C_{eq}^{1/\tau}}$  | Modificação de Langmuir (sistemas heterogêneos)          |
| Sips                 | $q_{eq} = \frac{k_S C_{eq}^{\beta_S}}{1 + \alpha_S C_{eq}^{\beta_S}}$   | Combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich          |
| Dubinin-Radushkevich | $q_{eq} = q_{DR} e^{-(K_{DR} \varepsilon^2)}$   | Modelo teórico;<br>parâmetros independem da temperatura. |
| Temkin               | $q_{eq} = \frac{RT}{b} \ln (A C_{eq})$  | Considera distribuição uniforme de energias de ligação.  |
| Langmuir+BET         | $q_{eq} = \frac{q_{max}^I b_{LB} C_{eq}}{1 + b_{LB} C_{eq}} + \frac{q_{max}^{II} K_{S1} C_{eq}}{(1 - K_{L1} C_{eq})[1 + (K_{S1} - K_{L1}) C_{eq}]}$ | Combinação dos modelos de Langmuir e de BET              |

### 2.4.3. Adsorção em Leito Fixo

Os processos de adsorção podem ser realizados em sistema fechado e batelada, bem como em sistema aberto. Os processos em sistema fechado são usualmente empregados em escala laboratorial para o estudo de variáveis que influenciam o processo, avaliação cinética e de equilíbrio de adsorção, ou ainda quando deseja-se tratar pequenos volumes de efluentes. Em escalas maiores, em nível industrial, os sistemas fechados apresentam algumas dificuldades operacionais, de forma que trabalhar em sistema aberto é mais aconselhável, possibilitando inclusive trabalhar em processo contínuo empregando mais de uma coluna de leito fixo.

Um sistema de adsorção em leito fixo é, geralmente, composto por uma coluna, na qual as partículas de adsorventes são empacotadas. A solução a ser tratada é então colocada em contato com o leito empacotado, com o objetivo de remover uma substância ou mais substâncias da fase fluida para a fase sólida. Este tipo de leito é denominado fixo quando as partículas sólidas permanecem imóveis no interior da coluna, impedindo-as de fluidizarem, geralmente, operando em vazões baixas (GEANKOPLIS, 1993).

A operação de transferência de massa nos sistemas em leito fixo é favorecida pela força motriz (diferença de concentração) ser mantida durante todo o tempo de operação, possibilitando maiores eficiências de remoção de poluentes (BORBA *et al.*, 2008).

O fluxo do fluido pode ser uma corrente em fluxo ascendente ou descendente a uma taxa constante. O escoamento ascendente do fluido de alimentação é, geralmente, preferível para minimizar os efeitos de possíveis caminhos preferenciais que podem surgir devido à aceleração causada pela força da gravidade sobre o fluido. Além disso, o fluxo ascendente pode ser utilizado para evitar a compactação do leito, evitando maiores perdas de cargas (SCHEUFELE, 2014).

A fluidodinâmica de um processo de adsorção em leito fixo é um fator primordial para a sua viabilização. Fatores como tamanho de partícula, velocidade do fluido e dimensões do leito exercem impactos consideráveis, principalmente, no que se refere à queda de pressão no leito (RUTHVEN, 1984). O aumento da vazão leva à diminuição do tempo de residência, ou seja, o tempo de contato entre adsorbato e adsorvente.

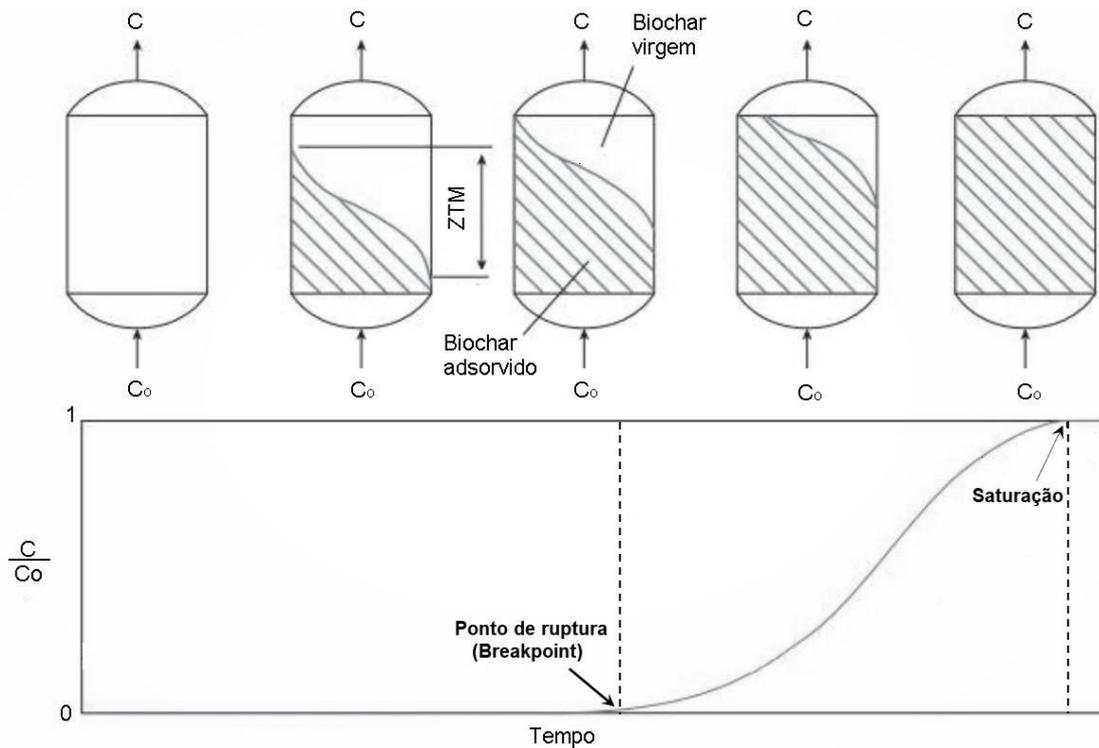
Ainda, pode proporcionar a diminuição da resistência à difusão no filme externo sem causar alteração na difusão do soluto no interior da partícula (MARIN *et al.*, 2014).

Devido ao processo de transferência de massa do adsorbato, inicialmente presente na fase líquida, para a fase sólida (superfície do adsorvente) ocorre a variação das concentrações na fase fluida e sólida tanto em função do tempo quanto com a posição no interior do leito (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993).

No início da operação, a concentração do adsorbato na fase sólida é nula em todo leito, portanto, forma-se um perfil de concentração assim que o fluido é colocado em contato com o adsorvente. Este perfil, denominado “Zona de Transferência de Massa” (ZTM - região onde acontece a mudança na concentração), ocorre inicialmente próximo à entrada do leito, na qual a concentração do fluido diminui exponencialmente com a distância em um determinado instante de tempo. Após um dado intervalo de tempo, o sólido próximo à entrada fica saturado e a maior parte da transferência de massa ocorre em posições posteriores no interior do leito. A ZTM, também conhecida como altura não utilizável do leito  $H_{UNB}$ , conseqüentemente se desloca até atingir o final do leito saturando-o por completo (WANKAT; SUZUKI; WANKAT, 1991).

O comportamento dos adsorventes nas colunas de leito fixo é avaliado por meio da análise das curvas de concentração de efluente versus tempo, as denominadas curvas de ruptura. Essas curvas dependem da vazão, do equilíbrio de adsorção e dos efeitos de transferência de massa (GEANKOPLIS, 1993). Numa curva de ruptura, obtém-se um gráfico em que o eixo das ordenadas representa a concentração do adsorbato na fase fluida e o eixo das abscissas o tempo de operação da coluna. Geralmente, o eixo da concentração é adimensionalizado realizando-se a razão da concentração na saída da coluna, em um determinado tempo, pela concentração de alimentação ( $C/C_0$ ).

Na Figura 2.5 é possível visualizar o comportamento do processo de transferência de massa no processo de adsorção em colunas de leito fixo, juntamente com a curva de ruptura característica do sistema.



**Figura 2.5** - Perfil da concentração em coluna de leito fixo.

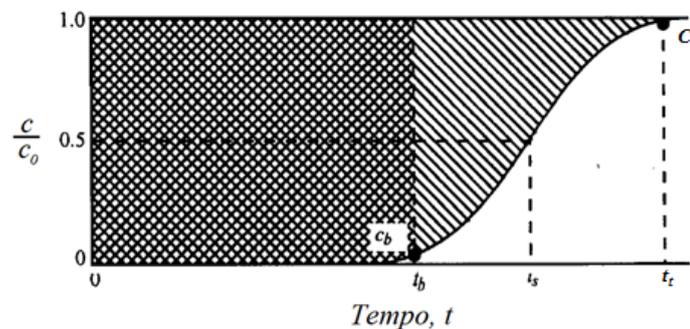
Além da capacidade não utilizável da coluna ( $H_{UNB}$ ), existe a capacidade utilizável da coluna ( $H_U$ ), que corresponde à área superior à curva até atingir-se o ponto de ruptura ( $t_b$ ). A capacidade não utilizável da coluna ( $H_{UNB}$ ), por sua vez, refere-se à área superior à curva entre o ponto de ruptura e o ponto de saturação. O ponto de ruptura ( $t_b$ ) representa a concentração limite, a qual pode-se atingir no topo da coluna. Este valor pode variar de acordo com a legislação vigente, ou ainda, convencionalmente, considera-se este valor como sendo igual à 5% da concentração inicial de alimentação (GEANKOPLIS, 1993). Em termos práticos uma coluna de adsorção não é operada até atingir a saturação, mas sim até o processo atingir o ponto de ruptura.

Idealmente, a coluna deveria apresentar um comportamento tipo degrau, conforme a Figura 2.5, de forma que a concentração do soluto na saída da coluna fosse nula até o momento da completa saturação do adsorvente, saltando instantaneamente para o valor da concentração de alimentação. Entretanto, em situações reais, uma curva de ruptura possui um formato sigmoidal, devido à fatores como: resistências à transferência de massa e dispersão axial (SCHEUFELE, 2014). Na prática, verifica-se a presença de soluto na saída da coluna antes da total saturação do leito (McCABE *et al.*, 2001).

A partir dos dados experimentais da curva de ruptura, pode-se determinar a capacidade total de adsorção da coluna. A capacidade total ocorre quando o equilíbrio entre as fases fluida e sólida é atingido, sendo que a concentração na saída ( $C_s$ ) se iguala à concentração de alimentação ( $C_0$ ). A capacidade total de adsorção é representada graficamente pela área sobre a curva de ruptura (Figura 2.6), a qual corresponde à integral até o tempo total de operação ( $t_t$ ). O balanço de massa na coluna é dado pela Equação (2.5).

$$q_{eq} = \frac{C_0 Q}{m_{ads}} \int_0^{t_t} 1 - \frac{C_t}{C_0} dt - \frac{V_L \varepsilon C_0}{m_{ads}} \quad (2.5)$$

Sendo:  $C_0$  a concentração na solução de alimentação ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $Q$  a vazão de alimentação ( $\text{L h}^{-1}$ );  $m_{ads}$  a massa de adsorvente em base seca (g);  $C_t$  a concentração do soluto na solução na saída da coluna ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $V_L$  o volume do leito (L);  $\varepsilon$  a porosidade do leito;  $t_t$  o tempo total de operação para a saturação do leito (h).



**Figura 2.6** - Curva de ruptura de um processo de adsorção em leito fixo.

A capacidade total do leito é representada pela área total sobre a curva de ruptura, ou seja, até a sua saturação. O limite superior da integral de  $t_t$ , corresponde ao tempo para o qual o valor da razão  $C/C_0$  é igual a 1, segundo a Equação (2.6).

$$t_t = \int_0^{\infty} 1 - \frac{C_t}{C_0} dt \quad (2.6)$$

Sendo:  $t_t$  o tempo equivalente a saturação do leito (h).

O tempo útil ( $t_u$ ) do leito, por sua vez, representa o tempo de operação até que se atinja o ponto de ruptura ( $t_b$ ), como apresentado na Equação (2.7).

$$t_u = \int_0^{t_b} 1 - \frac{C_t}{C_0} dt \quad (2.7)$$

Sendo:  $t_b$  o tempo relativo ao ponto de ruptura (min).

O tempo de operação de uma coluna de leito fixo é determinado pela sua capacidade de adsorver o contaminante, de tal forma que na saída a concentração do efluente esteja abaixo dos níveis permitidos de concentração pela legislação, determinando-se, portanto, o tempo de ruptura ( $t_b$ ). Para determinar o comprimento do leito utilizável ( $H_U$ ), ou seja, a altura da coluna correspondente ao tempo útil é possível utilizar a Equação (2.8).

$$H_U = \frac{t_U}{t_t} H_T \quad (2.8)$$

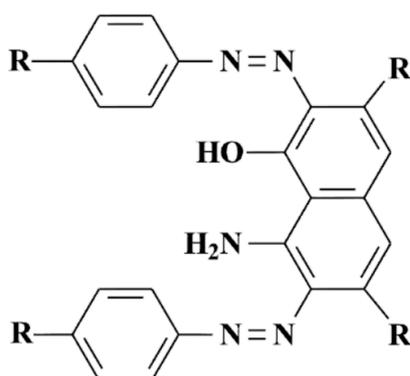
Sendo:  $H_T$  o comprimento total do leito (cm).

## 2.5. POLUENTES

### 2.5.1. Corantes

Corantes sintéticos são amplamente utilizados na indústria têxtil devido as características favoráveis para o tingimento de todo tipo de tecidos (SCHEUFELE, 2014). São uma importante classe dentre os compostos orgânicos e sua remoção de efluentes é difícil em razão da sua estrutura aromática complexa (AATCC, 2019). Quando lançado em corpos d'água, interferem na penetração da luz solar retardando a fotossíntese, inibem o crescimento de bioma aquático e interferem na solubilidade de gases nos meios aquáticos (KHATAEE; MIRZAJANI, 2010). Ainda, os corantes podem causar malefícios para a saúde pela sua ingestão, causar irritação na pele e nos olhos pelo contato direto e apresentam potencial cancerígeno (ROVIRA; DOMINGO, 2019).

A molécula dos corantes sintéticos é dividida em dois grupos principais: o grupo cromóforo e o grupo funcional. O primeiro é responsável pela coloração característica, ou seja, pela absorção da luz. O grupo funcional, por sua vez, é a estrutura que realiza a fixação do corante às fibras. O grupo funcional mais utilizado nas indústrias são os azocorantes, que caracterizam-se pela presença de um ou mais grupamentos  $-N=N-$  ligados a anéis aromáticos (ZOLLINGER, 1991), conforme apresentado na Figura 2.7.



**Figura 2.7** - Estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante.

Existem atualmente várias classes de corantes classificados segundo sua fixação, como, por exemplo, ácidos, diretos, básicos, de enxofre e reativos (KUNZ *et al.*, 2002; SCHEUFELE, 2014). Devido à complexidade estrutural e baixa biodegradabilidade, é extremamente difícil a remoção de corantes reativos em solução. Neste contexto, a remoção destes poluentes tóxicos dos efluentes se tornou rapidamente de grande interesse e esforços expressivos têm sido focados no desenvolvimento de processos de tratamento efetivos e economicamente viáveis (FANG; CHENG; XU, 2010; SCHEUFELE, 2014).

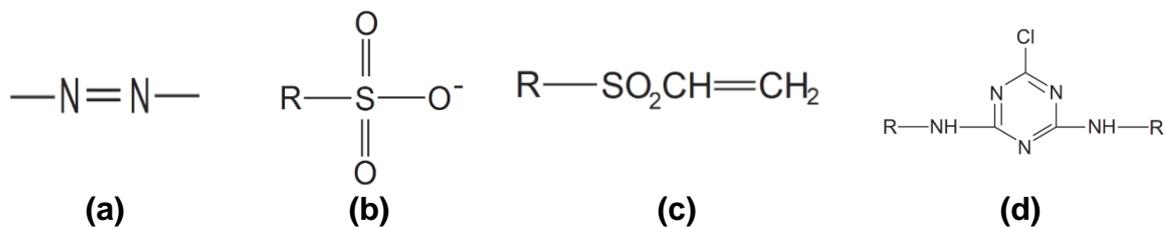
Segundo a (AATCC, 2019) dentre os diversos tipos de corantes existentes, os mais utilizados são os dispersivos, os reativos, os branqueadores e, em especial, os chamados azoicos (ou azo). As ligações azo ou antraquinona caracterizam quimicamente os principais tipos de corantes, sendo que, ainda, os corantes do tipo azo são os mais amplamente utilizados, alcançando em torno de 65-70% de todos os corantes produzidos (AATCC, 2019; GUPTA; SUHAS, 2009).

### 2.5.1.1. Corantes Reativos

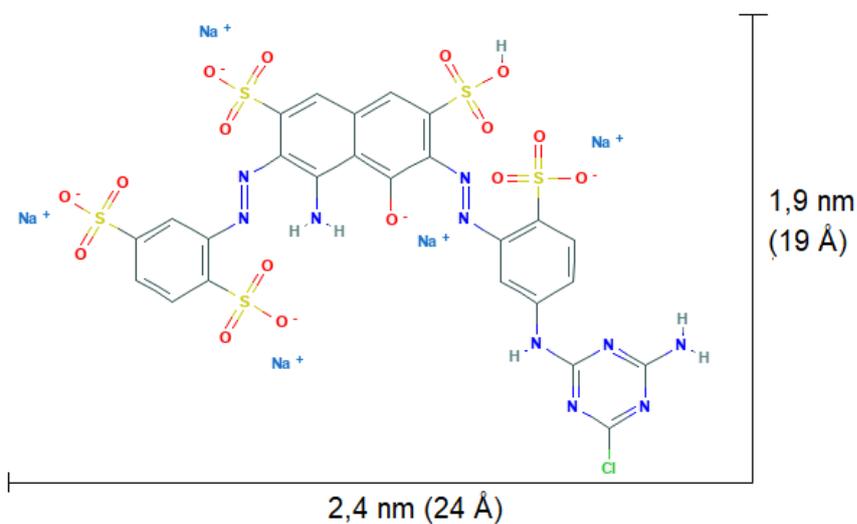
Corantes reativos contêm um grupo eletrofílico capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, grupo amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e ainda com grupos amino das poliamidas (ZOLLINGER, 1991). Os principais tipos de corantes reativos possuem a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e grupos clorotriazina, sulfato e vinilsulfona como grupos reativos. Estes corantes caracterizam-se pela reação química, que ocorre diretamente pela substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Os corantes reativos possuem alta solubilidade em água e realizam uma ligação covalente entre o corante e a fibra, conferindo maior estabilidade da cor no tecido, em relação à outros tipos de corantes.

A produção anual de corantes para indústrias têxteis é de aproximadamente 500.000 ton. O corante Azul Reativo 5G é amplamente utilizado em processos de lavanderia industrial e tingimento têxtil, visto que apresenta excelente comportamento tintório e boa penetração (MARIN, 2013). É composto por um grupo cromóforo do tipo azo, responsável pela cor, e um grupo sulfonato, responsável pela solubilidade e caráter aniônico do corante (KIMURA *et al.*, 2000). Segundo (KOPRIVANAC; KUSIC, 2009), este corante é composto com um sistema de cromóforos, ligados a dois sistemas reativos: um grupamento vinilsulfona e outro grupamento cloro triazina. Ainda, encontra-se na classe dos corantes reativos monoclorotriazina do tipo azo, caracterizados pela presença de grupamentos  $-N=N-$  ligados a anéis aromáticos. Além do grupamento azo, que corresponde ao grupo cromóforo do corante, responsável pela cor, o corante reativo Azul 5G possui grupos sulfonato, os quais conferem solubilidade e caráter aniônico, característico dos corantes reativos (KIMURA *et al.*, 2000; SCHEUFELE, 2014). Na Figura 2.8 são apresentados os grupos funcionais encontrados na estrutura do corante reativo Azul 5G.

Na Figura 2.9 é mostrada a estrutura da molécula de corante segundo os dados obtidos no *website* do Centro Nacional de Informações para Biotecnologia (*National Center for Biotechnology Information*) (KIM *et al.*, 2019a). Utilizando o *software* livre Avogadro<sup>®</sup> o comprimento longitudinal e o diâmetro médio da molécula foram estimados em 2,4 e 1,9 nm, respectivamente.



**Figura 2.8** - Grupos funcionais presentes no corante reativo Azul 5G: (a) cromóforo azo, (b) sulfonato, (c) reativo vinilsulfona e (d) reativo monoclorotriazina.



**Figura 2.9** - Estrutura molecular do corante reativo azul 5G. (Fonte: (KIM *et al.*, 2019a))

Da Figura 2.9 é possível observar todos os grupos funcionais citados anteriormente, sendo que há três grupos sulfonatos ligados à um íon hidrogênio. Na Tabela 2.2 são apresentadas algumas características físicas e químicas do corante reativo azul 5G.

**Tabela 2.3** - Propriedades do corante reativo azul 5G.

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| <b>Fórmula molecular</b>      | $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{ClN}_{10}\text{Na}_5\text{O}_{16}\text{S}_5$ |
| <b>Massa molecular</b>        | 1.021,2 g mol <sup>-1</sup>   |
| <b>pH em solução</b>          | 6,5-8,5   |
| <b>Solubilidade (a 25 °C)</b> | 100 g L <sup>-1</sup>   |

Fonte: (KIM *et al.*, 2019a; TEXPAL, 2005)

### 2.5.1.2. Processo de Remoção de Corantes

No que se refere à remoção de corantes de efluentes têxteis diversas técnicas foram utilizadas como, por exemplo, coagulação (KARIMIFARD; ALAVI MOGHADDAM, 2018; PALÁCIO *et al.*, 2009), floculação (MISHRA & BAJPAI, 2005), processos de separação por membrana (HE *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2018a), eletrocoagulação (MERZOUK *et al.*, 2011), processos oxidativos avançados (MÓDENES *et al.*, 2012), degradação fotocatalítica (PALÁCIO *et al.*, 2012), processos biotecnológicos (LI *et al.*, 2018b). Estes processos de remoção são classificados em três categorias: químicos, físicos e biológicos.

Apesar de métodos químicos e biológicos serem efetivos na remoção de corantes, geralmente requerem equipamentos específicos e possuem um alto consumo de energia, além de gerar subprodutos indesejáveis. Os métodos físicos, os quais incluem a adsorção, a troca iônica e a filtração por membrana podem ser eficientes na remoção de corantes dos efluentes (AL-DEGS *et al.*, 2008). Dentre estes métodos, a adsorção tem sido empregada devido a razões econômicas e a alta qualidade dos efluentes tratados, quando os processos de sorção são projetados adequadamente. A adsorção com carvão ativado é amplamente aplicada, porém, possui algumas restrições como o alto custo do adsorvente, a necessidade de regeneração após sua saturação e a perda de eficiência do carvão regenerado (ABDOLALI *et al.*, 2014; HE; CHEN, 2014; KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

### 2.5.2. Fármacos

A indústria farmacêutica cresceu de forma considerável nos últimos anos. A ampla utilização de produtos farmacêuticos na aquicultura, pecuária, medicina humana e veterinária, bem como a contínua automedicação sem o devido controle, surgem como os principais motivos do aumento acelerado da utilização de fármacos (YE *et al.*, 2017).

A disposição de resíduos fármacos no meio ambiente tem ganhado atenção da comunidade científica por serem compostos com características de poluentes emergentes, ou seja, com elevado potencial tóxico, porém efeitos pouco conhecidos aos ecossistemas. A resistência à degradação da maioria dos fármacos, dificulta sua completa e eficiente remoção das estações de tratamento de águas residuais, ou

estações de tratamento de esgoto (AHMED, 2017). Outro ponto importante acerca da exposição ambiental por fármacos é que estes são planejados para apresentar estabilidade no meio, o que lhes confere, somado a outras propriedades físico-químicas, uma elevada tendência a bioacumulação (SAUSEN, 2017).

#### 2.5.2.1. Tetraciclina

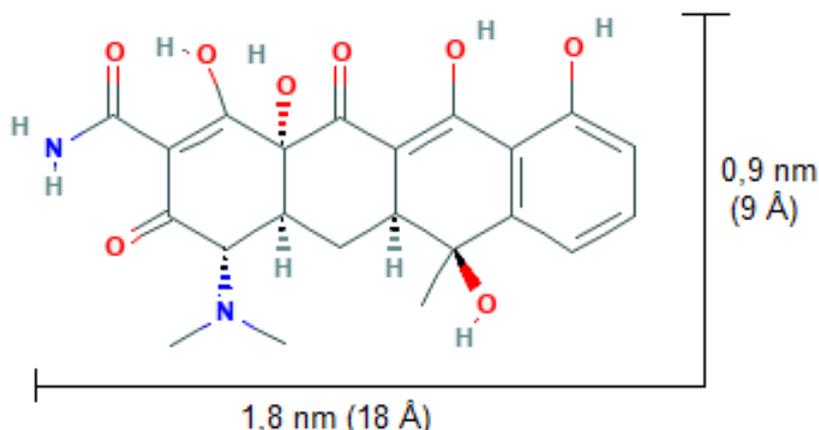
Dentre os fármacos, os antibióticos são amplamente utilizados como primeira escolha no tratamento de infecções bacterianas tanto em humanos quanto em animais (COUTO; MONTENEGRO; REIS, 2000). Antibióticos são substâncias orgânicas produzidas pelo metabolismo secundário de microrganismos ou sintetizadas artificialmente ou semi-artificialmente, podendo matar outros microrganismos ou inibir o crescimento ou metabolismo através de ações bioquímicas, mesmo em baixas concentrações (PARRA, 2013).

As Tetraciclina (TC) representam uma das mais importantes famílias farmacológicas sendo, atualmente, o segundo antibiótico mais consumido no mundo, tanto para terapia humana quanto para pecuária (LI, *et al.*, 2015). Segundo Parra (2013), em aplicações terapêuticas as tetraciclina são comumente empregadas como agentes bacteriostáticos. Mostram-se eficientes no tratamento de infecções causadas por muitas espécies de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, espiroquetas, *Rickettsiae* e alguns vírus maiores. Também podem ser consumidas em aplicações não terapêuticas, como ativadores de crescimento de gado, em conservação de alimentos e controle microbiológico de fermentações.

Na Figura 2.10 é apresentada a estrutura da molécula de Tetraciclina. Essa classe de moléculas é caracterizada por um esqueleto carbônico composto por quatro anéis de seis membros linearmente fundidos, denominados de A até D, formando o naftaceno, parte central da molécula. Utilizando o *software* livre Avogadro® o comprimento longitudinal e o diâmetro médio da molécula foram estimados em 1,8 e 0,9 nm, respectivamente.

As tetraciclina são caracterizadas por possuírem grupos multifuncionais que lhes conferem propriedades ácido-base. A maioria das tetraciclina possuem caráter anfótero, existindo na forma catiônica em pHs mais ácidos, aniônica em pHs mais alcalinos e na forma zeuteriônica em pHs próximos ao ponto isoelétrico que varia de 4 a 6 (PARRA *et al.*, 2016). Ainda, devido à presença de funções ácidas, as

tetraciclina em geral são capazes de formar complexos insolúveis através da quelação com cátions bivalentes ou trivalentes em pHs neutros (LI *et al.*, 2014).



**Figura 2.10** – Estrutura básica da molécula de Tetraciclina.  
(Fonte: (KIM *et al.*, 2019a))

#### 2.5.2.2. Processos de Remoção de Antibióticos

Os antibióticos são, geralmente, detectados em efluentes hospitalares, águas residuais municipais, águas superficiais, águas do mar e águas subterrâneas (ROSSI, 2017). Esses medicamentos são frequentemente mal metabolizados e pouco absorvidos pelo organismo (YE *et al.*, 2017), sendo expelidos nas fezes e urina, e tendo como destino final os recursos hídricos (LI *et al.*, 2014).

Águas residuais de plantas de produção de compostos de TC contêm altos índices de antibióticos e subprodutos residuais (DQO, amônio e sulfato) (ZHANG *et al.*, 2018). São relatados níveis extremamente altos (25-800 mg L<sup>-1</sup>) (LI *et al.*, 2008; BORGHI & PALMA, 2014) nos licores residuais de indústrias farmacêuticas, enquanto nas estações de tratamento de águas residuais esses valores variam de centenas de µg L<sup>-1</sup> a dezenas de mg L<sup>-1</sup>, mesmo após tratamento e diluição (IBRAHEEM & ABDULAHAD, 2012; LIU *et al.*, 2016).

O problema reside no fato de que as estações de tratamento de água (ETE) não são projetadas para remover micro poluentes altamente polares como os antibióticos, que podem assim ser transportados para águas superficiais e subterrâneas depois da lixiviação. Embora a quantidade destes produtos no ambiente seja baixa, o acúmulo causado pela deposição contínua representa um grande risco a longo prazo (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009). O excesso de

antibióticos causa um aumento da resistência dos microrganismos a esse composto, podendo ocasionar desequilíbrio ambiental (BECERRA-CASTRO *et al.*, 2015).

A remoção de antibióticos é difícil e o processo apresenta altos custos, por esse motivo tem havido crescente interesse para o tratamento da poluição gerada por esse tipo de resíduo. Diversos processos são aplicados para a remoção ou degradação da Tetraciclina de efluentes e soluções aquosas. Podemos citar: Processos oxidativos avançados (HOMEM; SANTOS, 2011), separação por membranas (KOYUNCU *et al.*, 2008), degradações fotoquímica (KIM; TANAKA, 2009), eletroquímica (MIYATA *et al.*, 2011; ROSSI, 2017) e fotocatalítica (BU; ZHUANG, 2013), entre outras. Os processos oxidativos são os mais utilizados atualmente, no entanto, muitas vezes, os metabolitos produzidos são potencialmente mais perigosos do que o composto originalmente tratado.

A adsorção aparece como uma solução mais consciente, do ponto de vista da utilização de produtos químicos e geração de resíduos (geralmente, apenas o adsorvente com o poluente impregnado). Também, a adsorção pode ser aplicada em ampas faixas de temperatura, pH e concentração de soluto (OLIVEIRA *et al.*, 2017; ROSALES *et al.*, 2017). Ainda, a possibilidade de utilização de biomassa de baixo custo para o processo, torna a adsorção um método com grande potencial de aplicação.

## 2.6. ESTUDOS COM BIOCARVÃO

O termo biocarvão é definido como "um material sólido obtido a partir da conversão termoquímica de biomassa sob atmosfera controlada" (MOREIRA; NOYA; FEIJOO, 2017). Um biocarvão típico é um produto rico em carbono que pode ser obtido de biomassas como madeira, folhas, cereais e suas cascas, bagaço-de-cana, lodo de resíduos municipais, ou qualquer material de origem biológica. Esse material é amplamente utilizado para melhoramento de atributos do solo, como fertilidade, viabilidade de nutrientes, retenção de umidade, estabilização estrutural e sequestro de carbono (LEHMANN; JOSEPH, 2009). Na última década o interesse no uso desse tipo de material para outros fins tem aumentado (MOREIRA; NOYA; FEIJOO, 2017), e algumas pesquisas indicam que biocarvões podem ser aplicados para a remoção dos mais diversos poluentes, sejam eles orgânicos, inorgânicos, metais pesados,

corantes, agrotóxicos, fármacos, metaloides (AHMED, 2017; HALIM *et al.*, 2010; KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; LIM; ARIS, 2014; MÓDENES *et al.*, 2012; RIBEIRO *et al.*, 2018), entre outros.

Com a crescente produção de alimentos, os ossos de diversos animais são uma possível alternativa para utilização como matéria-prima na produção de biocarvão. Quando obtido a partir de resíduos ósseos o biocarvão é composto principalmente de hidroxiapatita (HAp)  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ , outros tipos de apatita e carbono (OLADIPO; IFEBAJO, 2018). As análises da composição elementar de materiais ósseos mostram, geralmente, um produto final rico em fósforo (P) (VASSILEV *et al.*, 2013), ou seja, com grande quantidade de apatitas.

Trabalhos científicos relativos a biocarvão de origem óssea, em geral utilizam o material como alternativa a fertilizantes químicos (NPK), visando melhorar os atributos do solo e promover/auxiliar no crescimento de plantas (RAWAT; SAXENA; SANWAL, 2019). Em pesquisas sobre a remoção ou remediação de poluentes em recursos hídricos, os biocarvões de origem óssea são amplamente relatados como materiais promissores na remoção de íons fluoreto (MANNA *et al.*, 2018). No entanto, nos últimos anos alguns estudos sobre a eficácia do biocarvão ósseo aplicado em processos de tratamento de soluções aquosas para a remoção de metais pesados, poluentes orgânicos e inorgânicos, corantes, fármacos, entre outros, tem sido relatados (ASGARI *et al.*, 2017; CHEUNG; PORTER; MCKAY, 2000; MAEDA *et al.*, 2019; OLADIPO; IFEBAJO, 2018).

Alta área superficial, devido a estrutura porosa complexa, e alta capacidade de sorção tem sido relatadas em diversas pesquisas com o uso de carvão de osso bovino na remoção de metais pesados (CECHINEL; ULSON DE SOUZA; ULSON DE SOUZA, 2014; MORENO-PIRAJÁN *et al.*, 2010) e corantes (BELAID *et al.*, 2013; MARIN *et al.*, 2014; MÓDENES *et al.*, 2014). Ao investigarem ativações com ácidos em diferentes concentrações para a produção de biocarvão de ossos de porco, Iriarte-Velasco *et al.*, (2016) relataram aumento significativo da área superficial nas ativações com maior concentração. No entanto, os melhores resultados foram obtidos utilizando biocarvões com baixa concentração na ativação. Os autores atribuíram os resultados a alta densidade de mesoporos no material resultante.

Ossos de frango para obtenção de biocarvões foram utilizados por alguns pesquisadores. Oladipo & Ifebajo (2018) avaliaram a ativação do biocarvão ativado com  $KMnO_4$ , obtendo material intitulado pelos autores de “biocarvão magnético de

osso de frango”. Segundo eles, a remoção dos poluentes ocorria por forças eletrostáticas e, em um segundo estágio, poderiam ser facilmente dessorvidas.

Côrtes *et al.* (2019) e Park *et al.* (2019) avaliaram o biocarvão de osso de frango na remoção de corante e chumbo, respectivamente. Ambos os trabalhos utilizaram o material sem ativações e obtiveram bons resultados de remoção devido a área superficial relativamente alta, superior a  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Kawasaki *et al.* (2009) realizaram a comparação de carvões produzidos a partir de ossos de gado, porco, frango e peixe, para remoção de fluoreto ( $\text{F}^-$ ). Concluíram que a temperatura de carbonização não exerce influência significativa sobre o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  e grupos funcionais da superfície do carvão formado. Ainda, constataram que o processo de troca iônica com as hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) é o responsável pela remoção do fluoreto em solução.

Alguns autores avaliaram a utilização de resíduos de peixes na produção de biocarvão. Huang *et al.* (2014) e Marrakchi *et al.* (2017) avaliaram o biocarvão obtido das escamas para a remoção do corantes azul de metileno e laranja reativo 16. Os pesquisadores relataram baixa área superficial, devido ao formato de placa as escamas. Porém, altas capacidades de remoção foram alcançadas devido a formação de múltiplas camadas de corante em temperaturas acima de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Ossos de peixe também foram avaliados em algumas pesquisas (BHARGAVA; KILLEDAR, 1992; BRUNSON; SABATINI, 2009; MEDELLÍN-CASTILLO *et al.*, 2020). Medellín-Castillo *et al.* (2020), utilizaram ossos de peixe para obtenção de biocarvão e remoção de  $\text{Cd}(\text{II})$ , e determinaram que o material obtido possui área superficial de aproximadamente  $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  com predominância de mesoporos. A remoção de  $\text{Cd}(\text{II})$  ocorreu por interações eletrostáticas e pela troca iônica  $\text{Ca-Cd}$ . Piccirillo *et al.* (2017) produziram e caracterizam um biocarvão de ossos de peixe que, segundo os autores, resultou em um material bifásico composto de carbono e apatitas. A combinação da fase cristalina (apatitas) e fase amorfa (carbono) conferiu ao biocarvão capacidade de remover tanto íons metálicos quanto moléculas orgânicas.

As pesquisas com material ósseo estão progredindo, e apresentam um aprofundamento dos conhecimentos e diversificação nas modificações e aplicações de remoção. No entanto, a obtenção e utilização de biocarvão está, na grande maioria dos casos, limitado a experimentos de escala laboratorial. Essa etapa inicial da pesquisa, de aprimoramento e conhecimento das especificidades de cada processo é de extrema importância. Entretanto, experimentos que tenham foco na aplicação

prática desses materiais em escalas maiores (piloto e industrial) ainda são escassos. Problemas operacionais enfrentados no aumento de escala do processo de adsorção podem ser um impedimento da sua realização. Porém, cabe ressaltar que um aumento de escala para nível industrial faz com que um sistema de suprimento de matéria-prima contínuo e condizente com a quantidade utilizada no processo seja necessário.

Por fim, destaca-se que biocarvões eficientes na remoção de poluentes estão sendo estudados em escala laboratorial por diversos pesquisadores. No entanto, mesmo com altas capacidades de remoção sendo relatadas, o que fica mais evidente é que o desafio está na capacidade de conciliar os aspectos técnicos e científicos com os setores de logística e suprimentos, para que processos utilizando adsorventes alternativos possam ser aplicados em escalas maiores (piloto ou industrial) de maneira efetiva.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. REAGENTES E QUÍMICOS

##### 3.1.1. Corante Reativo Azul 5G

O corante reativo Azul 5G possui massa molar de  $1020 \text{ g mol}^{-1}$ , é da classe dos corantes reativos do tipo azo. Inicialmente, preparou-se inicialmente uma solução estoque de corante de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , a qual foi diluída posteriormente para a realização dos experimentos.

##### 3.1.2. Tetraciclina

O fármaco cloridrato de tetraciclina, de fórmula  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$  e massa molar de  $444,4 \text{ g mol}^{-1}$  foi utilizado. As soluções utilizadas foram preparadas logo antes de sua utilização para evitar a fotodegradação. Em todos os experimentos uma solução de referência foi utilizada, para garantir que os valores de remoção do fármaco fossem resultado somente do processo de adsorção.

A concentração de Tetraciclina em solução foi determinada por espectrofotometria UV-vis, no comprimento de máxima absorção de luz característico do fármaco (277 nm). Para a leitura em espectrofotômetro foram utilizadas cubetas quadradas de quartzo com caminho óptico de 10 mm e volume de 4 mL

#### 3.2. OBTENÇÃO DO BIOCARVÃO

Os ossos utilizados para a produção do carvão foram cedidos pela empresa FALBOM Agroindustrial LTDA, e são o resíduo do processo de hidrólise enzimática da carcaça da tilápia (*Oreochromis niloticus*) para a produção de hidrolisado protéico de peixe (HPP). A primeira etapa foi a higienização dos ossos com água corrente para a retirada de sujidades, em seguida os ossos foram secos a  $60^\circ\text{C}$  e então armazenados em sacos plásticos para posterior utilização (Figura 3.1).



**Figura 3.1** - Ossos de tilápia limpos e secos.

### **3.2.1. Análise Termogravimétrica (ATG)**

Para determinar a temperatura de carbonização dos ossos de tilápia foi utilizada a análise termogravimétrica. A ATG foi realizada em aparelho *TGA – 50/ Shimadzu T851*, operando com fluxo de  $N_2$  ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) partindo da temperatura ambiente até o limite de  $900^\circ\text{C}$ . A fim de determinar como a rampa de aquecimento influencia na perda de massa dos ossos foram avaliados os valores de 2, 5, 10 e  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

### **3.2.2. Avaliação dos Parâmetros Operacionais sobre a Carbonização**

Visando avaliar os efeitos dos parâmetros operacionais: (I) temperatura de carbonização ( $T_{\text{carb}}$ ), (II) rampa de aquecimento ( $R_{\text{aq}}$ ) e (III) tempo de carbonização ( $t_c$ ) e suas possíveis interações na produção do carvão, empregou-se um planejamento experimental Box-Behnken (BOX; BEHNKEN, 1960). Este tipo de planejamento possui combinações de tratamentos nos pontos médios das bordas do espaço experimental e exigem pelo menos três fatores contínuos.

O planejamento para a produção do carvão foi realizado de acordo com os níveis apresentados na Tabela 3.1, tendo como variável resposta a capacidade de adsorção corante reativo azul 5G. A temperatura e rampa de aquecimento foram definidas a partir dos resultados da ATG. O tempo de carbonização foi definido baseado em outros trabalhos que utilizaram resíduo ósseo para produção de biocarvão (CÔRTEZ *et al.*, 2019; IRIARTE-VELASCO *et al.*, 2016; OLADIPO;

IFEBAJO, 2018). Geralmente, é utilizado tempo de carbonização de 60 min (ou mais), por esse motivo foram avaliados os valores de 30, 75 e 120 min.

**Tabela 3.1** - Especificação dos níveis do planejamento Box-Behnken com três fatores.

| <i>Variável</i>                         | <i>Níveis</i> |            |             |
|---|---------------|------------|-------------|
|   | <i>(-1)</i>   | <i>(0)</i> | <i>(+1)</i> |
| T <sub>carb</sub> (°C)                  | 550           | 700        | 900         |
| R <sub>aq</sub> (°C min <sup>-1</sup> ) | 10            | 20         | 30          |
| t <sub>carb</sub> (min)                 | 30            | 75         | 120         |

Para cada condição de produção do carvão avaliada no planejamento experimental foram utilizadas 100 g de ossos. Os carvões, obtidos sob diferentes condições, foram submetidos a lavagem com ácido clorídrico (HCl) 0,01 M, visando a retirada de cinzas acumuladas nos poros, devido ao processo de carbonização. Utilizando Becker de 1 L, cada material foi colocado em contato com 500 mL de solução de HCl e mantido sob agitação constante por 12 h. Em seguida foram lavados com água destilada em excesso, secos a 105°C e armazenados em sacos plásticos a temperatura ambiente.

Como variável resposta para a produção do biocarvão foi utilizada a capacidade de remoção do corante reativo azul 5G. A remoção de corante foi avaliada em sistema fechado e batelada. Os testes foram realizados em Erlenmeyer de 125 mL contendo 50 mL de solução de corante (concentração inicial de 100 mg L<sup>-1</sup>) em contato com 150 mg de biocarvão (diâmetro de partícula na faixa 0,3-0,7 mm), mantidos sob agitação constante de 80 rpm em agitador orbital rotacional a temperatura ambiente por 24 h.

A concentração do corante em solução foi determinada por espectrofotometria UV-VIS, no comprimento de máxima absorção de luz característico do corante (620 nm). Em todos os experimentos, as amostras coletadas foram centrifugadas a 3000 rpm durante 5 min e uma alíquota do sobrenadante foi retirada para posterior análise. Para a leitura em espectrofotômetro foram utilizadas cubetas quadradas de vidro óptico com espessura de 10 mm e volume de 4 mL. A capacidade de remoção foi determinada pelo balanço de massa, conforme a Equação 3.1:

$$\bar{q} = \frac{V(C_o - C)}{m_{ads}} \quad (3.1)$$

Sendo:  $\bar{q}$  a quantidade média de soluto por massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $V$  o volume da solução (L);  $C_0$  a concentração inicial de soluto na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C(t)$  a concentração de soluto na solução após determinado tempo ( $\text{mg L}^{-1}$ ); e  $m_{ads}$  a massa de adsorvente (g).

Por fim, a influência da variação da temperatura de carbonização, rampa de aquecimento e tempo de carbonização na remoção de corante foram avaliados pela Metodologia da Superfície de Resposta. A partir da superfície obtida foram determinadas as melhores condições para a produção do biocarvão de osso de tilápia.

### **3.2.3. Ativação do Biocarvão**

Com as melhores condições para a produção do carvão de osso de tilápia estabelecidas, foi avaliada a possibilidade de um aumento na capacidade de remoção de corante pela ativação do material.

#### **3.2.3.1. Carbonização**

Os biocarvões foram produzidos a partir dos ossos in natura, utilizando forno mufla em atmosfera inerte de gás  $\text{N}_2$  com temperatura controlada. Para a carbonização foi utilizada vazão de  $\text{N}_2$  de  $10 \text{ L min}^{-1}$ , com rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , temperatura final de  $550^\circ\text{C}$  e tempo de patamar de carbonização de 120 min.

