UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAÍSSA CRISTINE SANTOS DE ARAÚJO

ADSORÇÃO DE ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR DE RESÍDUOS DE BURITI (*Mauritia flexuosa* L.): ESTUDO EM BATELADA E LEITO FIXO

BELÉM - PA

2024

RAÍSSA CRISTINE SANTOS DE ARAÚJO

ADSORÇÃO DE ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR DE RESÍDUOS DE BURITI (*Mauritia flexuosa* L.): ESTUDO EM BATELADA E LEITO FIXO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos
Linha de Pesquisa: Engenharia de Processos Orgânicos

Orientador: Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria
Coorientador: Prof. Dr. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro

BELÉM – PA
2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A658a ARAÚJO, RAÍSSA CRISTINE SANTOS DE.
ADSORÇÃO DE ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR DE RESÍDUOS DE BURITI (Mauritia flexuosa L.): ESTUDO EM BATELADA E LEITO FIXO / RAÍSSA CRISTINE SANTOS DE ARAÚJO. — 2023.
134 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria
Coorientador(a): Prof. Dr. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2023.

1. Carvão ativado granular. 2. Buriti. 3. Herbicida. 4. Remoção de Agrotóxicos. 5. Tratamento de água. I. Título.

CDD 660.28

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO PARA CONCESSÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, NA ÁREA DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS – **ENGENHARIA DE PROCESSOS ORGÂNICOS**, REALIZADA EM 27 DE DEZEMBRO DE 2024, TENDO INÍCIO ÀS 09:00 HORAS, APRESENTADA PELA CANDIDATA **RAÍSSA CRISTINE SANTOS ARAÚJO,** DIANTE DA BANCA EXAMINADORA CONSTITUÍDA PELO PRESIDENTE **Prof. Dr. LÊNIO JOSÉ GUERREIRO DE FARIA** – ORIENTADOR; E PELOS MEMBROS: **Profa. Dra. *MARLICE CRUZ MARTELLI, Profa. Dra. PATRÍCIA TERESA SOUZA DA LUZ* E Profa. Dra. *ÉRIKA MILENE PINTO DE SOUSA*.** A DISSERTAÇÃO INTITULADA "**ADSORÇÃO DE ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR DE RESÍDUOS DE BURITI *(Mauritia flexuosa L.):* ESTUDO EM BATELADA E LEITO FIXO**" FOI EXPOSTA EM SESSÃO PÚBLICA NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PPGEQ/UFPA, POR VIDEOCONFERÊNCIA, PELA CANDIDATA DURANTE 40 MINUTOS. EM SEGUIDA FOI ARGÜIDO ORALMENTE PELOS MEMBROS DA BANCA, DEMONSTRANDO SUFICIÊNCIA DE CONHECIMENTO NO TEMA ABORDADO. A BANCA EXAMINADORA OPINOU DE FORMA FAVORÁVEL À **APROVAÇÃO** DA DISSERTAÇÃO COM AS RESTRIÇÕES: ACATAR AS SUGESTÕES DA BANCA EXAMINADORA PARA A MELHORIA DO TEXTO. NA FORMA REGULAMENTAR FOI LAVRADA A PRESENTE ATA, ASSINADA PELOS MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA E PELA CANDIDATA.

Belém, 27 de dezembro de 2024.

BANCA EXAMINADORA:

Documento assinado digitalmente
gov.br
LENIO JOSE GUERREIRO DE FARIA
Data: 14/01/2025 13:54:58-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

PRESIDENTE

Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria (PPGEQ/ITEC/UFPA - Orientador)

Documento assinado digitalmente
gov.br
MARLICE CRUZ MARTELLI
Data: 16/01/2025 12:15:20-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

MEMBROS:

Profa. Dra. Marlice Cruz Martelli (PPGEQ/ITEC/UFPA)

Documento assinado digitalmente
gov.br
PATRICIA TERESA SOUZA DA LUZ
Data: 14/01/2025 14:14:20-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profa. Da. PatríciaTeresa Souza da Luz (PPGEMAT/IFPA)

Documento assinado digitalmente
gov.br
ERIKA MILENE PINTO DE SOUSA
Data: 14/01/2025 20:36:22-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profa. Dra. Érika Milene Pinto de Sousa (UFRA – CAMPUS CAPANEMA)

Documento assinado digitalmente
gov.br
RAISSA CRISTINE SANTOS DE ARAUJO
Data: 16/01/2025 15:49:42-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

CANDIDATA:

Raíssa Cristine Santos Araújo

DEDICATÓRIA

À primeira professora, minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por envolver meus sonhos em suas mãos, proporcionando sempre o melhor caminho a percorrer, e à Maria, por passar à frente em todos os momentos da minha vida, cobrindo-me com o seu manto de luz.

À minha primeira professora, Célia Santos, minha mãe, pelo infinito amor, apoio, conselhos, carinhos e sonhos divididos nesta vida. Meu primeiro exemplo de amizade, de respeito, força e persistência. Obrigada, também, por mostrar o quanto a educação edifica e transforma a vivência do ser humano.

Agradeço ao meu pai, Railson Araújo, por todo amor, carinho e companheirismo. Com amor, agradeço aos meus irmãos, Larissa, Lucas e Samuel, por compartilhar de uma vida maravilhosa, mesmo tendo que dividir o amor dos meus pais.

Aos meus familiares e amigos de Santarém, por estarem auxiliando permanentemente a minha caminhada e aos amigos de Belém, pelo amor e por me fazerem sentir em casa. Recebam a minha eterna gratidão.

Ao prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria, por toda confiança, paciência, receptividade e conhecimento transmitidos ao longo desses anos, principalmente, na orientação e construção deste trabalho. Por sempre acreditar no meu potencial, não somente sendo meu mentor, mas um grande amigo que a vida acadêmica me proporcionou.