Os materiais obtidos foram submetidos a lavagem com ácido clorídrico (HCl) 0,01 M, visando a retirada das cinzas acumuladas nos poros devido ao processo de carbonização. Para isso, utilizando Becker de 2 L, cada material foi colocado em contato com 1,5 L de solução ácida e mantido sob agitação branda constante por 12 h. Em seguida foram lavados com água destilada em excesso, secos a  $105^\circ\text{C}$  e armazenados em sacos plásticos a temperatura ambiente.

#### **3.2.3.2. Ativação Química**

Para ativação química foram utilizados ácido clorídrico (HCl), nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), e as bases hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio

(KOH). Ainda, foi avaliada a ativação com o sal cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ). Todas as soluções utilizadas com concentração de 1 M.

Em cada ativação química realizada, 200 g de biocarvão foram colocadas em contato com 2 L de solução ácida, básica ou salina sob agitação constante pelo período de 24h. Em seguida, cada um dos biocarvões foi colocado em forno mufla sob atmosfera de  $N_2$  (fluxo de  $10 \text{ mL min}^{-1}$ ) com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  sob temperatura de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  por 60 min. Cada um dos biocarvões foi lavado com solução de HCl 0,01 M, em seguida com água destilada em abundância, logo após foram secos a  $105^\circ\text{C}$  e então armazenados em sacos plásticos a temperatura ambiente.

### 3.2.3.3. Ativação Física

Alguns trabalhos (HU *et al.*, 2014; TSAI *et al.*, 2001), mostram que a presença de  $CO_2$  a altas temperaturas aumenta a formação de poros no material calcinado. Dessa forma, utilizando o carvão que obteve os melhores resultados foi realizado teste de carbonização sob atmosfera de gás carbônico ( $CO_2$ ). Para isso, foram utilizadas as mesmas condições de produção do biocarvão. Após o tempo de carbonização, 120 min a  $550^\circ\text{C}$ , o fluxo de  $N_2$  foi substituído por  $CO_2$  e a temperatura do forno mufla elevada até  $900^\circ\text{C}$ , com rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , permanecendo sob essa condição por mais 120 min. Após esse processo, o biocarvão obtido foi colocado em contato com solução de HCl (0,01 M), em seguida lavado com água destilada em excesso, secos a  $105^\circ\text{C}$  e armazenados em sacos plásticos a temperatura ambiente.

### 3.2.3.4. Remoção do Corante Reativo Azul 5G dos Biocarvões após Ativação

Os biocarvões obtidos, com e sem ativação, foram avaliados de acordo com a remoção do corante reativo azul 5G. Em frascos Erlenmeyer de 125 mL, foram colocados 150 mg de adsorvente em contato com 50 mL de solução de corante na concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , sob agitação de 100 rpm, a temperatura ambiente por um período de 24 h. Os testes de remoção foram realizados em triplicata. Em seguida as amostras foram coletadas, centrifugadas e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis.

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO

Foi realizada a caracterização do biocarvão produzido utilizando as técnicas da fisissorção de N<sub>2</sub>, microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios X (EDX), espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) e análise do pH do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>). Com estas análises espera-se definir as características físicas e químicas do biocarvão e, dessa forma, compreender como ocorre o processo de retenção das moléculas do corante reativo azul 5G e do fármaco Tetraciclina.

#### 3.3.1. Fisissorção de Nitrogênio

Inicialmente, visando retirar toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material, o biocarvão de osso de tilápia foi submetido a um pré-tratamento a 150°C por 3 h sob vácuo. Em seguida, foi caracterizado através de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>). As isotermas foram registradas na temperatura do N<sub>2</sub> líquido (77 K) utilizando equipamento *Nova 2000e – Quantachrome*®. A análise foi realizada na faixa de pressão relativa de 10<sup>-6</sup> a 1, com tempo de equilíbrio de 30 s. A área superficial foi calculada pelo modelo matemático de BET (Brunauer, Emmett e Teller), o volume de poros e o tamanho médio dos poros foram determinados através do modelo BJH (Barret-Joyner-Halenda) e o volume específico de microporos pelo modelo de HK (Horvath-Kawazoe). A análise foi realizada no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis, localizado no Departamento de Engenharia e Exatas da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina.

#### 3.3.2. Micicroscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

As amostras de carvão foram previamente pulverizadas com ouro, em seguida analisadas com tensão de aceleração igual a 30 kV e corrente de feixe igual a 100 pA. As micrografias de alta resolução foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (*Electron Microscopy*, modelo: *LEO - 440i*).

A composição química do biossorvente foi determinada por espectrômetro de energia dispersiva de Raio-X (EDX) (*Oxford – 7060*), equipamento que está acoplado ao MEV. Na obtenção dos espectros do EDX, foi utilizada a tensão de 30 kV com corrente de feixe de 600 pA.

As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis, localizado no Departamento de Engenharia e Exatas da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina.

### **3.3.3. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)**

Para determinar os grupos funcionais presentes no biocarvão foi utilizada a espectroscopia no IV-TF. As análises, realizadas no aparelho IV-TF *Frontier - PERKIN ELMER®*, foram aplicadas nos ossos in natura, no biocarvão antes e após o processo de sorção e também no biocarvão após contato com solução ácida (pH 2).

Ainda, visando determinar as mudanças nos grupos funcionais pelas ativações físicas e químicas, a análise do IV-TF foi realizada nos ossos, no biocarvão sem ativação e nos biocarvões após as ativações.

Todos os espectros foram obtidos por refletância difusa na faixa de 4000 a 550  $\text{cm}^{-1}$ , número de acumulações de 16 e resolução de 4,0  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.3.4. Difração de Raios X (DRX)**

O método consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó, com diâmetro de partículas < 200 mesh (0,074 mm), compactado sobre um suporte formando uma pastilha. Os difratogramas de raios X dos ossos de tilápia, do biocarvão e do biocarvão adsorvido com corante, foram obtidos em um difratômetro *BRUKER® (D2 PHASER)* operando no modo de varredura contínua, com radiação Cu-K $\alpha$  (1,5418 Å) e filtro de níquel, com uma voltagem de 30 KV e corrente de 10 mA. A varredura foi efetuada entre 5° e 80° no ângulo de 2 $\theta$ , com tempo de passo de 0,2 s e passo angular de 0,01012°.

A partir dos dados de difração de raios X foram estimadas as fases cristalina e amorfa de um material (OLIVEIRA, 2004). Utilizando os espectros do DRX dos ossos de tilápia, do biocarvão e do biocarvão após a adsorção do corante reativo azul 5G

foram calculadas as áreas dos espectros de difração de raios X (Figuras I.1 e I.2, ANEXO I). Primeiramente foi obtida a área total do espectro das amostras, conforme mostrado na Figura I.1. Em seguida, foi traçada a linha de base dos espectros, mostrada na Figura I.2. A área entre a linha de base do espectro (Figura I.2) e o eixo x representa a estimativa da área da fração amorfa. Da área total foi subtraída a área amorfa, obtendo-se a área correspondente à porção cristalina dos materiais.

Para o cálculo das porcentagens amorfa e cristalina foram utilizadas as equações I.1 e I.2 (ANEXO I):

|  |       |
|--|-------|
| $\% A_{amorfa} = \frac{A_{amorfa} \cdot 100}{A_{Total}}$ | (I.1) |
|--|-------|

|  |       |
|--|-------|
| $\% A_{cristalina} = \frac{A_{cristalina} \cdot 100}{A_{Total}}$ | (I.2) |
|--|-------|

Sendo,  $A_{amorfa}$  a área da fase amorfa;  $A_{cristalina}$  a área da fase cristalina; e  $A_{Total}$  a área total.

### 3.3.5. Ponto de Carga Zero ( $pH_{pcz}$ )

A avaliação do  $pH_{pcz}$  foi determinada pelo método do “experimento dos 11 pontos” (REGALBUTO & ROBLES, 2004). Esse experimento consiste em preparar soluções aquosas de NaCl 0,01 M, cada uma delas com pH inicial diferente, variando na faixa de pH 1 a 11. O pH das soluções foi ajustado utilizando-se soluções de NaOH 0,01 M e HCl 0,01 M. Em Erlenmeyers de 125 mL contendo 200 mg de biocarvão cada, foram adicionados 50 mL das soluções previamente preparadas. As análises foram realizadas em duplicata, utilizando agitador orbital a 80 rpm e a temperatura ambiente. Após 24 h de contato entre a solução e o adsorvente foram medidos os valores do pH de equilíbrio das amostras.

## 3.4. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Para todos os experimentos de sorção foi utilizado biocarvão com diâmetro de partículas ( $dp$ ) na faixa de  $0,3 < dp < 0,7$  mm.

### 3.4.1. Testes Preliminares

Os testes preliminares de adsorção foram realizados para verificar a influência do pH, temperatura e velocidade de agitação na capacidade de remoção do biocarvão. Os testes foram realizados utilizando determinada massa de biocarvão, 50 mL de solução (corante ou fármaco) em Erlenmeyer de 125 mL, sob temperatura e agitação constantes em mesa agitadora orbital. Após 24 h as amostras foram coletadas, centrifugadas e analisadas em espectrofotômetro UV-VIS.

Nos testes realizados para verificar a remoção da Tetraciclina, foi utilizada 200 mg de biocarvão e concentração 200 mg L<sup>-1</sup>, sendo avaliados pH (de 3 a 11), temperatura (30, 40 e 50 °C) e velocidade de agitação (80, 100 e 150 rpm).

Em relação aos testes de remoção de corante, na realidade foram realizados testes cinéticos em diferentes condições de concentração inicial, pH (de 2 a 9), temperatura (30, 40 e 50 °C) e velocidade de agitação (80, 100 e 150 rpm). A descrição dos testes é apresentada na subseção seguinte.

### 3.4.2. Testes Cinéticos

No estudo da cinética de sorção do corante reativo azul 5G foram avaliadas diferentes condições de concentração inicial da solução (de 25 a 300 mg L<sup>-1</sup>), pH (de 2 a 9), temperatura (30, 40 e 50 °C) e velocidade de agitação (80, 100 e 150 rpm). Todos os testes foram realizados sob temperatura e agitação constantes, utilizando Erlenmeyer de 125 mL contendo 50 mL de solução de corante em contato com 200 mg de biocarvão. Primeiro, avaliou-se diferentes concentrações iniciais, sob condições constantes de pH (6,2), temperatura (25 °C) e agitação (100 rpm). Para os experimentos seguintes utilizou-se a concentração inicial de 200 mg L<sup>-1</sup>. Em seguida, diferentes valores de pH (faixa de pH 2 a 9) foram avaliados, sob condições constantes de temperatura (25 °C) e agitação (100 rpm). Mantendo o pH que obteve a maior taxa de remoção de corante (pH 2) avaliou-se três temperaturas do processo de sorção (30, 40 e 50 °C) sob agitação constante de 100 rpm. Finalmente, mantendo fixo os valores de pH e temperatura (pH 2 e 50 °C) três diferentes velocidades de agitação foram avaliadas (80, 100 e 150 rpm). Para todos os experimentos com corante, em

intervalos de tempo predeterminados amostras foram coletadas até um tempo total de 45 h.

No estudo da cinética de sorção da Tetraciclina, utilizando as melhores condições determinadas nos testes preliminares (pH 7, 40 °C e 150 rpm), diferentes concentrações iniciais (50, 200 e 600 mg L<sup>-1</sup>) foram avaliadas. Os experimentos cinéticos foram conduzidos em Erlenmeyers de 125 mL, contendo 50 mL de solução em contato com 200 mg de biocarvão sob temperatura e agitação controladas. Para todos os experimentos com a tetraciclina, em intervalos de tempo predeterminados amostras foram coletadas até um tempo total de 120 h

Para ambos, corante reativo azul 5G e Tetraciclina, as concentrações foram determinadas em espectrofotômetro UV-Vis e calculadas pela Equação (3.1).

### **3.4.3. Testes de Equilíbrio**

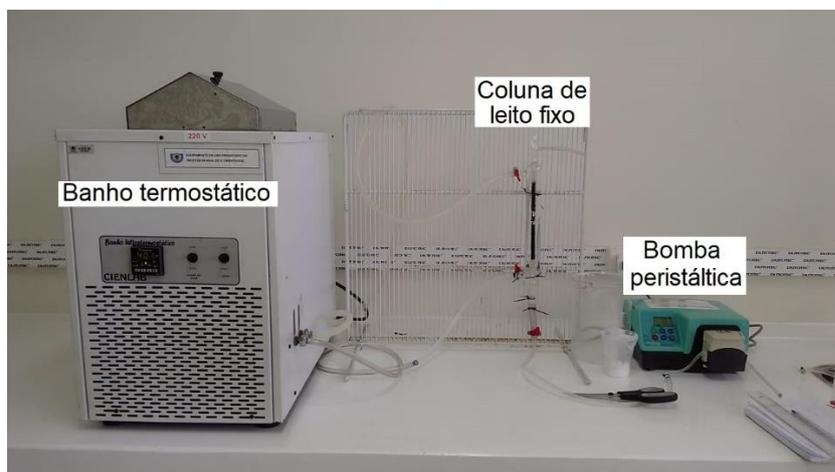
Os experimentos de equilíbrio de adsorção do corante reativo azul 5G foram realizados nas melhores condições avaliadas nos testes cinéticos (pH 2, 50 °C e 150 rpm), variando tanto as concentrações iniciais de corante (de 100 a 600 mg L<sup>-1</sup>) quanto a massa de biocarvão (faixa de 50 a 300 mg). Os testes foram conduzidos em frascos Erlenmeyer de 125 mL contendo 50 mL de solução do corante em contato com o adsorvente. As amostras foram mantidas sob agitação e temperatura constantes por 40 h, e então coletadas, centrifugadas e analisadas por espectrofotômetro UV-vis.

Os experimentos de equilíbrio de adsorção da Tetraciclina foram realizados nas melhores condições avaliadas nos testes preliminares (pH 7, 40 °C e 150 rpm), variando tanto as concentrações iniciais de tetraciclina (de 50 a 600 mg L<sup>-1</sup>) quanto a massa de biocarvão (faixa de 50 a 500 mg). Os testes foram conduzidos em frascos Erlenmeyer de 125 mL contendo 50 mL de solução do fármaco em contato com o adsorvente. As amostras foram mantidas sob agitação e temperatura constantes por 120 h, e então coletadas, centrifugadas e analisadas por espectrofotômetro UV-vis.

### **3.4.4. Coluna de Leito Fixo**

O aparato utilizado para os experimentos em coluna de leito fixo é apresentado na Figura 3.2. O módulo consiste em uma coluna de vidro de dimensões 10 mm de

diâmetro interno e 30 cm de altura total, que foi empacotada com adsorvente até atingir a altura de leito (L) de 20 cm. A coluna é encamisada para que a temperatura seja mantida constante. Operou-se em fluxo ascendente (a fim de evitar a compactação do leito) com vazão volumétrica (Q) de  $2 \text{ mL min}^{-1}$ . A coluna foi alimentada com a solução por uma bomba peristáltica (*Cole-Parmer* 6-600 rpm).



**Figura 3.2** - Módulo experimental de adsorção em coluna de leito fixo: (1) Tanque de alimentação, (2) Bomba peristáltica, (3) Coluna de adsorção, (4) Frasco de coleta de amostra.

Os experimentos com o corante reativo azul 5G foram conduzidos a temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$  e pH inicial 2, baseado nos resultados obtidos nos testes cinéticos de adsorção em sistema batelada. Para avaliar o processo de sorção em coluna de leito fixo foram utilizadas as concentrações iniciais de solução de corante de 25, 50, 100 e  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . Amostras da solução foram coletadas periodicamente no topo da coluna até a total saturação do adsorvente. As concentrações das amostras foram determinadas por espectrofotometria UV-VIS.

Para os experimentos com tetraciclina foram utilizadas temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$  e pH inicial 7, baseado nos resultados obtidos nos testes preliminares de adsorção em sistema batelada. Foram avaliadas as concentrações iniciais de Tetraciclina em solução de 5, 50 e  $600 \text{ mg L}^{-1}$ . Amostras da solução foram coletadas periodicamente no topo da coluna até a total saturação do adsorvente. As concentrações das amostras foram determinadas por espectrofotometria UV-VIS.

### 3.5. MODELAGEM MATEMÁTICA

Modelos matemáticos fenomenológicos foram utilizados na tentativa de descrever o processo de adsorção pelo biocarvão de osso de tilápia. A resolução e simulação dos modelos matemáticos utilizados no trabalho foi realizada no *software Maple® (MapleSoft Inc.)*.

A modelagem matemática apresentada neste trabalho consiste, de forma geral: (i) da estimação dos parâmetros do modelo de isoterma que obtém o melhor ajuste aos dados de equilíbrio; em seguida (ii) desenvolver o equacionamento para os modelos cinéticos fenomenológicos (para sistema batelada), utilizando a equação do modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais para descrever a relação de equilíbrio; e (iii) utilizando os parâmetros estimados obtidos dos modelos de equilíbrio e cinética em sistema batelada, desenvolver um modelo preditivo para adsorção em coluna de leito fixo.

#### 3.5.1. Equilíbrio de Adsorção

Para representar os dados de equilíbrio de adsorção pelo biocarvão de osso de tilápia foram utilizadas as isotermas de Langmuir (Equação 3.2), BET (Equação 3.3) e a combinação destes dois modelos, denominada de Langmuir+BET (Equação 3.4).

$$q_{eq} = \frac{q_{max}^L \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (3.2)$$

Sendo:  $q_{eq}$  a quantidade adsorvida por massa de adsorvente após sistema atingir o equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ); a máxima quantidade de adsorbato por unidade de massa de adsorvente necessária para a formação completa da monocamada da superfície ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $b$  a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a entalpia de adsorção, também conhecida como constante de afinidade ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $C_{eq}$  a concentração de equilíbrio na fase fluida ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$$q_{eq} = \frac{q_{max}^B \cdot K_S \cdot C_{eq}}{(1 - K_L \cdot C_{eq}) \cdot [1 + (K_S - K_L) \cdot C_{eq}]} \quad (3.3)$$

Sendo:  $K_S$  a constante de equilíbrio da adsorção em monocamada ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $K_L$  a constante de equilíbrio da adsorção em multicamada ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

$$q_{eq} = \left[ \frac{q_{max}^I b_{LB} C_{eq}}{1 + b_{LB} C_{eq}} \right]_{Langmuir} + \left[ \frac{q_{max}^{II} K_{S1} C_{eq}}{(1 - K_{L1} C_{eq}) [1 + (K_{S1} - K_{L1}) C_{eq}]} \right]_{BET} \quad (3.4)$$

Sendo  $q_{max}^I$  a máxima quantidade de adsorbato por unidade de massa de adsorvente necessária para a formação completa da monocamada da superfície ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e;  $q_{max}^{II}$  a máxima quantidade de adsorbato por unidade de massa de adsorvente necessária para a formação completa da multicamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

A combinação dos modelos de Langmuir e de BET foi avaliada pois permite estimar as quantidades adsorvidas na monocamada e na multicamada pela verificação dos valores de  $q_{max}^I$  e  $q_{max}^{II}$ , respectivamente.

Os ajustes das isotermas de equilíbrio foram avaliados pela busca do valor mínimo da função objetivo, utilizando como base o método de otimização Simplex Downhill (NELDER *et al.*, 1965). Os parâmetros dos modelos de equilíbrio foram obtidos dos dados experimentais e a busca pelo mínimo da função objetivo é representada pela Equação 3.5.

$$FO_{Eq} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\bar{q}_{eq,i}^{exp} - \bar{q}_{eq,i}^{mod}}{\bar{q}_{eq,n}^{exp}} \right)^2 \quad (3.5)$$

Sendo  $\bar{q}_{eq,i}^{exp}$  a taxa de remoção no equilíbrio;  $\bar{q}_{eq,i}^{mod}$  a taxa de remoção no equilíbrio estimada pelo modelo;  $\bar{q}_{eq,n}^{exp}$  a taxa de remoção no equilíbrio no  $n$ ésimo experimento.

### 3.5.2. Cinética de Adsorção

Para determinar qual a etapa limitante da cinética de adsorção em sistema batelada, foram aplicados três modelos distintos. Cada um destes considera um tipo diferente de resistência ao processo de transferência de massa do seio da fase líquida até a superfície do adsorvente. O primeiro considera a resistência externa à transferência de massa (RETM), o segundo a resistência interna à transferência de massa (RITM) e o terceiro modelo proposto considera a adsorção nos sítios ativos e ainda a formação de múltiplas camadas (AM) como sendo a etapa limitante do processo global. Em cada modelo matemático, apenas uma das etapas da transferência de massa é considerada.

O desenvolvimento matemático dos três modelos propostos foi realizado com base nas seguintes hipóteses: (i) o sólido é homogêneo; (ii) mistura ideal na fase líquida; (iii) processo isotérmico e isobárico; e (iv) propriedades físicas constantes das fases sólida e líquida.

O modelo de isoterma Langmuir+BET (Equação 3.4) foi utilizado para descrever o equilíbrio de sorção no desenvolvimento dos modelos cinéticos fenomenológicos, pois obteve o melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio, tanto para o corante reativo azul 5G quanto para a Tetraciclina.

O balanço de massa da fase líquida para os três modelos cinéticos fenomenológicos é descrito pela Equação (3.1). Para o caso dos modelos de cinética de adsorção as variáveis  $\bar{q}$  e  $C$  (Equação (3.1)) são consideradas dependentes do tempo, ou seja,  $\bar{q}(t)$  e  $C(t)$ .

### 3.5.2.1. Modelo de Resistência Externa à Transferência de Massa (RETM)

A equação utilizada para descrever o modelo RETM foi a Equação 2.1.

Quando a resistência externa é considerada como etapa limitante da transferência de massa, a concentração na fase líquida na interface sólido-líquido ( $C^*(t)$ ) está relacionada ao modelo de isoterma de equilíbrio. Assim, a Equação (2.1) pode ser expressa pela Equação (3.6).

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{q}(t) = \frac{k_F}{\rho_B} (C(t) - C_{eq}(t)) \quad (3.6)$$

Sendo:  $C_{eq}$  a concentração na fase líquida no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Assim, o equilíbrio na interface sólido-líquido foi descrito pela Equação (3.7).

$$\bar{q}(t) = \frac{q_{max}^I b_{LB} C_{eq}(t)}{1 + b_{LB} C_{eq}(t)} + \frac{q_{max}^II K_{S1} C_{eq}(t)}{(1 - K_{L1} C_{eq}(t)) [1 + (K_{S1} - K_{L1}) C_{eq}(t)]} \quad (3.7)$$

O modelo de RETM foi resolvido pelo método de Runge-Kutta-Fehlberg utilizando as Equações (3.6) e (3.7). As condições iniciais são dadas pelas Equações (3.8) e (3.9).

$$C(0) = C_0 \quad (3.8)$$

$$\bar{q}(0) = 0 \quad (3.9)$$

### 3.5.2.2. Modelo de Resistência Interna à Transferência de Massa (RITM)

A possibilidade da difusão intrapartícula foi avaliada pelo modelo de RITM, devido a presença de estrutura porosa. Para esse caso, a isoterma de Langmuir+BET expressa pela Equação (3.7). Para os cálculos do modelo foram utilizadas as Equações (2.2) e (3.7).

$$\frac{\partial}{\partial t} q(r, t) = \frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} q(r, t) \right) \quad (2.2)$$

$$\bar{q}(t) = \frac{q_{max}^I b_{LB} C_{eq}(t)}{1 + b_{LB} C_{eq}(t)} + \frac{q_{max}^II K_{S1} C_{eq}(t)}{(1 - K_{L1} C_{eq}(t)) [1 + (K_{S1} - K_{L1}) C_{eq}(t)]} \quad (3.7)$$

O modelo de RITM foi resolvido utilizando o método das linhas. A equação diferencial parcial do modelo RITM (Equação 2.2) foi discretizada em relação ao raio ( $r$ ), resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias em relação ao tempo. O sistema com condições iniciais apresentadas nas Equações (3.8) e (3.9), foi então resolvido pelo método de Runge-Kutta-Fehlberg (RKF45).

### 3.5.2.3. Modelo de Adsorção em Mono e Multicamada (AMM)

Para a resolução do modelo de adsorção em mono e multicamada (AMM) algumas modificações no modelo proposto por Thomas (1944) (Equação 2.4) foram realizadas. Nesse modelo é utilizada a equação de Langmuir, e dessa forma, considera-se apenas a formação de monocamada no processo de sorção. Como proposto anteriormente por Scheufele *et al.* (2016), para complementar o modelo de

Thomas (1944), a consideração da possível formação de multicamada foi levada em conta.

A Equação (3.10) apresenta o modelo de adsorção nos sítios ativos considerando a adsorção e dessorção das moléculas, tanto em mono quanto em multicamada.

$$\frac{d\bar{q}(t)}{dt} = k_a^s(q_{max}^I - \bar{q}(t))C(t) - k_d^s\bar{q}(t) + k_a^L C(t)\bar{q}(t) - k_d^L(\bar{q}(t) - q_{max}^I) \quad (3.10)$$

Sendo:  $k_a^s$  a constante da taxa de adsorção na monocamada ( $L \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ );  $k_d^s$  a constante da taxa de dessorção na monocamada ( $\text{min}^{-1}$ );  $k_a^L$  constante da taxa de adsorção na multicamada ( $L \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ );  $k_d^L$  a constante da taxa de dessorção na multicamada ( $\text{min}^{-1}$ ).

Por definição, os termos  $K_s$  e  $K_L$  são as constantes de equilíbrio da adsorção em mono e multicamada, respectivamente. Esses termos são a relação entre as taxas de adsorção ( $k_a^s$  e  $k_a^L$ ) e dessorção ( $k_d^s$  e  $k_d^L$ ) da respectiva camada. Dessa forma a Equação (3.10) pode ser expressa de acordo com a Equação (3.11). Para esta equação foram utilizadas a isoterma de equilíbrio de Langmuir+BET e os termos  $K_{S1}$  e  $K_{L1}$ .

$$\frac{d\bar{q}(t)}{dt} = k_a^s(q_{max}^I - \bar{q}(t))C(t) - \frac{k_d^s}{K_{S1}}\bar{q}(t) + k_a^L C(t)\bar{q}(t) - \frac{k_d^L}{K_{L1}}(\bar{q}(t) - q_{max}^I) \quad (3.11)$$

O modelo de AMM foi resolvido pelo método de Runge-Kutta-Fehlberg (RKF45) utilizando as Equações (3.7) e (3.11). As condições iniciais são dadas pelas Equações (3.8) a (3.9).

#### 3.5.2.4. Procedimento de Identificação de Parâmetros

Os parâmetros dos modelos cinéticos ( $k_F$ ,  $D_{ef}$ ,  $k_a^L$  e  $k_a^s$ ) foram obtidos dos dados cinéticos experimentais e a busca pelo mínimo da função objetivo é representada pela Equação 3.12.

$$FO_{cin} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{q_i^{exp} - q_i^{mod}}{q_i^{exp}} \right)^2 \quad (3.12)$$

Sendo  $q_i^{exp}$  a taxa de remoção obtida nos experimentos;  $q_i^{mod}$  a taxa de remoção estimada por cada um dos modelos cinéticos;  $\bar{q}_{eq,i}^{exp}$  a taxa de remoção no equilíbrio.

### 3.5.3. Coluna de Leito Fixo

Na aplicação do modelo preditivo de adsorção em coluna de leito fixo, algumas considerações foram feitas: (i) processo isotérmico e isobárico; (ii) porosidade constante do leito; (iii) velocidade intersticial constante; (iv) propriedades físicas do adsorvente e da solução constantes; e (v) dispersão radial na coluna de leito fixo desprezível.

O balanço de massa para a fase líquida do processo adsorativo em coluna de leito fixo é apresentado na Equação (3.13).

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} + \frac{\rho_L}{\varepsilon} \underbrace{\frac{\partial \bar{q}(z, t)}{\partial t}}_{\text{Taxa de adsorção}} - D_L \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} = 0 \quad (3.13)$$

Sendo:  $C$  e  $\bar{q}$  são funções que dependem da altura do leito ou da coordenada  $z$ -axial ( $0 \leq z \leq L$ ) e do tempo ( $t$ ) representando as concentrações do adsorbato na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e as concentrações médias de adsorbato por massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente;  $u_0$  a velocidade intersticial ( $\text{cm min}^{-1}$ );  $\rho_L$  a densidade do leito ( $\text{g L}^{-1}$ );  $\varepsilon$  a porosidade do leito,  $D_L$  o coeficiente de dispersão axial na fase líquida ( $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ ) e  $L$  é o comprimento do leito (cm).

A taxa de acúmulo na fase sólida, ou taxa de adsorção, é representada no terceiro termo da Equação (3.13). Essa taxa é dependente da etapa controladora do processo de transferência de massa da fase líquida para a fase sólida, ou seja, está relacionada a cinética de adsorção. Como o modelo de RITM obteve os melhores ajustes aos dados experimentais cinéticos em sistema batelada, a difusão nos poros do biocarvão deve ser considerada como a etapa limitante.

A difusão intrapartícula é descrita pela Lei de Fick, no caso do biocarvão de osso de tilápia foi considerado uma casca esférica como volume de controle (Equação (2.2)). A fim de facilitar a solução do sistema resultante de equações diferenciais, uma

aproximação originalmente proposta por Glueckauf & Coates (1947) foi aplicada. Essa aproximação, chamada de modelo “*Linear Driving Force*” (LDF), é válida quando o perfil de concentração é parabólico como mostrado por Cruz *et al.* (2006). Desse modo, o termo da taxa de adsorção pode ser descrito pela Equação (3.14).

$$\frac{\partial \bar{q}(z, t)}{\partial t} = -k_s(\bar{q}(z, t) - \bar{q}^*(z, t)) \quad (3.14)$$

Sendo:  $\bar{q}^*$  a concentração média de soluto no adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $k_s$  o coeficiente volumétrico de transferência de massa no adsorvente ( $\text{h}^{-1}$ ).

A partir do parâmetro da difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ), obtido do modelo de RITM, é possível obter o coeficiente volumétrico de transferência de massa ( $k_s$ ) pela correlação proposta por Serbezov & Sotirchos (2001), apresentada na Equação (3.15). Para esta correlação foi considerado o tamanho de partícula de 0,5 mm, baseado na média do diâmetro de partícula utilizada experimentos ( $0,3 < dp < 0,7$  mm), e considerando-se que a partícula adsorvente se trata de uma esfera.

$$k_s = \frac{15D_{ef}}{r_p^2} \quad (3.15)$$

Sendo:  $r_p$  o raio da partícula adsorvente.

Como a isoterma de Langmuir+BET obteve o melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio, o termo relativo ao equilíbrio da Equação (3.14) pode ser expresso de acordo com a Equação (3.16). Ainda, o termo da concentração média de soluto no adsorvente (Equação (3.14)) pode ser expresso pelo Equação 3.17.

$$\bar{q}^*(z, t) = \frac{q_{max}^I b_{LB} C(z, t)}{1 + b_{LB} C(z, t)} + \frac{q_{max}^{II} K_{S1} C(z, t)}{(1 - K_{L1} C(z, t)) [1 + (K_{S1} - K_{L1}) C(z, t)]} \quad (3.16)$$

$$\bar{q}(z, t) = \frac{V(C_0 - C(z, t))}{m_{ads}} \quad (3.17)$$

As condições iniciais e de contorno utilizadas para a resolução da Equação 3.13 são dadas pelas Equações (3.18)-(3.19) e (3.20)-(3.21), respectivamente.

$$C(z, 0) = 0 \quad (3.18)$$

$$\bar{q}(z, 0) = 0 \quad (3.19)$$

$$D_L \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0} = u_0(C(0, t) - C_0) \quad (3.20)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (3.21)$$

O modelo preditivo de adsorção em coluna de leito fixo foi discretizado utilizando o método das linhas. A Equação Diferencial Parcial (Equação (3.13)) foi discretizada em relação a coordenada  $z$  (relativa à altura do leito), resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias em relação ao tempo ( $t$ ). Esse sistema com as condições de contorno e iniciais foi resolvido pelo método de Runge-Kutta-Fehlberg (RKF45) utilizando o *software Maple®*.

Os parâmetros experimentais da Equação (3.13): a velocidade intersticial ( $u_0$ ), o coeficiente de dispersão axial na fase líquida ( $D_L$ ); a densidade ( $\rho_L$ ) e; a porosidade do leito ( $\varepsilon$ ) foram obtidos de acordo com as Equações (3.22) a (3.25), respectivamente.

$$u_0 = \frac{Q}{A_L \varepsilon_L} \quad (3.22)$$

$$\frac{D_L}{u_0 d_p} = \frac{20}{\varepsilon} \left( \frac{D_m}{u_0 d_p} \right) + \frac{1}{2} \quad (3.23)$$

$$\rho_L = \frac{m}{V_L} \quad (3.24)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_L}{\rho_B} \quad (3.25)$$

Sendo:  $Q$  a vazão volumétrica de entrada da coluna ( $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ );  $A_L$  a área da seção transversal ao fluxo ( $\text{cm}^2$ );  $D_L$  o coeficiente de dispersão axial ( $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ );  $D_m$  a difusividade molecular do soluto na solução ( $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ );  $m$  a massa de biocarvão utilizada no empacotamento da coluna (g);  $V_L$  o volume do leito ( $\text{cm}^3$ ); e  $\rho_B$  a densidade do adsorvente ( $\text{g cm}^{-3}$ ); e  $\rho_L$  a densidade do leito fixo ( $\text{g cm}^{-3}$ ).

O termo  $D_m$  (difusividade molecular) é obtido a partir da relação de Einstein-Stokes, apresentada na Equação (3.26).

$$D_m = \frac{k_B T}{6\pi\mu r_m} \quad (3.26)$$

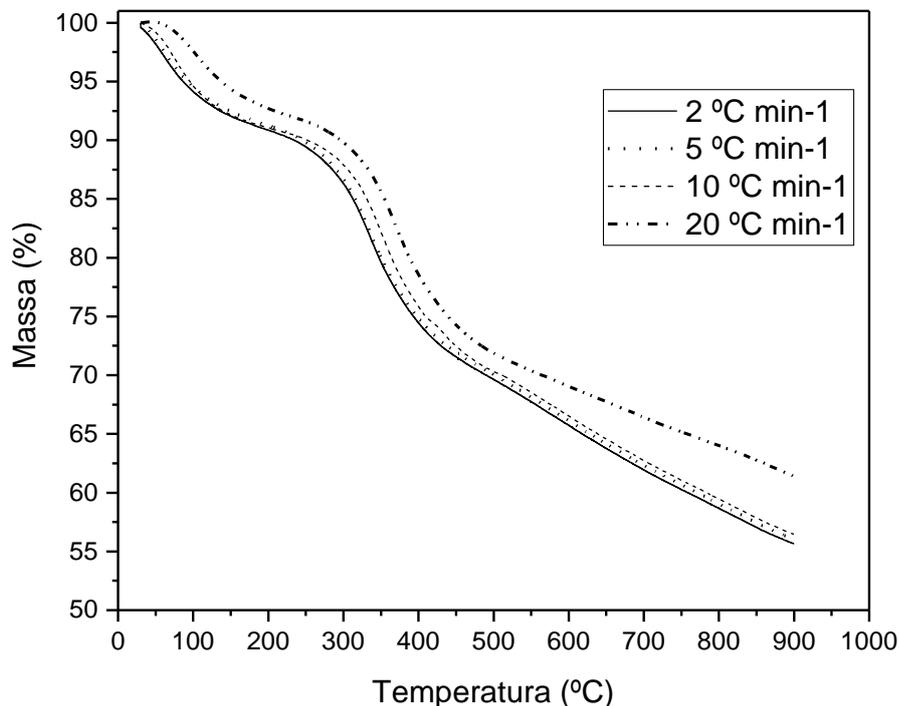
Sendo:  $k_B$  a constante de Boltzmann ( $\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura do sistema (K),  $\mu$  a viscosidade da solução (cP) e  $r_m$  o raio da molécula (cm).

## 4. RESULTADOS

### 4.1. PRODUÇÃO DO BIOCÁRVÃO DE OSSO DE TILÁPIA

#### 4.1.1. Análise Termogravimétrica (ATG)

A primeira etapa do estudo foi a determinação da temperatura de carbonização do osso de tilápia. O resultado da análise termogravimétrica para diferentes rampas de aquecimento, Figura 4.1, mostra perdas de massa até a temperatura de 900°C. É possível notar que há uma diferença significativa na perda de massa nos experimentos realizados na rampa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>, em relação as outras rampas avaliadas. Como a diferença de perda de massa nos experimentos realizados a 2, 5 e 10 °C min<sup>-1</sup> é estatisticamente desprezível (menos que 1%), optou-se por avaliar as rampas de aquecimento na produção do biocárvão a partir de 10 °C min<sup>-1</sup>-devido a economia de energia.



**Figura 4.1** - Análise termogravimétrica do osso de tilápia nas rampas de aquecimento de 2, 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup>.

A análise termogravimétrica realizada com rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e a derivada da termogravimetria (DTG) são apresentadas na

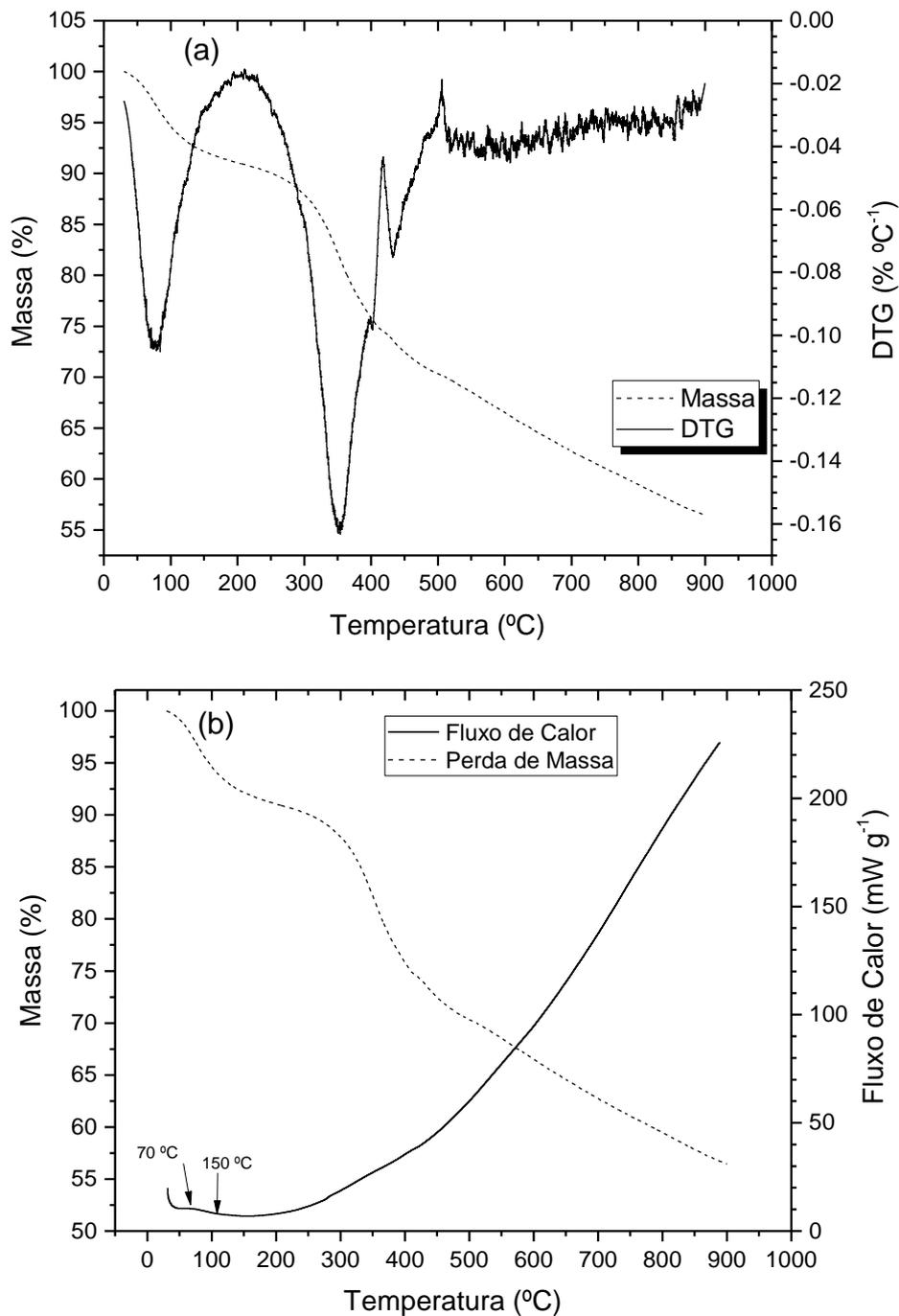
Figura 4.2(a). A perda de massa até aproximadamente 130°C ocorre devido a evaporação de moléculas de água. A desintegração de macromoléculas (possivelmente de colágeno) e substâncias orgânicas são as responsáveis pela significativa perda de massa entre 300 e 500°C (CHAKRABORTY; ROYCHOWDHURY, 2013). A partir de 500°C temos a carbonização da maior parte do material e a conseqüente formação do carvão dos ossos.

É possível notar que entre 500 e 900°C ainda ocorre perda de massa. Segundo Miyahara e Toffoli (2007), isso pode ser resultado de duas reações de decomposição distintas. Uma delas é a desidroxilação de moléculas (nesse caso, principalmente apatitas), que ocorre até aproximadamente 650°C. A outra é conseqüência da dissociação da molécula de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) em óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), que ocorre até temperaturas de 1000°C.

Na Figura 4.2(b) são apresentadas a perda de massa e o fluxo de calor do processo de carbonização com rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Nota-se um pico exotérmico a ≈70 °C, relativo a liberação de energia pela desnaturaçã das proteínas do colágeno (TORRES; TRONCOSO; AMAYA, 2012), que tem sua dissolução e degradação completadas na faixa de 250 a 500 °C (Figura 4.2(a)).

Na faixa de 70 a 150 °C, Figura 4.2(b), ocorre um processo endotérmico relativo a evaporação de moléculas de água (BERNAL *et al.*, 2002). Acima de 150 °C percebe-se um processo exotérmico (quase que contínuo) ocorre. Este comportamento é resultado da liberação de energia da decomposição de macromoléculas orgânicas (colágeno) até 450-500 °C e, na faixa de 600 -900 °C, da desidroxilação de parte das apatitas e dissociação de carbonatos ( $\text{CaCO}_3$  e apatitas carbonatadas) (LEÓN-MANCILLA *et al.*, 2016; MIYAHARA; GOUVÊA; TOFFOLI, 2007; SHALTOUT; ALLAM; MOHARRAM, 2011). Ainda, segundo Ellingham *et al.* (2015), a degradação térmica de compostos dos ossos inicia um processo exotérmico de recristalização das moléculas minerais (apatitas) remanescentes.

Desse modo, percebe-se que a carbonização do osso de tilápia é predominantemente um processo exotérmico resultante, inicialmente, da degradação de moléculas orgânicas e, posteriormente (acima de 200 °C), da decomposição e rearranjo da fase mineral.



**Figura 4.2** - Análise termogravimétrica (ATG) e: (a) derivada da termogravimetria (DTG) com rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> do osso de tilápia; (b) fluxo de calor relativo à perda de massa.

#### 4.1.2. Avaliação dos Parâmetros Operacionais de Obtenção do Biocarvão

Os resultados obtidos no planejamento experimental para a avaliação dos parâmetros operacionais de obtenção do biocarvão de osso de tilápia avaliados neste trabalho são apresentados na Tabela 4.1.

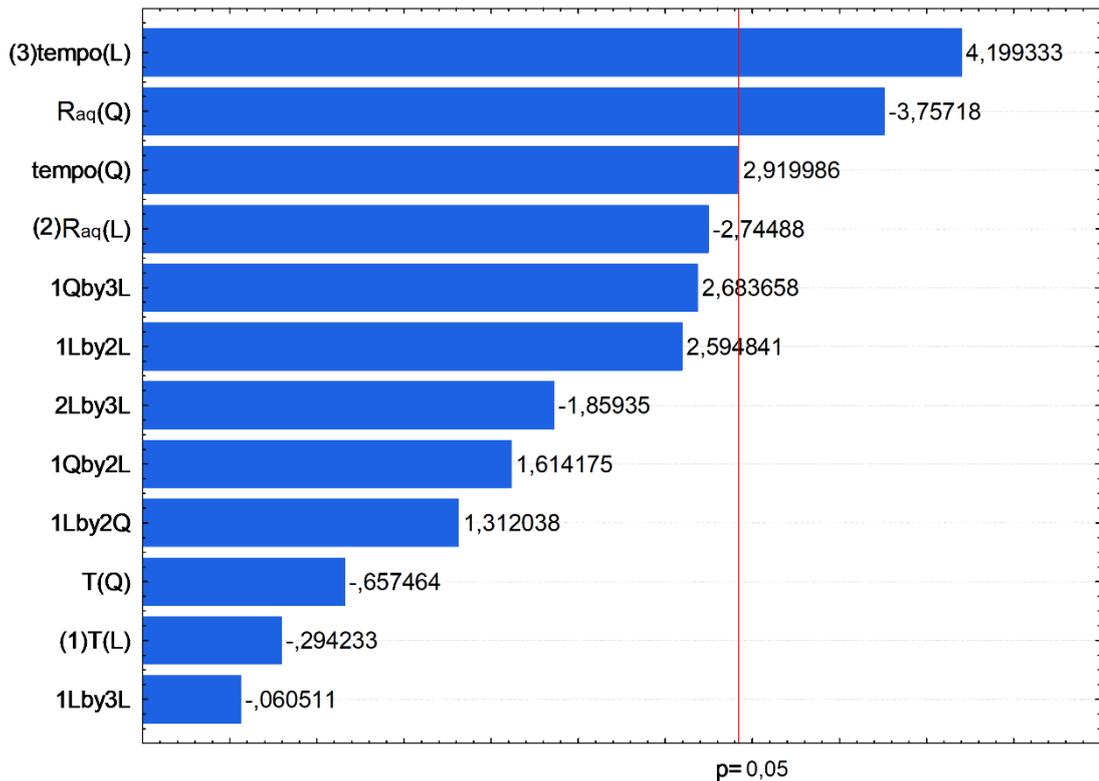
**Tabela 4.1**– Resultados da capacidade de adsorção e porcentagem de remoção do corante reativo azul 5G em função das condições experimentais (rampa de aquecimento, temperatura e tempo de carbonização) utilizadas para a obtenção do biossorvente de osso de tilápia.

| Experimento | Fatores |    |    | Condições Experimentais |                 |                   | q<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | Remoção<br>(%) |
|-------------|---------|----|----|-------------------------|-----------------|-------------------|----------------------------|----------------|
|             | A       | B  | C  | T <sub>carb</sub>       | R <sub>aq</sub> | t <sub>carb</sub> |                            |                |
| 1           | -1      | -1 | 0  | 550                     | 10              | 75                | 7,03±0,04                  | 30             |
| 2           | -1      | 0  | -1 | 550                     | 20              | 30                | 3,35±0,14                  | 19             |
| 3           | -1      | 0  | 1  | 550                     | 20              | 120               | 4,23±0,11                  | 22             |
| 4           | -1      | 1  | 0  | 550                     | 30              | 75                | 4,57±0,45                  | 23             |
| 5           | 0       | -1 | -1 | 700                     | 10              | 30                | 3,27±0,71                  | 19             |
| 6           | 0       | -1 | 1  | 700                     | 10              | 120               | 6,93±0,32                  | 29             |
| 7           | 0       | 1  | -1 | 700                     | 30              | 30                | 3,71±0,21                  | 11             |
| 8           | 0       | 1  | 1  | 700                     | 30              | 120               | 5,50±0,64                  | 25             |
| 9           | 1       | -1 | 0  | 900                     | 10              | 75                | 5,47±0,09                  | 27             |
| 10          | 1       | 0  | -1 | 900                     | 20              | 30                | 3,84±0,42                  | 12             |
| 11          | 1       | 0  | 1  | 900                     | 20              | 120               | 4,66±0,06                  | 23             |
| 12          | 1       | 1  | 0  | 900                     | 30              | 75                | 5,37±0,05                  | 26             |
| 13          | 0       | 0  | 0  | 700                     | 20              | 75                | 4,11±0,16                  | 21             |
| 14          | 0       | 0  | 0  | 700                     | 20              | 75                | 4,45±0,07                  | 13             |
| 15          | 0       | 0  | 0  | 700                     | 20              | 75                | 5,01±0,16                  | 24             |

T<sub>carb</sub> = Temperatura (°C); R<sub>aq</sub> = rampa de aquecimento (°C min<sup>-1</sup>); t<sub>carb</sub> = tempo (min)

A partir dos resultados obtidos pelo planejamento Box-Behnken para a resposta de quantidade de corante azul 5G removido em função dos parâmetros operacionais avaliados, elaborou-se o gráfico de Pareto, apresentado na Figura 4.3. Verifica-se que os efeitos estatisticamente significativos para a remoção de corante são a variável linear de t<sub>carb</sub> e as variáveis R<sub>aq</sub> e t<sub>carb</sub> quadráticas. As interações entre as variáveis avaliadas não apresentaram influências significativas (p-valor<0,05).

Na Tabela 4.2 são apresentados os dados da análise de variância (ANOVA) e da análise de regressão. Dos dados, é possível notar que os efeitos da rampa de aquecimento (R<sub>aq</sub>) e tempo de carbonização (t<sub>carb</sub>), linear e quadrático, tem influência estatística na remoção de corante. Verifica-se também que o modelo proposto se adequa aos dados experimentais, pois pelo teste da estatística F, constata-se que F<sub>calculado</sub> (50,604) é maior que F<sub>(0,05; 12; 4) tabelado</sub> (5,912).



**Figura 4.3** - Gráfico de *Pareto* do planejamento Box-Behnken para a produção de carvão de osso de tilápia.

**Tabela 4.2** - Análise de variância da capacidade de adsorção do corante reativo azul 5G dos carvões produzidos a partir do planejamento Box-Behnken.

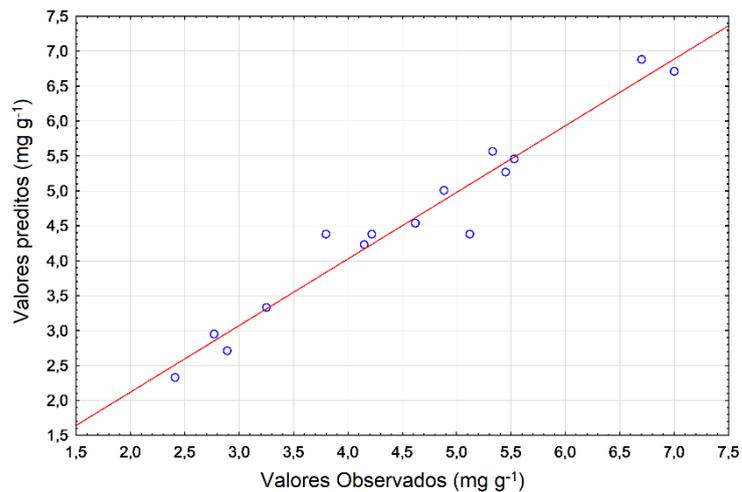
| Fatores             | Graus de Liberdade | Soma dos Quadrados | Média dos quadrados | F      | p-Valor |
|---------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------|---------|
| (1) Temperatura L+Q | 2                  | 0,121              | 0,060               | 0,244  | 0,804   |
| (2) Raq L+Q         | 2                  | 5,366              | 2,683               | 10,825 | 0,045   |
| (3) Tempo L+Q       | 2                  | 6,484              | 3,242               | 13,080 | 0,039   |
| 1*2                 | 3                  | 2,554              | 0,851               | 3,435  | 0,234   |
| 1*3                 | 2                  | 1,812              | 0,906               | 3,656  | 0,215   |
| 2*3                 | 1                  | 0,853              | 0,853               | 3,457  | 0,204   |
| <b>Regressão</b>    | 12                 | 17,189             | 1,432               | 50,604 | 0,195   |
| <b>Erro padrão</b>  | 2                  | 0,413              | 0,207               |        |         |
| <b>Resíduo</b>      | 4                  | 0,113              | 0,0283              |        |         |
| Total               | 16                 | 17,302             | 1,081               |        |         |

Significância=5%;  $R^2 = 0,976$ ;  $R^2$  ajustado = 0,833.

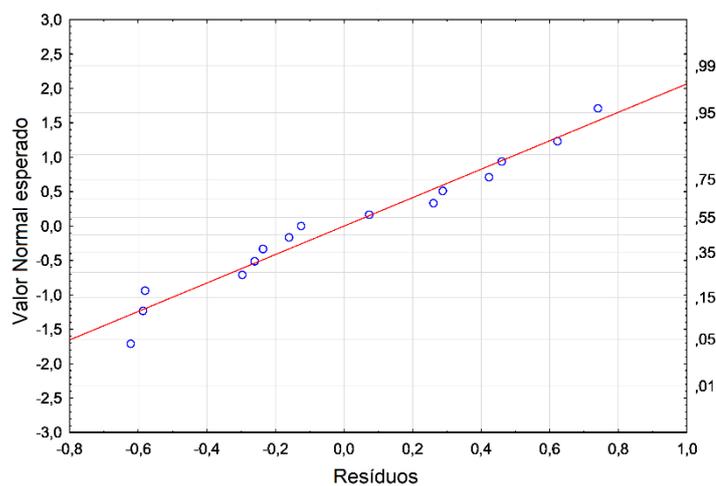
A equação do modelo de regressão descrevendo a remoção de corante é apresentado na Equação 4.1.

$$q = 59,959 - 0,143T - 2,154R_{aq} - 0,237t_{calc} + 0,00009T^2 + 0,026R_{aq}^2 - 0,00034t_{calc}^2 + 0,0038TR_{aq} + 0,00093Tt_{calc} - 0,00094Rt_{calc} - 0,00002TR_{aq}^2 \quad (4.1)$$

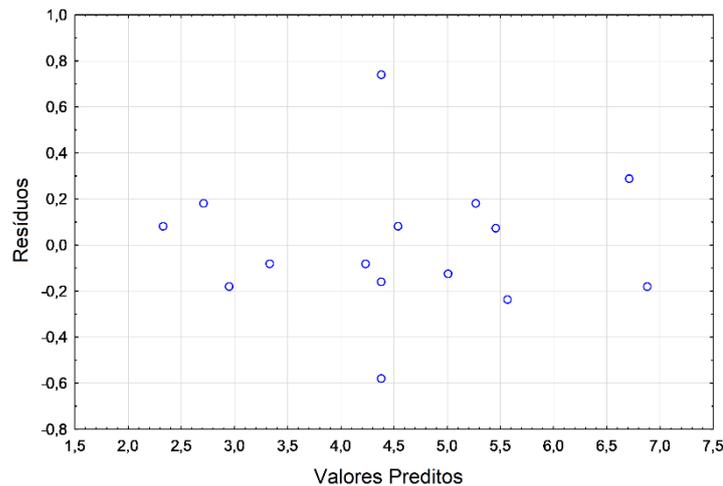
O modelo quadrático ajustado aos dados experimentais descreve o valor de  $R^2$  da variância, sendo esse bom comportamento verificado pelo gráfico dos valores observados versus preditos pelo modelo (Figura 4.4). Os resíduos foram independentes e seguiram uma distribuição normal, como mostrado na Figura 4.5, e o pressuposto de homocedasticidade também foi atendido, como mostra a Figura 4.6.



**Figura 4.4** – Valores Observados x valores preditos para a remoção de corante.



**Figura 4.5** - Valores normais esperados x resíduos para a remoção de corante.

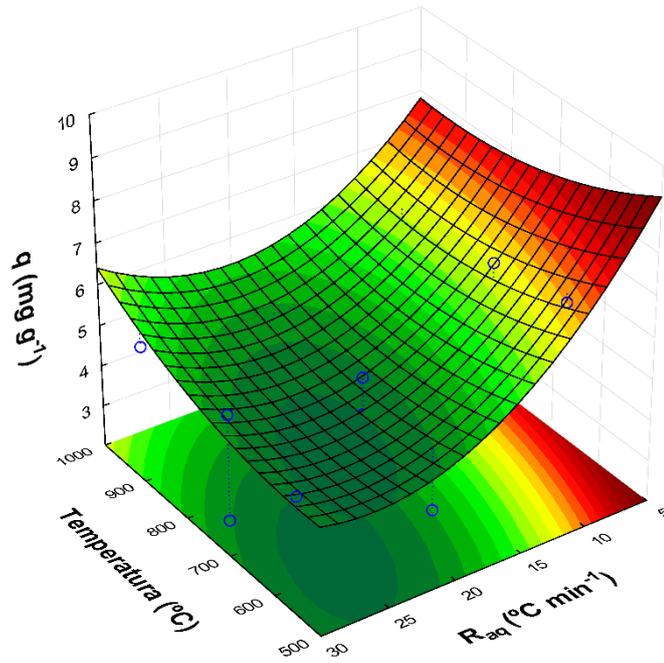


**Figura 4.6** - Valores preditos x resíduos para a remoção de corante.

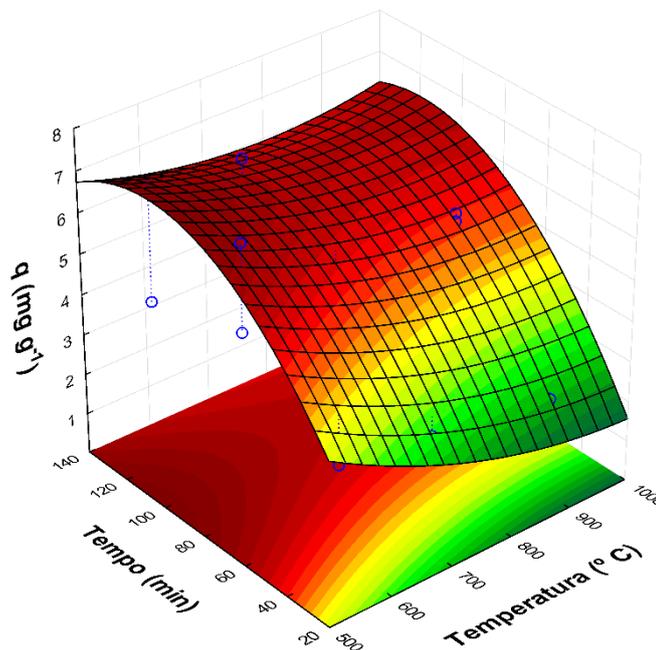
A Figura 4.7 apresenta a superfície de resposta da capacidade de adsorção do corante em função da temperatura de carbonização ( $T_{carb}$ ) e da rampa de aquecimento ( $R_{aq}$ ). É possível notar que  $T_{carb}$  entre 500 e 550°C mostram maior capacidade de adsorção, e que um aumento da  $R_{aq}$  nessa faixa de temperatura faz com que ocorra diminuição dessa capacidade. Na faixa de temperatura avaliada (550 a 900 °C) o aumento da  $R_{aq}$  causa diminuição da capacidade de remoção do corante. Menores taxas de aquecimento proporcionam uma carbonização mais gradual dos ossos resultando em um material mais uniforme e com estrutura porosa mais ordenada (ALKURDI *et al.*, 2019; HAMMOOD; HASSAN; ALKHAFAGY, 2017; ELLINGHAM; THOMPSON; ISLAM, 2015). Com isso, provavelmente, a difusão das moléculas de corante até superfície interna dos poros ocorre mais facilmente.

A Figura 4.8 apresenta a superfície de resposta da capacidade de adsorção do corante em função da temperatura de carbonização ( $T_{carb}$ ) e do tempo de carbonização ( $t_{carb}$ ). Nota-se que o  $t_{carb}$  exerce influência considerável na capacidade adsorptiva de corante, independente da  $T_{carb}$ . Nota-se, que a capacidade de remoção está diretamente relacionada com o aumento do tempo de carbonização e que é necessário um tempo mínimo, cerca de 100 min, para se alcançar os valores máximos obtidos no experimento.

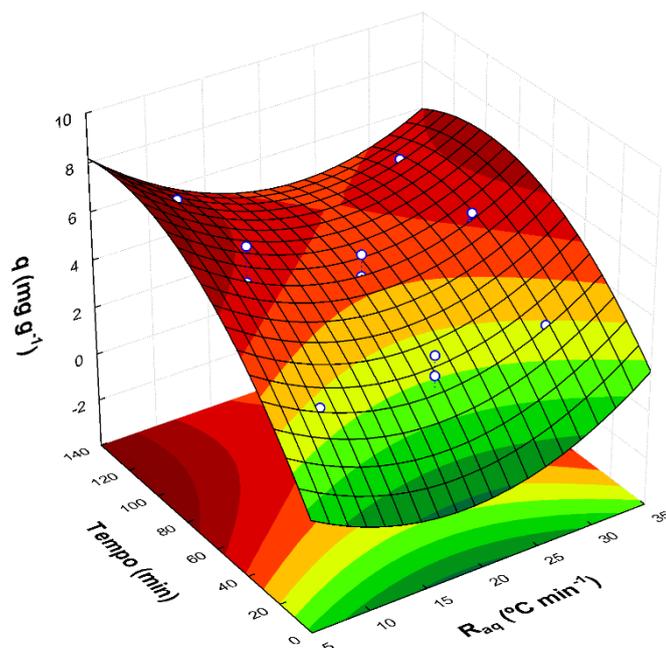
A Figura 4.9 apresenta a superfície de resposta da capacidade de adsorção do corante em função do tempo de carbonização ( $t_{carb}$ ) e da Rampa de aquecimento ( $R_{aq}$ ). Percebe-se que quanto menor a rampa de aquecimento e maior o tempo de carbonização, mais efetivo é o carvão na sorção do corante.



**Figura 4.7** – Superfície de Resposta da capacidade de adsorção do corante reativo azul 5G em função da Temperatura de ativação e rampa de aquecimento.



**Figura 4.8** - Superfície de Resposta da capacidade de adsorção do corante reativo azul 5G em função da Temperatura e do tempo de carbonização.



**Figura 4.9** - Superfície de Resposta da capacidade de adsorção do corante reativo azul 5G em função da rampa de aquecimento e do tempo de carbonização.

Pela avaliação dos dados obtidos, as melhores condições para a produção do carvão de osso de tilápia são: temperatura de 550°C, rampa de aquecimento de 10°C e tempo de carbonização de 120 min. A temperatura de produção foi escolhida a menor possível, visando economia de energia, visto que para as condições avaliadas, a temperatura não exerceu influência significativa. Para a rampa de aquecimento levou-se em consideração a semelhança estatística das análises realizadas a 2, 5 e 10 °C min<sup>-1</sup> (Figura 4.1).

Definidas as condições de obtenção do biocarvão, a próxima etapa do estudo foi a determinação das características físicas e químicas do material.

#### 4.1.3. Caracterização do Biocarvão

A caracterização do biocarvão de osso de tilápia foi realizada com a intenção de determinar as características físicas e químicas do material obtido nas melhores condições de temperatura de carbonização (550 °C), rampa de aquecimento (10 °C min<sup>-1</sup>) e tempo de carbonização (120 min) avaliadas.

##### 4.1.3.1. Fisissorção de N<sub>2</sub>

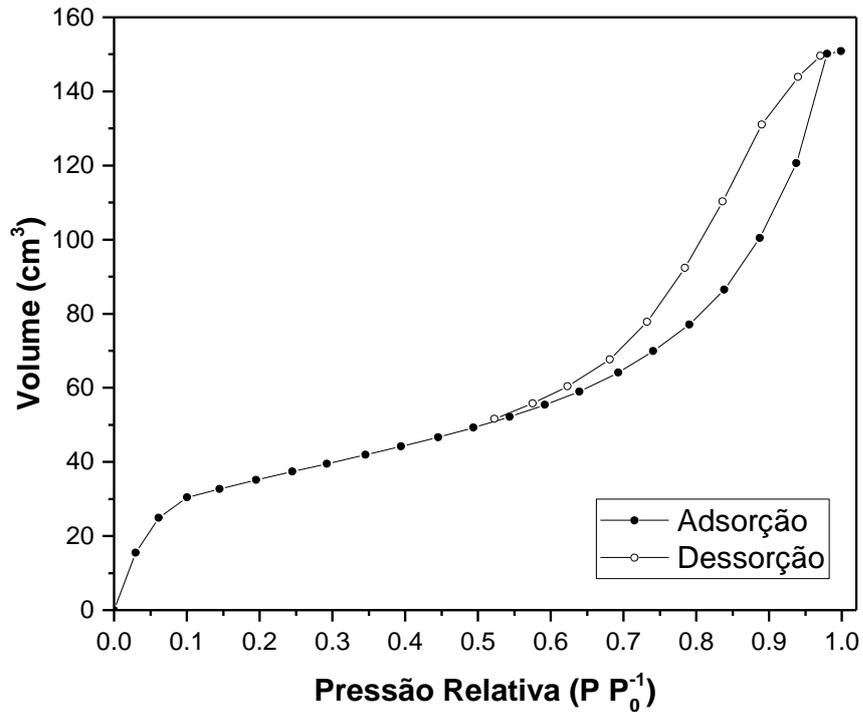
A determinação da área específica, volume de poros e tamanho de poros do biocarvão de osso de tilápia foi realizada pelo método da fisissorção de N<sub>2</sub>. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3** - Área específica, volume de poros e tamanho de poros do biocarvão de osso de tilápia obtidos pelo método da fisissorção de N<sub>2</sub>.

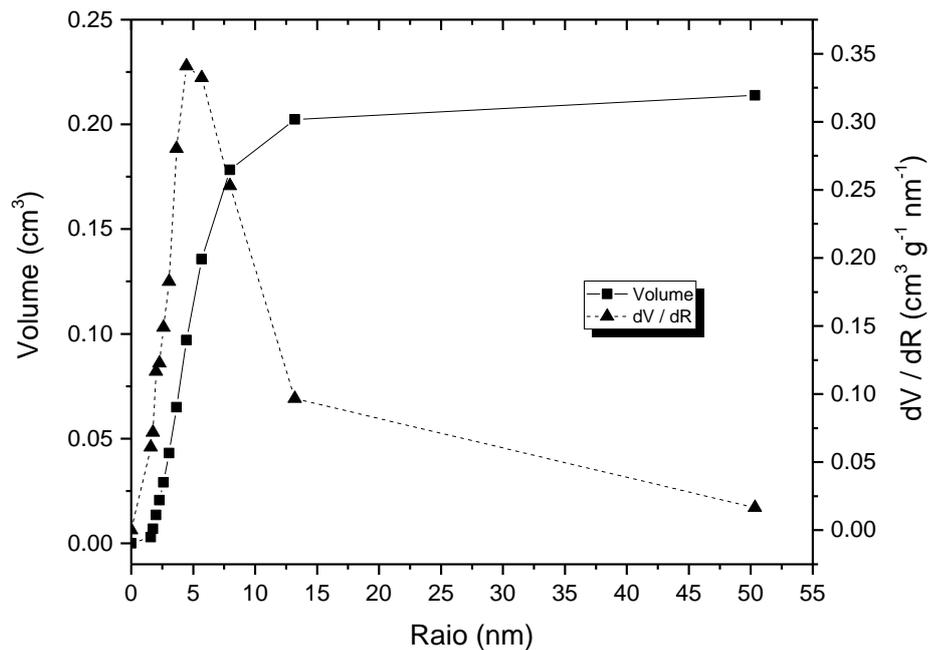
| Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Volume total de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | Volume de microporos (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | Área de microporos (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Diâmetro médio de poros (nm) |
|---|--|---|--|------------------------------|
| 124   | 0,2139   | 0,0511  | 10,4   | 8,9                          |

O biocarvão de osso de tilápia possui uma considerável área quando comparado a outros biossorventes, tais como: o bagaço de cana (SCHEUFELE *et al.*, 2015) com cerca de 8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, a escama de peixe (RIBEIRO *et al.*, 2015b) com 24 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, a argila natural (PADILLA-ORTEGA, 2013) com 42 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e o carvão de osso bovino (LIU *et al.*, 2014) com 15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Entretanto, em comparação com adsorventes comerciais, que apresentam áreas superficiais de até 2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (GUPTA & BHATTACHARYYA, 2011), o biocarvão de osso de tilápia se mostra bastante inferior.

A Figura 4.10 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>. O formato da isoterma de adsorção é semelhante ao do tipo IV(a) (THOMMES *et al.*, 2015), característica de materiais predominantemente mesoporosos. A histerese verificada é do tipo H2(b), que indica a presença de estrutura porosa complexa (apresenta macro, meso e microporos), na qual os efeitos da difusão pela rede de poros não pode ser desprezada (THOMMES *et al.*, 2015). O mesmo comportamento de histerese pode ser verificado em sílicas mesoporosas após tratamento hidrotérmico (THOMMES *et al.*, 2015). Na Figura 4.11 é apresentada a distribuição dos poros, na qual observa-se que a maior quantidade de poros se encontra na faixa de raio compreendida na região de mesoporos de diâmetro pequeno, com maior volume de poros entre 2 e 15 nm.



**Figura 4.10** - Isotermas de fisissorção de  $\text{N}_2$  para o biocarvão de osso de tilápia.



**Figura 4.11** - Distribuição do raio e volume de poros para o biocarvão de osso de tilápia.

A partir destes resultados é possível estabelecer que o biocarvão de osso de tilápia é um material que possui estrutura porosa complexa, mas é predominantemente mesoporoso. A estrutura porosa do carvão é um indicativo da sua capacidade de adsorção, enquanto sua estrutura química afeta a interação com

adsorbatos. Na realidade, os sítios ativos determinam as interações químicas entre sua superfície e outros átomos. Desse modo, o comportamento da adsorção de biocarvões não pode ser determinada apenas pela sua área superficial e distribuição de tamanho de poros. Os constituintes químicos do biocarvão e os grupos funcionais são apresentados nas subseções seguintes.

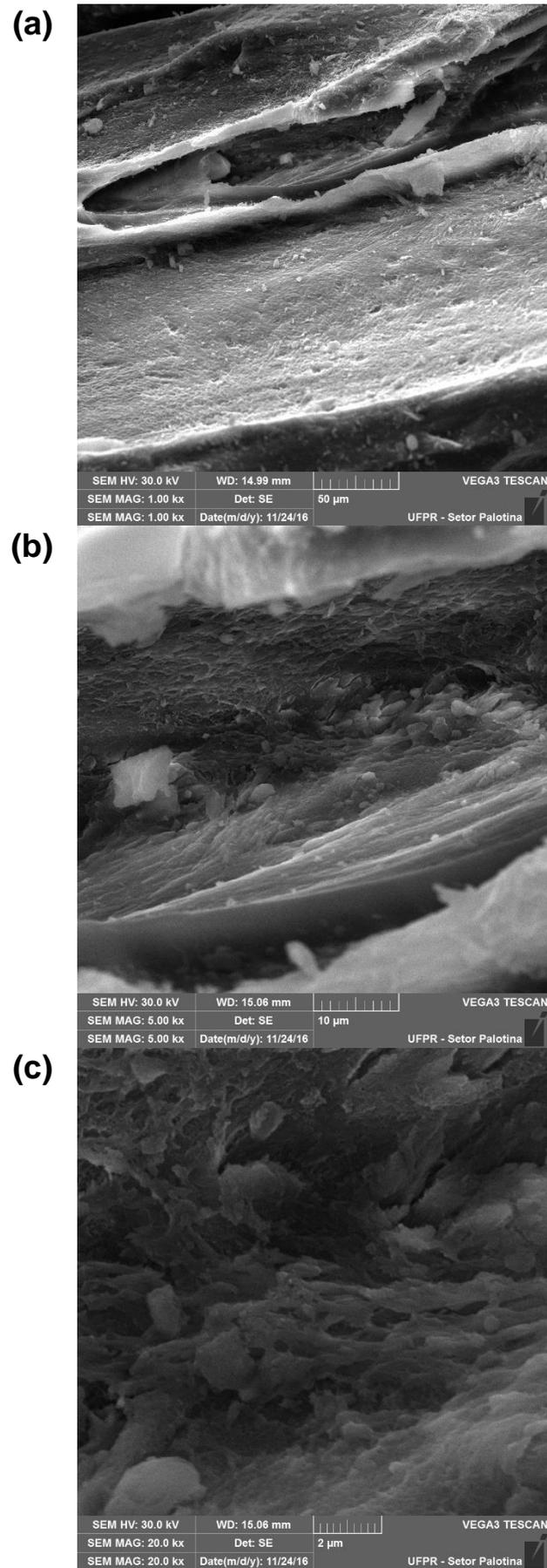
#### 4.1.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise da Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

As micrografias em alta resolução com ampliação de 1.000, 5.000 e 20.000 vezes, apresentadas na Figura 4.12 (a), 4.12 (b) e 4.12 (c), respectivamente. As imagens mostram que o biocarvão possui configuração superficial irregular, com pequenas rugosidades ao longo de toda sua estrutura.

Os ossos contêm parte orgânica (colágenos) e parte inorgânica (apatitas e outros compostos de Ca) (SUNIL; JAGANNATHAM, 2016). Cada fibra de colágeno do osso está firmemente ligada a cristais de hidroxiapatita, formando uma estrutura que impede o “cisalhamento”. Além disso, segundo (BOIKO, 2009), as fibras de colágeno adjacentes superpõem-se umas às outras, causando também a superposição dos cristais de hidroxiapatita, como tijolos unidos entre si em uma parede.

Os constituintes orgânicos (colágeno) são degradados pelo efeito da temperatura durante a carbonização, destruindo parte da estrutura e formando “espaços vazios” em seu interior. Dessa forma, as irregularidades verificadas se devem a degradação de alguns compostos pelo processo de carbonização, causando ruptura parcial da estrutura e modificando as características originais.

Dos espectros de EDX do biocarvão, Tabela 4.4, podemos notar a predominância de C, O, P e Ca. Esses elementos fazem parte das moléculas de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e apatitas, principais constituintes estruturais dos ossos (SOCKALINGAM *et al.*, 2015). Temos ainda a presença em pequena quantidade de Na e Mg, elementos presentes nos recursos hídricos e também essenciais para alguns processos biológicos (BOIKO, 2009; BOSCOLO *et al.*, 2010).



**Figura 4.12** - Microscopia Eletrônica de Varredura do biocarvão de osso de tilápia com ampliação de 1.000 (A), 5.000 (B) e 20.000 (C) vezes.

**Tabela 4.4** – Análise química qualitativa obtida pelo espectro de energia dispersiva de raios X (EDX) do biocarvão de osso de tilápia (dados em % de massa).

| Espectro      | C     | O     | Na   | Mg   | P     | Cl   | Ca    | Total |
|---------------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|-------|
| 1             | 18,50 | 49,05 | 0,25 | 0,36 | 11,41 | 0,08 | 20,35 | 100   |
| 2             | 27,32 | 45,46 | --   | --   | 5,67  |      | 21,54 | 100   |
| 3             | 20,71 | 50,42 | 0,37 | 0,41 | 11,20 |      | 16,88 | 100   |
| <b>Máximo</b> | 27,32 | 50,42 | 0,37 | 0,41 | 11,41 | 0,08 | 21,54 | -     |
| <b>Mínimo</b> | 18,50 | 45,46 | 0,25 | 0,36 | 5,67  | 0,08 | 16,88 | -     |

Ainda, de acordo com os dados da Tabela 4.4, foi calculada a razão molar Ca/P, utilizando a média dos valores da triplicata, para verificar a presença de hidroxiapatita (HAp) no biocarvão. O valor obtido foi de 1,74, enquanto para a HAp pura a razão Ca/P é de 1,67. Composições estáveis de HAp podem ter esta razão estendida para até aproximadamente 1,5, e ainda é possível que ocorram diversos outros tipos de apatitas, cada uma delas com sua respectiva razão Ca/P (COSTA *et al.*, 2009). A HAp é o fosfato de cálcio mais estável e o menos solúvel (em água) de todos, porém, podem ocorrer simultaneamente diversas formas de apatitas (LANDI *et al.*, 2003) em materiais de origem orgânica ou mineral. Os valores estimados da razão molar Ca / P, da análise de EDX, indicam a presença de compostos fosfatados, tais como a HAp e HAp carbonatada (GOMES *et al.*, 2019; HAMMOOD; HASSAN; ALKHAFAGY, 2017; RAYNAUD *et al.*, 2002). Ainda, estudos mostram que as apatitas e materiais compostos de apatitas possuem alta resistência mecânica (RAPACZ-KMITA; ŚLÓSARCZYK; PASZKIEWICZ, 2006; YAMADA *et al.*, 2013), que é uma característica desejável para materiais adsorventes.

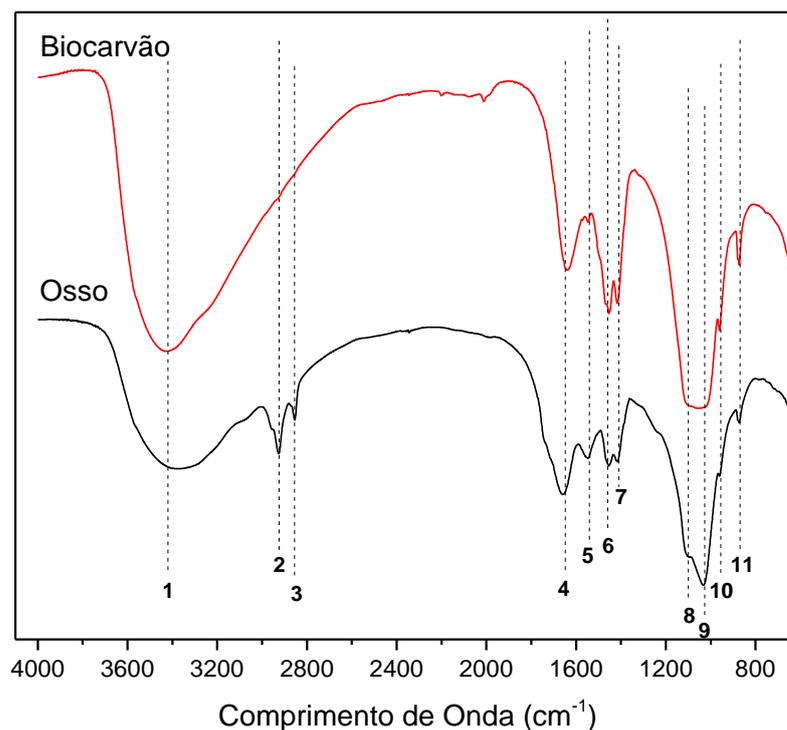
A razão molar O/C calculada é de 1,61, tal valor indica presença significativa de compostos oxigenados. Materiais ósseos contêm grandes quantidades de apatitas carbonatadas e carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) (GALIA *et al.*, 2011; LANDI *et al.*, 2003; YANG *et al.*, 2016), que são degradados em temperaturas superiores a 650 °C. Dessa forma, mesmo após a carbonização realizada a 550 °C para a obtenção do biocarvão de osso de tilápia esses compostos ainda estão presentes.

Grupos oxigenados são altamente reativos, por esse motivo, relações O/C altas tem como vantagem maior número de sítios ativos (CHA *et al.*, 2016; LU *et al.*, 2012) no biocarvão. Ainda, a razão O / C é um indicativo da polaridade da superfície, pois, quanto maior essa proporção mais grupos funcionais polares (WEE; KIHM;

HALLINAN, 2005). Desse modo podemos dizer, que o biocarvão apresenta superfície com características polares, favorecendo a interação com moléculas polares, assim como o corante reativo azul 5G. Além disso, presença de grupos oxigenados no biocarvão permite a formação de ligações de H (KIMURA, 2001), que podem ser determinantes na interação com substâncias (ou moléculas) em solução.

#### 4.1.3.3. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

A Figura 4.13 mostra os espectros no infravermelho dos ossos e do biocarvão. Na Tabela 4.5 são apresentados os grupos funcionais e as características das ligações correspondente a cada uma das bandas observadas nos espectros.



**Figura 4.13** – Espectro no infravermelho dos ossos de tilápia e do biocarvão.

No espectro dos ossos, Figura 4.13, é possível notar bandas relativas a compostos orgânicos (bandas 2, 3 e 5), atribuídas principalmente a moléculas do colágeno tipo I (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2006). Ainda, pode-se notar bandas características das estruturas da HAp em 1030 (banda 8), 1010 (banda 9) e 960  $\text{cm}^{-1}$  (banda 10), e também da HAp carbonatada em 1450 (banda 6), 1410 (banda 7) e 870

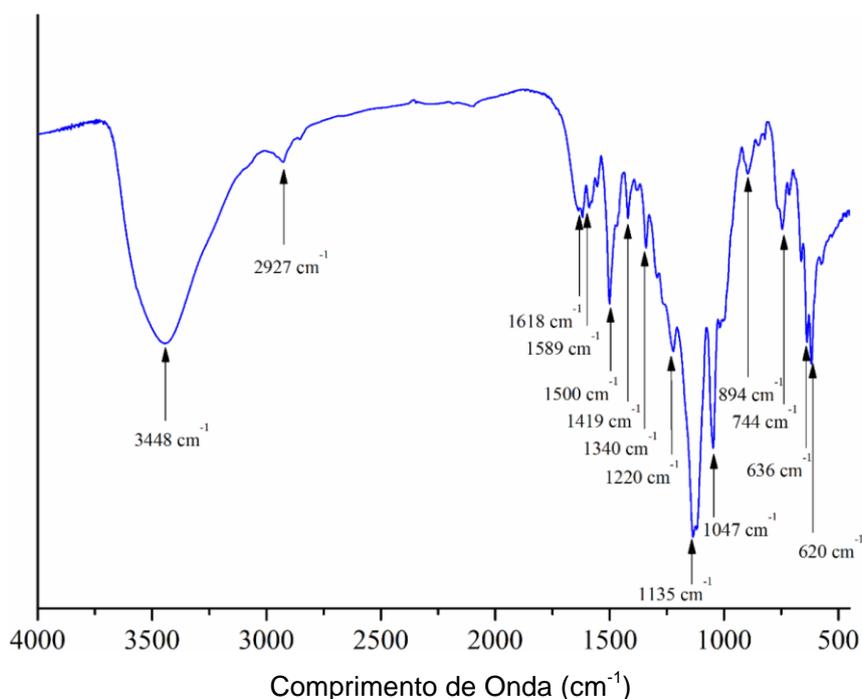
cm<sup>-1</sup> (banda 11). A banda observada em torno de 3400 cm<sup>-1</sup> (banda 1) é relacionada ao estiramento e vibrações das ligações O-H, presentes na molécula da HAp. A banda em 1650 cm<sup>-1</sup> (banda 4) está relacionada ao estiramento das ligações C-O dos íons carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) (GALIA *et al.*, 2011; PAREJA *et al.*, 2008; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2006), que juntamente com as apatitas presentes, confere a rigidez para a estrutura óssea (BOIKO, 2009).

**Tabela 4.5** – Lista das bandas de absorvância no infravermelho associadas aos grupos observados nos ossos de tilápia e no biocarvão.

| Banda | Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Característica                          | Grupo funcional | Composto           | Referência  |
|-------|------------------------------------|---|-----------------|--------------------|---|
| 1     | 3430                               | Estiramento O-H<br>Vibrações O-H        | Hidroxila       | HAp /<br>Colágeno  | (BOIKO, 2009; PAREJA <i>et al.</i> , 2008; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2006)                               |
| 2     | 2930                               | Estiramento C-OH                        | Carboxila       | Colágeno           | (PATI; ADHIKARI; DHARA, 2010; SANKAR <i>et al.</i> , 2008)  |
| 3     | 2850                               | Estiramento C-H                         | Alquila         | Colágeno           | (SANKAR <i>et al.</i> , 2008)   |
| 4     | 1650                               | Estiramento C=O                         | Carbonato       | CaCO <sub>3</sub>  | (IKOMA <i>et al.</i> , 2003; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2006)   |
| 5     | 1540                               | Estiramento N-H                         | Amida II        | Colágeno           | (IKOMA <i>et al.</i> , 2003; PATI; ADHIKARI; DHARA, 2010; SANKAR <i>et al.</i> , 2008)                |
| 6     | 1450                               | Estiramento simétrico COO <sup>-</sup>  | Carbonila       | HAp<br>Carbonatada | (LANDI <i>et al.</i> , 2003; RAYNAUD <i>et al.</i> , 2002)  |
| 7     | 1410                               | Torção C-H <sub>2</sub>                 | Carbonila       | HAp<br>Carbonatada | (BOUTINGUIZA <i>et al.</i> , 2012; RAYNAUD <i>et al.</i> , 2002)                                      |
| 8     | 1030                               | Vibrações P-OH                          | Fosfato         | HAp                | (RAYNAUD <i>et al.</i> , 2002; SOCKALINGAM <i>et al.</i> , 2015)                                      |
| 9     | 1010                               | Vibrações P-OH                          | Fosfato         | HAp                | (CHAKRABORTY; ROYCHOWDHURY, 2013; MAVROPOULOS <i>et al.</i> , 2002; SOCKALINGAM <i>et al.</i> , 2015) |
| 10    | 960                                | Estiramento assimétrico P-OH            | Fosfato         | HAp                | (COSTA <i>et al.</i> , 2009; PAREJA <i>et al.</i> , 2008; SOCKALINGAM <i>et al.</i> , 2015)           |
| 11    | 870                                | Vibrações CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | Carbonato       | HAp<br>Carbonatada | (CHAKRABORTY; ROYCHOWDHURY, 2013; LANDI <i>et al.</i> , 2003; SOCKALINGAM <i>et al.</i> , 2015)       |

Nos espectros do biocarvão, Figura 4.13, nota-se o desaparecimento das bandas em 2930 (banda 2) e 2850  $\text{cm}^{-1}$  (banda 3), que ocorre devido a degradação das moléculas de colágeno pelo processo de carbonização. É possível notar o alargamento da banda em 3430  $\text{cm}^{-1}$  (banda 1), a acentuação das bandas em 1650 (banda 4), 1450 (banda 6) e 1410  $\text{cm}^{-1}$  (banda 7), tais bandas mencionadas são relacionadas aos compostos inorgânicos dos ossos. Ainda, nota-se um alargamento na região 1030-1010  $\text{cm}^{-1}$  (bandas 8 e 9) que ocorre provavelmente, devido à ausência da interferência dos compostos orgânicos (BOIKO, 2009; CHAKRABORTY; ROYCHOWDHURY, 2013) presentes antes da carbonização.

Os processos de sorção são fortemente influenciados pelos grupos funcionais presentes tanto na molécula de corante quanto na superfície do adsorvente. A Figura 4.14 apresenta o espectro no infravermelho do corante reativo Azul 5G.



**Figura 4.14** - Espectro no infravermelho do corante reativo azul 5G.

Pelo espectro do corante reativo Azul 5G, apresentado na Figura 4.14, observa-se uma banda em 3448  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação N-H. Esta ligação encontra-se presente em grupos monoclorotriazina, um dos grupamentos reativos do corante Azul 5G. As bandas em 2927  $\text{cm}^{-1}$  e também em 1047  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às vibrações entre  $-\text{C}=\text{C}-$  típicos de radicais vinil, os quais compõe os grupamentos vinylsulfona. Em 620  $\text{cm}^{-1}$  uma banda forte, a qual pode também ser um indicativo da

presença de vinil. Na região de *overtones*, visualiza-se banda em 1618  $\text{cm}^{-1}$ , característica de C=C de alquenos, também relacionados ao grupo reativo vinilsulfona. Em 1589  $\text{cm}^{-1}$  observa-se o estiramento N=N, característico do grupamento azo, e em 1500  $\text{cm}^{-1}$  referente aos estiramentos entre C-C de aromáticos. Encontram-se, ainda, em 1419  $\text{cm}^{-1}$  e 1220  $\text{cm}^{-1}$  bandas relacionadas com o estiramento entre S=O, características de grupamentos sulfonatos, e estiramentos simétricos em 1135  $\text{cm}^{-1}$ , também relacionadas ao sulfonato. Em 1340  $\text{cm}^{-1}$  de vibrações axiais de S-O, característico de vinilsulfona e, ainda, em 894  $\text{cm}^{-1}$  uma banda relacionada com a ligação S-H. Em 744  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento entre C-Cl, presente no grupo reativo monoclorotriazina. Em 636  $\text{cm}^{-1}$  uma banda também característica de sulfonatos (HOLLER *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2011).