Por fim, gostaria de expressar minha eterna gratidão ao Prof. Dr. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro (*in memoriam*), que, com sua dedicação incansável à educação, compartilhou não apenas vasto conhecimento, mas também ensinamentos valiosos sobre a vida. Agradeço profundamente por toda orientação na elaboração deste trabalho e, principalmente, pela amizade que tivemos a oportunidade de construir. Seu legado permanece vivo em minha trajetória e, embora não esteja mais entre nós, suas lições continuarão sempre presentes.

“Sem alguma espécie de Deus, o homem nem sequer é muito importante”

Sidney Sheldon

RESUMO

ADSORÇÃO DE ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR DE RESÍDUOS DE BURITI (*Mauritia flexuosa* L.): ESTUDO EM BATELADA E LEITO FIXO

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos
Linha de pesquisa: Engenharia de Processos Orgânicos

Os agrotóxicos, quando aplicados de forma responsável, são fundamentais para a produtividade agrícola. No entanto, dependendo da dosagem ou da frequência de exposição, podem causar sérios problemas à saúde humana, além de contaminação do solo e das águas superficiais ou subterrâneas. Neste contexto, o presente trabalho avalia a adsorção do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) utilizando carvão granular ativado fisicamente (CAT) e quimicamente (CAQ) com $ZnCl_2$, ambos produzidos a partir do endocarpo e endosperma do buriti (*Mauritia flexuosa* L.), uma fruta típica da região amazônica. Os adsorventes foram caracterizados quanto às suas propriedades texturais e físico-químicas através da porcentagem de cinzas, umidade, área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_{total}), por MEV/EDS, DRX, espectroscopia FTIR, ATG/DTG, assim como, os grupos funcionais de superfície, ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e o pH de superfície dos carvões. Testes de adsorção em batelada foram realizados para elucidar a influência da dosagem dos carvões ativados e o efeito do pH da solução. Os mecanismos de adsorção e a natureza do processo foram investigados através do estudo da cinética, equilíbrio e termodinâmica para o carvão com o maior desempenho. Os melhores resultados de porcentagem de remoção do adsorvato foram CAT (96,93 %) e CAQ (92,46%) e a capacidade de adsorção CAT (29,00 $mg.g^{-1}$) e CAQ (137,70 $mg.g^{-1}$) no tempo de 24 horas, pH 2,0 e dosagem de 0,25 g de CAT e 0,05 g de CAQ. O adsorvente CAQ demonstrou altos valores de remoção e capacidade adsortiva, ajustado satisfatoriamente ao modelo de pseudosegunda ordem, com a difusão externa sendo a etapa determinante do processo de adsorção. O processo adsortivo foi satisfatoriamente ajustado ao modelo de Sips. Os dados termodinâmicos revelaram a natureza endotérmica, física e espontânea do processo de adsorção. A adsorção em leito fixo confirmou que a massa de adsorvente, a concentração de adsorvato e o fluxo de entrada são influentes na interação adsorvente/adsorvato e ratificou-se a eficiência da técnica de otimização simultânea, dentro da região experimental explorada neste estudo. As interações evidenciaram que os carvões produzidos apresentam elevado rendimento,

com desenvolvimento de poros e grupos funcionais na superfície, além de excelente desempenho na remoção do herbicida 2,4-D, promissores substitutos dos carvões comerciais.

Palavras chaves: buriti; carvão ativado granular; herbicida; remoção de agrotóxicos; tratamento de água.

ABSTRACT

ADSORPTION OF 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID ON GRANULAR ACTIVATED CARBON FROM RESIDUES OF BURITI (*Mauritia flexuosa* L.): BATCH STUDY AND FIXED BED COLUMN

Area of Concentration: Process Development
Research Line: Engineering of Organic processes

Pesticides, when applied responsibly, are essential for agricultural productivity, however, depending on their dosage or frequency of exposure, they can cause numerous problems for human health, in addition to the contamination of soil and surface or underground water. Following this problem, this manuscript aimed to evaluate the adsorption of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using physically activated granular carbon (CAT) and chemically activated granular carbon with $ZnCl_2$ (CAQ) produced from the endocarp and endosperm of buriti *(Mauritia flexuosa* L.), typical fruit from the Amazon region. The adsorbents were characterized in terms their textural and physicochemical properties through the percentage of ash, moisture, specific surface area (S_{BET}), pore volume (V_{total}), by SEM/EDS, XRD, FTIR spectroscopy, TGA/DTA, the surface functional groups, point of zero charge (pH_{PCZ}) and the surface pH of the carbon. Batch adsorption tests were carried out to elucidate the influence of activated carbon dosage and the effect of solution pH. The adsorption mechanisms and the nature of the process were investigated by studying the kinetics, equilibrium and thermodynamics for the coal with the highest performance. The best results for adsorbate removal percentage were CAT (96.93%) and CAQ (92.46%) and the adsorption capacity CAT (29.00 $mg.g^{-1}$) and CAQ (137.70 $mg.g^{-1}$) within 24 hours, pH 2.0 and dosage of 0.25 g of CAT and 0.05 g of CAQ. The CAQ adsorbent showed superior results in removal and adsorption capacity, with its kinetics fitting the pseudo-second order model, with external diffusion being the determining stage of the adsorption process. The isotherms were satisfactorily fitted to the Sips model. The thermodynamic data revealed the endothermic, physical and spontaneous nature of the adsorption process. The adsorption on fixed bed confirmed that the adsorvent mass, concentration of solution and the inlet flow were influent in the adsorption process, highlighting the efficiency of simultaneous optimization tecnic, within the experimental region explored in this work. Both interactions showed that the charcoals produced present high yield, with the development of pores and surface groups, and excellent performance in removing the 2,4-D herbicide, promising substitutes for commercial carbons.