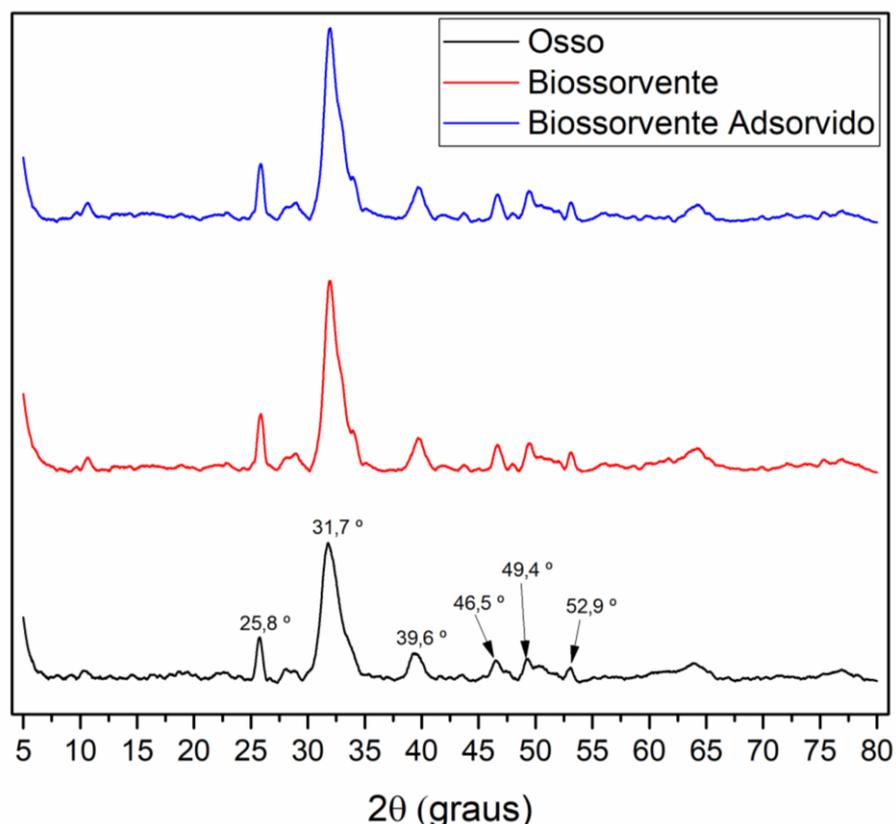
#### 4.1.3.4. Difração de raios X

Os espectros de difração de raios X (DRX) dos ossos, do biocarvão e do biocarvão adsorvido com corante são mostrados na Figura 4.15. Os picos em 25,8, 31,7, 49 e 52,9° correspondem a fase cristalina da Hidroxiapatita (HAp), que pertencem aos planos cristalográficos (002), (211), (112) e (213), respectivamente (KONGSRI *et al.*, 2013; MEDELLÍN-CASTILLO *et al.*, 2020; POORRAEISI; AFSHAR, 2018; SANTOS *et al.*, 2009). Essas reflexões confirmam a presença de HAp, como verificado nas análises de EDX (Tabela 4.4) e dos espectros no IV-TF (Figura 4.13), e representam uma estrutura organizada e multi orientada de cristais de apatitas (POORRAEISI; AFSHAR, 2018).

Os picos em 46,5 e 39,6 ° são relativos a carbonatos ( $\text{CO}_3^-$ ) (SHALTOU; ALLAM; MOHARRAM, 2011; POORRAEISI; AFSHAR, 2018), confirmando a presença de compostos carbonatados. Compostos de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e apatitas carbonatadas foram relatados em estudos com material ósseo (CHAKRABORTY; ROYCHOWDHURY, 2013; GALIA *et al.*, 2011; MIYAHARA; GOUVÊA; TOFFOLI, 2007). Desse modo, os resultados da dispersão de raios X estão conformes com as outras análises deste trabalho e com relatos da literatura.

É possível notar, na Figura 4.15, que os espectros dos ossos, do biocarvão antes e após a adsorção são muito semelhantes. Isso indica que os processos de carbonização e adsorção não alteram a estrutura cristalográfica do biossorvente. Isso ocorre porque a temperatura utilizada (550 °C) não foi capaz de degradar os

compostos de apatitas e carbontatos, como mencionado na análise termogravimétrica (Figura 4.2).



**Figura 4.15** – Espectros de difração de raios X dos ossos de tilápia (a), do biocarvão (b) e do biocarvão após a adsorção do corante reativo azul 5G (c).

A avaliação das fases amorfa e cristalina são apresentadas no ANEXO I, Figura I.1, Figura I.2 e Tabela I.1. Nota-se, da Tabela I.1, que os ossos contam com maior fração amorfa (compostos orgânicos).

É possível notar, dos dados da Tabela I.1, que ocorre diminuição da fase amorfa após o processo de carbonização (de 75 para 62 %) e consequente aumento da fase cristalina (de 25 para 38%). Os resultados mostram que a maior parte do material carbonizado (> 60%) é de compostos amorfos. O aquecimento dos ossos de tilápia faz com que ocorra a degradação de parte dos compostos orgânicos, diminuindo sua fração no material resultante. Comparando os valores das frações cristalina e amorfa antes e após a adsorção, tem-se mais um indicativo de que a retenção de moléculas de corante não altera a estrutura cristalográfica do biocarvão.

Em relação a fase amorfa, alguns estudos mostram que, principalmente em material de origem biológica, compostos cálcicos (como a HAp e o  $\text{CaCO}_3$ ) podem

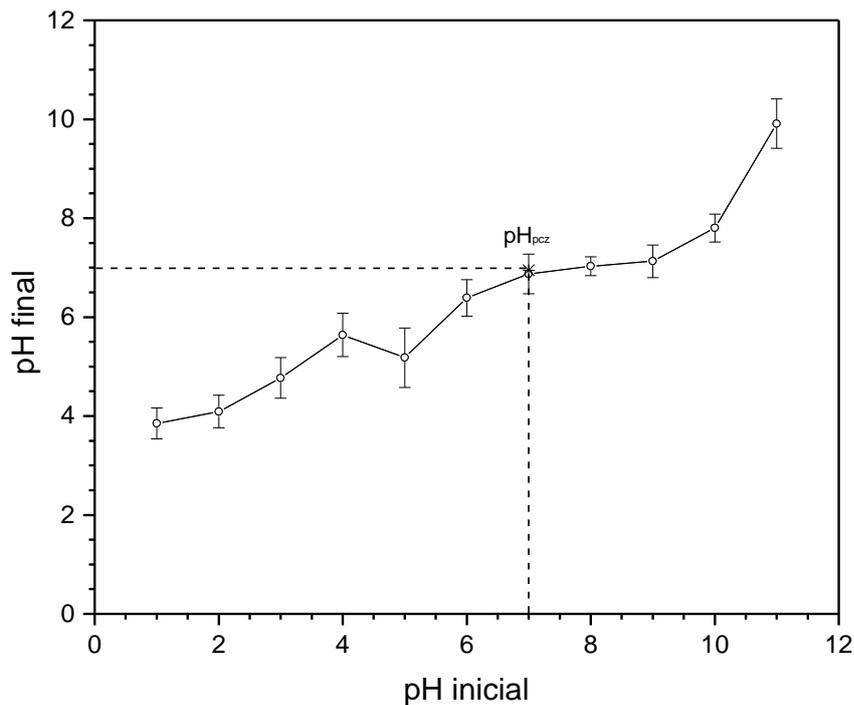
ocorrer de forma simultânea as fases amorfa e cristalina ( ZYMAN *et al.*, 1993; NEUES *et al.*, 2011; MÜLLER *et al.*, 2016). Ainda, o carbono orgânico dos ossos (colágeno) é convertido em carbono inorgânico amorfo pelo processo de aquecimento (CÔRTEZ *et al.*, 2019; PICCIRILLO *et al.*, 2017). Assim, podemos dizer a fase amorfa verificada no biocarvão na análise dos espectros de DRX é proveniente desses compostos.

Piccirillo 2017 obtiveram biocarvão de ossos de peixe, e a caracterização mostrou ser um material composto de carbono (fase amorfa) e apatitas (fase cristalina), portanto, bifásico. Avaliando a faixa de temperatura de 200-1000 °C, os autores concluíram que o biocarvão produzido com temperatura de 600 °C foi mais eficiente nos experimentos de adsorção. A alta capacidade de remoção de fármacos (moléculas orgânicas, assim como o corante) e de Pb(II), ocorreu, justamente pela característica bifásica do biocarvão de origem óssea. Segundo os autores, os poluentes orgânicos reagiram com compostos de ambas as fases, enquanto que o Pb(II) foi removido por troca iônica com o Ca das moléculas de HAp.

A avaliação dos espectros de difração de raios X (DRX) dos ossos e do biocarvão corroborou com os resultados das análises do EDX (Tabela 4.4) e dos espectros no infravermelho (Figura 4.13). Também, mostrou a característica bifásica, amorfa (carbono) e cristalina (apatitas), do material. Tais análises indicam a presença de apatitas (HAp principalmente), cálcio e compostos carbonatados no biocarvão de osso de tilápia.

#### 4.1.3.5. Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

A determinação da carga superficial residual do biocarvão é apresentada na Figura 4.16. Analisando o gráfico, observa-se que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do carvão ocorre em  $\text{pH} \approx 7$ . Em sistemas que apresentam valor de pH menores do que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , o sólido apresentará carga residual superficial positiva, tornando dessa maneira o sistema favorável à adsorção de compostos aniônicos (tal como o corante reativo azul 5G) no material. Isso ocorre devido a maior facilidade na aproximação das moléculas com a superfície do adsorvente, que é favorecida pelo aumento da atração eletrostática.

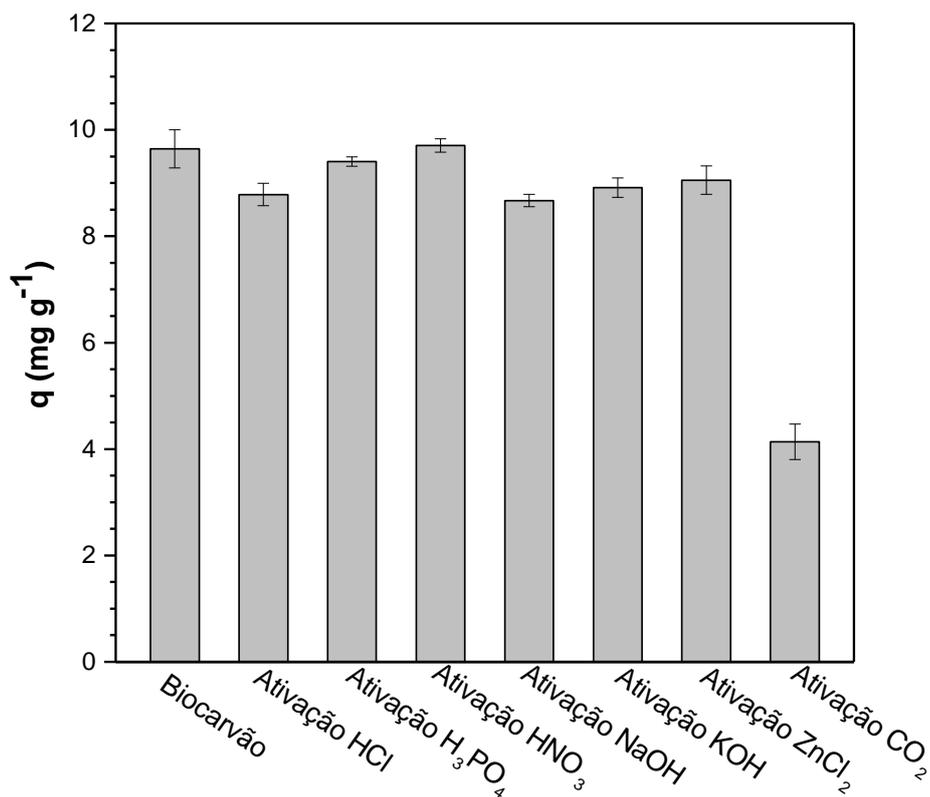


**Figura 4.16** - Determinação do pH<sub>PCZ</sub> do biocarvão de osso de tilápia.

#### 4.1.4. Ativação do Biocarvão

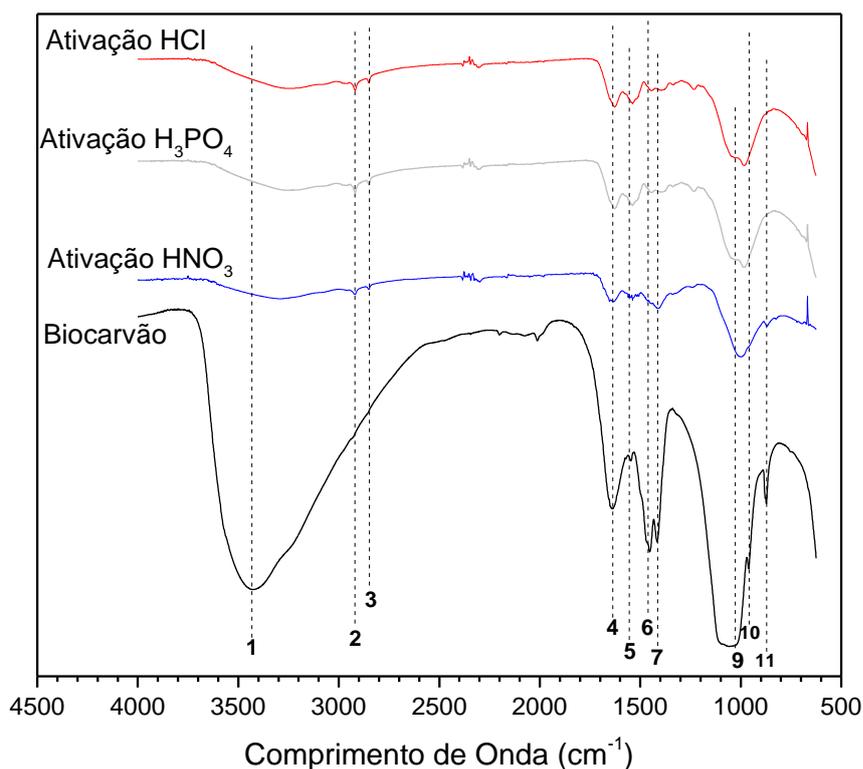
Determinadas as melhores condições para a obtenção e as características físico-químicas do biocarvão de osso de tilápia, foi avaliada a possibilidade de aumento na capacidade adsorptiva de corante por ativação química (ácida, básica e salina) e física (CO<sub>2</sub>).

Na Figura 4.17 são apresentados os dados de remoção de corante dos biocarvões com e sem ativação. É possível notar que as ativações aplicadas aos ossos não causaram aumento na capacidade de remoção do corante. Ainda, na ativação física (utilizando CO<sub>2</sub>) ocorreu considerável diminuição da capacidade, indicando que a estratégia não foi eficaz para o corante estudado.



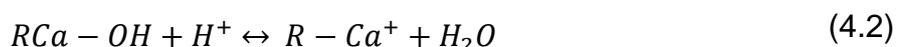
**Figura 4.17** – Capacidade de remoção do corante reativo azul 5G do osso de tilápia, do biocarvão e dos biocarvões com ativação química e física.

A análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi realizada para determinar as mudanças causadas pela carbonização dos ossos e pelas ativações nos grupos funcionais do biocarvão. Nas Figura 4.18 são apresentados os espectros do biocarvão e dos biocarvões obtidos após as ativações com HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Os resultados indicam que ocorreu alteração das características originais do biocarvão. Em todos os espectros das modificações ácidas é possível notar diminuição considerável das bandas relativas a HAp carbonatada (bandas 4, 6 e 7 relativas aos comprimentos de onda 1650, 1450 e 1410 cm<sup>-1</sup>, respectivamente) e HAp (bandas 1, 9 e 10 relativas aos comprimentos de onda 3430, 1010 e 960 cm<sup>-1</sup>, respectivamente).

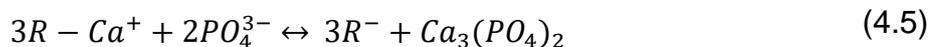
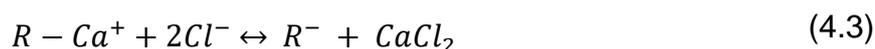


**Figura 4.18** - Espectros de infravermelho do biocarvão e dos biocarvões obtidos por ativação ácida (HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

A introdução de ácidos (ou agentes oxidantes) pode causar a lixiviação dos componentes minerais da estrutura do biocarvão (SIZMUR *et al.*, 2017; WANG; WANG, 2019). A reação inicial para a lixiviação dos componentes da HAp pode ser expressa pela Equação 4.2, na qual o cátion H<sup>+</sup> ataca a estrutura removendo o ânion OH<sup>-</sup>.

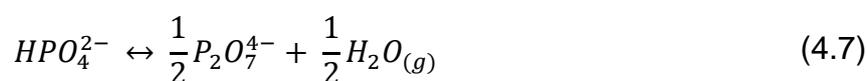
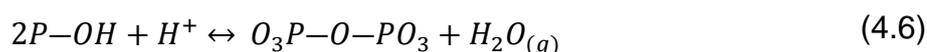


Em seguida, ocorre a lixiviação de parte do Ca da estrutura, dando origem a chamada HAp deficiente de Ca (no termo original “*calcium-deficient HAp*”) (BETT; CHRISTNER; KEITH HAIL, 1967). Ainda segundo os autores, também é possível que ocorra a interação do Ca<sup>+</sup> com a nuvem eletrônica dos ânions (nesse caso: Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) em solução (dependendo das condições). Dessa forma, possivelmente o cálcio seria retirado da estrutura seguindo as Equações (4.3 - 4.5), apresentadas de forma simplificada.



Os íons fosfato, indicados pelas bandas 8, 9 e 10 (de comprimentos de onda 1030, 1010 e 960  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente), podem ser lixiviados/retirados da estrutura no processo de aquecimento (carbonização) pós-ativação.

Elliot (1994) relatou que em temperaturas acima de 200 °C a HAp deficiente em cálcio sofre um processo de degradação. De fato, o que ocorre é a decomposição dos radicais P-OH e dos fosfatos causando a destruição de parte da estrutura da HAp. As possíveis reações são apresentadas pelas Equações (4.6) e (4.7)



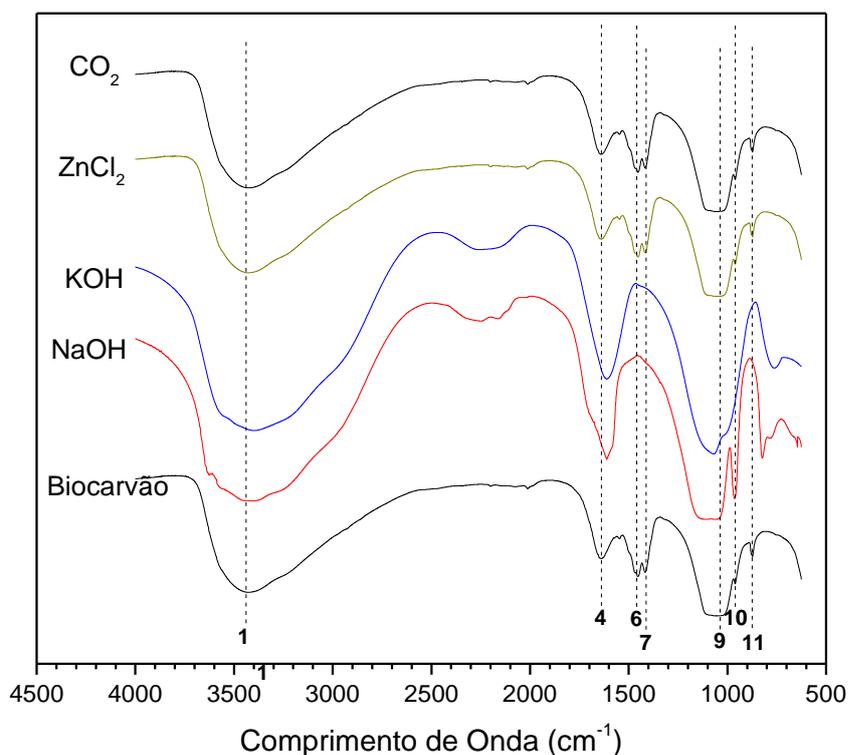
Por esse motivo, os espectros dos biocarvões após ativação com os ácidos HCl,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mostram bandas relativas aos compostos fosfatados significativamente atenuadas. No entanto, apesar da remoção de parte dos componentes e modificação das características originais, a capacidade adsorptiva de corante foi pouco alterada.

Iriarte-Velasco *et al.* (2016), avaliando modificações com os ácidos fosfórico e clorídrico do biocarvão obtido a partir de ossos de suínos, relataram aumento considerável da área superficial devido a degradação de parte da estrutura e formação de microporos. No caso do corante reativo azul 5G (comp. longitudinal de 2,4 nm e diâmetro de 1,9 nm) a formação de microporos (diâmetro  $\leq 2$  nm) não influenciaria significativamente a capacidade de remoção, pois, a maior parte das moléculas de corante não teria acesso à superfície interna desses poros.

Além disso, é possível que a lixiviação de componentes cause a destruição de parte da estrutura porosa. Foi constatado em pesquisas com biocarvão de origem agrícola (MO *et al.*, 2018; MOHAMMAD RAZI; MOHD HISHAMMUDIN; HAMDAN,

2017; RAFATULLAH *et al.*, 2010), que o tratamento com  $\text{HNO}_3$  causou degradação da parede dos micro e mesoporos, resultando em uma diminuição da área superficial total e, conseqüente, redução da capacidade adsortiva.

Na Figura 4.19 são apresentados os espectros no infravermelho do biocarvão e dos biocarvões após as ativações alcalinas ( $\text{NaOH}$  e  $\text{KOH}$ ), salina ( $\text{ZnCl}_2$ ) e física ( $\text{CO}_2$ ).



**Figura 4.19** - Espectros de infravermelho do biocarvão e dos biocarvões obtidos por ativação alcalina ( $\text{NaOH}$  e  $\text{KOH}$ ), com  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{CO}_2$ .

Nas ativações alcalinas (Figura 19) é possível notar a ausência das bandas 6 e 7 (nos comprimentos de onda 1450 e 1410  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente), relativas a HAp carbonatada. Na ativação com  $\text{KOH}$  também estão ausentes as bandas 10 e 11 (nos comprimentos de onda 960 e 870  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente), relacionadas a HAp e HAp carbonatada. Nota-se ainda, para ambas as ativações alcalinas, o alargamento da banda 1 (3430  $\text{cm}^{-1}$ ), relativa ao estiramento e vibrações do radical  $-\text{OH}$ . Os espectros do biocarvão com ativação salina ( $\text{ZnCl}_2$ ) e física ( $\text{CO}_2$ ) não apresentaram alterações das características originais.

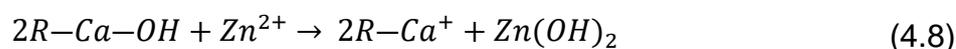
Segundo (RAJAPAKSHA *et al.*, 2016), o  $\text{NaOH}$  é considerado mais econômico e menos corrosivo para as ativações, quando comparado ao  $\text{KOH}$ . Pela análise dos espectros das ativações com  $\text{NaOH}$  e  $\text{KOH}$  (Figura 4.19), percebe-se diferenças nos espectros em comprimentos de onda abaixo de 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Balajii & Niju (2019) relataram mudanças na estrutura ordenada de biocarvão de origem óssea após ativação com KOH. Segundo os autores, a ativação seguida de aquecimento a 450 °C, resultou na formação de “lacunas” (espaços vazios) em diversos pontos do material, causando diminuição da área superficial. Isso pode ser explicado pelo fato de que no processo de aquecimento pós-ativação, os metais alcalinos (K e Na) impregnados à superfície são vaporizados e se difundem pelos canais internos da estrutura do biocarvão, o que pode resultar em uma rede de microporos muito desenvolvida (GOSWAMI *et al.*, 2016; QIU *et al.*, 2018). A formação desses novos poros, causada pela difusão de gases, pode ter causado o rompimento de ligações e consequente degradação de parte da estrutura, que após lavagem ácida (HCl 0,01 M) para retirada de cinzas, teve alguns componentes lixiviados.

Ativações com ZnCl<sub>2</sub> podem ocasionar em considerável aumento da capacidade de troca de cátions do biocarvão (ABBAS *et al.*, 2018; SIZMUR *et al.*, 2017). Tal propriedade é bastante desejável quando se tem a intenção de remover metais (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, etc.). No entanto, a estratégia não causou aumento na capacidade de sorção do corante reativo azul 5G.

Ainda, ativações com ZnCl<sub>2</sub> seguidas de aquecimento promovem aumento da estrutura porosa (RWIZA *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2017), devido a evaporação do Zn<sup>2+</sup> aderido à superfície interna dos poros, formando principalmente microporos. Zhao *et al.* (2017) avaliaram a obtenção de biocarvão de resíduo agroindustrial ativado com ZnCl<sub>2</sub> utilizando temperatura de pirólise relativamente baixa (450 °C). Os autores relataram aumento da área superficial causada, principalmente, pela formação de poros com diâmetro médio de 1,27 nm. Rwiza *et al.* (2018) estudando a remoção de Pb<sup>2+</sup> por biocarvão de resíduo agroindustrial, também relataram o desenvolvimento de estrutura microporosa após ativação e aquecimento a 500 °C.

De maneira geral, ao aquecer o biocarvão ativado com ZnCl<sub>2</sub> ocorre um processo físico de destruição da parede dos poros (HU *et al.*, 2003b; LI *et al.*, 2017) e, consequente, alteração da estrutura porosa. Ainda, é possível que o Zn<sup>2+</sup> evaporado reaja com as hidroxilas da HAp, como mostrado na Equação (4.8). Dessa forma, ocorre modificação da estrutura porosa por degradação de moléculas, principalmente de HAp.



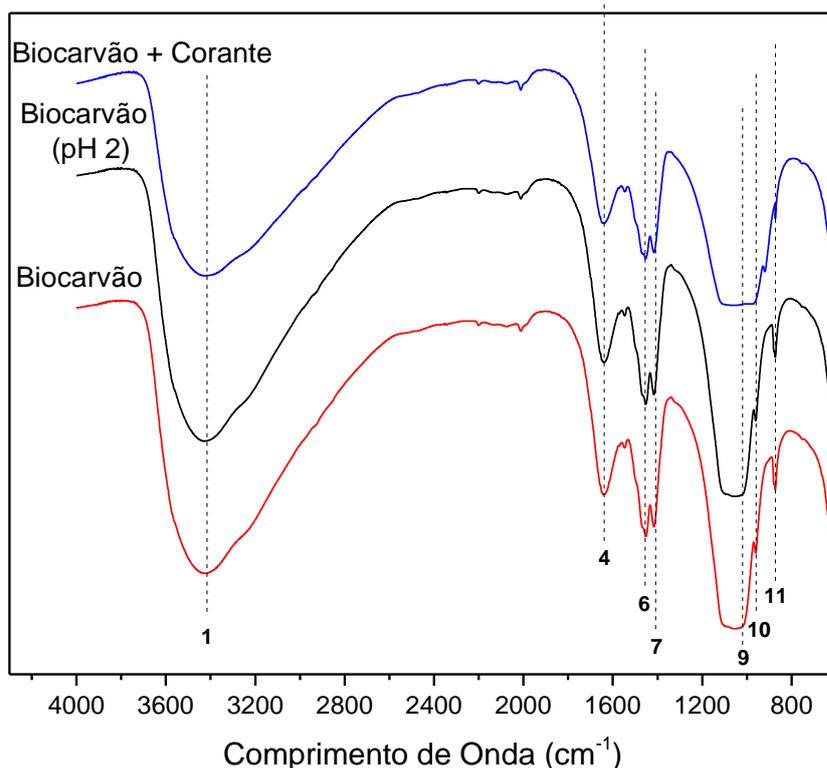
O biocarvão obtido por ativação física, utilizando CO<sub>2</sub> a altas temperaturas, apresentou considerável diminuição na capacidade adsortiva de corante. A ativação física com CO<sub>2</sub> foi tema de diversos estudos (HU *et al.*, 2014; QIU *et al.*, 2018; SONG *et al.*, 2013), e promove a formação de microporos (diâmetro ≤ 2 nm). Após processo de ativação a altas temperaturas com CO<sub>2</sub>, Tsai *et al.* (2001) e Kim *et al.* (2019b) relataram a formação de microporos com diâmetro médio de 1 nm. Como mencionado anteriormente, o tamanho da molécula do corante reativo azul 5G impossibilita sua entrada na estrutura microporosa.

Desse modo, percebe-se que as ativações avaliadas não causaram aumento na remoção de corante. Os espectros no infravermelho indicaram mudanças nos grupos funcionais característicos do biocarvão, no entanto, tais mudanças não surtiram efeito positivo na capacidade adsortiva do material.

Os resultados obtidos indicam o biocarvão sem ativação como a melhor opção para os estudos de sorção do corante reativo azul 5G. Além de adequar os parâmetros de temperatura de carbonização e rampa de aquecimento para utilizar a menor quantidade de energia possível, temos ainda a ausência de substâncias químicas na produção do biocarvão de osso de tilápia.

#### 4.1.4.1. IV-TF do Biocarvão Adsorvido com Corante Reativo Azul 5G

A espectroscopia no infravermelho do biocarvão adsorvido com corante foi realizada a fim de avaliar possíveis modificações na estrutura após a adsorção. Também foi avaliado o espectro do biocarvão após ser submetido a um tratamento com solução de HCl (pH 2). Realizou-se a espectroscopia no infravermelho do biocarvão submetido ao tratamento com HCl no pH 2 pela possibilidade de modificações causadas pela acidez da solução de corante utilizada nos experimentos de sorção (pH 2). Os espectros no infravermelho das amostras de biocarvão antes e após a adsorção de corante são apresentados na Figura 4.20.



**Figura 4.20** - Espectros de absorção no infravermelho do biocarvão: (I) submetido a tratamento em solução de pH 2; (II) antes e (III) após a adsorção do corante reativo azul 5G.

Ao comparar os espectros do biocarvão antes e após o tratamento ácido com HCl no pH 2, Figura 4.20, não foi visualizada diferença aparente nas bandas. Não existindo diferenças significativas relacionadas com o tratamento ácido, qualquer modificação ocorrida no biocarvão após a adsorção é exclusivamente relacionada com o processo adsorptivo. Desse modo, podemos dizer que o pH ácido utilizado no processo de adsorção do corante não causa nenhuma alteração superficial significativa no biocarvão.

No entanto, os espectros no infravermelho das ativações químicas com ácidos, Figura 4.18, mostraram que o contato com solução de HCl 1M causou modificações nos grupos funcionais do biocarvão. A concentração molar da solução de HCl (pH 2) é de 0,01 M. Como o ácido clorídrico é considerado um ácido forte, seu grau de ionização é igual a 1 e, portanto, a concentração de íons  $H^+$  é igual a concentração em mol  $L^{-1}$  (molar). Assim, a solução utilizada nos testes de sorção tem concentração de íons  $H^+$  100 vezes menor do que a utilizada para a ativação.

Nos espectros após a adsorção, Figura 4.20, é possível notar o alargamento da banda 9 (em 1030-1010  $cm^{-1}$ ) e deslocamento da banda 10 (em 960  $cm^{-1}$ ), ambas as bandas são relativas ao grupo fosfato presente nas moléculas de HAp.

A Tabela 4.6 apresenta a comparação entre as áreas das bandas e a sua proporção com a área total do espectro do IV-TF para as amostras de biocarvão antes e após a adsorção do corante reativo Azul 5G. É possível verificar que a proporção de área entre a banda avaliada ( $1030-1010\text{ cm}^{-1}$ ) e a área total se modifica significativamente, aumentando de 16,21 para 21,82 após o processo de adsorção.

**Tabela 4.6** – Comparação entre bandas dos espectros IV-TF verificadas no biocarvão antes e após a adsorção do corante reativo azul 5G.

| Amostra             | Região ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Área (% T) | $A_{\text{banda}} / A_{\text{total}}$ (%) |
|---------------------|-----------------------------|------------|---|
| Biocarvão           | 1100-1030                   | 196,62     | 16,21                                     |
| Biocarvão + corante | 1100-1030                   | 227,37     | 21,82                                     |

Os resultados da Tabela 4.6, mostram que ocorre uma mudança efetiva no espectro do IV-TF, indicando que os grupos funcionais se modificam devido ao processo de sorção do corante. De acordo com os resultados obtidos dos espectros no infravermelho (Figura 4.13 e Tabela 4.5), essa modificação está associada com as interações entre grupos fosfato do biocarvão e o corante. O deslocamento da banda 10 ( $960\text{ cm}^{-1}$ ) para  $917\text{ cm}^{-1}$ , verificado na Figura 4.20, também indica o grupo fosfato modificado após o processo de sorção.

Diferentes estudos concluíram que as interações eletrostáticas e ligações intermoleculares de hidrogênio (ligações de H) são os mecanismos predominantes responsáveis pela adsorção de corantes orgânicos (ABBAS *et al.*, 2018; KONICKI *et al.*, 2015; MENDONÇA *et al.*, 2017; MÓDENES *et al.*, 2015b; SCHEUFELE, 2014). As interações eletrostáticas facilitam a aproximação das moléculas de corante em solução com a superfície do adsorvente, em seguida, ocorre a possível interação do corante com os grupos funcionais característicos de cada material. Neste trabalho, a alta razão O/C do biocarvão, verificada na análise de EDX (Tabela 4.4), indica a predominância de compostos oxigenados e, conseqüentemente, o favorecimento de ligações de H. Portanto, as características do material carbonizado sem ativação são favoráveis a retenção das moléculas de corante. Provavelmente, também por esse motivo as modificações avaliadas não foram efetivas no aumento da remoção de corante.

Desse modo, as modificações verificadas podem estar relacionadas às interações dos grupos hidroxila, da HAp, no biocarvão com grupos da molécula de

corante. Ribeiro *et al.* (2015b) mostraram que a retenção de moléculas do corante reativo azul 5G pela escama de tilápia pode ocorrer por diferentes interações físico-químicas. Segundo os autores, o mecanismo principal ocorre pela formação de pontes de hidrogênio com os grupos N–H (grupos monoclorotriazina), N=N (grupamento azo) e S–O (grupo sulfonato), presentes no corante. Assim sendo, baseado nos resultados obtidos na análise dos espectros do IV-TF (Figura 4.), podemos dizer que um dos mecanismos de retenção das moléculas de corante ocorre pela formação de pontes de H com as hidroxilas das apatitas presentes no biocarvão de osso de tilápia.

#### 4.1.5. Considerações Sobre o Biocarvão de Osso de Tilápia

Os resultados obtidos até o momento mostram que os ossos de tilápia são matéria-prima promissora para utilização como adsorvente alternativo. Além da grande quantidade gerada, cerca de 25.000 ton (apenas no estado do Paraná), o biocarvão apresenta área superficial considerável e resistência mecânica (devido aos compostos de apatitas). Ainda, a ausência de produtos químicos na obtenção do biocarvão é vantajosa por não utilizar substâncias nocivas ao meio ambiente.

A partir das caracterizações física, textural e química do biocarvão foi possível chegar a algumas conclusões:

- O material apresenta predominância de mesoporos (média de 8,9 nm de diâmetro) com área superficial de  $124 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ;
- As micrografias de alta resolução mostraram a superfície irregular e rugosa do biocarvão; que apresenta  $\text{pH}_{\text{PCZ}} \approx 7,0$ ;
- As análises de EDX (Tabela 4.4), IV-TF (Figura 4.13 e Tabela 4.5) e DRX (Figura 4.15 e ANEXO I) indicaram a presença de compostos de apatitas e de  $\text{CaCO}_3$ ;
- Dos dados obtidos pela técnica de EDX (Tabela 4.4) constatou-se alta razão molar O/C, indicando a presença de compostos oxigenados, que confere polaridade à superfície, alta reatividade dos grupos funcionais e favorece as interações moleculares pela formação de ligações de H;
- Os espectros do DRX mostraram que o biocarvão de osso de tilápia é composto de carbono (fase amorfa, 62%) e apatitas (fase cristalina, 38%), portanto, trata-se de um material bifásico.

As ativações (químicas e físicas) avaliadas não causaram aumento da capacidade de remoção de corante do biocarvão. As principais causas desse resultado foram a degradação e lixiviação de constituintes, principalmente grupos fosfatos das moléculas de apatitas, e a formação de microporos no biocarvão.

Conhecendo algumas das características do material adsorvente será possível discutir de maneira mais aprofundada os resultados dos experimentos de sorção do corante reativo azul 5G e, posteriormente, do fármaco tetraciclina, que são apresentados nos próximos tópicos.

## 4.2. EXPERIMENTOS DE SORÇÃO

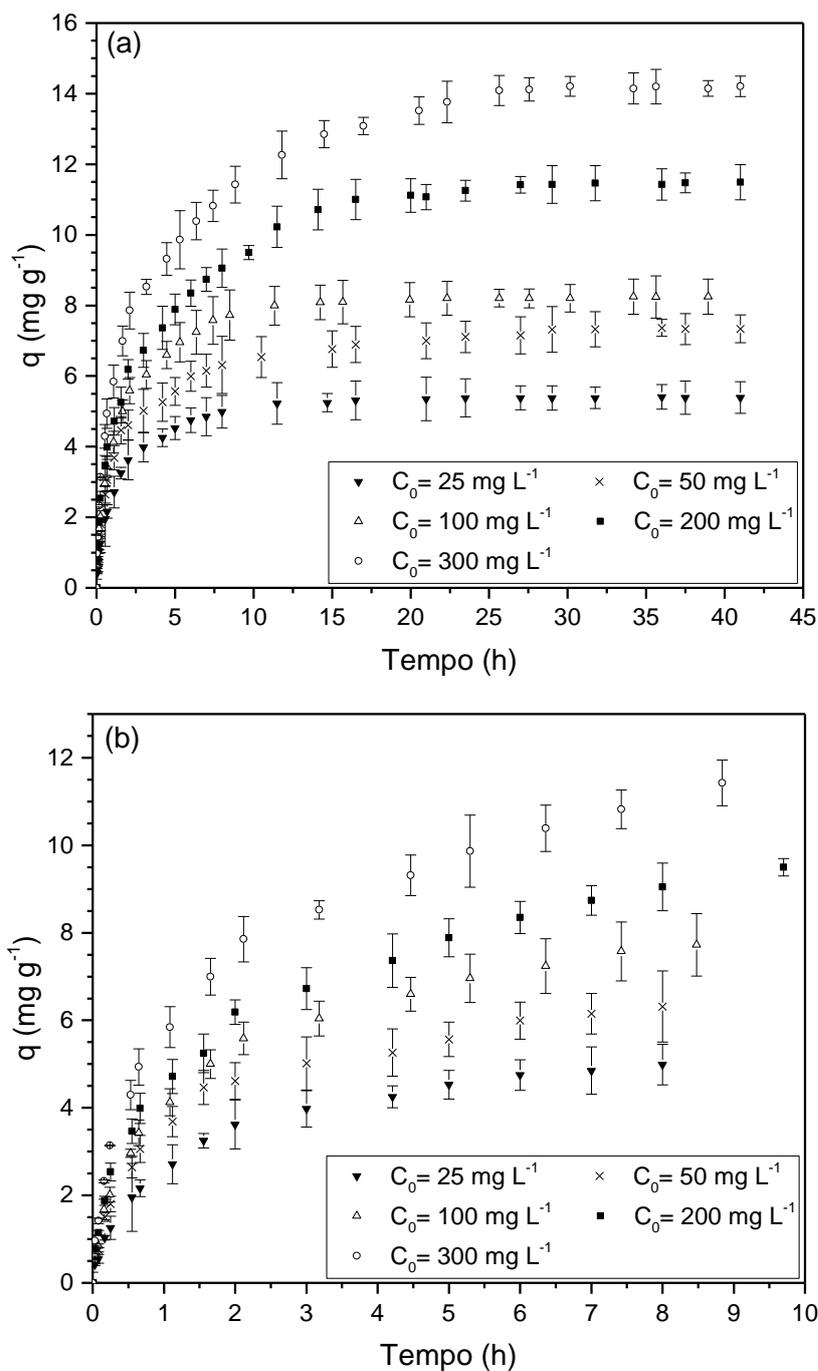
### 4.2.1. Estudos de Sorção do Corante Reativo Azul 5G

#### 4.2.1.1. Cinética de Adsorção

Para analisar a capacidade de remoção do corante reativo azul 5G do biocarvão produzido foram avaliados alguns aspectos importantes, que afetam significativamente a taxa de adsorção em batelada, são eles: a concentração inicial de corante na solução, o pH da solução, a temperatura e a velocidade de agitação.

Na Figura 4.21 são apresentados os experimentos cinéticos para avaliação da influência da concentração inicial do corante reativo azul 5G no processo de adsorção, nos quais foram avaliadas as concentrações iniciais ( $C_0$ ) de 25, 50, 100, 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>. A capacidade de adsorção do corante reativo Azul 5G é visivelmente afetada pela concentração inicial (Figura 4.21(a)), adsorvendo maiores quantidades nas concentrações mais altas avaliadas.

Na Figura 4.21(b), são apresentados os dados experimentais no tempo inicial (até 10 h) das cinéticas de adsorção do corante reativo azul 5G. A adsorção ocorre rapidamente até o tempo de 1 h para todas as concentrações. Nas concentrações de 25, 50 e 100 mg L<sup>-1</sup>, após a primeira hora, a quantidade adsorvida aumenta gradualmente até 6 h, atingindo o equilíbrio em torno de 10 h. Nas concentrações de 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>, após a primeira hora, a quantidade adsorvida aumenta de forma gradual até 15 h, atingindo o equilíbrio em torno de 25 h.



**Figura 4.21** – (a) Cinética da adsorção do corante reativo Azul 5G com o biocarvão de osso de tilápia em função da concentração inicial; (b) tempo inicial (até 10 h) da cinética de adsorção do corante reativo azul 5G. Condições: pH 6,1 (pH original da solução), 30 °C e 100 rpm.

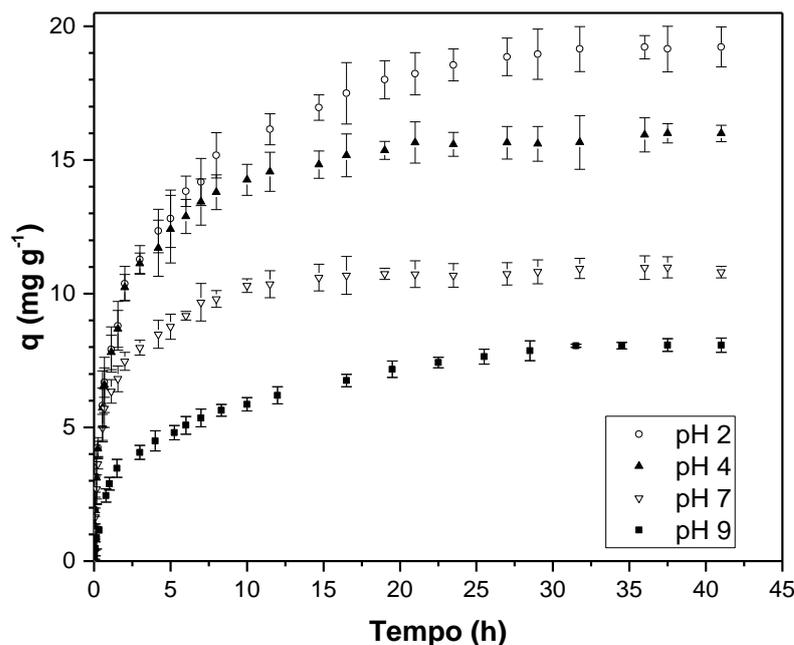
A influência do pH na capacidade de remoção do corante reativo azul 5G foi avaliada e os resultados são apresentados na Figura 4.22. Observa-se que o processo de adsorção é favorecido em valores de pH ácidos. Nos valores de pH 2,0 e 4,0 obtiveram-se as maiores remoções de corante, desta forma, selecionou-se o pH 2,0 para a realização dos ensaios conseguintes. Comparando os resultados obtidos com

a avaliação do  $pH_{pcz}$  do biocarvão, apresentado na Figura 4.16, verifica-se que o processo de adsorção é favorecido quando o pH da solução é menor que o  $pH_{pcz}$  do biocarvão ( $pH_{pcz} = 7,0$ ). Em valores de pH ácidos a superfície do adsorvente fica carregada positivamente levando à uma forte atração eletrostática com o adsorbato, visto que o corante possui caráter aniônico (IYER; SINGH, 1973; KONICKI *et al.*, 2015). Essas interações de caráter eletrostático, provavelmente, ocorrem entre os grupos sulfônicos do corante (que possuem um  $pK_a = -2,5$ ) (MAEDA *et al.*, 2019; SCHEUFELE, 2014), e a superfície com predominância de cargas residuais superficiais positivas.

As caracterizações do biocarvão aliadas a avaliação do espectro no infravermelho após adsorção com corante, apresentado na Figura 4.20, indicaram que interações do tipo ligações de H são responsáveis pela retenção das moléculas de corante. De acordo com os resultados da cinética de adsorção (Figura 4.22), percebe-se também a influência das interações eletrostáticas na adsorção do corante pelo biocarvão. Por isso, pode-se dizer que a remoção de corante pelo biocarvão de osso de tilápia se dá por dois mecanismos principais:

- I. Ligações de H, entre os compostos oxigenados (HAp e HAp carbonatada) e;
- II. Interações eletrostáticas entre a superfície do biocarvão, que adquire carga residual superficial positiva em pH's ácidos ( $pH_{pcz}$ , Figura 4.16), e a molécula do corante 5G (corante aniônico).

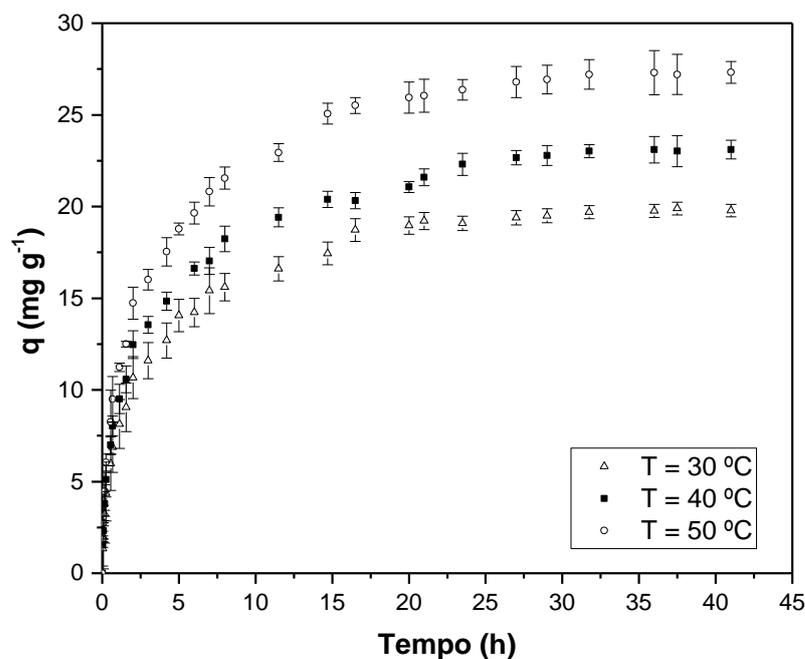
Durante os experimentos analisou-se o pH final da solução, no entanto, seu valor pouco variou em relação ao pH inicial. Ainda, de acordo com a avaliação do espectro no IV-TF (Figura 4.20), não foram verificadas alterações no espectro do biocarvão submetido a tratamento com solução de HCl (pH 2).



**Figura 4.22** – Cinética da adsorção do corante reativo Azul 5G com o biocarvão de osso de tilápia em função do pH da solução. Condições:  $C_0=200 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$ , 100 rpm.

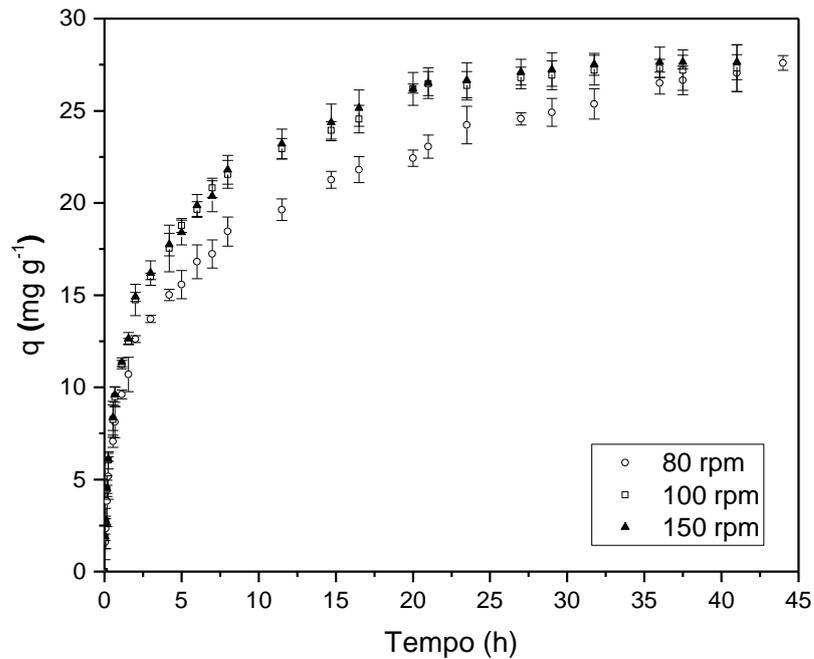
Além das concentrações iniciais de corante e do pH realizou-se a avaliação dos efeitos da temperatura sobre a cinética de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia. Os dados obtidos são apresentados na Figura 4.23. Percebe-se que a adsorção do corante reativo Azul 5G atinge o equilíbrio em torno de 30 h para todas as temperaturas avaliadas. É possível notar que temperaturas mais elevadas atingem maior remoção de corante, sendo que em  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  atingiu-se uma capacidade de adsorção de  $27 \text{ mg g}^{-1}$ .

O aumento da temperatura pode afetar a mobilidade do corante, levando ao aumento na taxa de difusão das moléculas de adsorbato, devido à redução da viscosidade da solução e aumento da agitação das moléculas de corante (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993; SCHEUFELE, 2014). Além disso, mudanças na temperatura podem modificar a capacidade de equilíbrio do adsorvente, causando alterações nas ligações/interações molécula-adsorvente (IYER; SINGH, 1973; SALVESTRINI *et al.*, 2014; KONICKI *et al.*, 2015). Os resultados obtidos nas condições avaliadas mostram que o processo adsorptivo do corante reativo Azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia é favorecido pelo aumento da temperatura.



**Figura 4.23** - Cinética da adsorção do corante reativo Azul 5G com o biocarvão de osso de tilápia em função da temperatura. Condições:  $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 2 e 100 rpm.

Para finalizar os estudos da cinética de adsorção foi avaliada a influência da agitação do sistema na remoção do corante reativo azul 5G. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.24. É possível notar que o aumento da velocidade de agitação influencia a cinética de adsorção do corante pelo biocarvão, alterando o tempo necessário para atingir o equilíbrio. No entanto, a quantidade adsorvida não é alterada por esse parâmetro. Uma maior agitação do sistema aumenta a velocidade de transferência das moléculas do seio da fase líquida para a superfície externa do biocarvão e, conseqüentemente, o processo de adsorção se inicia mais rapidamente (HINES; MADDOX, 1984; MÓDENES *et al.*, 2014). As velocidades de agitação de 100 e 150 rpm obtiveram resultados semelhantes, mostrando que taxa de transferência de massa do filme para a superfície do biocarvão está perto do seu limite. Os experimentos realizados com velocidade de agitação de 80 rpm necessitaram de mais tempo para atingir o equilíbrio. Com menor agitação, a difusão das moléculas de corante até a camada externa do biocarvão é mais lenta e, conseqüentemente, o processo global de adsorção se torna mais lento.



**Figura 4.24** - Cinética da adsorção do corante reativo Azul 5G com o biocarvão de osso de tilápia em função velocidade de agitação. Condições:  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 2 e  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Com base nos resultados obtidos nos experimentos cinéticos de adsorção foram definidas as condições de pH (pH 2), temperatura ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e velocidade de agitação (150 rpm) para a realização dos experimentos de equilíbrio de adsorção.

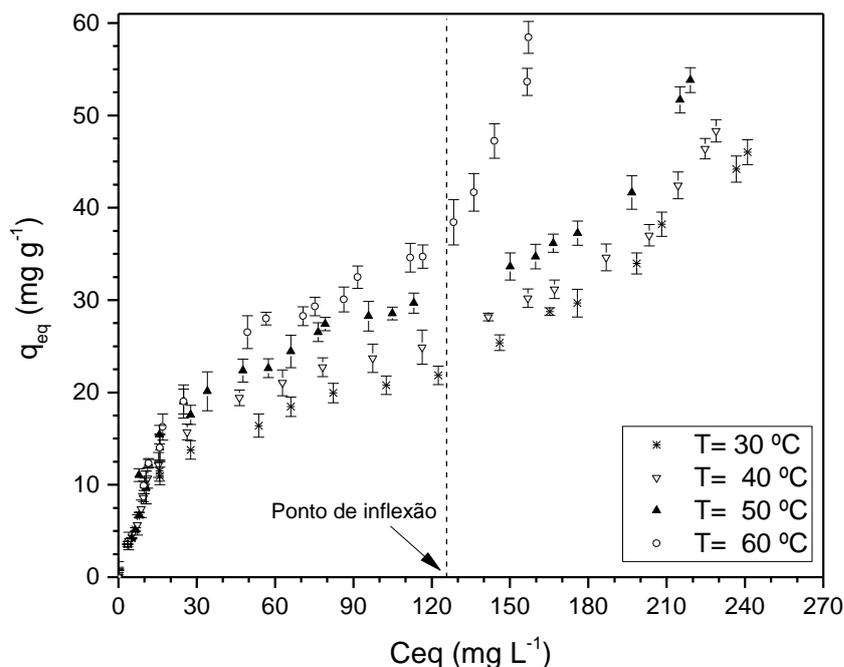
#### 4.2.1.2. Equilíbrio de Adsorção

Os experimentos de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia foram realizados nas melhores condições avaliadas nos testes cinéticos. A fim de aprofundar o entendimento da influência da temperatura sobre o processo de adsorção, foram obtidas curvas de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas. Os dados experimentais do equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G nas temperaturas de 30, 40, 50 e  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  são apresentados na Figura 4.25. Nota-se que a capacidade de adsorção é influenciada pela temperatura, assim como verificado nos experimentos cinéticos (Figura 4.23).

De acordo com a classificação de Giles *et al.* (1960), as isothermas obtidas são da Classe L e Subgrupo 3. Segundo os autores, o formato das curvas obtidas é característico da formação de multicamadas e, geralmente, são obtidas com adsorbatos que apresentam forte atração intermolecular (tendência a agregação de

moléculas). Ainda de acordo Giles *et al.* (1960), para esse formato de isotermas é possível que o adsorbato possa se associar em grupos muito grandes (aglomerados), antes da adsorção nos sítios ativos do biocarvão.

A adsorção em múltiplas camadas e a formação aglomerados moleculares do corante 5G em concentrações elevadas foram relatadas em diversos trabalhos (COATES, 1969; SCHIMMEL, 2008; SCHEUFELE, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2015a). As ligações de H, entre os grupos sulfonato do corante, são as interações principais na formação da multicamada e dos agregados (dímeros, trímeros, etc.) moleculares (KONICKI *et al.*, 2015; SCHEUFELE *et al.*, 2016). As interações eletrostáticas entre o biocarvão e o corante em solução se mostraram bastante significativas, de acordo com os dados de  $pH_{pcz}$  (Figura 4.16), das cinéticas de adsorção em diferentes pH's (Figura 4.22) e do caráter aniônico do corante 5G (com  $pK_a=-2,5$ ).

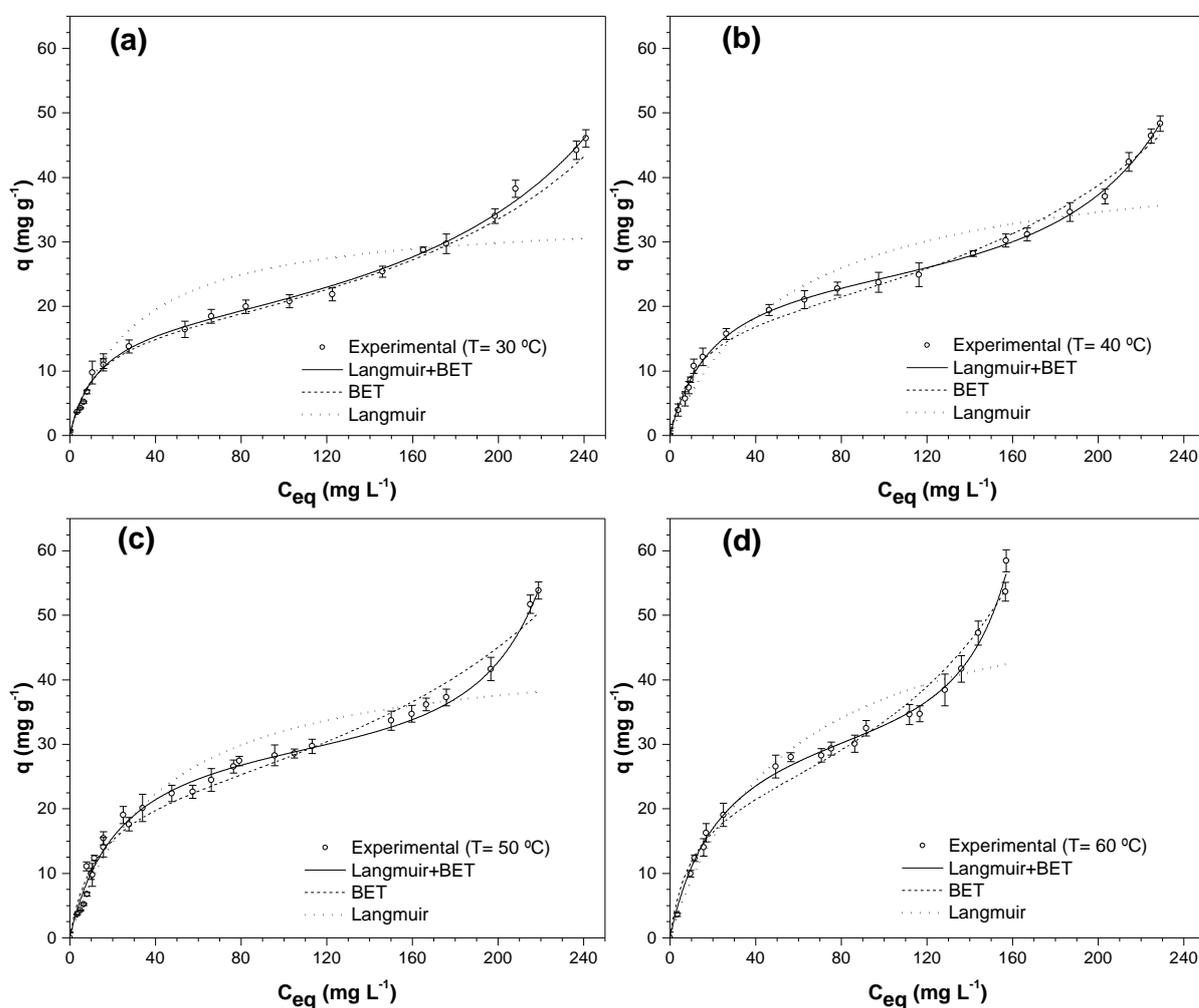


**Figura 4.25** – Dados experimentais de equilíbrio de adsorção do corante reativo azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C. Condições: pH 2, 150 rpm e 40 h de tempo de equilíbrio.

Na Figura 4.25, nota-se que inicialmente ocorre a adsorção até a completa saturação dos sítios ativos, ou seja, formação da monocamada ( $C_{eq} < 120 \text{ mg L}^{-1}$ ). À medida que a concentração de equilíbrio aumenta um ponto de inflexão pode ser observado nas isotermas, indicando o início da formação de multicamada. A inclinação das curvas de equilíbrio, ou seja, o início da formação da multicamada, nas temperaturas de 30, 40 e 50°C é semelhante, porém, a 60 °C fica evidente uma

inclinação mais acentuada. Esse comportamento indica que, tanto em mono quanto em multicamada, o aumento da temperatura favorece a adsorção do corante reativo azul 5G.

O ajuste aos dados de equilíbrio dos modelos de isotermas de Langmuir, BET e Langmuir+BET são apresentados na Figura 4.26. É possível visualizar que os modelos de BET e Langmuir+BET se ajustam adequadamente aos dados, prevendo o comportamento sigmoidal da curva de equilíbrio na faixa de temperatura avaliada. Observa-se que a isoterma de Langmuir não é capaz de prever o aumento da capacidade de sorção em elevadas concentrações, visto que neste modelo considera-se que o processo ocorra apenas em monocamada.



**Figura 4.26** - Dados experimentais de equilíbrio de adsorção do corante reativo azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia e ajuste dos modelos de Langmuir, BET e Langmuir+BET nas temperaturas de 30 (a), 40 (b), 50 (c) e 60 °C (d). Condições: pH 2, 150 rpm e 40 h de tempo de equilíbrio.

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores dos parâmetros estimados das isotermas de adsorção do corante reativo azul 5G pelo biocarvão no osso de tilápia para as temperaturas avaliadas. Pela interpretação dos parâmetros estatísticos  $R^2$  e FO, nota-se que o modelo L+BET obtém melhor ajuste aos dados. Esta combinação de modelos apresenta maior proximidade aos dados nas temperaturas avaliadas, principalmente nos pontos de inflexão das curvas de equilíbrio. O bom ajuste do modelo pode ser verificado devido aos valores estimados de  $q_{max}$  para a combinação dos modelos de Langmuir e BET (L+BET), que são mais próximos dos valores experimentais do que os do modelo de BET.

**Tabela 4.7** – Valores dos parâmetros estimados das isotermas de adsorção do corante reativo azul 5G pelo biocarvão no osso de tilápia nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C. (Condições: pH 2, 150 rpm, tempo de equilíbrio de 40 h)

| <b>Modelo</b> | <b>Parâmetros</b>          | <b>Temperatura (°C)</b> |           |           |           |
|---------------|----------------------------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|
|               |                            | <b>30</b>               | <b>40</b> | <b>50</b> | <b>60</b> |
| Experimental  | $q_{exp} (mg g^{-1})$      | 21,84                   | 24,90     | 29,70     | 34,70     |
| Langmuir      | $q_{max}^L (mg g^{-1})$    | 24,15                   | 26,90     | 37,26     | 41,52     |
|               | $b_L (L mg^{-1})$          | 0,0489                  | 0,0692    | 0,0299    | 0,0367    |
|               | $R^2$                      | 0,870                   | 0,856     | 0,935     | 0,921     |
|               | FO                         | 3,15                    | 3,76      | 2,97      | 3,26      |
| BET           | $q_{max}^B (mg g^{-1})$    | 16,51                   | 18,77     | 22,42     | 21,79     |
|               | $K_s (L mg^{-1})$          | 0,0932                  | 0,0897    | 0,0836    | 0,0732    |
|               | $K_L (L mg^{-1})$          | 0,00268                 | 0,00264   | 0,00268   | 0,00386   |
|               | $R^2$                      | 0,996                   | 0,994     | 0,989     | 0,987     |
|               | FO                         | 0,82                    | 1,09      | 1,38      | 1,43      |
| Langmuir+BET  | $q_{max}^I (mg g^{-1})$    | 18,09                   | 26,46     | 30,88     | 31,99     |
|               | $q_{max}^{II} (mg g^{-1})$ | 19,04                   | 9,74      | 4,40      | 3,78      |
|               | $b_{LB} (L mg^{-1})$       | 0,0777                  | 0,0492    | 0,0451    | 0,0449    |
|               | $K_{S1} (L mg^{-1})$       | 0,00274                 | 0,00209   | 0,00196   | 0,0133    |
|               | $K_{L1} (L mg^{-1})$       | 0,00268                 | 0,00337   | 0,00391   | 0,00557   |
|               | $R^2$                      | 0,997                   | 0,998     | 0,997     | 0,995     |
|               | FO                         | 0,75                    | 0,70      | 0,77      | 0,95      |

Apesar da capacidade de remoção na monocamada aumentar com a temperatura, pode ser visto na Tabela 4.7 que o valor da constante de equilíbrio na monocamada ( $K_{S1}$ ) tem comportamento oposto, ou seja, a afinidade adsorbato-

adsorvente diminui com o aumento da temperatura. A diminuição nesses valores resultaria numa menor taxa de adsorção nos sítios ativos (formação da monocamada) e conseqüentemente menor capacidade de adsorção. Esse fato pode ser resultado da formação e adsorção de aglomerados de moléculas de corante, ou ainda pode estar relacionada à energia cinética das moléculas que tendem a permanecer na fase fluida. Em solução aquosa, especialmente em altos níveis de concentração, os corantes tendem a se auto-agregar formando aglomerados ou micelas com massa molecular elevada (AL-DEGS *et al.*, 2008; KONICKI *et al.*, 2015). Segundo Dakiky & Nemcova (1999), o corante em solução pode se associar por meio de pontes de hidrogênio, formando moléculas maiores. Scheufele *et al.* (2016) verificaram diferentes estados de agregação em função da concentração de corante reativo azul 5G, nos quais soluções acima de 90 mg L<sup>-1</sup> apresentaram estados de agregação na forma de dímeros e trímeros. Portanto, apesar de ocorrer diminuição dos valores de  $K_{S1}$ , é possível que esteja ocorrendo a adsorção de aglomerados moleculares, o que implica no aumento na capacidade de remoção da monocamada ( $q_{max}^I$ ).

Da Tabela 4.7, nota-se que os valores da constante de equilíbrio em multicamada ( $K_{L1}$ ) aumentam com a temperatura. Assim, percebe-se que a formação da multicamada é um processo endotérmico, portanto, favorecido com o aumento da temperatura. Esses valores são próximos nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, o que pode ser verificado graficamente devido ao formato-S semelhante das curvas de equilíbrio. Para 60 °C, o valor de  $K_{L1}$  é maior, e uma inclinação mais acentuada pode ser verificada.

Pelos resultados obtidos, verifica-se que o processo de adsorção ocorre de duas maneiras: tanto pela formação de múltiplas camadas de corante quanto pela adsorção de aglomerados. No primeiro caso, inicialmente a molécula de corante interage com os sítios ativos disponíveis na superfície do biocarvão por pontes de hidrogênio, em concentrações de equilíbrio menores que 120 mg L<sup>-1</sup>, formando a monocamada. Em seguida, acima de 120 mg L<sup>-1</sup> as moléculas em solução passam a interagir com as moléculas de corante já aderidas à superfície do biocarvão, formando múltiplas camadas. No segundo caso, em concentrações de equilíbrio acima de 120 mg L<sup>-1</sup> as moléculas em solução interagem entre si, por pontes de H (DAKIKY; NEMCOVA, 1999), formando aglomerados que são adsorvidos pela superfície do biocarvão, ou por moléculas já adsorvidas, e causam aumento significativo da capacidade de sorção.

Avaliando os valores da capacidade máxima de adsorção em mono ( $q_{max}^I$ ) e multicamada ( $q_{max}^{II}$ ), na Tabela 4.7, percebe-se que a medida que  $q_{max}^I$  aumenta com a temperatura,  $q_{max}^{II}$  tem comportamento oposto. Além disso, a soma dos valores de  $q_{max}^I$  e  $q_{max}^{II}$  tem resultados muito semelhantes em todas as temperaturas avaliadas ( $\approx 36 \text{ mg g}^{-1}$ ). Isso indica que a capacidade máxima de sorção ( $q_{max}^I + q_{max}^{II}$ ), em altas concentrações, não sofre grande influência da temperatura.

Da Figura 4.26, é possível visualizar que exista uma diferença de cerca de  $15 \text{ mg g}^{-1}$  na capacidade máxima de sorção, ao compararmos os experimentos nas temperaturas de 30 e 60 °C. Tal diferença é mais um indício da formação e adsorção aglomerados moleculares em altas concentrações.

#### 4.2.1.3. Modelagem Matemática da Cinética de Adsorção

Os modelos de resistência externa a transferência de massa (RETM), resistência intrapartícula de transferência de massa (RITM) e de adsorção em mono e multicamada (AMM) foram ajustados aos dados cinéticos experimentais. A isoterma de Langmuir+BET foi utilizada para representar a relação de equilíbrio na aplicação dos modelos cinéticos aplicados, pois obteve o melhor ajuste aos dados cinéticos experimentais.

Na Tabela 4.8 são apresentados os valores estimados dos parâmetros dos modelos cinéticos fenomenológicos RETM, RITM e AMM. Os modelos foram aplicados aos dados cinéticos experimentais em diferentes condições de concentração inicial ( $C_0$ ), pH, temperatura (T) e velocidade de agitação. Baseado nos valores dos parâmetros de ajuste,  $R^2$  e FO, verifica-se que o modelo RITM obteve o melhor ajuste aos dados cinéticos experimentais para todas as condições avaliadas. Para os parâmetros de pH, temperatura e velocidade de agitação, os maiores valores da  $D_{ef}$  ocorrem nas condições que obtiveram a maior remoção, ou seja, pH 2, 50 °C e 150 rpm. Estes resultados mostram que a difusão das moléculas de corante pela estrutura porosa do biocarvão é fundamental para a capacidade de remoção do material.

Para as concentrações iniciais avaliadas, nota-se que os valores estimados da difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ) diminuem com o aumento da concentração. Este fato pode ser resultado da formação de aglomerados (dímeros ou trímeros) em altas concentrações de corante, como visto nos resultados dos experimentos de equilíbrio

de adsorção. Quanto maior a concentração de equilíbrio, maior a tendência de formação de agregados (com mais moléculas agregadas entre si) e diminuindo a velocidade difusional (Tabela 4.8).

A caracterização do biocarvão e os experimentos cinéticos em diferentes valores de pH mostraram que ocorrem interações eletrostáticas entre os grupos sulfônicos (do corante) e dos compostos oxigenados (principalmente fosfatos, do biocarvão). Da Tabela 4.8, nota-se que os valores da  $D_{ef}$  diminuem com o aumento do pH, mostrando maior afinidade adsorvente-adsorbato em soluções ácidas. Isso ocorre, pois a predominância de cargas positivas na superfície do biocarvão em pH's abaixo do  $pH_{pcz}$  aumenta a força de atração das moléculas, conseqüentemente, aumentando a transferência de massa.

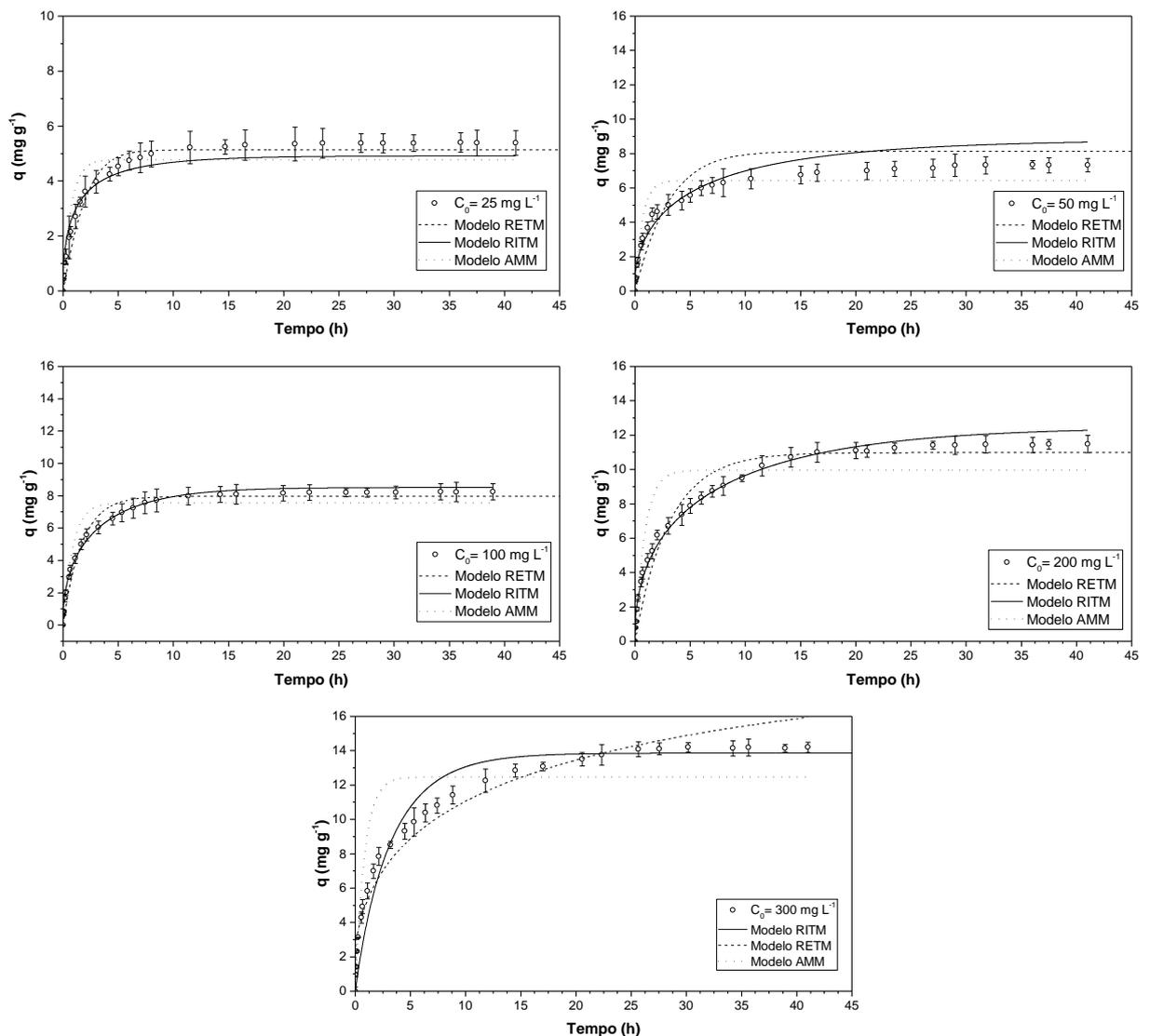
Os parâmetros estimados dos dados cinéticos obtidos em diferentes temperaturas, Tabela 4.8, mostram que a  $D_{ef}$  aumenta com a temperatura. Segundo Hameed *et al* (2007), a solubilidade e a energia cinética das moléculas de corante aumenta com a temperatura. Assim, as moléculas apresentam maior energia cinética, que ocasiona em um aumento da mobilidade em solução. Isso faz com que a difusão pela estrutura porosa ocorra de forma mais rápida, ou seja, a difusividade efetiva é maior na temperatura de 50 °C, como mostrado nos dados da Tabela 4.8.

Os valores estimados de  $D_{ef}$  para as diferentes velocidades de agitação avaliadas, Tabela 4.8, mostram que há uma relação direta com o tempo necessário para atingir o equilíbrio (Figura 4.24). Pois, quanto maior a difusividade efetiva mais rápido se atinge o equilíbrio de adsorção do corante. À medida que a agitação aumenta, a espessura da camada limite (em torno do adsorvente) diminui e, como resultado, a resistência externa à transferência de massa é menor (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993). É possível notar que os valores de  $D_{ef}$  para as velocidades de agitação de 100 e 150 rpm são próximos (29,80E-6 e 32,15E-6, respectivamente) e, por esse motivo, as cinéticas de adsorção de ambas são semelhantes.

**Tabela 4.8** - Valores dos parâmetros estimados dos modelos de RETM, RITM e AMM aos dados experimentais de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia: nas concentrações iniciais de 25, 50, 100, 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>; nos valores de pH de 2, 4, 7 e 9; nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C; e nas velocidades de agitação de 80, 100 e 150 rpm.

|   |            | Modelo               |                |       |                       |                |       |                                  |                                  |                |       |
|---|------------|----------------------|----------------|-------|-----------------------|----------------|-------|----------------------------------|----------------------------------|----------------|-------|
|   |            | RET <sub>M</sub>     |                |       | RIT <sub>M</sub>      |                |       | AM <sub>M</sub>                  |                                  |                |       |
| Parâmetros                                      |            | <i>k<sub>F</sub></i> | R <sup>2</sup> | FO    | <i>D<sub>ef</sub></i> | R <sup>2</sup> | FO    | <i>k<sub>a</sub><sup>S</sup></i> | <i>k<sub>a</sub><sup>L</sup></i> | R <sup>2</sup> | FO    |
| <b><i>C<sub>0</sub></i> (mg L<sup>-1</sup>)</b> | <b>25</b>  | 93,85                | 0,989          | 0,86  | 2,38E-7               | 0,996          | 0,697 | 9,15E-5                          | 1,35E-6                          | 0,961          | 2,06  |
|   | <b>50</b>  | 51,65                | 0,945          | 0,733 | 1,25E-7               | 0,951          | 0,443 | 7,56E-5                          | 1,54E-6                          | 0,913          | 2,96  |
|   | <b>100</b> | 14,30                | 0,990          | 0,014 | 0,180E-7              | 0,997          | 0,004 | 6,85E-5                          | 1,45E-6                          | 0,945          | 3,15  |
|   | <b>200</b> | 11,21                | 0,984          | 0,011 | 0,124E-7              | 0,996          | 0,003 | 3,84E-5                          | 1,14E-6                          | 0,955          | 3,09  |
|   | <b>300</b> | 5,87                 | 0,985          | 0,009 | 0,046E-7              | 0,989          | 0,006 | 1,26E-5                          | 1,19E-6                          | 0,942          | 4,89  |
| <b><i>pH</i></b>                                | <b>2</b>   | 47,80                | 0,986          | 0,057 | 3,44E-6               | 0,997          | 0,003 | 8,12E-5                          | 1,28E-6                          | 0,932          | 1,772 |
|   | <b>4</b>   | 31,71                | 0,987          | 0,023 | 2,24E-6               | 0,998          | 0,003 | 5,16E-5                          | 1,46E-6                          | 0,925          | 2,546 |
|   | <b>7</b>   | 10,43                | 0,974          | 0,01  | 0,124E-6              | 0,996          | 0,002 | 2,12E-5                          | 1,38E-6                          | 0,917          | 2,709 |
|   | <b>9</b>   | 6,02                 | 0,968          | 0,029 | 0,209E-6              | 0,983          | 0,003 | 2,42E-5                          | 1,08E-6                          | 0,926          | 2,657 |
| <b><i>T</i> (°C)</b>                            | <b>30</b>  | 55,59                | 0,981          | 0,147 | 4,62E-6               | 0,998          | 0,003 | 7,84E-5                          | 1,31E-6                          | 0,951          | 1,895 |
|   | <b>40</b>  | 93,55                | 0,986          | 0,082 | 11,90E-6              | 0,998          | 0,005 | 8,11E-5                          | 1,49E-6                          | 0,944          | 2,723 |
|   | <b>50</b>  | 84,44                | 0,988          | 0,124 | 30,10E-6              | 0,998          | 0,005 | 8,64E-5                          | 1,41E-6                          | 0,936          | 2,898 |
| <b><i>Agitação</i> (rpm)</b>                    | <b>80</b>  | 47,23                | 0,982          | 0,195 | 7,05E-6               | 0,997          | 0,013 | 7,94E-5                          | 1,22E-6                          | 0,948          | 1,854 |
|   | <b>100</b> | 84,12                | 0,989          | 0,121 | 29,80E-6              | 0,998          | 0,006 | 8,43E-5                          | 1,39E-6                          | 0,94           | 2,664 |
|   | <b>150</b> | 84,44                | 0,988          | 0,124 | 32,15E-6              | 0,998          | 0,005 | 8,55E-5                          | 1,31E-6                          | 0,932          | 2,835 |

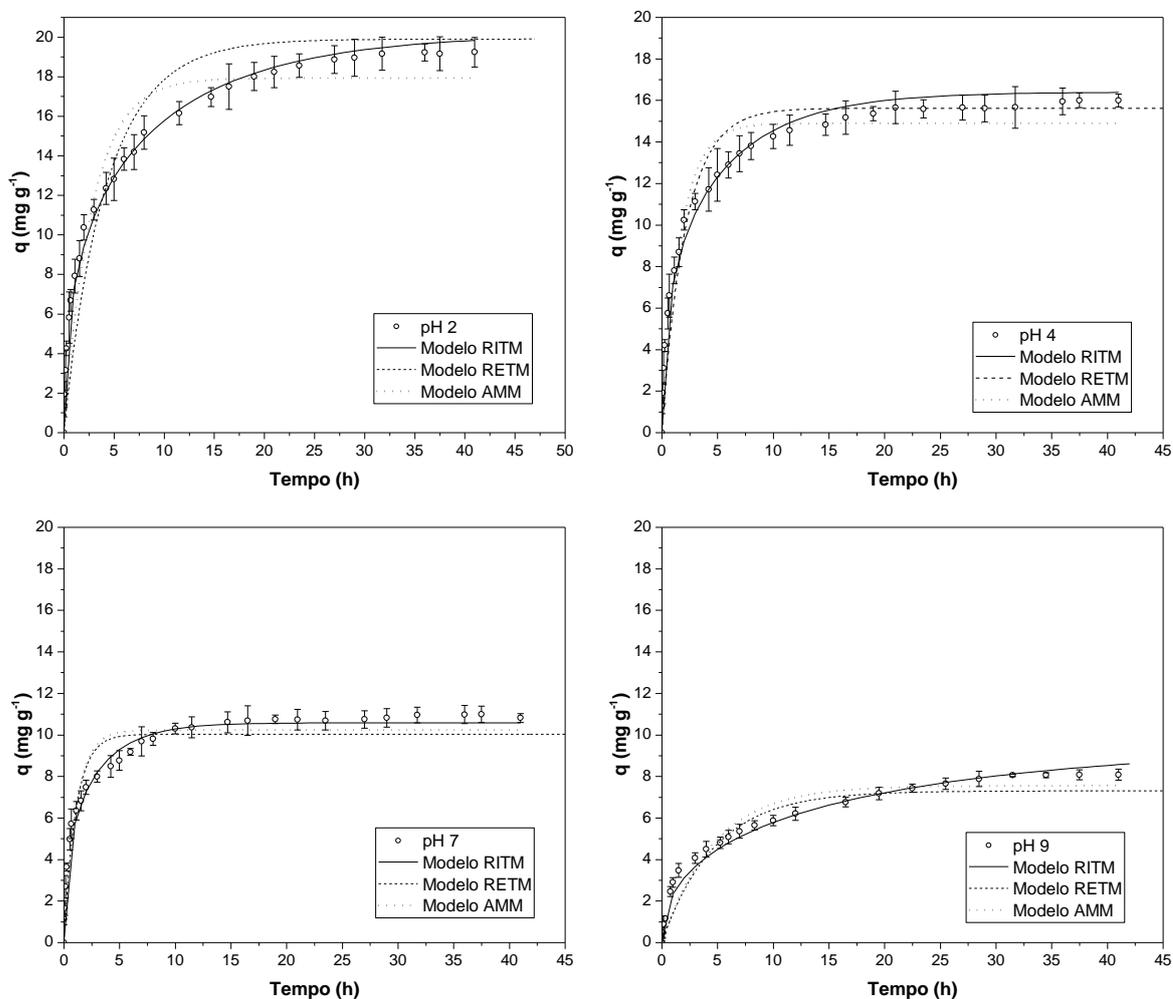
Os ajustes dos modelos cinéticos aos dados da cinética de adsorção nas diferentes condições de concentração inicial são apresentados na Figuras 4.27. Os resultados dos testes de equilíbrio sorção indicaram a possível formação de aglomerados em solução que, dependendo do tamanho, não teriam acesso a superfície interna dos poros. O melhor ajuste do modelo de RITM nas concentrações mais altas (200 e 300 mg L<sup>-1</sup>) indica que ocorre a difusão das moléculas pela estrutura porosa (meso e macroporos principalmente) do biocarvão. Caso os aglomerados não tivessem acesso aos poros, devido ao seu tamanho, o modelo de RITM não apresentaria bom ajuste aos dados experimentais.



**Figura 4.27** – Ajuste dos modelos matemáticos RETM, RITM e AMM aos dados cinéticos de adsorção do corante azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia nas concentrações iniciais de 25, 50, 100, 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>. Condições: pH 6, 30 °C e 100 rpm.

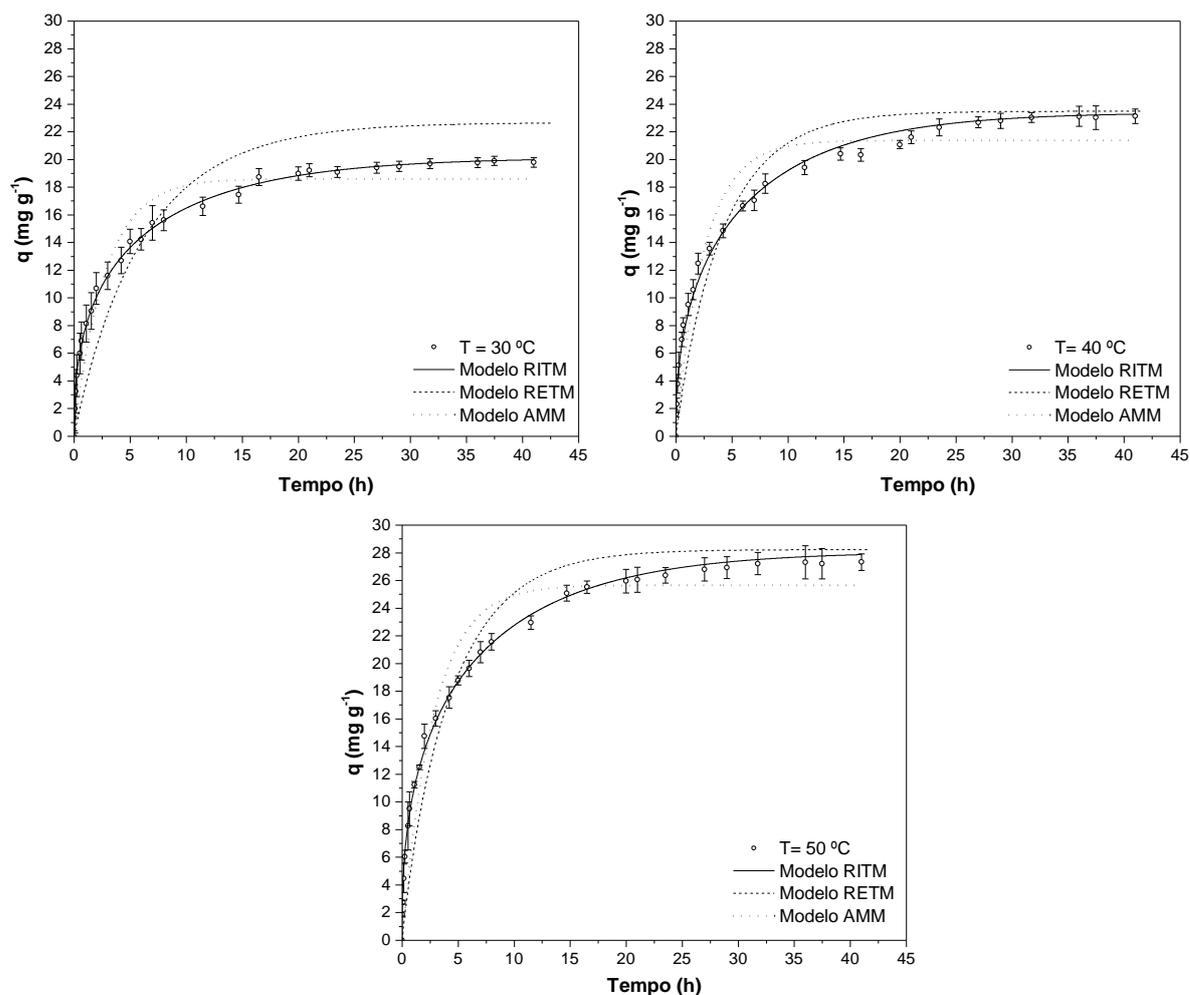
Os ajustes dos modelos cinéticos aos dados da cinética de adsorção em diferentes valores de pH são apresentados na Figuras 4.28. Da análise do pH<sub>PCZ</sub> (Figura 4.15) soluções com pH ácido favorecem a adsorção do corante azul 5G (características aniônicas), devido as cargas residuais superficiais positivas no biocarvão. Verifica-se que mesmo em pH alcalino (pH 7 e 9) o modelo de RITM obteve o melhor ajuste aos dados. Em valores de pH acima de 7, a carga residual superficial é negativa e, provavelmente, apresenta força de repulsão das moléculas de corante. No entanto, o melhor ajuste do modelo de RITM mostra que as moléculas de corante se difundem pela estrutura de poros e que outras interações responsáveis pela adsorção do corante, as ligações de H (verificadas da análise do espectro IV-TF,

Figura 4.20), são mais fortes do que a repulsão eletrostática dos pHs alcalinos. Dessa maneira, tem-se mais um indicativo de que ocorrem simultaneamente, pelo menos, dois mecanismos na retenção das moléculas de corante.