Keywords: buriti; granular activated carbon; herbicide; pesticides removal; water treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Mecanismo da adsorção do adsorvato pelo adsorvente 34
Figura 3.2 - Tipos (I) e classificação (II) das isotermas de acordo com a IUPAC 39
Figura 3.3 - Formas de loop de histerese 41
Figura 3.4 - Classificação das isotermas 42
Figura 3.5 - Representação típica de zona de transferência de massa em leito fixo 49
Figura 3. 6 - Grupos funcionais de oxigênio presentes em superfície de carvão ativado 57
Figura 3.7 - Fruto do Buriti e suas camadas 60
Fluxograma 4.1 - Desenho esquemático das etapas do processo metodológico 64
Figura 4.1 – Endocarpo e endosperma de buriti após higienização e secagem (a) e após cominuição (b) 65
Fluxograma 4.2 - Desenho esquemático do processo de produção de CAT e CAQ 66
Figura 4.2 - Endocarpo e endosperma de buriti antes da ativação térmica (a) e CAT (~1,18 mm) produzido (b) 67
Figura 4.3 - Endocarpo e endosperma de buriti após ativação com $ZnCl_2$ (a) e CAQ (~1,18 mm) produzido (b) 68
Figura 4.4 - Coluna de leito fixo 77
Figura 4.5 - Esquema do sistema experimental de adsorção em coluna de leito fixo 78
Figura 5.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos carvões: CAT (a) e (b) - CAQ (c) e (d) 82
Figura 5.2 - Análises de TGA e DTG para os carvões CAT (a) e CAQ (b) 84
Figura 5.3 - Isotermas de adsorção de nitrogênio no CAT (a) e no CAQ (b) 86
Figura 5.4 - Difratometria de raios x do CAT (a) e do CAQ (b) 87
Figura 5.5 - Espectros de FTIR do CAT (a) e do CAQ (b) 88
Figura 5.6 - Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) 90
Figura 5.7 - Efeito do pH CAT (a) e do CAQ (b) 91
Figura 5.8 – Curvas de especiação do 2,4-D 91
Figura 5.9 - Efeito da dosagem CAT (a) e do CAQ (b) 92
Figura 5.10 - Ajuste do modelo de pseudosegunda ordem 94
Figura 5.11 - Ajuste do modelo de difusão intrapartícula 100 $mg.L^{-1}$(a), 150 $mg.L^{-1}$ (b) e 200 $mg.L^{-1}$ (c) 96
Figura 5.12 - Modelo de difusão de Boyd aos dados cinéticos experimentais de adsorção de 97
Figura 5.13 - Ajuste do modelo de Sips aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção .. 98

Figura 5.14 - Curvas de ajuste linear de ln$Ke0$ versus T^{-1} para a adsorção do 2,4-D 100
Figura 5.15 - Gráfico de pareto para a variável de resposta Re (%).....102
Figura 5.16 - Superfície de resposta e gráfico de contorno para Re (%) de 2,4-D.....104
Figura 5.17 - Gráfico de pareto para a variável de resposta tempo (min).....106
Figura 5.18 - Superfície de Resposta e Gráfico de Contorno para tempo de saturação do sistema 107
Figura 5.19 - Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos (a) e probabilidade normal dos resíduos para a Re (%) de 2,4-D (b). 109
Figura 5.20 - Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos (a) e probabilidade normal dos resíduos para o tempo de saturação do sistema (%) de 2,4-D (b).....109
Figura 5.21 - Perfil da função desejabilidade para as propriedades de adsorção de 2,4-D em CAQ.....110
Figura 5.22 - Curva de ruptura: Estudo de adsorção em coluna em função do tempo.....112

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Classificação de risco de toxicidade de acordo com a DL_{50} e faixa colorida indicativa no produto 23
Tabela 3.2 - Padrões e valores orientadores para o ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) em água 29
Tabela 3.3 - Classificação da IUPAC em relação ao tamanho dos poros (diâmetro) 55
Tabela 3.4 - Carvões ativados de diferentes biomassas amazônicas 59
Tabela 4.1 - Análises realizadas para a caracterização dos carvões ativados 68
Tabela 4.2 - Propriedades físico-químicas do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético 73
Tabela 4.3 - Modelos cinéticos e de transferência de massa de adsorção 75
Tabela 4.4 - Modelos de isotermas de adsorção 76
Tabela 4.5 - Equações dos parâmetros termodinâmicos de adsorção 76
Tabela 4. 6 - Variáveis operacionais e níveis do Planejamento de Box-Behnken 78
Tabela 4.7 - Matriz de planejamento de ordem padronizada 79
Tabela 5.1 - Análises físicas e rendimento dos carvões ativados 80
Tabela 5.2 - EDS em % atômico de CAT e CAQ 83
Tabela 5.3 - Área superficial específica e volume de poros 85
Tabela 5.4 - Bandas espectrais do CAT e do CAQ e seus respectivos grupos funcionais 88
Tabela 5.5 - Grupos funcionais de superfície 89
Tabela 5.6 - Parâmetros cinéticos e as estatísticas dos ajustes dos modelos de PPO e PSO 93
Tabela 5.7 - Parâmetros dos ajustes do modelo de difusão intrapartícula 95
Tabela 5.8 - Parâmetros dos ajustes do modelo de difusão de Boyd 97
Tabela 5.9 - Ajuste dos modelos de isoterma aos dados experimentais de adsorção de 2,4-D 99
Tabela 5.10 - Constante de equilíbrio de adsorção para o sistema 2,4-D - CAQ 99
Tabela 5.11 - Parâmetros termodinâmicos obtidos para o sistema 2,4-D - CAQ 100
Tabela 5.12 - Matriz de experimentos do planejamento de Box-Behnken 101
Tabela 5.13 - Estimativa dos efeitos para as resposta Re (%) 102
Tabela 5.14 - ANOVA para a resposta Re (%) de 2,4-D 103
Tabela 5.15 - Estimativa dos efeitos para o tempo de saturação do sistema 105
Tabela 5.16 - ANOVA para a resposta de tempo de saturação do sistema (min) 106
Tabela 5.17 - Valores atribuídos à função desejabilidade global 109
Tabela 5.18 - Condições operacionais otimizadas na função desejabilidade 110
Tabela 5.19 - Parâmetros físicos empregados no estudo de adsorção em coluna 111
Tabela 5.20 - Dados operacionais relacionados ao tempo da ZTM 113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATG	Análise Termogravimétrica
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CE	Contaminante emergente
CA	Carvão ativado
CAG	Carvão ativado granular
CAT	Carvão por ativação física
CAQ	Carvão por ativação
DRX	Difratometria de Raio-X
DTG	Termogravimetria Derivada
DOE	Design of Experiments
EDS	Espectrometria por energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
H_3PO_4	Ácido Fosfórico
HK	Horváth e Kawazoe
IA	Ingrediente ativo
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais
KCl	Cloreto de potássio
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LMR	Limite Máximo de Resíduos
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MS	Ministério da Saúde
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
NaOH	Hidróxido de Sódio
Na_2CO_3	Carbonato de sódio
$NaHCO_3$	Bicarbonato de sódio
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes

PBB	Planejamento de Box-Behnken
OMS	Organização Mundial da Saúde
pH_{PCZ}	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial Hidrogeniônico
PPO	Pseudoprimeira Ordem
PSO	Pseudosegunda Ordem
S_{BET}	Área Superficial Específica
VM	Valor Máximo
VMP	Valor Máximo Permitido
V_{total}	Volume de poros
ZAP	Zona de Adsorção Primária
$ZnCl_2$	Cloreto de Zinco
ZTM	Zona de Transferência de Massa

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 18
2 OBJETIVO 20
2.1 Objetivo geral 20
2.2 Objetivos específicos 20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 21
3.1 Agrotóxicos 21
3.1.1 Herbicidas 24
3.1.2 Impactos Ambientais 26
3.2 Métodos de remoção de herbicidas em águas residuais 28
3.3 Adsorção 30
3.3.1 Tipos de adsorção 31
3.3.2 Cinética de adsorção 33
3.3.3 Equilíbrio e isotermas de adsorção 38
3.3.5 Adsorção em leito fixo 47
3.4 Carvão ativado 53
3.4.1 Propriedades do carvão ativado 54
3.4.2 Biomassa como material precursor de carvão ativado 58
3.5 Planejamento experimental 61
3.5.1 Planejamento de Box-Behnken 61
3.5.2 Função Desejabilidade 62
4 MATERIAIS E MÉTODOS 64
4.1 Produção de carvão ativado 65
4.1.1 Ativação térmica 66
4.1.2 Ativação química 67
4.2 Caracterização física e textural 68
4.2.1 Teor de umidade 69
4.2.2 Teor de cinzas 69
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectrometria por energia dispersiva (EDS) 70
4.2.4 Análises termogravimétricas (ATG/DTG) 70
4.2.5 Área superficial específica (S_{BET}) 70
4.3 Caracterização química 70

4.3.1 Difratometria de Raios X (DRX)....70
4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 71
4.3.3 Determinação do pH de superfície 71
4.3.4 Determinação dos grupos funcionais de superfície 71
4.3.5 Determinação ponto de carga zero (pH_{PCZ})....73
4.4 Ensaios de adsorção em batelada 73
4.4.1 Efeito do pH 74
4.4.2 Efeito da dosagem de massa....74
4.4.3 Cinética de adsorção....75
4.4.4 Isoterma de adsorção 75
4.4.5 Parâmetros termodinâmicos 76
4.4.6 Tratamento estatístico....76
4.5.1 Planejamento experimental....78
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 80
5.1 Caracterização dos carvões ativados 80
5.1.1 Teor de umidade, cinzas, rendimento de produção 80
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectrometria por energia dispersiva (EDS)....81
5.1.3 Análises termogravimétricas (ATG/DTG) 84
5.1.4 Área superficial específica (S_{BET})....85
5.1.5 Difratometria de raios X (DRX)....87
5.1.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 88
5.1.7 Grupos funcionais, ponto de carga zero (pH_{PCZ}), pH de superfície 89
5.2 Adsorção em batelada 90
5.2.1 Efeito do pH 90
5.2.2 Efeito da dosagem de massa....92
5.2.3 Cinética e mecanismos de transferência de massa de adsorção 93
5.2.4 Isoterma de adsorção 98
5.2.5 Parâmetros termodinâmicos 99
5.3 Adsorção em coluna de leito fixo....101
5.3.1 Ensaios de adsorção - PBB....101
5.3.2 Otimização simultânea: Função desejabilidade....109
5.3.3 Caracterização do leito fixo de adsorção....111
5.3.4 Curva de ruptura “Breakthrough”....112

6 CONCLUSÃO.....114
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 117

1 INTRODUÇÃO

A urbanização e industrialização ocasionaram o crescimento das atividades agrícolas e, consequentemente, a busca por melhor produtividade e maior rendimento das plantações, expandindo o uso de agrotóxicos, isto é, produtos químicos sintéticos utilizados para controle de pragas e conservação de plantações. Estes pesticidas são considerados Contaminantes Emergentes (CEs), ou seja, são compostos que se destacam por sua elevada ocorrência no ambiente, apresentam algum risco ao ecossistema e à saúde humana, mesmo em pequenas concentrações, e que não estão incluídos nos programas de monitoramento regular. (Luo *et al.*, 2014; Yusa *et al.*, 2015; Chaukura *et al.*, 2016; Carmalin; Lima, 2018, Parra-Arroyo *et al.*, 2022).

O Brasil destaca-se no cenário mundial como um dos maiores consumidores de agrotóxicos, por conta da grande extensão das áreas cultivadas e regulamentações menos restritivas, quando comparadas a outros países. O terceiro agrotóxico mais utilizado no Brasil, devido ao seu baixo custo e boa seletividade, é o herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), estando entre os poluentes com maior distribuição no meio ambiente, classificado como tóxico Classe I, ele é aplicado para o controle de plantas daninhas e pragas de vegetações (Cotillas *et al.*, 2018, Gonçalves; Delabona, 2022; BRASIL, 2019a, 2019b, 2023c). E dependendo de sua dosagem ou frequência de exposição pode causar inúmeros problemas à saúde humana, além da contaminação de solo e águas superficiais ou subterrâneas, podendo ocasionar bioacumulação em alimentos e ambientes aquáticos (Yusa *et al.*, 2015; Cotillas *et al.*, 2018; Islam *et al.*, 2018; Zuanazzi; Ghisi; Oliveira, 2020; Silva *et al.*, 2022).