**Figura 4.28** - Ajuste dos modelos matemáticos RETM, RITM e AMM aos dados cinéticos de adsorção do corante azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia nos pH's 2, 4, 6 e 9. Condições:  $C_0= 200 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $100 \text{ rpm}$ .

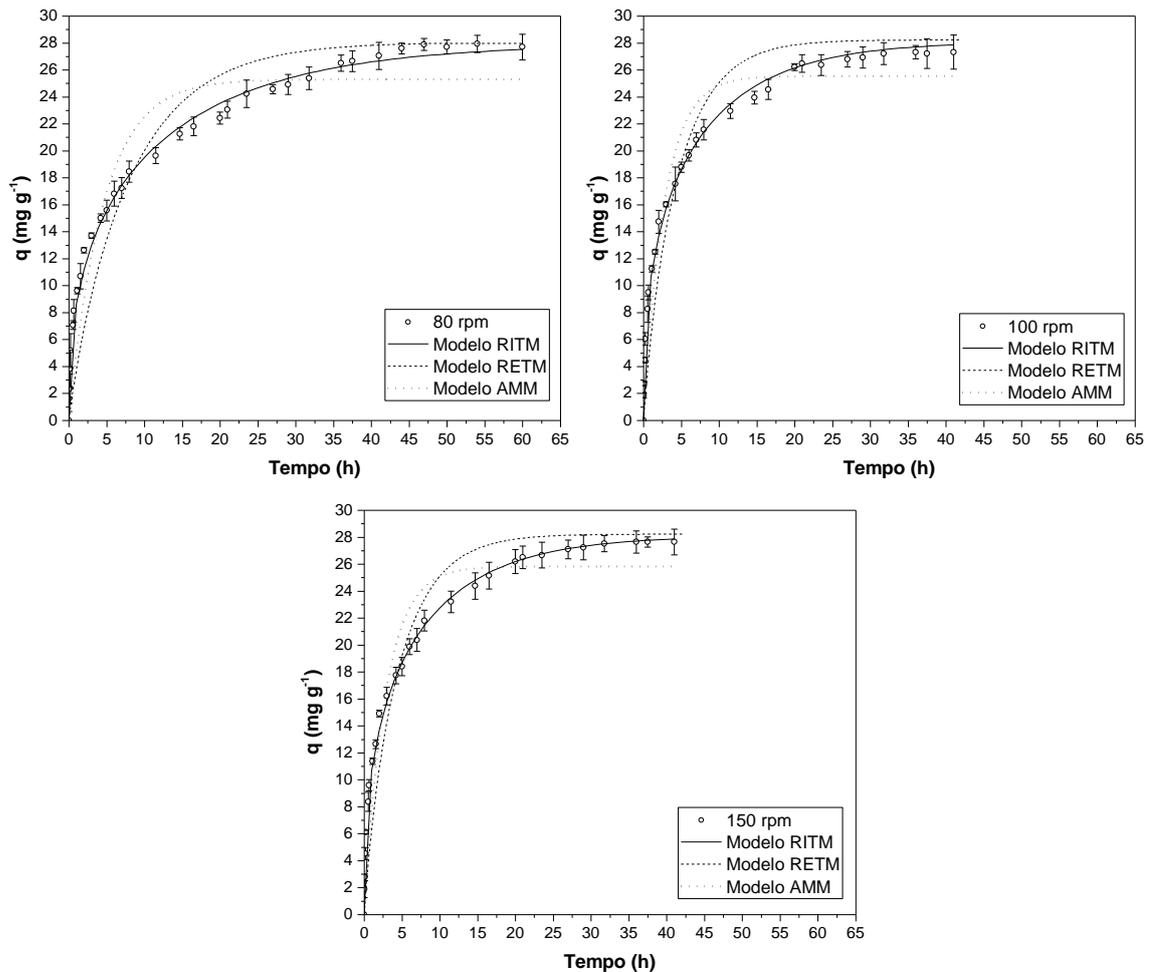
Na Figura 4.29 são apresentados os dados obtidos em diferentes temperaturas e o ajuste dos modelos cinéticos fenomenológicos. O ajuste adequado do modelo de RITM pode ser verificado em todas as temperaturas avaliadas.



**Figura 4.29** – Ajuste dos modelos matemáticos RETM, RITM e AMM aos dados cinéticos de adsorção do corante azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C. Condições:  $C_0=200 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 2 e 100 rpm.

Na Figura 4.30 são apresentados os dados obtidos em diferentes velocidades de agitação e o ajuste dos modelos cinéticos fenomenológicos. O ajuste adequado do modelo de RITM aos dados obtidos em diferentes velocidades de agitação pode ser verificado nos gráficos da Figura 4.30.

Portanto, pelos dados da Tabela 4.8 e pelo melhor ajuste do modelo que leva em consideração as resistências difusionais no interior da partícula em todas as condições de concentração inicial, pH, temperatura e agitação avaliadas, percebe-se que a estrutura porosa do biocarvão influencia significativamente a adsorção do corante.



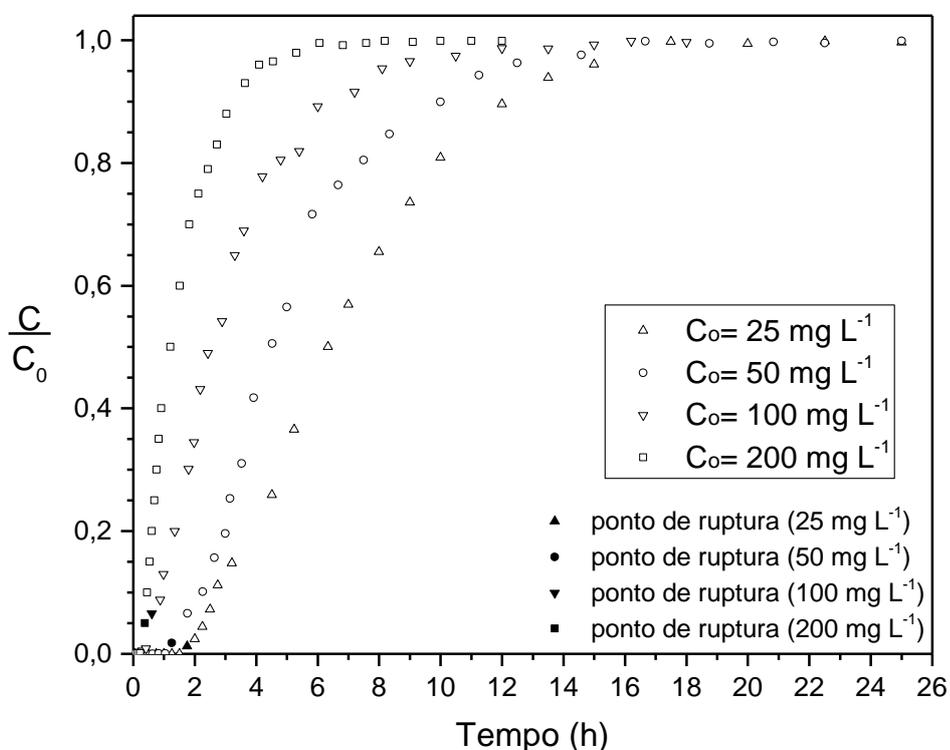
**Figura 4.30** - Ajuste dos modelos matemáticos RETM, RITM e AMM aos dados cinéticos de adsorção do corante azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia nas velocidades de agitação de 80, 100 e 150 rpm.

#### 4.2.1.4. Adsorção em Leito Fixo

Os resultados obtidos dos experimentos em batelada (cinética e equilíbrio) e os parâmetros dos modelos matemáticos que melhor se ajustaram aos dados foram utilizados no equacionamento do modelo preditivo de adsorção em coluna de leito fixo.

Devido ao melhor ajuste do modelo de RITM aos dados experimentais da cinética, utilizou-se o parâmetro de difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ). A relação de equilíbrio dada pela equação de Langmuir+BET foi empregada, pois obteve o melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio. As curvas de ruptura simuladas pelo modelo preditivo e as curvas obtidas nos experimentos em coluna de leito fixo são apresentadas a seguir.

Para avaliar a aplicação do biocarvão de osso de tilápia em sistema contínuo de adsorção, foram realizados experimentos em coluna de leito fixo. Os resultados dos experimentos realizados com concentração inicial na faixa de 25-200 mg L<sup>-1</sup> são mostrados na Figura 4.31. Observa-se que as curvas apresentam um formato sigmoidal estabilizando-se ao atingir a concentração de alimentação, na completa saturação do adsorvente. É possível notar uma inclinação elevada nos perfis das curvas de ruptura, principalmente, para as concentrações de alimentação mais elevadas. Quanto maior inclinação da curva de ruptura menor será a zona de transferência de massa (ZTM) e a maior parte do processo de adsorção ocorrerá antes de se atingir o ponto de ruptura (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993).



**Figura 4.31** – Dados experimentais de adsorção em coluna de leito fixo nas concentrações de 25, 50, 100 e 200 mg L<sup>-1</sup>. Condições: L= 20 cm, vazão de 2 mL min<sup>-1</sup>, 50 °C, pH 2.

Alguns parâmetros importantes no estudo de colunas de adsorção em leito fixo foram calculados a partir dos dados experimentais. Conhecer o tempo mínimo do processo e o momento no qual ocorre a saturação do biocarvão é essencial para a operação em sistema contínuo. Além disso, saber a altura útil ( $H_u$ ), na qual se inicia a ZTM é de extrema importância. Os resultados de capacidade de adsorção de cada ensaio, tempo útil ( $t_u$ ) e tempo total ( $t_t$ ), bem como as alturas utilizável ( $H_u$ ) e não utilizável ( $H_{UNB}$ ) são apresentados na Tabela 4.9.

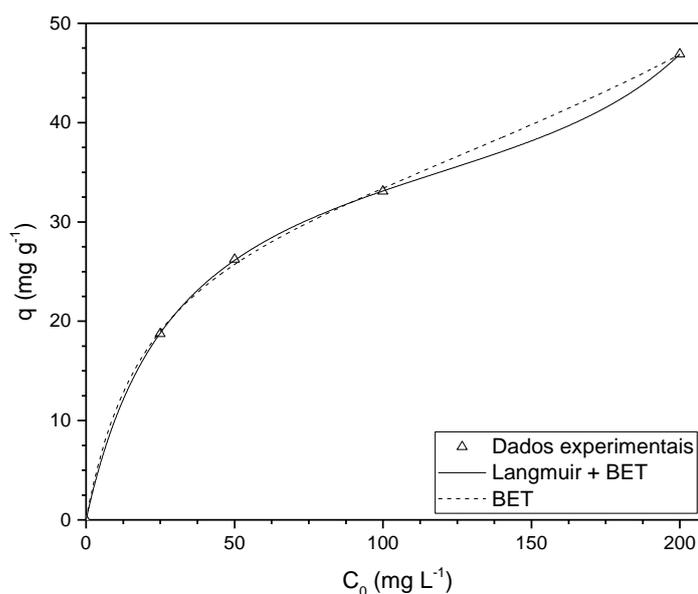
**Tabela 4.9** – Valores dos parâmetros experimentais de adsorção do corante reativo azul 5G em coluna de leito fixo pelo biocarvão de osso de tilápia.

| $C_0$ (mg L <sup>-1</sup> ) | $t_u$ (h) | $t_t$ (h) | $H_U$ (cm) | $H_{UNB}$ (cm) | $q_{eq}$ (mg g <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------|-----------|-----------|------------|----------------|--------------------------------|
| 25                          | 1,75      | 7,09      | 4,93       | 15,07          | 18,73                          |
| 50                          | 1,25      | 5,34      | 4,67       | 15,33          | 26,24                          |
| 100                         | 0,59      | 3,26      | 3,62       | 16,38          | 33,09                          |
| 200                         | 0,30      | 2,30      | 2,63       | 17,37          | 43,90                          |

Da Figura 4.31, nota-se que os tempos de ruptura ( $t_b$ ) diminuem com o aumento da concentração inicial de corante em solução, indicando que a saturação do biocarvão ocorre mais rapidamente devido a maior força motriz do processo de transferência de massa. É possível verificar que as capacidades de adsorção ( $q_{eq}$ ) aumentam com a concentração de alimentação, sendo que a maior ocorreu para a concentração de 200 mg L<sup>-1</sup> (43,90 mg g<sup>-1</sup>). Observa-se ainda, que para a concentração inicial de 200 mg L<sup>-1</sup> em sistema batelada (Figura 4.23), o biocarvão apresentou uma capacidade de adsorção de aproximadamente 27,3 mg g<sup>-1</sup>. O experimento em coluna de leito fixo sob as mesmas condições de pH (2), temperatura (50 °C) e concentração inicial (200 mg L<sup>-1</sup>) obteve 43,9 mg g<sup>-1</sup>. Isto ocorre, pois em sistemas abertos se opera longe do equilíbrio, mantendo-se a concentração de alimentação em valores elevados.

Ainda, verifica-se que o processo de adsorção em leito fixo possui maior remoção de corante em um tempo inferior ao processo em batelada. Desta forma, nota-se o potencial na aplicação do biocarvão na remoção do corante, viabilizando a operação em sistema contínuo. Durante o processo de adsorção em leito fixo mediu-se a porcentagem de perda de massa do leito, sendo que, em nenhum dos ensaios observou-se uma perda de massa significativa. Assim, o biocarvão pode ser considerado um material com resistência mecânica e química, sendo possível empregá-lo como adsorvente no tratamento do corante reativo Azul 5G tanto em sistema batelada quanto em coluna de leito fixo.

A partir das curvas de ruptura obtidas sob diferentes concentrações de alimentação obtiveram-se os dados de equilíbrio, aos quais ajustou-se as isotermas de BET e a combinação de Langmuir+BET, conforme a Figura 4.32.



**Figura 4.32** – Equilíbrio de adsorção obtido dos dados experimentais em coluna de leito fixo do corante reativo azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia. Condições: pH 2, 50 °C,  $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ )

Pela Figura 4.32 é possível visualizar que os dados de equilíbrio em leito fixo apresentaram um comportamento similar ao equilíbrio do processo em batelada (Figura 4.25). Observa-se uma isoterma Classe L e Subgrupo 3, segundo a classificação de Giles *et al.* (1960). O ajuste da combinação dos modelos de isotermas de Langmuir+BET aos dados experimentais apresentou valores de  $R^2$  de 0,999 e FO de 0,0013, e os parâmetros ajustáveis estimados foram:  $q_{max}^I = 33,13 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $q_{max}^{II} = 6,55$ ,  $b_{LB} = 0,033 \text{ L mg}^{-1}$ ,  $K_{S1} = 1,63 \times 10^{-4}$  e  $K_{L1} = 0,0034 \text{ mg L}^{-1}$ .

#### 4.1.2.4.1. Modelagem Matemática da Adsorção em Coluna de Leito Fixo

O modelo preditivo para adsorção em coluna de leito fixo foi desenvolvido baseando-se na equação de equilíbrio (Langmuir+BET) e no parâmetro de difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ) do modelo cinético RITM. Os valores dos parâmetros utilizados no modelo para a predição dos dados de adsorção são apresentados na Tabela 4.10.

Da Tabela 4.10, os parâmetros da isoterma de Langmuir+BET utilizados foram aqueles obtidos a 50 °C (Tabela 4.7), os parâmetros físicos da coluna foram os mesmos para todos os experimentos. A difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ) utilizada para cada

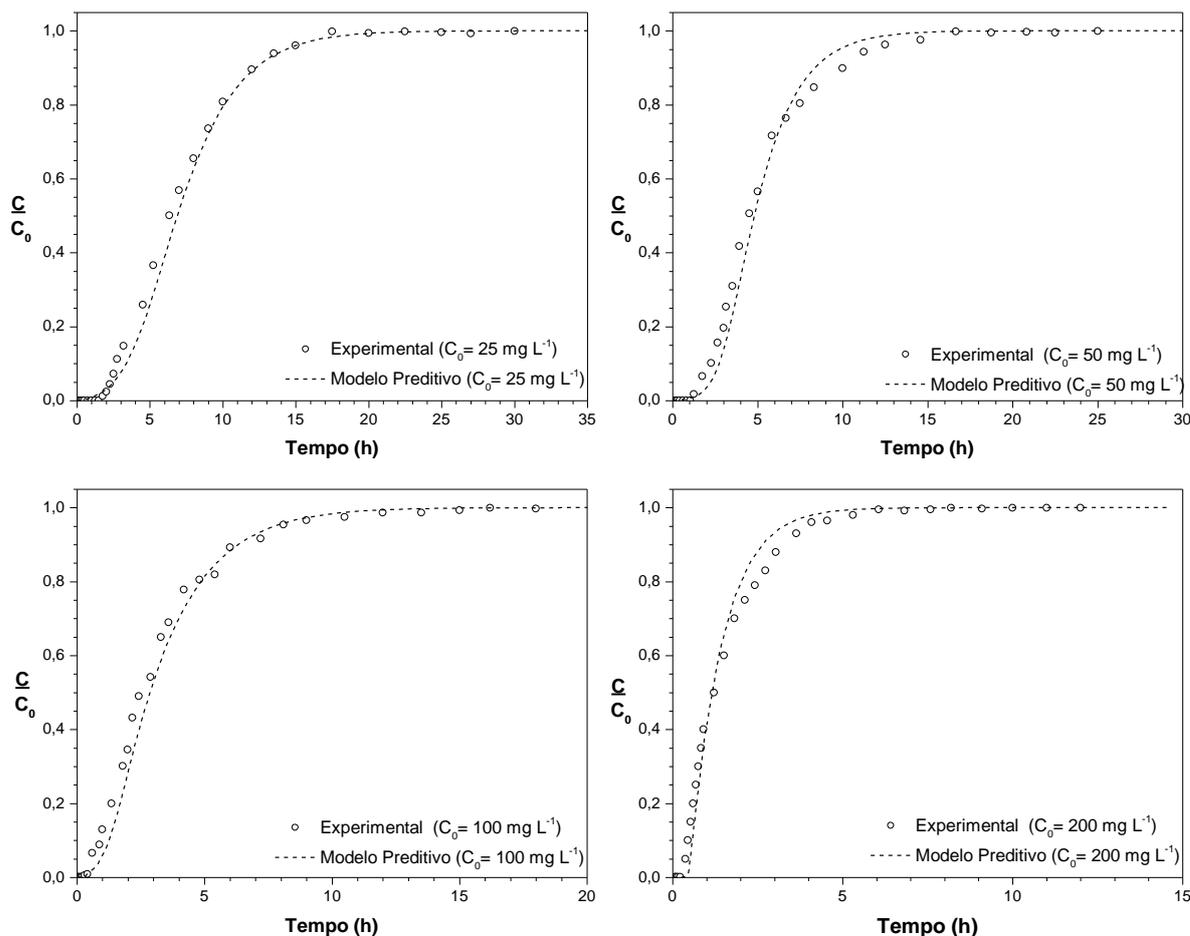
concentração foi obtida dos dados do modelo de RITM nas diferentes concentrações iniciais de corante (Tabela 4.8).

**Tabela 4.10** – Valores dos parâmetros utilizados no modelo preditivo para adsorção do corante reativo azul 5G em coluna de leito fixo.

| Parâmetro      | Concentração inicial ( $C_0$ ) |                       |                        |                        | Fonte        |
|----------------|--------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|--------------|
|                | 25 mg L <sup>-1</sup>          | 50 mg L <sup>-1</sup> | 100 mg L <sup>-1</sup> | 200 mg L <sup>-1</sup> |              |
| $D_{ef}$       | 2,38E-7                        | 1,25E-7               | 0,18E-7                | 0,12E-7                | Eq. (2.2)    |
| $k_S$          | 3,97E-3                        | 2,08E-3               | 0,30E-3                | 2,07E-3                | Eq. (3.15)   |
| $q_{max}^I$    |                                | 30,88                 |                        |                        | Eq. (3.7)    |
| $q_{max}^{II}$ |                                | 4,40                  |                        |                        | Eq. (3.7)    |
| $b_{LB}$       |                                | 0,0451                |                        |                        | Eq. (3.7)    |
| $K_{S1}$       |                                | 0,00196               |                        |                        | Eq. (3.7)    |
| $K_{L1}$       |                                | 0,00391               |                        |                        | Eq. (3.7)    |
| $\rho_L$       |                                | 520                   |                        |                        | Eq. (3.24)   |
| L              |                                | 20                    |                        |                        | Experimental |
| D              |                                | 1,0                   |                        |                        | Experimental |
| $\varepsilon$  |                                | 0,7                   |                        |                        | Eq. (3.25)   |
| $D_L$          |                                | 0,15                  |                        |                        | Eq. (3.23)   |
| Q              |                                | 2                     |                        |                        | Experimental |
| $u_0$          |                                | 3,64                  |                        |                        | Eq. (3.22)   |

Sendo: D o diâmetro da coluna (cm) e L a altura do leito empacotado (cm).

As curvas de ruptura simuladas pelo modelo preditivo e as curvas obtidas nos experimentos em coluna de leito fixo são apresentadas na Figura 4.33. Pela comparação das curvas, visualiza-se a capacidade de previsão da tendência da formação das curvas em todas as concentrações iniciais avaliadas.



**Figura 4.33** – Curvas de ruptura simuladas pelo modelo preditivo e curvas de ruptura experimentais de adsorção em coluna de leito fixo do corante reativo azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia nas concentrações iniciais de 25, 50, 100 e 200  $\text{mg L}^{-1}$ .

Na Tabela 4.11 são apresentados os valores dos parâmetros  $t_u$ ,  $t_t$  e  $H_U$ , que foram estimados a partir das curvas de ruptura geradas pelo modelo preditivo. Na mesma tabela é apresentada a diferença percentual entre os valores estimados dos dados experimentais e os valores estimados dos dados das curvas simuladas pelo modelo preditivo.

É possível notar que o modelo simula adequadamente os dados experimentais, de acordo com os parâmetros  $R^2$  e FO apresentados na Tabela 4.11. Ainda, nota-se pelas diferenças percentuais, que o modelo foi capaz de prever a altura utilizável ( $H_U$ ) e os tempos de ruptura ( $t_u$ ) e saturação ( $t_t$ ) com relativa precisão.

De maneira geral, os resultados apresentados mostram que a estratégia adotada para prever as curvas de ruptura obteve bons resultados para a adsorção do corante reativo azul 5G. A capacidade preditiva do modelo para adsorção em leito fixo revela que os modelos cinéticos fenomenológicos utilizados neste trabalho foram

adequados na identificação da relação de equilíbrio e da etapa limitante de transferência de massa em sistema batelada.

Destaca-se entre os resultados do modelo preditivo a capacidade de previsão do ponto de ruptura. Esse ponto, corresponde não somente ao tempo no qual a concentração de saída deixa de ser nula (ou muito baixa) mas também à capacidade de utilização da coluna (altura útil -  $H_U$ ). Além disso, vale ressaltar que o tempo de saturação da coluna, no qual o biocarvão esgota sua capacidade de adsorção, também foi previsto em todas as concentrações com relativa precisão.

Por fim, é possível dizer que o modelo preditivo deste trabalho, aplicado com base nos dados obtidos em sistema batelada, pode ser uma ferramenta útil para o design ou otimização de colunas de leito fixo no tratamento de águas residuais da indústria têxtil.

**Tabela 4.11** – Valores dos parâmetros obtidos experimentalmente e estimados pelo modelo preditivo da adsorção do corante reativo azul 5G pelo biocarvão de osso de tilápia em coluna de leito fixo.

| $C_0$ (mg L <sup>-1</sup> ) | Parâmetros | Experimental | Modelo | $\Delta = \text{exp.} - \text{modelo}$ (%) |
|-----------------------------|------------|--------------|--------|--|
| 25                          | $t_u$ (h)  | 1,75         | 1,83   | 4,6  |
|                             | $t_t$ (h)  | 7,09         | 7,45   | 4,9  |
|                             | $H_U$ (cm) | 4,93         | 4,92   | 0,3  |
|                             | $R^2$      | -            | 0,989  | -  |
|                             | FO         | -            | 0,25   | -  |
| 50                          | $t_u$ (h)  | 1,25         | 1,20   | 3,8  |
|                             | $t_t$ (h)  | 5,34         | 5,25   | 1,6  |
|                             | $H_U$ (cm) | 4,67         | 4,57   | 2,2  |
|                             | $R^2$      | -            | 0,991  | -  |
|                             | FO         | -            | 0,19   | -  |
| 100                         | $t_u$ (h)  | 0,59         | 0,65   | 9,1  |
|                             | $t_t$ (h)  | 3,26         | 3,41   | 4,4  |
|                             | $H_U$ (cm) | 3,62         | 3,80   | 4,9  |
|                             | $R^2$      | -            | 0,995  | -  |
|                             | FO         | -            | 0,09   | -  |
| 200                         | $t_u$ (h)  | 0,30         | 0,29   | 4,3  |
|                             | $t_t$ (h)  | 2,30         | 2,04   | 11,3                                       |
|                             | $H_U$ (cm) | 2,63         | 3,00   | 12,2                                       |
|                             | $R^2$      | -            | 0,992  | -  |
|                             | FO         | -            | 0,11   | -  |

#### 4.2.2. Estudos de Sorção do Fármaco Tetraciclina

A adsorção de tetraciclina utilizando adsorventes alternativos ainda não apresenta grande quantidade e variedade de estudos. Na tentativa de compreender os aspectos físicos e químicos que influenciam a sorção da TC pelo biocarvão de osso de tilápia, os testes de sorção para esse trabalho foram realizados em ampla faixa de concentração (5 a 600 mg L<sup>-1</sup>). Em estações de tratamento e recuperação de compostos de indústrias farmacêuticas altos níveis de concentração de TC's foram detectados ( LI *et al.*, 2008; BORGHI; PALMA, 2014), enquanto em estações de tratamento de água para consumo humano essa concentração pode variar de centenas de µg L<sup>-1</sup> a dezenas de mg L<sup>-1</sup>, mesmo após tratamento e diluição (IBRAHEEM; ABDULAHAD, 2012; LIU *et al.*, 2016)

O procedimento de estudo foi o mesmo utilizado para o corante reativo azul 5G. Inicialmente foram feitos os testes cinéticos para obtenção das melhores condições do processo, em seguida realizou-se os experimentos de equilíbrio de adsorção. A partir dos parâmetros obtidos do modelo de isoterma foi aplicada a modelagem matemática fenomenológica da cinética em sistema batelada. Em seguida, utilizando os parâmetros da isoterma (Langmuir+BET) e do modelo cinético (RITM) que melhor se ajustaram aos dados experimentais o modelo preditivo para adsorção em coluna de leito fixo foi aplicado. Então, os dados simulados foram comparados com aqueles obtidos experimentalmente em coluna de leito fixo.

##### 4.2.2.1. Testes Preliminares

Os resultados dos testes preliminares de adsorção da tetraciclina (TC) pelo biocarvão de osso de tilápia são apresentados na Tabela 4.12. Os resultados indicam que em pH 7, 40 °C e 100 rpm a adsorção da tetraciclina é mais favorável.

Considerando o valor do  $pH_{PCZ}$  (pH 7) (Figura 4.16) determinado anteriormente e a característica anfotérica das moléculas da TC (CHEN; LIN, 1998), a maior capacidade de remoção nesse valor de pH pode estar ocorrendo por duas razões: (i) no pH neutro, a molécula de TC é mais estável e (ii) a interação das moléculas com a superfície do biocarvão é facilitada devido às baixas cargas superficiais.

A avaliação de características da molécula de TC realizada em alguns trabalhos (LI *et al.*, 2008; LIAN *et al.*, 2013; PARRA *et al.*, 2016; WANG; WANG, 2019), mostram que em meios ácidos (pH < 7), a molécula de TC fica protonada (TC-NH<sup>+</sup>) (cargas

positivas) e, segundo a análise do  $pH_{pcz}$  (Figura 4.16), a superfície do biocarvão estará igualmente protonada. Em meios alcalinos ( $pH > 7$ ), a molécula de TC adquire caráter aniônico (com cargas negativas) e, segundo a análise do  $pH_{pcz}$  (Figura 4.16), a superfície do biocarvão estará com predominância de cargas negativas. Desse modo, as forças de repulsão adsorvente-adsorbato dificultam a adsorção das moléculas de TC em solução.

O aumento da temperatura de 30 para 40 °C causou aumento de cerca de 10% na capacidade de remoção de TC do biocavão. Em temperaturas mais altas as moléculas em solução apresentam maior mobilidade, devido ao aumento da energia disponível e diminuição da viscosidade da solução. No entanto, a remoção para as temperaturas de 40 e 50 °C são idênticas, dentro da margem de erro. Resultados obtidos em pesquisas com lodo granular (HU *et al.*, 2013) e casca de arroz (CHEN *et al.*, 2016) avaliando a sorção de TC, estabeleceram 40 e 45 °C, respectivamente, como temperaturas ótimas. Esses estudos encontraram capacidade de sorção significativamente mais baixas em temperaturas inferiores a 30 °C e superiores a 50 °C, o que também pode ser verificado neste trabalho.

**Tabela 4.12** – Testes preliminares de remoção de tetraciclina pelo biocarvão de osso de tilápia em diferentes valores de pH, temperatura e velocidade de agitação.

| <b>Parâmetros</b>                   | <b>Valores</b> | <b>q (mg g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Remoção (%)</b> |
|-------------------------------------|----------------|------------------------------|--------------------|
| <b>pH inicial</b>                   | 3              | 12,71 ± 0,23                 | 34,60 ± 0,23       |
|                                     | 5              | 13,52 ± 0,89                 | 34,11 ± 0,89       |
|                                     | 7              | 16,76 ± 0,39                 | 43,15 ± 0,39       |
|                                     | 9              | 12,64 ± 0,54                 | 34,99 ± 0,54       |
|                                     | 11             | 13,30 ± 0,30                 | 35,96 ± 0,30       |
| <b>Temperatura (°C)</b>             | 30             | 16,80 ± 0,39                 | 43,15 ± 0,39       |
|                                     | 40             | 28,12 ± 0,89                 | 54,32 ± 0,89       |
|                                     | 50             | 28,07 ± 0,80                 | 54,34 ± 0,80       |
| <b>Velocidade de agitação (rpm)</b> | 80             | 14,21 ± 0,29                 | 27,32 ± 0,29       |
|                                     | 100            | 28,12 ± 0,39                 | 54,33 ± 0,39       |
|                                     | 150            | 25,26 ± 0,23                 | 48,70 ± 0,23       |

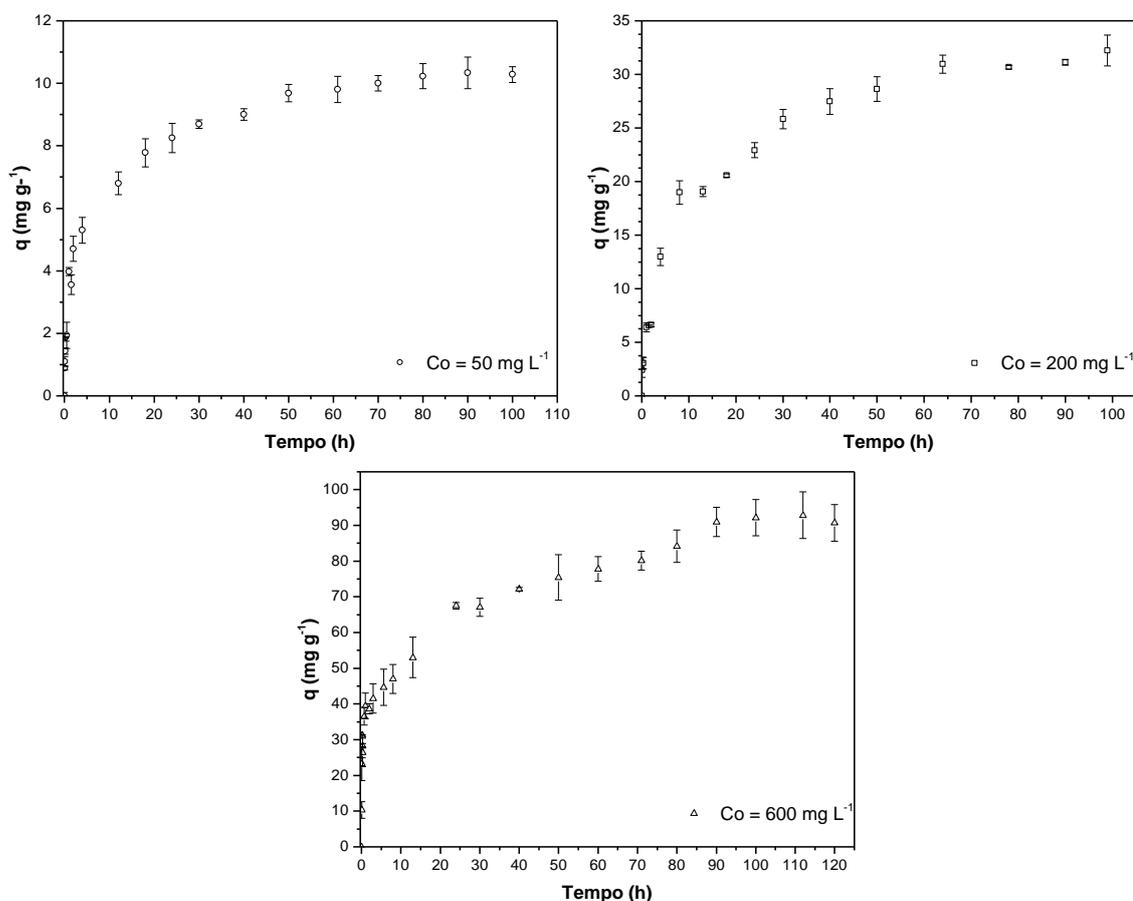
Nos ensaios de avaliação da velocidade de agitação, a maior remoção de TC foi alcançada a 100 rpm, sendo que a 150 rpm foi observado um valor ligeiramente

menor. Esse comportamento provavelmente está associado à hidrodinâmica do sistema. Em teoria, condições turbulentas favorecem a transferência de massa. No entanto, o aumento da agitação de 100 para 150 rpm não causa aumento na remoção, que pode ser um indicativo de que a camada limite (em torno da partícula de biocarvão) atinge a espessura mínima na agitação de 100 rpm.

Os resultados obtidos nos testes preliminares de adsorção de TC pelo biocarvão de osso de tilápia demonstram que as melhores condições ocorrem em pH 7, 40 °C e 100 rpm.

#### 4.2.2.2. Cinética de Adsorção da Tetraciclina

Após a definição das melhores condições para a adsorção da Tetraciclina pelo biocarvão de osso de tilápia, foram realizados os testes cinéticos avaliando as concentrações de 50, 200 e 600 mg L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.34.



**Figura 4.34** – Cinética de adsorção da Tetraciclina pelo biocarvão de osso de tilápia nas concentrações iniciais de 50, 200 e 600 mg L<sup>-1</sup>. (pH inicial 7, 40 °C e 100 rpm)

Da Figura 4.34, percebe-se que quanto maior a concentração inicial de TC, maior é a inclinação da curva nos tempos iniciais e maior a capacidade de sorção. Até o tempo de 5 h as capacidades de adsorção do biocarvão para as concentrações iniciais de 50, 200 e 600 mg L<sup>-1</sup> são de aproximadamente 5, 13 e 44 mg g<sup>-1</sup>. Esse fato, provavelmente, é resultado da diferença de concentração entre as fases líquida e sólida, ou seja, da força motriz do processo de transferência de massa. Inicialmente ocorre uma alta taxa de remoção, seguida de aumento gradual até atingir o equilíbrio em cerca de 90 h.

Nas concentrações iniciais de 200 e 600 mg L<sup>-1</sup>, a partir de 10 h é possível notar uma diminuição na taxa de remoção, que pode estar relacionada com a menor mobilidade das moléculas em solução devido à alta concentração.

#### 4.2.2.3. Equilíbrio de Adsorção

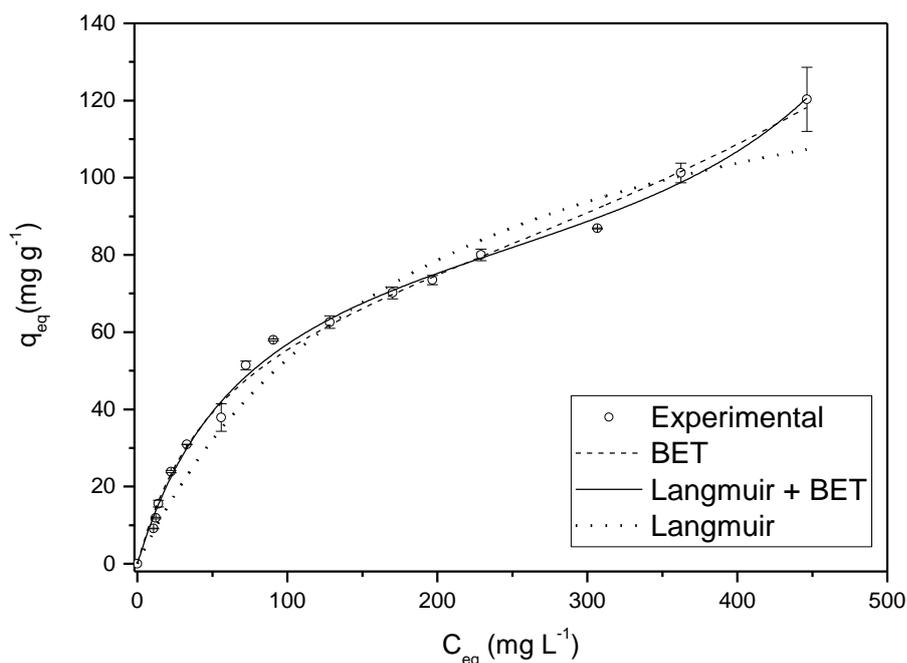
Os resultados dos experimentos de equilíbrio de adsorção e os ajustes dos modelos de isoterma de Langmuir, BET e Langmuir+BET são apresentados na Figura 4.35.

De acordo com a classificação de Giles *et al.* (1960), as isotermas obtidas são da Classe L e Subgrupo 3. Segundo os autores, o formato da curva é indicativo da formação de multicamadas e, geralmente, são obtidas com adsorptivos que apresentam forte atração intermolecular. Ainda segundo os autores, as curvas da Classe L podem representar dados de adsorção de solutos altamente polares. Alguns trabalhos verificaram as características polares da molécula da TC (CHANG *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2012; OLADIPO; IFEBAJO, 2018). Assim, percebe-se que os resultados obtidos estão de acordo com os dados e informações relatadas por Giles *et al.* (1960).

Analisando o gráfico da Figura 4.35 nota-se que inicialmente, na região de  $C_{eq} < 200$  mg L<sup>-1</sup>, ocorre a adsorção até a completa saturação dos sítios ativos, ou seja, formação da monocamada. À medida que a concentração de equilíbrio aumenta um ponto de inflexão pode ser observado nas isotermas, indicando o início da formação de multicamadas.

A formação de múltiplas camadas pode ter ocasionado o aumento significativo na capacidade de sorção verificada nos experimentos cinéticos com concentração inicial de 600 mg L<sup>-1</sup> (Figura 4.34). Ainda, essa alta taxa de remoção inicial pode ser indicativo da formação de aglomerados (ou micelas) em solução. A TC pode formar

agregados de moléculas em altas concentrações, principalmente, sob condições próximas ao pH neutro (faixa de pH 6 a 8) (CHEN; LIN, 1998; WANG; WANG, 2019). Ao avaliar os dados da cinética com  $C_0 = 600 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 4.34), nota-se que a quantidade adsorvida nas primeiras 2 h ( $38,7 \text{ mg g}^{-1}$ ) é maior do que as capacidades obtidas após o equilíbrio nas outras concentrações avaliadas. Como os experimentos cinéticos foram realizados em pH 7, é possível que ocorra a formação de aglomerados moleculares em altas concentrações de TC ( $C_{eq} > 200 \text{ mg L}^{-1}$ ).



**Figura 4.35** – Isoterma de adsorção da Tetraciclina pelo biocarvão de osso de tilápia e ajuste dos modelos de isoterma de Langmuir, BET e Langmuir+BET. (Condições: pH 7, 40 °C, 100 rpm e tempo de equilíbrio de 120 h)

Pela interpretação do gráfico (Figura 4.35) é possível perceber que os modelos de BET e Langmuir+BET se ajustam bem aos dados, prevendo o comportamento sigmoide da curva de equilíbrio. Observa-se que a isoterma de Langmuir não é capaz de prever o aumento da capacidade de sorção em elevadas concentrações, visto que esse modelo considera a adsorção de moléculas em monocamada, ou seja, cada molécula de TC ocupa um sítio ativo.

Na Tabela 4.13 são apresentados os valores dos parâmetros estimados das isotermas de adsorção da TC pelo biocarvão no osso de tilápia. O modelo de Langmuir+BET obteve o melhor ajuste aos dados, de acordo com os valores de  $R^2$ , FO.

**Tabela 4.13** – Valores dos parâmetros estimados dos modelos de isoterma de Langmuir, BET e Langmuir+BET.

| <i>Modelo</i> | <i>Parâmetros</i>               | <i>Valores</i> |
|---------------|---------------------------------|----------------|
| Experimental  | $q$ ( $mg\ g^{-1}$ )            | 78,40          |
| Langmuir      | $q_{max}^L$ ( $mg\ g^{-1}$ )    | 146,02         |
|               | $b_L$ ( $L\ mg^{-1}$ )          | 0,0059         |
|               | $R^2$                           | 0,9672         |
|               | $FO$                            | 7,15           |
| BET           | $q_{max}^B$ ( $mg\ g^{-1}$ )    | 73,32          |
|               | $Ks$ ( $L\ mg^{-1}$ )           | 0,0197         |
|               | $K_L$ ( $L\ mg^{-1}$ )          | 9,37E-4        |
|               | $R^2$                           | 0,993          |
|               | $FO$                            | 1,26           |
| Langmuir+BET  | $q_{max}^I$ ( $mg\ g^{-1}$ )    | 78,95          |
|               | $q_{max}^{II}$ ( $mg\ g^{-1}$ ) | 13,76          |
|               | $b_{LB}$ ( $L\ mg^{-1}$ )       | 0,0139         |
|               | $K_{S1}$ ( $L\ mg^{-1}$ )       | 0,0156         |
|               | $K_{L1}$ ( $L\ mg^{-1}$ )       | 0,0017         |
|               | $R^2$                           | 0,995          |
|               | $FO$                            | 0,95           |

Dos dados da Tabela 4.13, ao comparar as constantes de equilíbrio da adsorção em mono e multicamada ( $K_{L1}$  e  $K_L$ , respectivamente), nota-se que o valor de  $K_{L1}$  é significativamente menor. Ou seja, a formação de multicamadas tem menor influência na adsorção da TC. Esse fato pode ser um forte indicativo da formação de aglomerados moleculares em altas concentrações de TC.