A alta taxa de contaminação das águas por agrotóxicos devido ao seu manejo inadequado aumenta a busca para tratamentos que removam esses poluentes por meio de técnicas eficazes, de fácil aplicabilidade e viáveis economicamente. Entre estas, a adsorção é o processo mais simples e de rápida implementação, podendo remover até os menores teores de contaminantes. Seu processo torna-se mais eficiente com a utilização de carvão ativado (CA) como adsorvente, tendo alta eficácia na remoção de inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos em meio aquoso devido sua superfície porosa altamente desenvolvida e reativa (Rambabu *et al.*, 2021; Salomón *et al.*, 2021).

A produção de CA ocorre pelo processo de carbonização e ativação, podendo ser de natureza física, através do fornecimento de calor, ou química, por intermédio de reagentes químicos. Ressalta-se que os CAs podem ser obtidos a partir de biomassa lignocelulósica como madeira e resíduos agroindustriais, o que diminui o custo do processo, agregando alto valor

comercial, além de contribuir para redução dos resíduos sólidos (Dias *et al.*, 2007; Rashidi; Yusup, 2017).

Seguindo esta problemática, este trabalho investiga a remoção do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), que apresenta vários impactos negativos ao meio ambiente e à saúde humana e animal, através do processo de adsorção em batelada e coluna de leito fixo. Tendo como adsorvente o endocarpo e endosperma do buriti (*Mauritia flexuosa* L) transformado em carvão ativado granular (CAG) por ativação física (CAT) e química (CAQ), uma fruta típica da região amazônica, que além de seus benefícios nutricionais e medicinais, demonstra como uma planta local pode contribuir de maneira significativa para a conservação ambiental e para o desenvolvimento econômico, uma vez que se utiliza biomassa renovável para a produção de um material de alto valor agregado e com aplicação em processos de descontaminação ambiental, sendo um modelo de bioeconomia que une a preservação da natureza ao crescimento social e econômico.

Avalia-se as propriedades texturais e físico-químicas dos carvões produzidos, no sistema de adsorção em batelada estima-se a influência da dosagem dos carvões ativados e o efeito do pH da solução, verifica-se a cinética e os mecanismos de transferência de massa de adsorção, a dependência da temperatura no processo e os parâmetros termodinâmicos inerentes ao sistema de adsorção. Evidenciando assim os melhores parâmetros e o carvão mais eficiente para remoção do herbicida 2,4-D. Após este estudo, avalia-se no sistema em coluna de leito fixo, com fluxo ascendente e auxílio do planejamento estatístico de Box-Behnken, os efeitos da concentração de herbicida, taxa de fluxo e altura do leito do melhor carvão produzido para este sistema, analisando e otimizando os parâmetros operacionais do regime contínuo.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o processo de remoção do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por adsorção, em sistemas de batelada e leito fixo, utilizando como material adsorvente carvões ativados granulados produzidos a partir do endocarpo e endosperma de buriti (*Mauritia flexuosa* L.).

2.2 Objetivos específicos

– Produzir carvões ativados granulares por síntese química e física;

– Realizar a caracterização textural, física e química dos carvões ativados;

– Avaliar a dosagem de massa de adsorvente e o efeito do pH no processo de adsorção do herbicida 2,4-D em regime descontínuo;

– Investigar a cinética e os mecanismos de transferência de massa de adsorção do 2,4-D, ajustando os modelos cinéticos aos dados experimentais obtidos em sistema de batelada;

– Investigar as isotermas de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas e realizar o estudo termodinâmico do processo em batelada;

– Quantificar e qualificar a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção do herbicida 2,4-D em relação às variáveis operacionais de entrada (altura do leito, vazão e concentração de adsorvato) no processo de adsorção em regime contínuo, utilizando o planejamento estatístico de Box-Behnken.

– Otimizar e construir a curva de ruptura, caracterizando os parâmetros inerentes ao sistema de leito fixo com fluxo ascendente;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados o emprego dos agrotóxicos, com foco no herbicida 2,4-D, os impactos ambientais causados com esta utilização, o processo e os meios para a remoção destes contaminantes, apresentando conceitos teóricos e publicações pertinentes a esta pesquisa.

3.1 Agrotóxicos

O crescimento global da população e a demanda por maior produtividade agrícola impulsionaram a busca por tecnologias que aumentassem a eficiência da produção, incluindo a mecanização, o uso de irrigação, o melhoramento genético das plantas, o aprimoramento do conhecimento sobre culturas agrícolas, a capacitação dos trabalhadores e o combate às pragas. O uso de agrotóxicos desempenha um papel central nesse processo. Esses produtos químicos sintéticos são desenvolvidos com a finalidade de prevenir, controlar ou eliminar pragas indesejadas nas lavouras, garantindo maior rendimento agrícola. A formulação dos agrotóxicos pode incluir uma variedade de compostos que conferem a eles diferentes características de seletividade. Podem ser seletivos, quando agem especificamente sobre os organismos alvo, ou não seletivos, quando têm ação mais ampla, afetando várias espécies de organismos, independentemente da sua espécie. (Frey, 1995; Vagi; Petsas, 2020; BRASIL, 2023a).

Os agrotóxicos podem ser classificados de acordo com vários critérios, tais como a finalidade (qual espécie controlar), a natureza química (compostos químicos específicos), o modo de ação (como afetam os organismos), os organismos alvos (plantas, insetos, fungos), a persistência (tempo que o produto permanece ativo no ambiente), a duração do efeito (tempo em que o agrotóxico permanece eficaz) e a toxicidade (perigosidade para humanos, animais e o meio ambiente). A correta aplicação e manejo dos agrotóxicos são essenciais para minimizar impactos ambientais e riscos à saúde humana (Frey, 1995; Heap, 1997; Silva; Costa, 2012).