#### 4.2.2.4. Modelagem Matemática

Os modelos cinéticos fenomenológicos RETM, RITM e AMM foram ajustados aos dados cinética de adsorção da TC pelo biocarvão de osso de tilápia. Na Tabela 4.14 são apresentados os parâmetros estimados. Baseado nos valores dos parâmetros estatísticos,  $R^2$  e  $FO$ , é possível dizer que o modelo RITM obteve o melhor ajuste aos dados cinéticos.

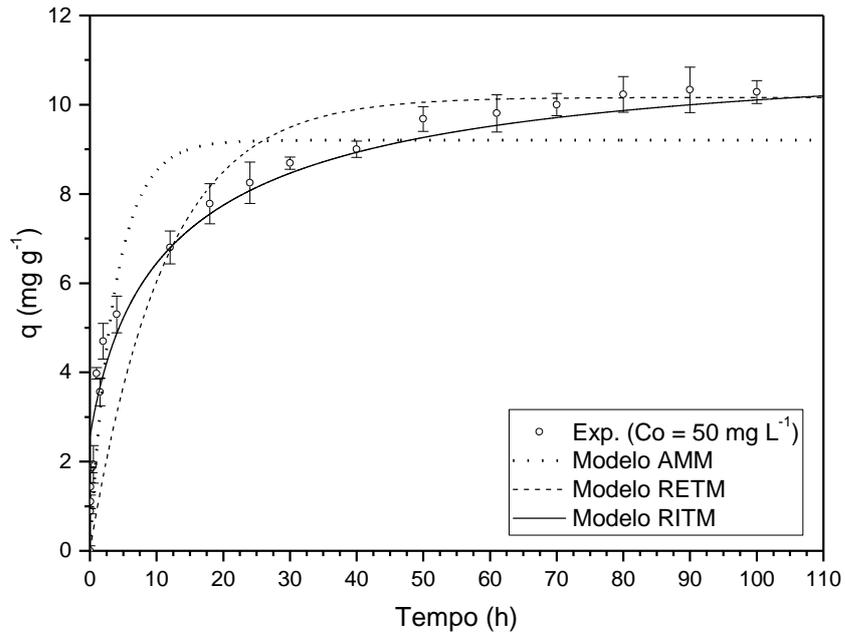
**Tabela 4.14** - Valores estimados dos parâmetros dos modelos RETM, RITM e AMM da cinética de adsorção da Tetraciclina pelo biocarvão de osso de tilápia.

| Modelo           | Parâmetros                                    | Concentração Inicial de TC (mg L <sup>-1</sup> ) |        |         |
|------------------|---|--|--------|---------|
|                  |   | 50   | 200    | 600     |
| RET <sub>M</sub> | $k_F$ (h <sup>-1</sup> )                      | 12,60  | 10,20  | 13,2    |
|                  | R <sup>2</sup>                                | 0,972  | 0,981  | 0,898   |
|                  | OF  | 1,36   | 0,32   | 0,43    |
| RIT <sub>M</sub> | $D_{ef}$ (cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> )   | 4,8E-7   | 3,2E-7 | 1,1E-7  |
|                  | R <sup>2</sup>                                | 0,983  | 0,992  | 0,985   |
|                  | FO  | 0,18   | 0,09   | 0,15    |
| AMM              | $k_a^s$ (L mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) | 0,4E-4   | 1,8E-4 | 69,7E-4 |
|                  | $k_a^l$ (L mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) | 1,2E-7   | 120E-7 | 570E-7  |
|                  | R <sup>2</sup>                                | 0,974  | 0,991  | 0,889   |
|                  | FO  | 0,72   | 0,19   | 0,31    |

Pelos dados do modelo de RITM (Tabela 4.14), percebe-se que os valores da difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ) diminuem com o aumento da concentração, indicando que a mobilidade das moléculas é afetada. Isso pode ser uma evidência da formação de agregados moleculares, pois, quanto maior o número de moléculas agregadas menor será a mobilidade do aglomerado (CHEN; LIN, 1998; NOZAL *et al.*, 2004), afetando diretamente a difusividade. Sendo assim, o valor decrescente da  $D_{ef}$ , aliados aos resultados da cinética e equilíbrio de adsorção da TC indicam a formação de aglomerados de moléculas de TC em altas concentrações ( $C_{eq} > 200$  mg L<sup>-1</sup>).

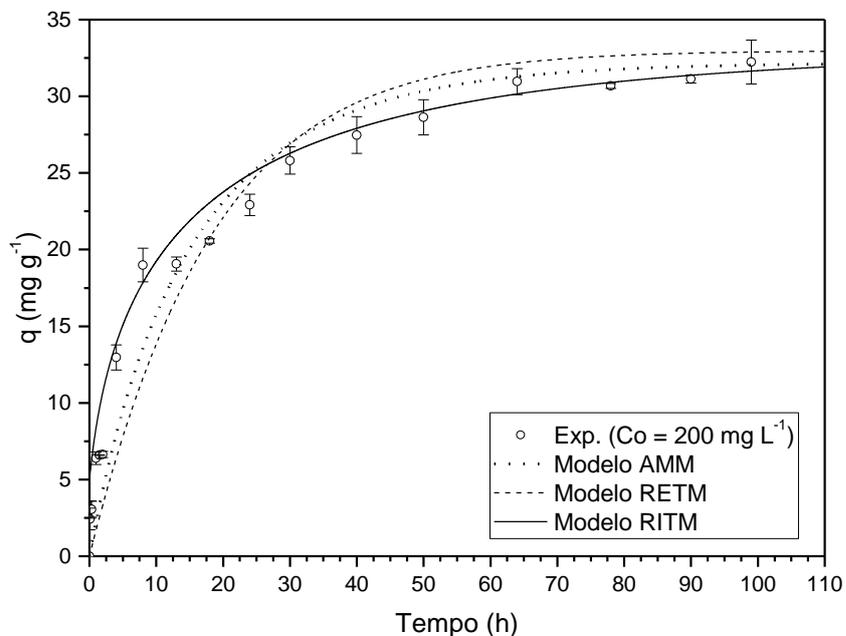
Nas Figuras 4.36, 4.37 e 4.38 são apresentados os ajustes dos modelos aos dados cinéticos nas concentrações iniciais de TC de 50, 200 e 600 mg L<sup>-1</sup>. Mesmo com indícios, dos dados cinéticos e de equilíbrio, da formação de aglomerados percebe-se que o modelo de RITM se ajusta melhor aos dados experimentais.

Dependendo do número de moléculas agregadas, o acesso a superfície interna dos poros não seria possível. Considerando as medidas estimadas da molécula da TC (comprimento e diâmetro médio de 1,9 e 0,9 nm, respectivamente) (Figura 2.10) e sabendo que a estrutura do biocarvão é predominantemente mesoporosa (Tabela 4.3), seria necessária a formação de um aglomerado com grande número de moléculas para que houvesse o impedimento do acesso aos poros.

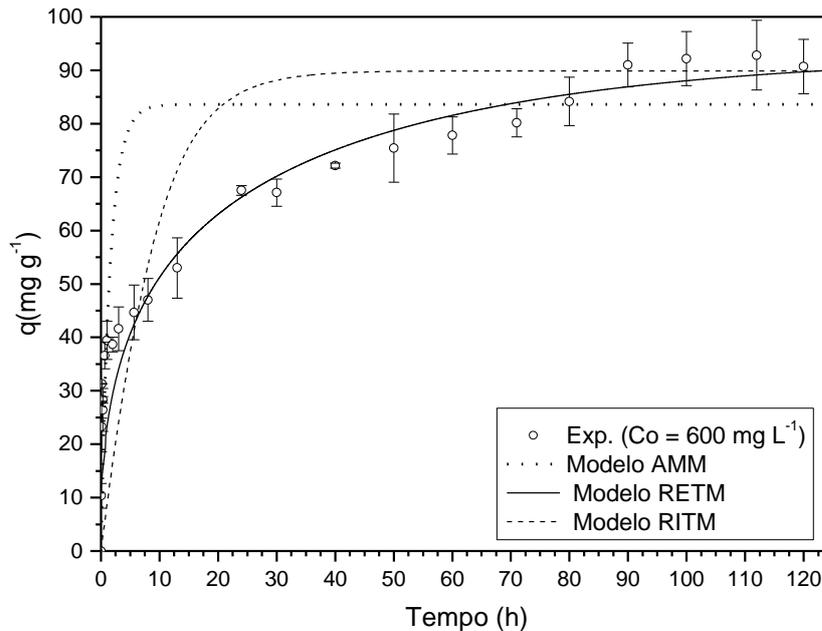


**Figura 4.36** – Ajuste dos modelos cinéticos fenomenológicos aos dados da cinética de adsorção da Tetraciclina ( $C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ ) pelo biocarvão de osso de tilápia.

O melhor ajuste do modelo de RITM em todas as concentrações avaliadas mostra que a estrutura porosa do biocarvão de osso de tilápia exerce influência significativa no processo de sorção da Tetraciclina, assim como verificado nos estudos de sorção com o corante reativo azul 5G.



**Figura 4.37** - Ajuste dos modelos cinéticos fenomenológicos aos dados da cinética de adsorção da Tetraciclina ( $C_0= 200 \text{ mg L}^{-1}$ ) pelo biocarvão de osso de tilápia.



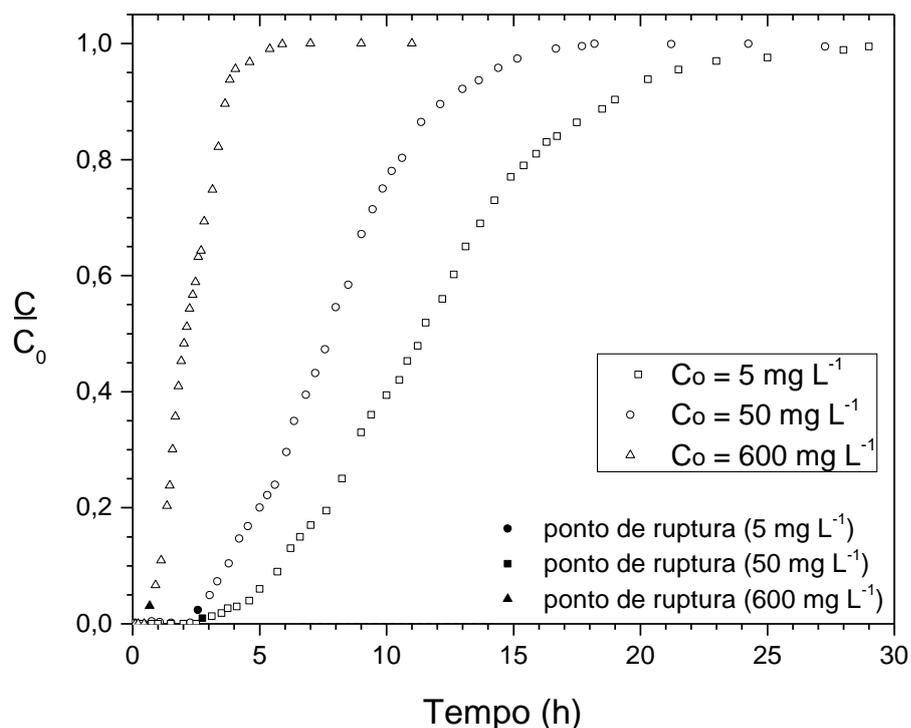
**Figura 4.38** - Ajuste dos modelos cinéticos fenomenológicos aos dados da cinética de adsorção da Tetraciclina ( $C_0 = 600 \text{ mg L}^{-1}$ ) pelo biocarvão de osso de tilápia.

#### 4.2.2.5. Adsorção em Coluna de Leito Fixo

Para os experimentos de adsorção da Tetraciclina em coluna de leito fixo foram avaliadas as concentrações iniciais de 5, 50 e 600  $\text{mg L}^{-1}$ . Essa faixa ampla de valores se  $C_0$  foi escolhida para avaliar a aplicabilidade do modelo preditivo em diferentes condições de operação.

Os dados obtidos da adsorção da Tetraciclina em coluna de leito fixo são apresentados na Figura 4.39. Verifica-se o formato sigmoidal das curvas de ruptura, apresentando aumento da inclinação de acordo com o aumento da concentração inicial. Ainda, nota-se que os tempos de ruptura ( $t_b$ ) diminuem com o aumento da concentração inicial de corante em solução, indicando que a saturação do biocarvão ocorre mais rapidamente.

A Tabela 4.15 apresenta os valores dos parâmetros utilizados nos cálculos do modelo preditivo para adsorção da Tetraciclina em coluna de leito fixo. Os parâmetros da isoterma de Langmuir+BET foram obtidos da Tabela 4.13, sendo utilizados os mesmos para todos os experimentos em coluna de leito fixo. Os valores da difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ), para  $C_0 = 50$  e  $600 \text{ mg L}^{-1}$  foram obtidos da Tabela 4.14 e para  $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$  foi utilizado o mesmo valor obtido para  $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ .



**Figura 4.39** – Dados de adsorção da Tetraciclina pelo biocarvão de osso de tilápia em coluna de leito fixo nas concentrações iniciais de 5, 50 e 600 mg L<sup>-1</sup>.

**Tabela 4.15** - Valores dos parâmetros utilizados no modelo preditivo para adsorção da Tetraciclina coluna de leito fixo.

| Parâmetro      | Concentração inicial (C <sub>0</sub> ) |                       |                        | Fonte        |
|----------------|--|-----------------------|------------------------|--------------|
|                | 5 mg L <sup>-1</sup>                   | 50 mg L <sup>-1</sup> | 600 mg L <sup>-1</sup> |              |
| $q_{max}^I$    | 78,95                                  | 78,95                 | 78,95                  | Eq. (3.7)    |
| $q_{max}^{II}$ | 13,76                                  | 13,76                 | 13,76                  | Eq. (3.7)    |
| $D_{ef}$       | 4,80E-07                               | 4,80E-07              | 1,10E-07               | Eq. (2.2)    |
| $k_S$          | 6,61E-03                               | 6,61E-03              | 1,52E-03               | Eq. (3.15)   |
| $b_{LB}$       |  | 0,0139                |                        | Eq. (3.7)    |
| $K_{S1}$       |  | 0,0156                |                        | Eq. (3.7)    |
| $K_{L1}$       |  | 0,0017                |                        | Eq. (3.7)    |
| $\rho_L$       |  | 520                   |                        | Eq. (3.24)   |
| L              |  | 20                    |                        | Experimental |
| D              |  | 1,0                   |                        | Experimental |
| $\varepsilon$  |  | 0,7                   |                        | Eq. (3.25)   |
| $D_L$          |  | 0,15                  |                        | Eq. (3.23)   |
| Q              |  | 2                     |                        | Experimental |
| $u_o$          |  | 3,64                  |                        | Eq. (3.22)   |

---

Sendo: D o diâmetro da coluna (cm) e L a altura do leito empacotado (cm).

Na Tabela 4.16 são apresentados os valores dos parâmetros estimados a partir dos dados experimentais e das curvas de ruptura simuladas pelo modelo preditivo para adsorção em leito fixo. É possível verificar que as capacidades de adsorção ( $q_{eq}$ ) aumentam com a concentração de alimentação, sendo que a maior quantidade adsorvida ocorreu para a concentração de 600 mg L<sup>-1</sup>, atingindo um valor de 84,16 mg de TC por grama biocarvão. Além disso, verifica-se a diminuição dos tempos útil ( $t_u$ ) e total ( $t_t$ ) com o aumento da concentração inicial, devido a maior força motriz do processo de transferência de massa. Ainda, nota-se que os valores de altura útil ( $H_U$ ) não apresentam grande variação com o aumento da concentração inicial. Os valores da variação percentual (Tabela 4.16) mostram que o modelo foi capaz de prever o comportamento das curvas de ruptura da adsorção da TC na faixa de concentrações avaliada.

Da Tabela 4.16, os valores de  $q_{eq}$  para o experimento realizado em  $C_0= 50$  mg L<sup>-1</sup> mostra capacidade adsortiva muito próxima a obtida em sistema batelada na mesma concentração ( $\approx 10$  mg g<sup>-1</sup>) (Figura 4.34). Para a concentração inicial de 600 mg L<sup>-1</sup>, a capacidade adsortiva da coluna (84,16 mg g<sup>-1</sup>) é mais baixa, porém muito próxima, da obtida em batelada ( $\approx 90$  mg g<sup>-1</sup>) (Figura 4.34). Apesar de não apresentar aumento na capacidade de remoção, os tempos do processo na coluna de leito fixo ( $C_0= 50$  mg L<sup>-1</sup>,  $t_{batelada}= 80$  h e  $t_{coluna}= 17$  h) são consideravelmente menores dos que os verificados em sistema batelada, viabilizando projetos de operação em sistema contínuo e possível aumento de escala. Para  $C_0= 600$  mg L<sup>-1</sup> os tempos de equilíbrio para os sistemas batelada e coluna de leito fixo são de 100 e 5 h, respectivamente. Esses tempos menores ocorrem porque na coluna de leito fixo a diferença de concentração entre as fase sólida e líquida é sempre alta (ou seja, força motriz de transferência de massa alta) e , dessa forma, o processo tende a ocorrer mais rapidamente.

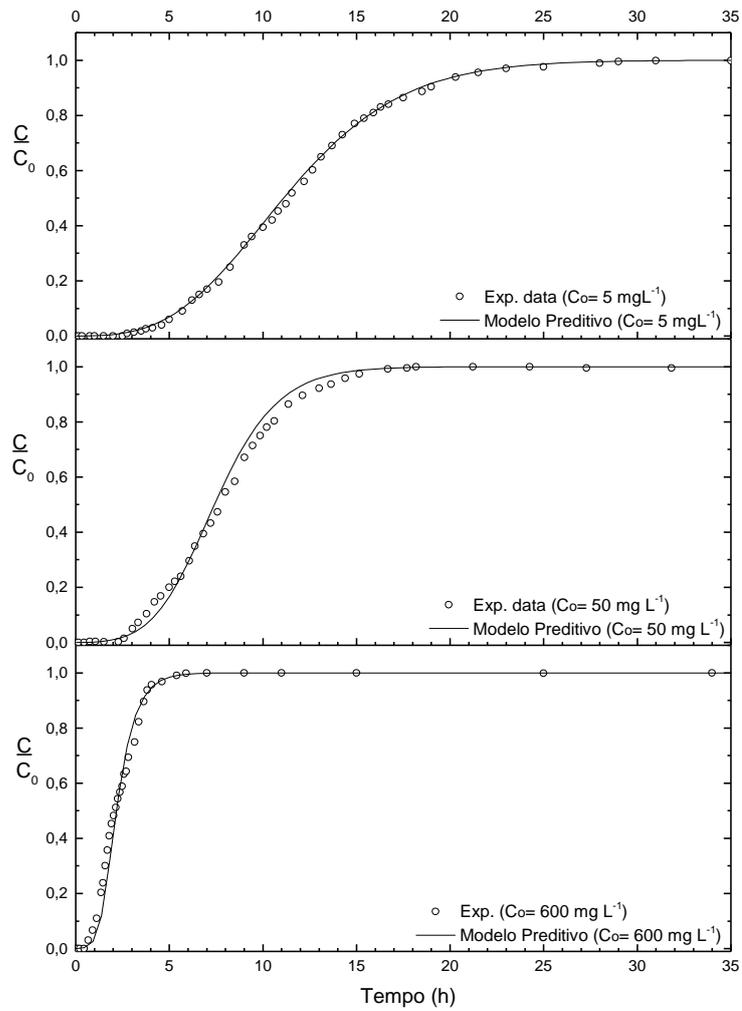
As curvas de ruptura simuladas pelo modelo preditivo e as curvas obtidas nos experimentos em coluna de leito fixo são apresentadas na Figura 4.40. Visualiza-se a boa previsão da tendência da formação das curvas de ruptura em todas as concentrações iniciais avaliadas. Da Tabela 4.16, de acordo com os parâmetros  $R^2$  e FO é possível dizer que o modelo obteve boa representação dos dados experimentais na faixa de concentração avaliada.

**Tabela 4.16** – Valores dos parâmetros obtidos experimentalmente e estimados pelo modelo preditivo da adsorção da Tetraciclina pelo biocarvão de osso de tilápia em coluna de leito fixo.

| $C_0$ (mg L <sup>-1</sup> ) | Parâmetros | Experimental | Modelo | $\Delta = \text{exp.} - \text{modelo}$ (%) |
|-----------------------------|------------|--------------|--------|--|
| 5                           | $t_u$ (h)  | 3,11         | 3,02   | 3,0  |
|                             | $t_t$ (h)  | 11,90        | 11,50  | 3,3  |
|                             | $H_U$ (cm) | 14,77        | 14,74  | 0,2  |
|                             | $q_{eq}$   | 1,12         | 1,63   | 31,3                                       |
|                             | $R^2$      | -            | 0,994  | -  |
|                             | OF         | -            | 0,16   | -  |
| 50                          | $t_u$ (h)  | 2,57         | 2,15   | 16,3                                       |
|                             | $t_t$ (h)  | 8,00         | 8,76   | 8,7  |
|                             | $H_U$ (cm) | 13,57        | 15,01  | 9,6  |
|                             | $q_{eq}$   | 10,34        | 12,06  | 14,3                                       |
|                             | $R^2$      | -            | 0,991  | -  |
|                             | OF         | -            | 0,19   | -  |
| 600                         | $t_u$ (h)  | 0,88         | 0,97   | 9,8  |
|                             | $t_t$ (h)  | 2,30         | 2,51   | 8,4  |
|                             | $H_U$ (cm) | 12,40        | 12,27  | 0,9  |
|                             | $q_{eq}$   | 84,16        | 81,86  | 2,7  |
|                             | $R^2$      | -            | 0,991  | -  |
|                             | OF         | -            | 0,09   | -  |

Os resultados obtidos nos experimentos de adsorção mostraram que o biocarvão de osso de tilápia apresenta boa capacidade de remoção de Tetraciclina. Assim como nos experimentos com corante, o método de predição do comportamento das curvas de ruptura (características do processo em coluna de leito fixo) utilizando parâmetros e informações obtidas em sistema batelada, se mostrou eficaz.

Devido ao problema, relativamente recente, da presença de diversos fármacos em níveis mais elevados nos corpos d'água, o desenvolvimento de unidades de tratamento de água capazes de detectar e remover esse tipo de contaminante é um desafio atual. Diante desse cenário, o aprimoramento de técnicas já utilizadas e o desenvolvimento de novas tecnologias se fazem necessários. Dessa forma, baseado nos resultados obtidos neste trabalho, o modelo preditivo para a adsorção da Tetraciclina em coluna de leito fixo se destaca como uma ferramenta relevante na tentativa de resolução do problema da contaminação de recursos hídricos por antibióticos.



**Figura 4.40** – Curvas de ruptura simuladas pelo modelo preditivo e curvas de ruptura experimentais de adsorção da Tetraciclina pelo biocarvão de osso de tilápia em coluna leito fixo nas concentrações iniciais de 5, 50 e 600 mg L<sup>-1</sup>.

## 5. CONCLUSÕES

Durante o desenvolvimento deste trabalho foi possível chegar a algumas conclusões de caráter geral e outras de caráter específico, relativas à obtenção e caracterização do biocarvão de ossos de tilápia e, também, da sua aplicação no processo de adsorção do corante reativo azul 5G e do fármaco (antibiótico) tetraciclina.

### 5.1. Conclusões Relativas ao Biocarvão

A avaliação dos parâmetros operacionais de obtenção do biocarvão determinou que as melhores condições de temperatura, rampa de aquecimento e tempo de carbonização para a remoção do corante reativo azul 5G foram 550 °C, 10 °C min<sup>-1</sup> e 120 min, respectivamente.

A caracterização mostrou que o biocarvão é um material:

- bifásico, contendo fase amorfa (carbono) e fase cristalina (apatitas e CaCO<sub>3</sub>);
- que possui alta reatividade, devido a presença de compostos oxigenados;
- com área superficial considerável (124 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>);
- predominantemente mesoporoso (diâmetro médio de poros de 8,9 nm), característica favorável a adsorção de moléculas orgânicas por possibilitar a difusão destas;
- que apresenta pH<sub>pCZ</sub> = 7,0.

As ativações químicas (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaOH e KOH) e física (CO<sub>2</sub>) não causaram aumento da capacidade de remoção de corante. A avaliação dos espectros no infravermelho dos biocarvões ativados indicou como fatores que impossibilitaram o aumento da capacidade adsortiva do biocarvão: a lixiviação de fosfatos (apatitas) e formação de microporos no material.

## 5.2. Conclusões Relativas ao Corante Reativo Azul 5G

Os resultados dos testes preliminares/cinéticos de adsorção do corante reativo azul 5G mostraram que:

- O tempo de equilíbrio para todas as condições avaliadas foi de 30 h;
- O processo é favorecido em valores de pH ácido, visto que o corante é aniônico, sendo atraído eletrostaticamente pelo adsorvente, conforme o  $pH_{pcz}$  do biocavão;
- O aumento da temperatura atingiu maior remoção, indicando processo endotérmico;
- A velocidade de agitação influenciou a cinética, obtendo-se maiores remoções em 150 rpm.

Os resultados da caracterização do biocavão aliados aos dados de avaliação da cinética de adsorção em diferentes valores de pH, indicaram que os dois principais mecanismos de retenção das moléculas de corante são: interações eletrostáticas (adsorvente-adsorbato) e ligações de H (grupos fosfato do biocavão e sulfonatos do corante).

No equilíbrio de adsorção foi constada alta capacidade de remoção de corante ( $q \approx 60 \text{ mg g}^{-1}$ ). Verificou-se, novamente, a influência positiva da temperatura sobre a capacidade adsortiva. O formato das isotermas foi característico de processo de adsorção em multicamada em todas temperaturas. Ainda, constatou-se a formação e adsorção de aglomerados moleculares em altas concentrações de corante. A isoterma de Langmuir-BET obteve o melhor ajuste aos dados de equilíbrio.

O modelo cinético que considera a etapa limitante da adsorção como sendo a resistência intrapartícula à transferência de massa (modelo RITM) obteve o melhor ajuste aos dados experimentais em todas as condições avaliadas. Indicando que a estrutura porosa do biocavão influencia o processo global de adsorção.

A operação em leito fixo de adsorção do corante atingiu capacidades de adsorção superiores aos ensaios em sistema fechado e batelada com tempos de equilíbrio consideravelmente menores e, ainda, com a vantagem da agilidade e possibilidade de trabalhar em sistema contínuo.

O modelo para coluna de leito fixo, desenvolvido com base em parâmetros do sistema batelada, foi capaz de prever a tendência da formação das curvas de ruptura

de adsorção do corante 5G, tanto em baixas quanto em altas concentrações (25 a 200 mg L<sup>-1</sup>).

### 5.3. Conclusões Relativas ao Fármaco Tetraciclina

Os resultados dos testes preliminares de adsorção do fármaco tetraciclina mostraram que as melhores condições experimentais foram: pH 7, 40 °C e 100 rpm.

O valor ótimo no pH 7 ocorreu devido à característica anfótera da molécula de TC e a ausência (ou baixa) carga eletrostática residual na superfície do biocarvão (pH<sub>pcz</sub>=7). As temperaturas de 40 e 50 °C não apresentaram diferenças na capacidade de remoção do corante. O mesmo ocorreu para as velocidades de agitação de 100 e 150 rpm. Portanto, posteriormente utilizou-se temperatura de 40 °C. e velocidade de agitação de 100 rpm.

Os experimentos de cinética de adsorção mostraram alta taxa de remoção nos tempos iniciais, seguida do aumento gradual até atingir o equilíbrio em torno de 80 h, para C<sub>0</sub>= 50 e 200 mg L<sup>-1</sup>, e 90 h para C<sub>0</sub>= 600 mg L<sup>-1</sup>.

No equilíbrio de adsorção foi constatada alta capacidade de remoção de tetraciclina ( $q \approx 120$  mg g<sup>-1</sup>). O formato das isothermas foi característico de processo de adsorção em multicamada, com a combinação dos modelos de Langmuir-BET obtendo o melhor ajuste aos dados de equilíbrio.

Dentre os modelos cinéticos fenomenológicos avaliados, o de RITM foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, reforçando a ideia de que a estrutura porosa do biocarvão influencia o processo global de adsorção.

Os testes em coluna de leito fixo apresentaram capacidade de remoção semelhante a aquelas obtidas em sistema fechado e batelada. No entanto, os tempos de equilíbrio foram consideravelmente menores, viabilizando a operação em sistema contínuo.

Assim como para o corante 5G, o modelo para coluna de leito fixo foi capaz de prever o comportamento das curvas de ruptura da adsorção da tetraciclina, em ampla faixa de concentração avaliada (5 a 600 mg L<sup>-1</sup>).

#### 5.4. Conclusões Gerais

A estrutura porosa do biocarvão, verificada na caracterização do material, exerceu influência significativa no processo de adsorção dos poluentes estudados. Por esse motivo, o modelo de RITM obteve os melhores ajustes aos dados experimentais de cinética de adsorção para todas as condições operacionais (concentração inicial, temperatura e velocidade de agitação) e poluentes (corante 5G e tetraciclina) avaliadas neste trabalho.

Os resultados obtidos com o modelo para coluna de leito fixo evidenciam seu caráter preditivo e robustez. Destaca-se o potencial do modelo como ferramenta para o desenvolvimento de projetos de aumento de escala em processos de adsorção, pela capacidade de prever os dados para sistema contínuo baseando-se em parâmetros do sistema batelada.

Em relação ao biocarvão, percebe-se que se trata de um material que apresenta propriedades desejáveis para adsorventes, como: alta capacidade de remoção (das substâncias avaliadas), estabilidade química, resistência mecânica e área superficial considerável. Ainda, a composição bifásica (amorfa e cristalina), confere ao biocarvão diversas possibilidades de interação física e química com os mais diversos poluentes/contaminantes. Além disso, a grande quantidade do resíduo gerada anualmente no país ( $\approx 80.000$  ton) mostra que, caso um aumento de escala do processo de adsorção seja implementado, o fornecimento de matéria-prima não seria um grande obstáculo para o projeto. Diante dos fatos apresentados, evidencia-se o grande potencial biocarvão obtido do resíduo ósseo de tilápia como possível alternativa a adsorventes comerciais.

## REFERÊNCIAS

AATCC, A. A. OF T. C. AND C. **American Association of Textile Chemists and Colorists AATCC.**

ABBAS, Z.; ALI, S.; RIZWAN, M.; ZAHEER, I. E.; MALIK, A.; RIAZ, M. A.; SHAHID, M. R.; REHMAN, M. Z. UR; AL-WABEL, M. I. A critical review of mechanisms involved in the adsorption of organic and inorganic contaminants through biochar. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 11, n. 16, 2018.

ABDOLALI, A.; GUO, W. S.; NGO, H. H.; CHEN, S. S.; NGUYEN, N. C.; TUNG, K. L. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 57–66, 2014.

ABP. **Anuário da Piscicultura 2019** Associação Brasileira de Piscicultura. [s.l: s.n.].

AGUIAR LINHARES, F. DE; ROMEU MARCÍLIO, N.; JUAREZ MELO, P. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 74–79, 2016.

AHMED, M. J. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 50, p. 1–10, 2017.

AHMED, S. H.; SHEIKH, E. M. EL; MORSY, A. M. A. Potentiality of uranium biosorption from nitric acid solutions using shrimp shells. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 134, p. 120–127, 2014.

AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHY, M. I.; EL-SHEIKH, A. H.; WALKER, G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 16–23, 2008.

ALKURDI, S. S. A.; HERATH, I.; BUNDSCHUH, J.; AL-JUBOORI, R. A.; VITHANAGE, M.; MOHAN, D. Biochar versus bone char for a sustainable inorganic arsenic mitigation in water: What needs to be done in future research? **Environment International**, v. 127, n. February, p. 52–69, 2019.

ARIFFIN, N.; ABDULLAH, M. M. A. B.; ZAINOL, M. R. R. M. A.; MURSHED, M. F.; HARIZ-ZAIN; FARIS, M. A.; BAYUAJI, R. Review on Adsorption of Heavy Metal in Wastewater by Using Geopolymer. **MATEC Web of Conferences**, v. 97, 2017.

ASGARI, G.; AKBARI, S.; MOHAMMADI, A. M. S.; POORMOHAMMADI, A.; RAMAVANDI, B. Preparation and catalytic activity of bone-char ash decorated with MgO - FeNO<sub>3</sub> for ozonation of reactive black 5 dye from aqueous solution: Taguchi optimization data. **Data in Brief**, v. 13, p. 132–136, 2017.

AZEVEDO, D. C. S.; RODRIGUES, A. E. Bilinear driving force approximation in the

modeling of a simulated moving bed using bidisperse adsorbents. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 9, p. 3519–3529, 1999.

BALAJII, M.; NIJU, S. Biochar - derived heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Environmental Chemistry Letters**, n. 0123456789, 2019.

BECERRA-CASTRO, C.; LOPES, A. R.; VAZ-MOREIRA, I.; SILVA, E. F.; MANAIA, C. M.; NUNES, O. C. Wastewater reuse in irrigation: A microbiological perspective on implications in soil fertility and human and environmental health. **Environment International**, v. 75, p. 117–135, 2015.

BELAID, K. D.; KACHA, S.; KAMECHE, M.; DERRICHE, Z. Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 496–503, 2013.

BERNAL, C.; BOLDARINI COUTO, A.; TRAZZI BREVIGLIERI, S.; GOMES CAVALHEIRO, É. T. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Quimica Nova**, v. 25, n. 5, p. 849–855, 2002.

BETT, J. A. S.; CHRISTNER, L. G.; KEITH HAIL, W. Studies of the Hydrogen Held by Solids. XII. Hydroxyapatite Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 89, n. 22, p. 5535–5541, 1967.

BHARGAVA, D. S.; KILLEDAR, D. J. Fluoride adsorption on fishbone charcoal through a moving media adsorber. **Water Research**, v. 26, n. 6, p. 781–788, 1992.

BOIKO, J. **COMPOSITOS DE HIDROXIAPATITA - COLÁGENO BOVINO**  
**COMPOSITOS DE HIDROXIAPATITA - COLÁGENO Ponta Grossa**. [s.l: s.n.].

BONIFACE, H. A.; RUTHVEN, D. M.; RUTHVEN, M. The use of higher moments to extract transport data from chromatographic adsorption experiments. **Chemical Engineering Science**, v. 40, n. 8, p. 1401–1409, 1985.

BORBA, C. E. Estudo Do Processo De Troca Iônica Do Sistema Multicomponente Cobre-Zinco-Sódio Utilizando a Resina Amberlite Ir 120. p. 179, 2009.

BORBA, C. E.; SILVA, E. A. DA; FAGUNDES-KLEN, M. R.; KROUMOV, A. D.; GUIRARDELLO, R. Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 366–372, 2008.

BORDIGNON, A. C.; SOUZA FRANCO, M. L. R. DE; GASPARINO, E.; YAJIMA, E. M.; VESCO, A. P. DEL; VISENTAINER, J. V.; MIKCHA, J. M. G. Aproveitamento de peles de tilápia-do-nilo congeladas e salgadas para extração de gelatina em processo batelada. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 41, n. 3, p. 473–478, 2012.

BORGES, F. M.; SILVA, F. P. DA; CARVALHO, M. C.; FILHO, A. G. Desenvolvimento e criação de uma unidade produtiva de carvão ativado. **XXIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**, 2003.

BORGHI, A. A.; PALMA, M. S. A. Tetracycline: Production, waste treatment and environmental impact assessment. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 50, n. 1, p. 25–40, 2014.

BOSCOLO, W. R.; SIGNOR, A. A.; COLDEBELLA, A.; BUENO, G. W.; FEIDEN, A. Organic diet supplemented with fish residuum flour for Nile tilapia juveniles | Rações orgânicas suplementadas com farinha de resíduos de peixe para juvenis da tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*). **Revista Ciencia Agronomica**, v. 41, n. 4, p. 686–692, 2010.

BOUTINGUIZA, M.; POU, J.; COMESANA, R.; LUSQUINOS, F.; CARLOS, A. DE; LEON, B.; COMESAÑA, R.; LUSQUIÑOS, F.; CARLOS, A. DE; LEÓN, B. Biological hydroxyapatite obtained from fish bones. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, n. 3, p. 478–486, 2012.

BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. Some New Three Level Designs for the Study of Variables Quantitative. **Technometrics**, v. 2, n. 4, p. 455–475, 1960.

BRAGA, E. D. A. S.; MALVEIRA, J. D. Q.; MILHOME, M. A. L.; AQUINO, M. D. DE; NASCIMENTO, R. F. D. Characterization of the fatty acids present in wastewaters from production of biodiesel tilapia. **Journal of Chemistry**, v. 2015, 2015.

BRÜCHER, M.; BOHLEN, A. VON; JACOB, P.; FRANZKE, J.; RADTKE, M.; REINHOLZ, U.; MÜLLER, B. R.; SCHARF, O.; HERGENRÖDER, R. The charge of solid-liquid interfaces measured by X-ray standing waves and streaming current. **ChemPhysChem**, v. 11, n. 10, p. 2118–2123, 2010.

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

BRUNSON, L. R.; SABATINI, D. A. An evaluation of fish bone char as an appropriate arsenic and fluoride removal technology for emerging regions. **Environmental Engineering Science**, v. 26, n. 12, p. 1777–1784, 2009.

BU, D.; ZHUANG, H. Biotemplated synthesis of high specific surface area copper-doped hollow spherical titania and its photocatalytic research for degrading chlorotetracycline. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 677–685, 2013.

CECHINEL, M. A. P.; ULSON DE SOUZA, S. M. A. G.; ULSON DE SOUZA, A. A. Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 342–349, 2014.

CELES, P.; LIMA, M. DE; ROBERTO, P.; FILHO, C. D. O.; KOIKE, J. AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO DE FILÉ DA TILÁPIA DO NILO (*Oreochromis niloticus*) UTILIZANDO DIFERENTES MODOS DE FILETAGEM. p. 4–6, 2013.

CHA, J. S.; PARK, S. H.; JUNG, S. C.; RYU, C.; JEON, J. K.; SHIN, M. C.; PARK, Y. K. Production and utilization of biochar: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 1–15, 2016.

CHAKRABORTY, R.; ROYCHOWDHURY, D. Fish bone derived natural hydroxyapatite-supported copper acid catalyst: Taguchi optimization of semibatch oleic acid esterification. **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 491–499, 2013.

CHANG, P. H.; JEAN, J. S.; JIANG, W. T.; LI, Z. Mechanism of tetracycline sorption on rectorite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 339, n. 1–3, p. 94–99, 2009.

CHAVAN, R. B. **Environmentally friendly dyes**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2011. v. 1

CHEN, Y. C.; LIN, C. E. Migration behavior and separation of tetracycline antibiotics by micellar electrokinetic chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 802, n. 1, p. 95–105, 1998.

CHEN, Y.; WANG, F.; DUAN, L.; YANG, H.; GAO, J. Tetracycline adsorption onto rice husk ash, an agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 222, p. 487–494, 2016.

CHEUNG, C. W.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char. **Separation and Purification Technology**, v. 19, n. 1–2, p. 55–64, 2000.

CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R. J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. **Carbon**, v. 43, n. 15, p. 3132–3143, 2005.

COATES, E. Aggregation of Dyes in Aqueous Solution. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 157, n. 8, p. 355–368, 1969.

CORBARI, L.; CAMBON-BONAVITA, M. A.; LONG, G. J.; GRANDJEAN, F.; ZBINDEN, M.; GAILL, F.; COMPÈRE, P. Iron oxide deposits associated with the ectosymbiotic bacteria in the hydrothermal vent shrimp *Rimicaris exoculata*. **Biogeosciences**, v. 5, n. 5, p. 1295–1310, 2008.

CÔRTEZ, L. N.; DRUZIAN, S. P.; STREIT, A. F. M.; SANT'ANNA CADAVAL JUNIOR, T. R.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. Preparation of carbonaceous materials from pyrolysis of chicken bones and its application for fuchsine adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 28, p. 28574–28583, 2019.

COSTA, A. C. F. M.; LIMA, M. G.; LIMA, L. H. M. A.; CORDEIRO, V. V.; VIANA, K. M. S. Hidroxiapatita : Obtenção , caracterização e aplicações. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 29–38, 2009.

COUTO, C. M. C. M.; MONTENEGRO, M. C. B. S.; REIS, S. Complexação da tetraciclina, da oxitetraciclina e da clortetraciclina com o catião cobre (II). Estudo potenciométrico. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 457–460, 2000.

CRUZ, P.; MAGALHÃES, F. D.; MENDES, A. Generalized linear driving force approximation for adsorption of multicomponent mixtures. **Chemical Engineering**

**Science**, v. 61, n. 11, p. 3519–3531, 2006.

DA̧BROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DAKIKY, M.; NEMCOVA, I. Aggregation of o,o'-dihydroxyazo dyes-1. Concentration, temperature, and solvent effect. **Dyes and Pigments**, v. 40, n. 2–3, p. 141–150, 1999.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. Princípios e Aplicações de Análise Térmica. p. 40, 2012.

EDZWALD, J. K. **Water quality and treatment: a handbook on drinking water**. 6th. ed. [s.l.] American Water Works Association, American Society of Civil Engineers, McGraw-Hill, 2011.

ELLINGHAM, S. T. D.; THOMPSON, T. J. U.; ISLAM, M. Thermogravimetric analysis of property changes and weight loss in incinerated bone. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 438, p. 239–244, 2015.

ELLIOT, J. C. **Studies in Inorganic Chemistry. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates**. 1 st ed. [s.l.] Elsevier Science, 1994.

FANG, R.; CHENG, X.; XU, X. Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azo-dyes from simulated wastewater. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7323–7329, 2010.

FIORENTIN, L. D.; TRIGUEROS, D. E. G.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. D.; SANTOS, O. A. A. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 1–2, p. 68–77, 2010.

FRASSON LOUREIRO, L. Avaliação da Adsorção do Herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água. p. 128, 2012.

GALIA, C. R.; LOURENÇO, A. L.; ROSITO, R.; MACEDO, C. A. S.; CAMARGO, L. M. A. Q. Caracterização físico-química do enxerto de osso bovino liofilizado. **Revista Brasileira de Ortopedia**, v. 46, n. 4, p. 444–451, 2011.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 2. ed. [s.l.] Prentice-Hall, 1993.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI.\* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal of Society of Dyers and Colourists**, v. 1, p. 3973–3992, 1960.

GILES, H.; NAKHWA, S. N. STUDIES IN ADSORPTION. XVI\*. THE MEASUREMENT OF SPECIFIC SURFACE AREAS OF FINELY DIVIDED SOLIDS BY SOLUTION ADSORPTION. **Journal of applied chemistry**, v. 12, p. 266–273, 1962.

GIRI, S.; QIU, Z. Understanding the relationship of land uses and water quality in Twenty First Century: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 173, p. 41–48, 2016.

GLUECKAUF, E.; COATES, J. I. Theory of Chromatography. Part IV. The Influence of Incomplete Equilibrium on the Front Boundary of Chromatogram and on the Effectiveness of Separation. p. 1315–1321, 1947.

GOMES, D. S.; SANTOS, A. M. C.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine. **Ceramica**, v. 65, n. 374, p. 282–302, 2019.

GONDIM, R.; MARINHO, R.; CONCEIÇÃO, R. Curtimento artesanal de couro de tilápia (*Oreochromis sp.*) a partir de três curtentes naturais. **Revista Brasileira de Higiene e Sanidade Animal: RBHSA**, v. 9, n. 2, p. 172–184, 2015.

GOSETTI, F.; MAZZUCCO, E.; GENNARO, M. C.; MARENGO, E. Contaminants in water: non-target UHPLC/MS analysis. **Environmental Chemistry Letters**, v. 14, n. 1, p. 51–65, 2016.

GOSWAMI, R.; SHIM, J.; DEKA, S.; KUMARI, D.; KATAKI, R.; KUMAR, M. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from *Ipomoea fistulosa* at different pyrolytic temperatures. **Ecological Engineering**, v. 97, p. 444–451, 2016.

GUPTA, S. SEN; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, n. 1–2, p. 39–58, 2011.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.