Entre as principais categorias de pesticidas, apresenta-se: herbicidas utilizados para combater ervas daninhas ou plantas indesejadas, inseticidas destinados ao controle de insetos, fungicidas que combatem os fungos, nematicidas utilizadas para controle dos microrganismos parasitas, avicidas para controle de algumas aves que se alimentam de sementes, rodenticidas para combate a roedores em geral, acaracidas para os ácaros, bactericidas para controle das bactérias que causam doenças as plantações, cupinicidas para exterminação dos cupins, formicidas utilizados para controlar as formigas, larvicidas para larvas de insetos e outras espécies, moluscocidas para controle de moluscos, os desfolhantes, os dessecantes e entre outros tipos. Tendo modo de ação por contato, ingestão ou fumigante, estes podem ser

reguladores de crescimento, inibidores da fotossíntese, da síntese lipídica, do metabolismo do nitrogênio e entre outros efeitos, com efeitos específicos que alteram os processos biológicos das pragas e das plantas. (OPAS, 1996; Vagi; Petsas, 2020; BRASIL, 2019a, 2019b, 2023c).

Os agrotóxicos, quando aplicados de maneira responsável, desempenham um papel crucial na proteção das sementes e das colheitas contra pragas indesejáveis. No entanto, sua utilização tem sérios impactos na qualidade dos solos, especialmente devido ao uso de herbicidas, inseticidas, fungicidas, metais pesados, nutrientes, sais e outras substâncias. Após a aplicação, essas substâncias podem ser lixiviadas, sofrer erosão do solo, escoamento ou drenagem superficial, resultando na contaminação dos corpos d'água e poluindo os recursos hídricos. Além da degradação ambiental, o uso de agrotóxicos está associado a uma série de problemas de saúde humana, como a diminuição das defesas imunológicas, impotência sexual, cefaleia, anemia, distúrbios comportamentais, entre outras condições (Yusa *et al.*, 2015; Dicks *et al.*, 2016; Yan *et al.*, 2016; Milner; Boyd, 2017; Larsen; Gaines; Deschênes, 2017; Brouwer *et al.*, 2018; Islam *et al.*, 2018; Zuanazzi; Ghisi; Oliveira, 2020; Singh *et al.*, 2023).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS) (2019) os agrotóxicos podem causar diferentes níveis de intoxicação dependendo de diversos fatores, como a quantidade absorvida e o tempo de exposição ao químico. Esses níveis de intoxicação podem ser classificados em aguda**,** subaguda ou crônica, com base no impacto à saúde humana e à forma como o corpo reage ao contato com o pesticida. A Tabela 3.1 apresenta a classificação quanto à periculosidade dos ingredientes ativos de agrotóxicos e a faixa colorida[1] indicativa que estes devem possuir em sua embalagem, baseando-se na toxicidade oral e dérmica do composto técnico e formulações do pesticida (OPAS, 1996; OMS, 2019; BRASIL, 2019a, 2019b).

A regularização dos agrotóxicos no Brasil é uma responsabilidade compartilhada entre diversos órgãos governamentais. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), vinculada ao Ministério da Saúde, é responsável por avaliar e classificar a toxicidade dos agrotóxicos, seus componentes e afins, estabelecendo o grau de risco de contaminação humana e animal, sem abordar, no entanto, os impactos ambientais. Já o Ministério do Meio Ambiente, por meio do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais (IBAMA), e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), são encarregados de avaliar e classificar o potencial de periculosidade ambiental dos produtos, além de verificar sua eficácia

[1] Seguindo Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS) a embalagem do pesticida deve constar a faixa colorida indicativa, um símbolo, pictogramas ou palavra que indique um elevado grau de perigo, assim como, os ingredientes, as precauções/padrão de uso e os sintomas e tratamento imediato da intoxicação.

agrícola. O registro dos agrotóxicos é concedido após a aprovação desses órgãos. Por fim, a fiscalização da comercialização e do uso desses produtos nas diversas regiões do país é realizada pelos órgãos estaduais, que atuam dentro de suas respectivas jurisdições (Peres; Moreira, 2003; BRASIL 2023b).

Tabela 3.1 - Classificação de risco de toxicidade de acordo com a DL_{50} e faixa colorida indicativa no produto

Classificação OMS		**DL_{50} [2] (mg/kg)**		**Faixa colorida**
		Oral	**Dérmica**	
I	Extremamente tóxico	≤ 5	≤ 50	Vermelha
II	Altamente tóxico	>5 - 50	>50 – 200	Vermelha
III	Moderadamente tóxico	>50 - 300	>200 - 1000	Amarelo
IV	Pouco tóxico	>300 -2000	>1000 - 2000	Azul
V	Pouco provável de apresenta risco agudo	> 2000 – 5000		Azul
VI	Não classificado	> 5000		Verde

Fonte: Adaptado de OPAS (1996); OMS (2019); BRASIL (2019a, 2019b).

A ANVISA estabelece os limites máximos de resíduos de agrotóxicos com base em uma análise rigorosa de dados científicos, considerando as doses que podem ser consumidas sem causar danos à saúde. A agência realiza análises periódicas de amostras de alimentos no mercado, verificando os níveis de resíduos, tanto de alimentos produzidos no Brasil quanto de produtos importados. O MAPA, por sua vez, é responsável pela inspeção dos produtos agrícolas nos pontos de comercialização e nas propriedades rurais. Quando há suspeita de irregularidades nos resíduos de pesticidas, o MAPA pode exigir a realização de novas análises. Em colaboração com esses órgãos, o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia) também desempenha um papel importante, realizando auditorias e testes nos pontos de venda para garantir que os níveis de resíduos nos alimentos não ultrapassem os limites estabelecidos (BRASIL, 2017a, 2019a, 2019b, 2020)

O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo, ocupando a terceira posição global. O país lidera a produção e exportação mundial de soja, seguido pelas culturas de milho, cana-de-açúcar e café. O crescimento do agronegócio brasileiro tem sido impulsionado por um processo contínuo de modernização agrícola, que inclui o uso de maquinário avançado, a ampliação da área cultivada, práticas agrícolas mais eficientes, qualificação de trabalhadores e, especialmente, a expansão do uso de pesticidas, com destaque para os herbicidas. Entre os

[2] O valor da DL_{50} é uma estimativa estatística do número de mg de substância tóxica por kg de peso corporal necessária para matar 50% de uma grande população de animais de teste laboratoriais.

ingredientes ativos (IAs) de agrotóxicos mais comercializados no Brasil, os herbicidas são responsáveis por cerca de 56%, consolidando-se como os principais agroquímicos utilizados nas lavouras brasileiras (BRASIL, 2002; Silva; Costa, 2012; BRASIL, 2022, 2023c).

3.1.1 Herbicidas

Os herbicidas são substâncias químicas amplamente utilizadas na agricultura para controlar ou eliminar plantas indesejadas, também chamadas de ervas daninhas. Além da função principal de controle de vegetação, os herbicidas desempenham outras funções, como reguladores do crescimento das plantas, desfolhantes, e até atuam no desbaste de frutos e na prevenção da queda prematura de frutos (Santos; Pereira, 2019; Sharma *et al.*, 2019).

Esses produtos podem ser classificados de diferentes maneiras, como por sua atividade, uso e modo de ação. Em relação à atividade, os herbicidas podem ser de contato, que agem apenas na parte da planta com a qual entram em contato, ou sistêmicos, que são absorvidos pelas plantas e transportados por seu sistema vascular, permitindo a destruição de toda a planta. Quando classificados pelo uso, podem ser aplicados no solo, como pré-emergentes, ou diretamente sobre a planta, como pós-emergentes. Os herbicidas também podem ser segmentados de acordo com o seu modo de ação bioquímico, que interfere em processos essenciais da planta, como a fotossíntese, a formação de proteínas ou o equilíbrio hormonal. Além disso, podem ser classificados como não seletivos, que destroem todas as plantas com as quais entram em contato, ou seletivos, que atacam apenas as ervas daninhas, preservando a lavoura (Heap, 1997; Silva; Costa, 2012; Carvalho, 2013).

Os herbicidas são amplamente empregados em todo o mundo, sendo frequentemente a primeira opção dos agricultores no manejo de ervas daninhas, devido à sua facilidade de aplicação, custo reduzido e alta eficiência no controle das plantas indesejadas, quando comparados a outras abordagens, como as mecânicas, físicas, culturais e biológicas. Muitos agricultores optam pelo uso de herbicidas químicos em razão de sua eficácia imediata e baixo custo inicial, o que torna as alternativas não químicas menos atraentes, apesar de estas, a longo prazo, apresentarem vantagens em termos de sustentabilidade (Heap, 1997; Moss, 2019).

Em 2023, as vendas totais de agrotóxicos no Brasil atingiram 755.489,00 toneladas de ingredientes ativos (IA), com destaque para o herbicida ácido diclorofenoxiacético (2,4-D), que ocupou a terceira posição entre os ingredientes mais comercializados, sendo o segundo na classe de herbicida, com 51.872,24 toneladas de IA de produto formulado, conforme o boletim anual de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil (BRASIL, 2023c).

3.1.1.1 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um dos herbicidas mais amplamente utilizados no controle de plantas daninhas, especialmente eficaz contra ervas daninhas de folhas largas em várias culturas. Apresenta-se como um pó cristalino branco a amarelado, sem odor ou com leve odor fenólico. O ácido livre é empregado diretamente como herbicida, enquanto outras formas, como sais e ésteres de 2,4-D, são utilizadas isoladamente ou em combinação com outros ingredientes em produtos comerciais destinados tanto ao uso agrícola quanto não agrícola (Islam *et al.*, 2018; Islam *et al.*, 2020; Cotillas *et al.*, 2018; Gonçalves; Delabona, 2022).

Atuando como regulador de crescimento vegetal, imitando as auxinas (hormônios vegetais), o que provoca um crescimento desordenado nas plantas daninhas, resultando na sua morte. Sua aplicação ocorre em sistemas de cultivo tanto aquáticos quanto convencionais, sendo valorizado por seu baixo custo, alta seletividade e amplo espectro de ação. Além disso, o herbicida é solúvel em água e outros solventes, facilitando sua aplicação em uma variedade de condições de solo e clima. A rápida absorção do 2,4-D pelas folhas e raízes das plantas permite seu transporte eficiente pelo sistema vascular, interferindo no crescimento das plantas e promovendo a morte das ervas daninhas. (Islam *et al.*, 2018; Cotillas *et al.*, 2018; Gonçalves; Delabona, 2022; BRASIL, 2019a, 2019b, 2023c).

O herbicida 2,4-D apresenta classificação toxicológica - Classe I e periculosidade ambiental Classe III - perigoso, conforme demonstrou a Tabela 3.1, ou seja, considerado um produto perigoso**.** O limite máximo de resíduos (LMR) de 2,4-D em alimentos é regulamentado no Brasil pela ANVISA, com base em estudos toxicológicos e de segurança alimentar, os limites específicos de 2,4-D podem variar conforme o tipo de alimento, como soja, milho, arroz e trigo, e cada um desses cultivos pode ter um limite diferente para os resíduos presentes nos alimentos, variando entre 0,05 a 5 mg/kg, ou seja, a quantidade máxima permitida de resíduo por quilograma de alimento consumido, sem representar risco para a saúde humana (BRASIL, 2019a; 2019b).

Segundo Islam *et al.* (2018), o ácido 2,4-diclorofenoxiacético possui um amplo espectro de controle, o que permite sua utilização contra diversas espécies de ervas daninhas. No entanto, é essencial que sua aplicação seja realizada com cautela, pois o uso excessivo ou inadequado deste herbicida, especialmente em função da dose e frequência de exposição, pode levar ao desenvolvimento de resistência por parte das plantas daninhas. Além disso, sua utilização inadequada pode causar impactos ambientais graves, como a contaminação dos recursos

hídricos e a degradação do solo (Yusa *et al.*, 2015; Cotillas *et al.*, 2018; Islam *et al.*, 2018; Zuanazzi; Ghisi; Oliveira, 2020; Silva *et al.*, 2022).