GUTSCHE, R.; BUNKE, G. Modelling the liquid-phase adsorption in packed beds at low Reynolds numbers: An improved hydrodynamic model. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 16, p. 4203–4217, 2008.

HALIM, A. A.; AZIZ, H. A.; JOHARI, M. A. M.; ARIFFIN, K. S.; ADLAN, M. N. Ammoniacal nitrogen and COD removal from semi-aerobic landfill leachate using a composite adsorbent: Fixed bed column adsorption performance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 960–964, 2010.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A.; AZIZ, N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, n. 1–3, p. 195–203, 2007.

HAMMOOD, A. S.; HASSAN, S. S.; ALKHAFAGY, M. T. Access to optimal calcination temperature for nanoparticles synthesis from hydroxyapatite bovine femur Bone Waste. **Nano Biomedicine and Engineering**, v. 9, n. 3, p. 228–235, 2017.

HASSAN, S. S. M.; AWWAD, N. S.; ABOTERIKA, A. H. A. Removal of mercury(II) from wastewater using camel bone charcoal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n.

1–3, p. 992–997, 2008.

HASSLER, J. W. **Activated Carbon**. New York: Chemical Publication Company, 1963.

HE, J.; CHEN, J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 67–78, 2014.

HE, Y.; WANG, X.; XU, J.; YAN, J.; GE, Q.; GU, X.; JIAN, L. Application of integrated ozone biological aerated filters and membrane filtration in water reuse of textile effluents. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 150–157, 2013.

HINES, A. L.; MADDOX, R. N. **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**. [s.l.] Prentice Hall, 1984.

HOLLER, F. .; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2304–2347, 2011.

HU, C.; SEDGHI, S.; MADANI, S. H.; SILVESTRE-ALBERO, A.; SAKAMOTO, H.; KWONG, P.; PENDLETON, P.; SMERNIK, R. J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; KANEKO, K.; BIGGS, M. J. Control of the pore size distribution and its spatial homogeneity in particulate activated carbon. **Carbon**, v. 78, p. 113–120, 2014.

HU, Z.; GUO, H.; SRINIVASAN, M. P. P.; YAMING, N.; NI, Y. A simple method for developing mesoporosity in activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 31, n. 1, p. 47–52, 2003.

HU, Z.; GUO, H.; SRINIVASAN, M. P.; YAMING, N. A simple method for developing mesoporosity in activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 31, n. 1, p. 47–52, 2003.

HU, Z.; ZHAN, X.; TONG, Z.; LIU, Y.; JI, F.; LI, K. **Adsorption removal of tetracycline from aqueous solution by anaerobic granular sludge: equilibrium and kinetic studies** Ke. [s.l.: s.n.].

HUANG, Z.; SHAO, H.; HUANG, B.; LI, C.; HUANG, Y.; CHEN, X. High-performance fish-scale-based porous carbon for the removal of methylene blue from aqueous solution. **Rsc Advances**, v. 4, n. 36, p. 18737–18743, 2014.

IASTIAQUE MARTINS, G.; SECCO, D.; TOKURA, L. K.; BARICCATTI, R. A.; DOLCI, B. D.; SANTOS, R. F. Potential of tilapia oil and waste in biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 234–239, 2015.

IBRAHEEM, J. A.; ABDULAHAD, M. Y. Detection of tetracycline, doxycycline, chlortetracycline, and oxytetracycline antibiotics in nineveha drug wastewater. **Nahrain University, College of Engineering Journal**, v. 15, n. 2, p. 215–221, 2012.

IKOMA, T.; KOBAYASHI, H.; TANAKA, J.; WALSH, D.; MANN, S. Physical properties of type I collagen extracted from fish scales of *Pagrus major* and *Oreochromis niloticus*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 32, n. 3–5, p. 199–204, 2003.

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2–3, p. 434–442, 2010.

IRIARTE-VELASCO, U.; SIERRA, I.; ZUDAIRE, L.; AYASTUY, J. L. Preparation of a porous biochar from the acid activation of pork bones. **Food and Bioprocess Processing**, v. 98, p. 341–353, 2016.

IYER, S. R. S.; SINGH, G. S. Aggregation of Anionic Dyes in Aqueous Solutions. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 89, n. 4, p. 128–132, 1973.

KARIMIFARD, S.; ALAVI MOGHADDAM, M. R. Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 640–641, p. 772–797, 2018.

KARNITZ, O.; GURGEL, L. V. A.; MELO, J. C. P. DE; BOTARO, V. R.; MELO, T. M. S.; FREITAS GIL, R. P. DE; GIL, L. F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 6, p. 1291–1297, 2007.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676–4697, 2018.

KAWASAKI, N.; OGATA, F.; TOMINAGA, H.; YAMAGUCHI, I. Removal of fluoride ion by bone char produced from animal biomass. **Journal of Oleo Science**, v. 58, n. 10, p. 529–535, 2009.

KHATAEE, A. R.; MIRZAJANI, O. UV/peroxydisulfate oxidation of C. I. Basic Blue 3: Modeling of key factors by artificial neural network. **Desalination**, v. 251, n. 1–3, p. 64–69, 2010.

KIM, I.; TANAKA, H. Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. **Environment International**, v. 35, n. 5, p. 793–802, 2009.

KIM, S. *et al.* PubChem 2019 update: improved access to chemical data. **Nucleic Acids Research**, v. 47, n. D1, p. D1102–D1109, jan. 2019.

KIM, Y.; OK, J. I.; VITHANAGE, M.; PARK, Y. K.; LEE, J.; KWON, E. E. Modification of biochar properties using CO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, n. April, p. 383–389, 2019.

KIMURA, I. Y. Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana. **Tese**, p. 200, 2001.

KIMURA, I. Y.; FÁVERE, V. T. DE; CÉSAR, M.; LARANJEIRA, M. Avaliação da

capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana. **Acta Scientiarum**, v. 22, n. 5, p. 1161–1166, 2000.

KIZILKAYA, B.; TEKINAY, A. A.; DILGIN, Y. Adsorption and removal of Cu (II) ions from aqueous solution using pretreated fish bones. **Desalination**, v. 264, n. 1–2, p. 37–47, 2010.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 402–417, 2009.

KNOLL, V. M. Auflade Potential und Sekundäremission elektronen bestrahlter Körper. **Zeitschrift für Technische Physik**, v. 16, p. 467–475, 1935.

KOŁODYŃSKA, D.; KRUKOWSKA, J.; THOMAS, P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 353–363, 2017.

KONGSRI, S.; JANPRADIT, K.; BUAPA, K.; TECHAWONGSTIEN, S.; CHANTHAI, S. Nanocrystalline hydroxyapatite from fish scale waste: Preparation, characterization and application for selenium adsorption in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 522–532, 2013.

KONICKI, W.; CENDROWSKI, K.; BAZARKO, G.; MIJOWSKA, E. Study on efficient removal of anionic, cationic and nonionic dyes from aqueous solutions by means of mesoporous carbon nanospheres with empty cavity. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 94, n. August, p. 242–253, 2015.

KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. **Hazardous Organic Pollutants in Colored Wastewaters**. New York: New Science Publishers, 2009.

KOYUNCU, I.; ARIKAN, O. A.; WIESNER, M. R.; RICE, C. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 309, n. 1–2, p. 94–101, 2008.

KRSTIĆ, V.; UROŠEVIĆ, T.; PEŠOVSKI, B. A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. **Chemical Engineering Science**, v. 192, p. 273–287, 2018.

KUMAR, R.; SHARMA, R. K.; SINGH, A. P. Cellulose based grafted biosorbents - Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications - A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 232, p. 62–93, 2017.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. DE; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LANDI, E.; CELOTTI, G.; LOGROSCINO, G.; TAMPIERI, A. Carbonated hydroxyapatite as bone substitute. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 15, p. 2931–2937, 2003.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: An introduction. *In: Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. 1st. ed. [s.l.: s.n.]. v. 1p. 1–12.

LEÓN-MANCILLA, B. H.; ARAIZA-TÉLLEZ, M. A.; FLORES-FLORES, J. O.; PIÑA-BARBA, M. C. Physico-chemical characterization of collagen scaffolds for tissue engineering. **Journal of Applied Research and Technology**, v. 14, n. 1, p. 77–85, 2016.

LI, B.; YANG, L.; WANG, C. QUAN; ZHANG, Q. PEI; LIU, Q. CHENG; LI, Y. DING; XIAO, R. Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes. **Chemosphere**, v. 175, p. 332–340, 2017.

LI, C.; ZHANG, M.; SONG, C.; TAO, P.; SUN, M.; SHAO, M.; WANG, T. Enhanced treatment ability of membrane technology by integrating an electric field for dye wastewater treatment: A review. **Journal of AOAC International**, v. 101, n. 5, p. 1341–1352, 2018.

LI, G.; FENG, Y.; ZHU, W.; ZHANG, X. Enhanced adsorptive performance of tetracycline antibiotics on lanthanum modified diatomite. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 10, p. 2109–2115, 2015.

LI, K.; YEDILER, A.; YANG, M.; SCHULTE-HOSTEDE, S.; WONG, M. H. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. **Chemosphere**, v. 72, n. 3, p. 473–478, 2008.

LI, N.; ZHANG, X.; WU, W.; ZHAO, X. Occurrence, seasonal variation and risk assessment of antibiotics in the reservoirs in North China. **Chemosphere**, v. 111, p. 327–335, 2014.

LI, P.; CHEN, X.; ZENG, X.; ZENG, Y.; CHEN, X. Utilization of Waste Biomass ( Kitchen Waste ) Hydrolysis Residue as Adsorbent for Dye Removal: Kinetic , Equilibrium , and Thermodynamic Studies. p. 971–985, 2018.

LI, Y.; FANG, J.; YUAN, X.; CHEN, Y.; YANG, H.; FEI, X. Distribution characteristics and ecological risk assessment of tetracyclines pollution in the Weihe River, China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 9, 2018.

LIAN, F.; SONG, Z.; LIU, Z.; ZHU, L.; XING, B. Mechanistic understanding of tetracycline sorption on waste tire powder and its chars as affected by Cu<sup>2+</sup> and pH. **Environmental Pollution**, v. 178, p. 264–270, 2013.

LIM, A. P.; ARIS, A. Z. A review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 13, n. 2, p. 163–181, 2014.

LIU, C.; XU, J.; LEE, D. J.; YU, D.; LIU, L. Denitrifying sulfide removal process on high-

tetracycline wastewater. **Bioresource Technology**, v. 205, p. 254–257, 2016.

LIU, JING; HUANG, X.; LIU, JUAN; WANG, W.; ZHANG, W.; DONG, F. Adsorption of arsenic(V) on bone char: Batch, column and modeling studies. **Environmental Earth Sciences**, v. 72, n. 6, p. 2081–2090, 2014.

LIU, N.; WANG, M. XIA; LIU, M. MING; LIU, F.; WENG, L.; KOOPAL, L. K.; TAN, W. FENG. Sorption of tetracycline on organo-montmorillonites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 225–226, p. 28–35, 2012.

LU, T.; YUAN, H. R.; ZHOU, S. G.; HUANG, H. Y.; NORIYUKI, K.; CHEN, Y. On the Pyrolysis of Sewage Sludge: The Influence of Pyrolysis Temperature on Biochar, Liquid and Gas Fractions. **Advanced Materials Research**, v. 518–523, p. 3412–3420, maio 2012.

MAEDA, C. H.; ARAKI, C. A.; MORETTI, A. L.; BARROS, M. A. S. D. DE; ARROYO, P. A. Adsorption and desorption cycles of reactive blue BF-5G dye in a bone char fixed-bed column. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 28, p. 28500–28509, 2019.

MANGUEIRA, E. S. V. PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE ENDOCARPO DE COCO DA BAÍA ( Cocos nucifera ) APLICADO AO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIN João Pessoa – PB – Brasil Abril / 2014 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE ENDOCARPO DE COCO DA BAÍA ( Cocos nu. **Dissertação De Mestrado**, p. 1–103, 2014.

MANN, J. **Transport processes and unit operations**The Chemical Engineering Journal, 1980.

MANNA, S.; ROY, D.; ADHIKARI, B.; THOMAS, S.; DAS, P. Biomass for water defluoridation and current understanding on biosorption mechanisms: A review. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 37, n. 5, p. 1560–1572, 2018.

MARIN, P. **SD-2, REMOÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 5G EM COLUNA DE LEITO FIXO EMPACOTADA COM ADSORVENTE COMERCIAL DOWEX™ OPTIPORE™**. [s.l.] Universidade Estadual de Maringá, 2013.

MARIN, P.; BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; OLIVEIRA, S. P. D. DE; KROUMOV, A. D. Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 35, n. 18, p. 2356–2364, 2014.

MARING, U. E. D. E.; CI, C. D. E.; AGR, N.; ORLANDI, T.; ORIENTADOR, X.; CO-ORIENTADOR, W. M. F.; ROG, W. DIGESTIBILIDADE E DESEMPENHO DE TILÁPIAS DO NILO ( Oreochromis niloticus ) UTILIZANDO FARINHA DE PENAS DIGESTIBILIDADE E DESEMPENHO DE TILÁPIAS DO NILO ( Oreochromis niloticus ) UTILIZANDO FARINHA DE PENAS. 2015.

MARRAKCHI, F.; AHMED, M. J.; KHANDAY, W. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Mesoporous carbonaceous material from fish scales as low-cost adsorbent for reactive orange 16 adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.

71, p. 47–54, 2017.

MARTINS, J. I.; ÓRFÃO, J. J. M.; SOARES, O. S. G. P. Sorption of copper, nickel and cadmium on bone char. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 53, n. 4, p. 618–627, 2017.

MARTINS, M. E. DE O.; CLAUDINO, R. L.; MORAIS, J. P. S.; CASSALES, A. R.; ALEXANDRE, L. C.; SOUZA, B. W. S. DE; ALCÂNTARA, L. O. DE; SOUSA, J. R. DE; SOUZA FILHO, M. DE S. M. DE. Obtenção de Gelatina a partir de Escama de Tilápia (*Oreochromis niloticus*): Características Químicas e Físico-químicas. **Boletim de Pesquisa Número 108 - Embrapa**, p. 23, 2015.

MAVROPOULOS, E.; ROSSI, A. M.; COSTA, A. M.; PEREZ, C. A. C.; MOREIRA, J. C.; SALDANHA, M. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 7, p. 1625–1629, 2002.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5th. ed. [s.l.] McGraw-Hill Chemical Engineering Series, 1993.

MEDELLÍN-CASTILLO, N. A.; CRUZ-BRIANO, S. A.; LEYVA-RAMOS, R.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; TORRES-DOSAL, A.; GIRALDO-GUTIÉRREZ, L.; LABRADA-DELGADO, G. J.; PÉREZ, R. O.; RODRIGUEZ-ESTUPIÑAN, J. P.; REYES LOPEZ, S. Y.; BERBER MENDOZA, M. S. Use of bone char prepared from an invasive species, pleco fish (*Pterygoplichthys* spp.), to remove fluoride and Cadmium(II) in water. **Journal of Environmental Management**, v. 256, n. December 2019, 2020.

MELLOR, J.; SMITH, J.; SAMIE, A.; DILLINGHAM, R. A. Coliform Sources and Mechanisms for Regrowth in Household Drinking Water in Limpopo, South Africa. **Journal of Environmental Engineering**, v. 139, n. September, p. 1152–1161, 2013.

MENDONÇA, F. G. DE; CUNHA, I. T. DA; SOARES, R. R.; TRISTÃO, J. C.; LAGO, R. M. Tuning the surface properties of biochar by thermal treatment. **Bioresource Technology**, v. 246, n. May, p. 28–33, 2017.

MIYAHARA, R. Y.; GOUVÊA, D.; TOFFOLI, S. M. Obtenção e caracterização de cinza de ossos bovinos visando à fabricação de porcelana de ossos - Bone china. **Cerâmica**, v. 53, n. 327, p. 234–239, 2007.

MIYATA, M.; IHARA, I.; YOSHIDA, G.; TOYODA, K.; UMETSU, K. Electrochemical oxidation of tetracycline antibiotics using a Ti/IrO<sub>2</sub> anode for wastewater treatment of animal husbandry. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 3, p. 456–461, 2011.

MO, J.; YANG, Q.; ZHANG, N.; ZHANG, W.; ZHENG, Y.; ZHANG, Z. A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 227, n. April, p. 395–405, 2018.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; MANENTI, D. R. Performance evaluation of an integrated photo-Fenton - Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 1–9, 2012.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; COLOMBO, A.; GERALDI, C. L.; TRIGUEROS, D. E. G. Inhibitory effect on the uptake and diffusion of Cd<sup>2+</sup> onto soybean hull sorbent in Cd-Pb binary sorption systems. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 22–32, 2015.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; GERALDI, C. A. Q.; MANENTI, D. R.; TRIGUEROS, D. E. G.; OLIVEIRA, A. P. DE; BORBA, C. E.; KROUMOV, A. D. Assessment of the banana pseudostem as a low-cost biosorbent for the removal of reactive blue 5G dye. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 36, n. 22, p. 2892–2902, 2015.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA, F. R.; LIZERIA ALFLEN, V.; COLOMBO, A.; BORBA, C. E.; ALFLEN, V. L.; COLOMBO, A.; BORBA, C. E. Utilização Da Macrófita Egeria Densa Na Biosorção Do Corante Reativo 5G. **Engevista**, v. 13, n. 3, p. 160–166, 2011.

MÓDENES, A. N.; SCHEUFELE, F. B.; GLITZ, C. J.; COLOMBO, A.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; KROUMOV, A. D. Kinetics and Equilibrium Study of Black Krom KJR Dye Sorption by Bone-based Activated Carbon. **International Journal Bioautomation**, v. 18, n. 3, p. 251–264, 2014.

MOHAMMAD RAZI, M. A.; MOHD HISHAMMUDIN, M. N. A.; HAMDAN, R. Factor Affecting Textile Dye Removal Using Adsorbent from Activated Carbon: A Review. **MATEC Web of Conferences**, v. 103, p. 1–17, 2017.

MONTE BLANCO, S. P. D. S. P. D.; SCHEUFELE, F. B.; MÓDENES, A. N. A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MARIN, P.; KROUMOV, A. D. A. D.; BORBA, C. E. C. E. Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 466–475, 2017.

MOREIRA, M. T.; NOYA, I.; FEIJOO, G. The prospective use of biochar as adsorption matrix – A review from a lifecycle perspective. **Bioresource Technology**, v. 246, n. May, p. 135–141, 2017.

MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GÓMEZ-CRUZ, R.; GARCÍA-CUELLO, V. S.; GIRALDO, L. Binary system Cu(II)/Pb(II) adsorption on activated carbon obtained by pyrolysis of cow bone study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 1, p. 122–128, 2010.

MÜLLER, W. E. G.; TOLBA, E.; SCHRÖDER, H. C.; MUÑOZ-ESPÍ, R.; DIEHL-SEIFERT, B.; WANG, X. Amorphous polyphosphate-hydroxyapatite: A morphogenetically active substrate for bone-related SaOS-2 cells in vitro. **Acta Biomaterialia**, v. 31, p. 358–367, 2016.

NELDER, J. A. A.; MEAD, R.; NELDER, B. J. A.; MEAD, R.; NELDER, J. A. A.; MEAD, R.; NELDER, B. J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. **The Computer Journal**, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965.

NEU, D. H.; DALLAGNOL, J. M.; KLEIN, S.; MALUF, M. L. F.; FRANCO, M. L. S.; BOSCOLO, W. R. Resistência do couro de tilápia do Nilo submetido a diferentes processos de curtimento. **Archivos de Zootecnia**, v. 64, n. 247, p. 291–298, 2015.

NEUES, F.; HILD, S.; EPPLE, M.; MARTI, O.; ZIEGLER, A. Amorphous and crystalline calcium carbonate distribution in the tergite cuticle of moulting *Porcellio scaber* (Isopoda, Crustacea). **Journal of Structural Biology**, v. 175, n. 1, p. 10–20, 2011.

NOZAL, L.; ARCE, L.; RÍOS, A.; VALCÁRCEL, M. Development of a screening method for analytical control of antibiotic residues by micellar electrokinetic capillary chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 523, n. 1, p. 21–28, 2004.

OLADIPO, A. A.; IFEBAJO, A. O. Highly efficient magnetic chicken bone biochar for removal of tetracycline and fluorescent dye from wastewater: Two-stage adsorber analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 209, p. 9–16, 2018.

OLIVEIRA, F. R.; PATEL, A. K.; JAISI, D. P.; ADHIKARI, S.; LU, H.; KHANAL, S. K. Environmental application of biochar: Current status and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 246, n. August, p. 110–122, 2017.

OLIVEIRA, M. DE. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOMATERIAIS À BASE DE FOSFATO DE CÁLCIO**. [s.l.] UFMG, 2004.

PACHECO, M. L. Rejeitos da indústria de filetagem de tilápia na alimentação de juvenis de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) Rejeitos da indústria de filetagem de tilápia na alimentação de juvenis de tilápia do Nilo (*Oreoch.* p. 97, 2012.

PADILLA-ORTEGA, E.; LEYVA-RAMOS, R.; FLORES-CANO, J. V. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 535–546, 2013.

PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; MANENTI, D. R.; OLIVEIRA, C. C.; GARCIA, J. C. Optimised photocatalytic degradation of a mixture of azo dyes using a TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process. **Water Science and Technology**, v. 65, n. 8, p. 1392–1398, 2012.

PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, C. C.; BORBA, F. H.; SILVA, F. G. Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 1, p. 330–337, 2009.

PAREJA, N. M.; ESCOBAR, D. M.; OSSA, C. P.; ECHAVARRÍA, A. Síntesis y caracterización de hidroxapatita microporosa, comparación con un producto comercial. **Revista Facultad de Ingeniería**, n. 43, p. 67–76, 2008.

PARK, J. H.; WANG, J. J.; KIM, S. H.; KANG, S. W.; CHO, J. S.; DELAUNE, R. D.; OK, Y. S.; SEO, D. C. Lead sorption characteristics of various chicken bone part-derived chars. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 41, n. 4, p. 1675–1685, 2019.

PARRA, K. N. Degradação eletroquímica de tetraciclina em meio de urina artificial. p. 90, 2013.

PARRA, K. N.; GUL, S.; AQUINO, J. M.; MIWA, D. W.; MOTHEO, A. J. Electrochemical degradation of tetracycline in artificial urine medium. **Journal of Solid State**

**Electrochemistry**, v. 20, n. 4, p. 1001–1009, 2016.

PATI, F.; ADHIKARI, B.; DHARA, S. Isolation and characterization of fish scale collagen of higher thermal stability. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 10, p. 3737–3742, 2010.

PIASKOWSKI, K.; ŚWIDERSKA-DĄBROWSKA, R.; ZARZYCKI, P. K. Dye removal from water and wastewater using various physical, chemical, and biological processes. **Journal of AOAC International**, v. 101, n. 5, p. 1371–1384, 2018.

PICCIRILLO, C.; MOREIRA, I. S.; NOVAIS, R. M.; FERNANDES, A. J. S.; PULLAR, R. C.; CASTRO, P. M. L. Biphasic apatite-carbon materials derived from pyrolysed fish bones for effective adsorption of persistent pollutants and heavy metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4884–4894, 2017.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, n. 1–2, p. 2–13, 2009.

POORRAEISI, M.; AFSHAR, A. The study of electrodeposition of hydroxyapatite-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings on 316 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 339, n. October 2017, p. 199–207, 2018.

QIU, Z.; WANG, Y.; BI, X.; ZHOU, T.; ZHOU, J.; ZHAO, J.; MIAO, Z.; YI, W.; FU, P.; ZHUO, S. Biochar-based carbons with hierarchical micro-meso-macro porosity for high rate and long cycle life supercapacitors. v. 376, n. November 2017, p. 82–90, 2018.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 70–80, 2010.

RAJAPAKSHA, A. U.; CHEN, S. S.; TSANG, D. C. W.; ZHANG, M.; VITHANAGE, M.; MANDAL, S.; GAO, B.; BOLAN, N. S.; OK, Y. S. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. **Chemosphere**, v. 148, p. 276–291, 2016.

RAPACZ-KMITA, A.; ŚLÓŠARCZYK, A.; PASZKIEWICZ, Z. Mechanical properties of HAp-ZrO<sub>2</sub> composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 8, p. 1481–1488, 2006.

RAWAT, J.; SAXENA, J.; SANWAL, P. Biochar: A Sustainable Approach for Improving Plant Growth and Soil Properties. **Biochar - An Imperative Amendment for Soil and the Environment**, 2019.

RAYNAUD, S.; CHAMPION, E.; BERNACHE-ASSOLLANT, D.; THOMAS, P. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders. **Biomaterials**, v. 23, n. 4, p. 1065–1072, 2002.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. The Engineering of Pt / Carbon Catalyst Preparation. **University of Illinois , Chicago**, p. 13, 2004.

RIBEIRO, C. *et al.* A comprehensive evaluation of heavy metals removal from battery industry wastewaters by applying bio-residue, mineral and commercial adsorbent materials. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 11, p. 7976–7995, 2018.

RIBEIRO, C.; SCHEUFELE, F. B.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; SILVA, M. G. C. DA; VIEIRA, M. G. A.; BORBA, C. E. Characterization of *Oreochromis niloticus* fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 693–701, 2015.

RIBEIRO, C.; SCHEUFELE, F. B.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; SILVA, M. G. C. DA; VIEIRA, M. G. A.; BORBA, C. E. Characterization of *Oreochromis niloticus* fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 693–701, 2015.

ROSALES, E.; MEIJIDE, J.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Challenges and recent advances in biochar as low-cost biosorbent: From batch assays to continuous-flow systems. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 176–192, 2017.

ROSSI, J. R. **TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DO ANTIBIÓTICO CLORIDRATO DE TETRACICLINA EM EFLUENTE SINTÉTICO**. [s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná como, 2017.

ROVIRA, J.; DOMINGO, J. L. Human health risks due to exposure to inorganic and organic chemicals from textiles: A review. **Environmental Research**, v. 168, p. 62–69, 2019.

RUTHVEN, M.; RUTHEVN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. . 1984, p. 432.

RWIZA, M. J.; OH, S. Y.; KIM, K.-W. W.; KIM, S. D. Comparative sorption isotherms and removal studies for Pb(II) by physical and thermochemical modification of low-cost agro-wastes from Tanzania. **Chemosphere**, v. 195, n. li, p. 135–145, mar. 2018.

SÁ, L. M.; GOMES, P. C.; FERNANDO, L.; ALBINO, T.; SANTIAGO, H.; AGOSTINI, P. D. Exigência Nutricional de Cálcio e sua Biodisponibilidade em Alguns Alimentos para Frangos de Corte , no Período de 1 a 21 Dias de Idade 1 Calcium Requirement and Bioavailability of Some Feedstuffs for Broiler Chicks from 1 to 21 Days Old. **Animal Science**, p. 157–168, 2004.

SAHA, S.; PAL, S. Mechanical properties of bone cement: A review. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 18, n. 4, p. 435–462, 1984.

SALES, P. F. DE; BERTOLI, A. C.; PINTO, F. M.; MAGRIOTIS, Z. M. Produção, Caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sabugo de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Resíduo Agroindustrial. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1174–1188, 2015.

SALVESTRINI, S.; LEONE, V.; IOVINO, P.; CANZANO, S.; CAPASSO, S. Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters

from equilibrium isotherms. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 68, p. 310–316, 2014.

SANKAR, S.; SEKAR, S.; MOHAN, R.; RANI, S.; SUNDARASEELAN, J.; SASTRY, T. P. Preparation and partial characterization of collagen sheet from fish (*Lates calcarifer*) scales. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 42, n. 1, p. 6–9, 2008.

SANTOS, E. D. B.; VIEIRA, E. F. D. S.; CESTARI, A. R.; BARRETO, L. S. Caracterização de escamas do peixe piau (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de Cu(II) de meio aquoso. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 134–138, 2009.

SAUSEN, M. G. **REMOÇÃO DE CIPROFLOXACINA EM COLUNA DE LEITO FIXO EMPACOTADA COM RESINA DE TROCA IÔNICA**. [s.l.] UNIOESTE, 2017.

SCHEUFELE, F. B. Estudo Da Remoção Do Corante Reativo Azul 5G Utilizando Bagaço De Cana-De-Açúcar Como Estudo Da Remoção Do Corante Reativo Azul 5G Utilizando Bagaço De Cana-De-Açúcar Como. p. 203, 2014.

SCHEUFELE, F. B.; MÓDENES, A. N.; BORBA, C. E.; RIBEIRO, C.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N. C. Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1328–1341, 2016.

SCHEUFELE, F. B.; RIBEIRO, C.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N. C. Assessment of drying temperature of sugarcane bagasse on sorption of reactive blue 5G dye. **Fibers and Polymers**, v. 16, n. 8, p. 1646–1656, 2015.

SCHIMMEL, D. Adsorção Dos Corantes Reativos Azul 5G E Azul Turquesa Qg Em Carvão Ativado Comercial. **Dissertação de Mestrado**, p. 99, 2008.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation process principles**. New York: John Wiley & Sons, 1998.

SERBEZOV, A.; SOTIRCHOS, S. V. On the formulation of linear driving force approximations for adsorption and desorption of multicomponent gaseous mixtures in sorbent particles. **Separation and Purification Technology**, v. 24, n. 1–2, p. 343–367, 2001.

SHALTOUT, A. A.; ALLAM, M. A.; MOHARRAM, M. A. FTIR spectroscopic, thermal and XRD characterization of hydroxyapatite from new natural sources. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 83, n. 1, p. 56–60, 2011.

SILVA, A.; DELERUE-MATOS, C.; FIGUEIREDO, S. A.; FREITAS, O. M. The use of algae and fungi for removal of pharmaceuticals by bioremediation and biosorption processes: A review. **Water (Switzerland)**, v. 11, n. 8, 2019.

SILVA, J. DE F. X. DA. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROLISADO PROTÉICO PROVENIENTES DE RESÍDUOS DE TILÁPIA (*Oreochromis niloticus*)**.

RECIFE: [s.n.].

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. INTERNATIONAL UNION OF PURE COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY INCLUDING CATALYSIS \* REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982.

SIZMUR, T.; FRESNO, T.; AKGÜL, G.; FROST, H.; MORENO-JIMÉNEZ, E. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 34–47, 2017.

SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6th. ed. [s.l.] Cengage Learning, 2006.

SOCKALINGAM, K.; YAHYA, M. A.; ABDULLAH, H. Z.; AZHA, M. Preparations of Hydroxyapatite from Tilapia Scales. **Advanced Materials Research**, v. 1087, p. 30–34, 2015.

SONG, M.; JIN, B.; XIAO, R.; YANG, L.; WU, Y.; ZHONG, Z.; HUANG, Y. The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob. **Biomass and Bioenergy**, v. 48, p. 250–256, 2013.

SUHAS; CARROTT, P. J. M.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L. Lignin - from natural adsorbent to activated carbon: A review. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2301–2312, 2007.

SUNIL, B. R.; JAGANNATHAM, M. Producing hydroxyapatite from fish bones by heat treatment. **Materials Letters**, v. 185, n. August, p. 411–414, 2016.

TEXPAL, I. Q. **Boletim técnico do corante Azul Reativo BF 5G**. Valinhos, SP: [s.n.].

THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 10, p. 1664–1666, 1944.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TORRES, F. G.; TRONCOSO, O. P.; AMAYA, E. The effect of water on the thermal transitions of fish scales from Arapaima Gigas. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, n. 8, p. 2212–2214, 2012.

TSAI, W. T.; CHANG, C. Y. F.; WANG, S. Y.; CHANG, C. Y. F.; CHIEN, S. F.; SUN, H. F. Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with CO<sub>2</sub>. **Bioresource Technology**, v. 78, n. 2, p. 203–208, 2001.

VASSILEV, N.; MARTOS, E.; MENDES, G.; MARTOS, V.; VASSILEVA, M. Biochar of

animal origin: A sustainable solution to the global problem of high-grade rock phosphate scarcity? **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 93, n. 8, p. 1799–1804, 2013.

VENEU, D. M.; YOKOYAMA, L.; CUNHA, O. G. C. DA; SCHNEIDER, C. L.; MONTE, M. B. DE M. ESTUDOS DE EQUILÍBRIO NA SORÇÃO DE Cr(III) POR GRANULADOS BIOCLÁSTICOS. **Holos**, v. 7, p. 62, 2016.

VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, G. S. Produção E Caracterização De Silagem, Farinha E Óleo De Tilápia E Sua Utilização Na Alimentação Animal. **Instituto de Pesca**, v. 1, n. 1, p. 19, 2006.

VIEIRA JÚNIOR, L. **Composição química e rendimento de resíduos da indústria de filetagem de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) Toledo**. [s.l.] UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANA, 2013.

WANG, J.; WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 1002–1022, 2019.

WANKAT, P. C.; SUZUKI, M.; WANKAT, P. C. **Adsorption engineering**. Tokyo: KODANSHA LTDA, 1991. v. 14

WEE, S. K.; KIHM, K. D.; HALLINAN, K. P. Effects of the liquid polarity and the wall slip on the heat and mass transport characteristics of the micro-scale evaporating transition film. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 48, n. 2, p. 265–278, 2005.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

YAMADA, S.; TADANO, S.; FUJISAKI, K.; KODAKI, Y. Influence of osteon area fraction and degree of orientation of HAp crystals on mechanical properties in bovine femur. **Journal of Biomechanics**, v. 46, n. 1, p. 31–35, 2013.

YANG, L.; WEI, Z.; ZHONG, W.; CUI, J.; WEI, W. Modifying hydroxyapatite nanoparticles with humic acid for highly efficient removal of Cu(II) from aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 490, p. 9–21, 2016.

YAO, C.; CHEN, T. A new simplified method for estimating film mass transfer and surface diffusion coefficients from batch adsorption kinetic data. **Chemical Engineering Journal**, v. 265, p. 93–99, 2015.

YE, Z. L.; DENG, Y.; LOU, Y.; YE, X.; ZHANG, J.; CHEN, S. Adsorption behavior of tetracyclines by struvite particles in the process of phosphorus recovery from synthetic swine wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 1633–1638, 2017.

YOUSSEF, A. M. M.; RADWAN, N. R. E. R. E.; ABDEL-GAWAD, I.; SINGER, G. A. A. A. A. Textural properties of activated carbons from apricot stones. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 252, n. 2–3, p. 143–

151, 2005.

ZHANG, Z.; GAO, P.; CHENG, J.; LIU, G.; ZHANG, X.; FENG, Y. Enhancing anaerobic digestion and methane production of tetracycline wastewater in EGSB reactor with GAC/NZVI mediator. **Water Research**, v. 136, p. 54–63, 2018.

ZHAO, L.; YANG, F.; JIANG, Q.; ZHU, M.; JIANG, Z.; TANG, Y. Characterization of modified biochars prepared at low pyrolysis temperature as an efficient adsorbent for atrazine removal. 2017.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments**. 3rd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1991.

ZYMAN, Z.; WENG, J.; LIU, X.; ZHANG, X.; MA, Z. Amorphous phase and morphological structure of hydroxyapatite plasma coatings. **Biomaterials**, v. 14, n. 3, p. 225–228, 1993.

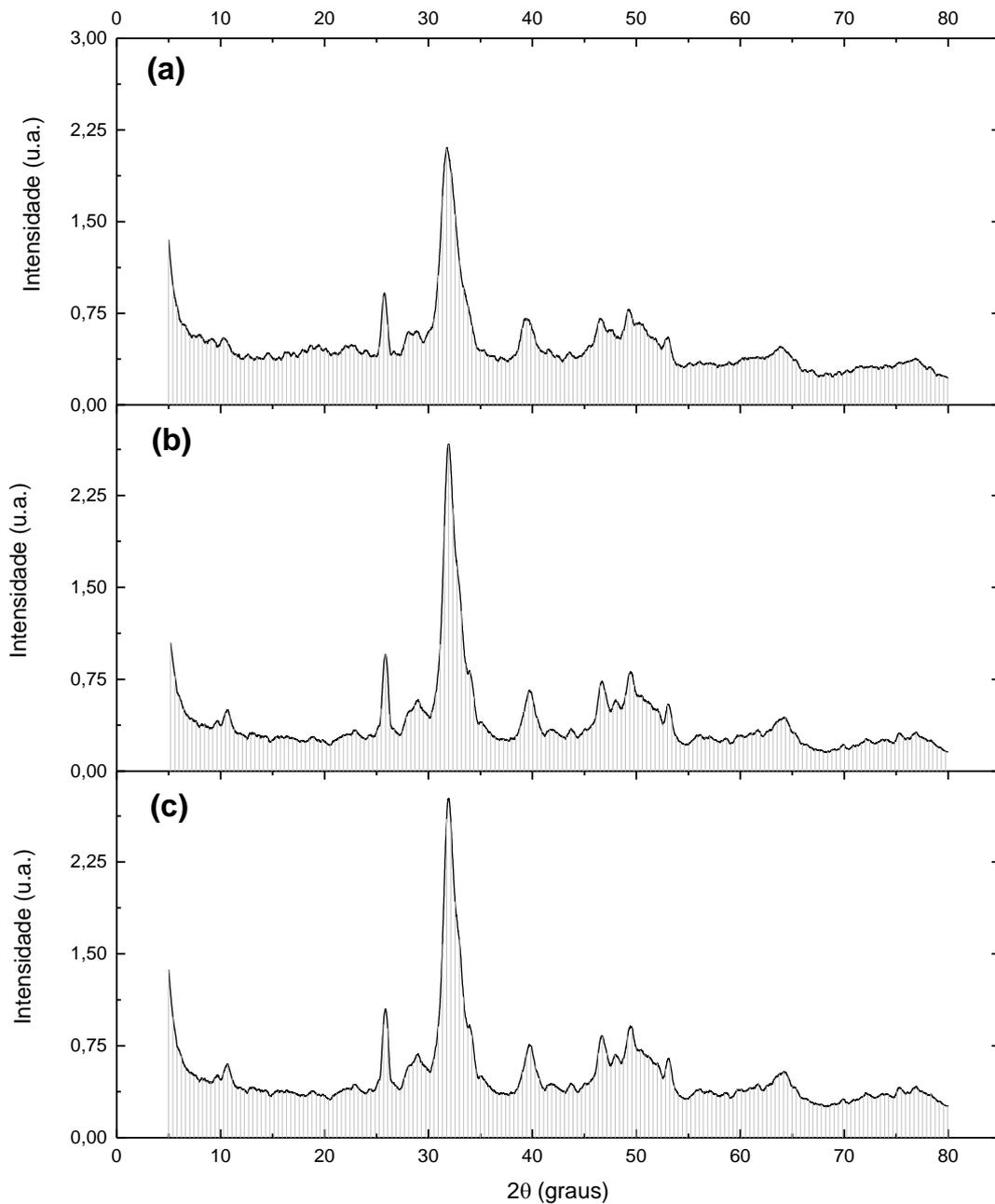
## ANEXO I

$$\% A_{\text{amorfa}} = \frac{A_{\text{amorfa}} \cdot 100}{A_{\text{Total}}}$$

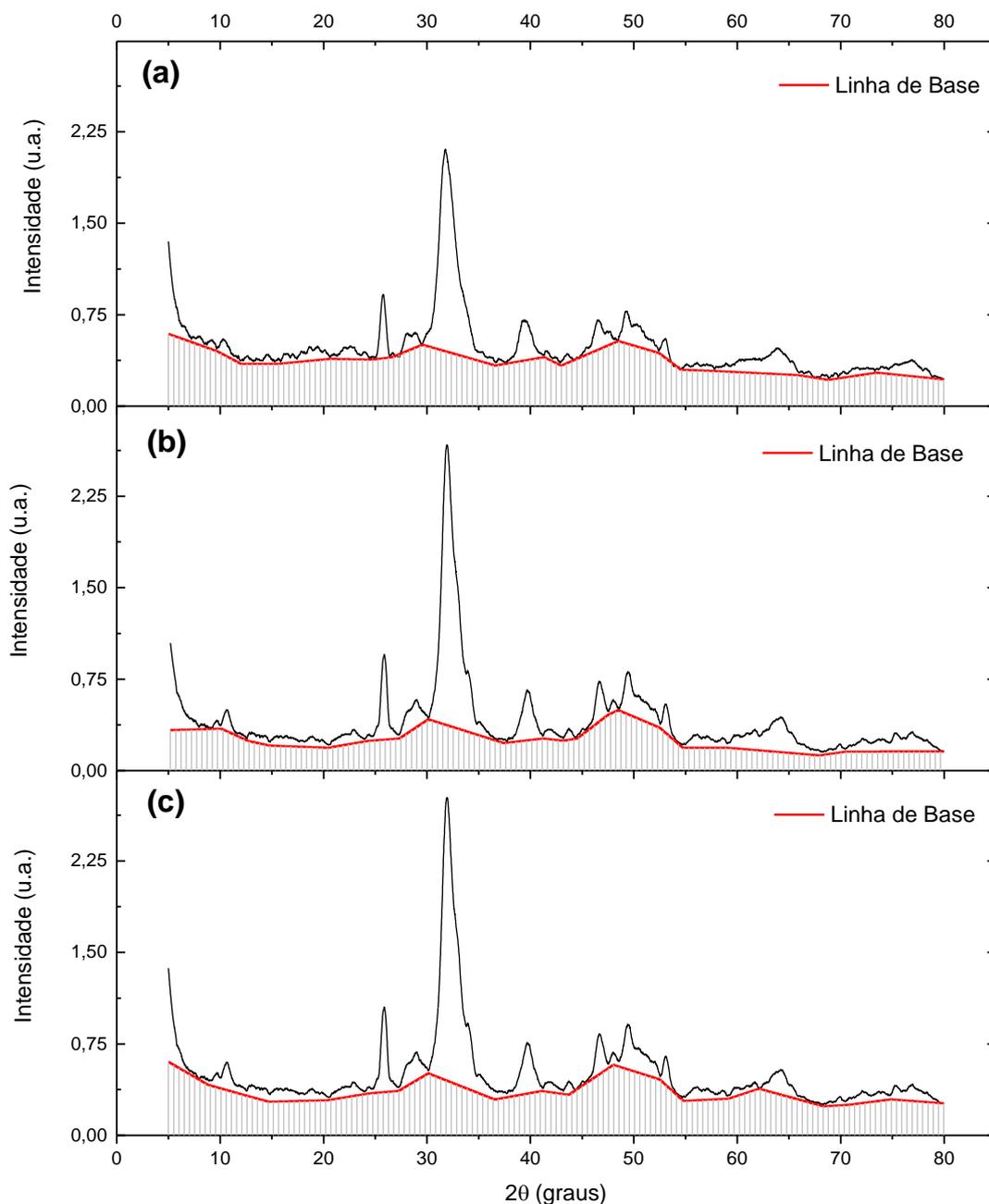
Eq. (I.1)

$$\% A_{\text{cristalina}} = \frac{A_{\text{cristalina}} \cdot 100}{A_{\text{Total}}}$$

Eq. (I.2)



**Figura I. 1** - Espectros de difração de raios X e área total calculada dos espectros (área hachurada): (a) dos ossos de tilápia; (b) do biocarvão; e (c) do biocarvão após a adsorção do corante reativo azul 5G.



**Figura I. 2** - Espectros de difração de raios X e linha de base dos espectros com área correspondente à porção amorfa (área hachurada): (a) dos ossos de tilápia; (b) do biocarvão; e (c) e do biocarvão após a adsorção do corante reativo azul 5G.

**Tabela I.1-** Valores estimados das áreas total, amorfa e cristalina obtidos dos espectros de difração de raios X (DRX) dos ossos de tilápia, do biocarvão e do biocarvão adsorvido.

|                                  | <b>Osso</b> | <b>Biocarvão</b> | <b>Biocarvão<br/>+<br/>Corante</b> |
|----------------------------------|-------------|------------------|------------------------------------|
| <b>Área<sub>Total</sub></b>      | 36,03       | 29,88            | 37,60                              |
| <b>Área<sub>amorfa</sub></b>     | 27,06       | 18,57            | 23,05                              |
| <b>Área<sub>cristalina</sub></b> | 8,97        | 11,31            | 14,55                              |
| <b>% amorfa</b>                  | 75          | 62               | 61                                 |
| <b>% cristalina</b>              | 25          | 38               | 39                                 |