3.1.2 Impactos Ambientais

A urbanização e industrialização impulsionaram a expansão das atividades agrícolas, ocorrendo a intensificação no uso de agrotóxicos, substâncias químicas sintéticas aplicadas para o controle de pragas e a proteção das colheitas. Esses produtos são classificados como Contaminantes Emergentes (CEs), ou seja, compostos que apresentam alta frequência de detecção no ambiente, particularmente na água, solo e alimentos, e que podem representar riscos potenciais à saúde humana e ao ecossistema, mesmo em concentrações extremamente baixas. Que não sejam amplamente reconhecidos, regulamentados ou monitorados de forma sistemática nos programas de vigilância ambiental, o que dificulta a identificação e a gestão dos impactos de sua presença (Luo *et al.*, 2014; Yusa *et al.*, 2015; Chaukura *et al.*, 2016; Carmalin; Lima, 2018; Gomes *et al.*, 2020; Parra-Arroyo *et al.*,2022).

O uso indiscriminado de pesticidas, especialmente herbicidas, pode comprometer os recursos naturais e a saúde humana, ocasionando impactos negativos no meio ambiente. Embora esses produtos desempenhem um papel crucial na produtividade agrícola, é imprescindível que sua aplicação seja cuidadosamente planejada e monitorada para evitar danos ambientais e riscos à saúde. Isso se deve ao fato de que os pesticidas são considerados poluentes orgânicos persistentes (POPs), substâncias que tendem a permanecer por longos períodos na fase aquosa e a se acumular na biota e nos sedimentos (Ahmad *et al.*, 2024). Além disso, esses agroquímicos têm a capacidade de migrar por grandes distâncias, gerando efeitos adversos tanto nos organismos quanto no ambiente (Yeganeh *et al.*, 2022).

Seguindo este pressuposto, substâncias como herbicida 2,4-D, amplamente utilizado na agricultura, são classificadas como contaminantes emergentes devido à sua persistência no ambiente e à possibilidade de contaminar recursos hídricos e alimentos, mesmo em níveis muito baixos. A implementação de práticas de manejo integrado e a adoção de estratégias de controle sustentável são essenciais para garantir a eficácia do uso desse produto, sem comprometer os recursos naturais e o equilíbrio ecológico (Peres; Moreira, 2003; Johnson *et al.*, 2016; Moss, 2019).

Do ponto de vista ambiental, o uso desordenado do herbicida 2,4-D representa uma preocupação significativa, não apenas pela sua toxicidade, mas também pela sua elevada mobilidade no solo, o que facilita sua dispersão para águas superficiais e subterrâneas. Além disso, o composto tem o potencial de bioacumulação em organismos aquáticos e na cadeia

alimentar, o que amplifica seu impacto. No ar é removido por reações de foto-oxidação ou por precipitação com meia-vida menor que 1 dia, já na maioria dos solos a meia-vida é de 4 a 7 dias, enquanto em solos ácidos a meia-vida pode ser de até 6 semanas. Nesses ambientes o herbicida 2,4-D não permanece por muito tempo, já na água a degradação é lenta. Essa mobilidade torna o 2,4-D particularmente perigoso, pois pode contaminar recursos hídricos essenciais, afetando negativamente os ecossistemas aquáticos e, consequentemente, impactando diretamente as populações expostas (Yusa *et al.*, 2015; Cotillas *et al.*, 2018; Zuanazzi; Ghisi; Oliveira, 2020; Salomón *et al.*, 2021).

Pesquisas têm avaliado os efeitos do herbicida 2,4-D em ecossistemas aquáticos, organismos terrestres e na saúde humana, com foco particular nas áreas agrícolas. Um aspecto crítico destacado é a persistência do 2,4-D no ambiente, o que pode torná-lo tóxico para peixes e outros organismos aquáticos. Por isso, seu uso deve ser cuidadosamente monitorado, especialmente em áreas próximas a fontes de água. De acordo com Dehnert, White e Karasov (2024), em experimentos com água de lago natural, foi observada uma mortalidade de 20% em peixes expostos a uma concentração de 100 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4-D após 7 dias. Além disso, os efeitos subletais, como a redução na taxa de crescimento, foram mais moderados, com uma diminuição de apenas 15% em comparação aos peixes não expostos.

Zuanazzi, Ghisi e Oliveira (2020) destacaram que a exposição ao herbicida 2,4-D pode causar efeitos adversos em animais vertebrados. No caso dos anfíbios, girinos expostos ao ácido 2,4-D por 21 dias, em concentrações de aproximadamente 130 e 260 $mg.L^{-1}$, apresentaram retardamento na metamorfose (Figueiredo e Rodrigues, 2014). Em embriões de peixe-zebra, a exposição a uma concentração de 25 $mg.L^{-1}$ de 2,4-D por 70 horas resultou em edema pericárdico (Li *et al.*, 2017). A atividade cerebral, muscular e o metabolismo de peixes *Leporinus obtusidens* foram afetados por concentrações de 1 ou 10 $mg.L^{-1}$ de 2,4-D (Fonseca *et al.*, 2008). Além disso, peixes *Cnesterodon decemmaculatus* expostos a concentrações de 252 a 756 $mg.L^{-1}$ apresentaram aumento na frequência de micronúcleos após 48 e 96 horas (Arcaute; Soloneski; Larramendy, 2016).

Islam *et al.* (2018) ressaltaram que o 2,4-D pode ter efeitos tóxicos em organismos aquáticos, como peixes e invertebrados, com impactos negativos em suas funções reprodutivas e crescimento. Isso é particularmente preocupante em áreas com solos arenosos ou pH elevado, onde a retenção do herbicida é reduzida. Islam *et al.* (2020) concluíram que 2,4-D é altamente móvel e propenso à lixiviação para águas subterrâneas. Além disso, a aplicação de 2,4-D em superfícies impermeáveis pode ser uma fonte direta de contaminação para águas superficiais e

subterrâneas, pois em concentrações mais altas podem representar uma ameaça à saúde da biota de importância ecológica.

A contaminação por 2,4-D pode ter sérios efeitos à saúde humana, incluindo déficits cognitivos, aborto espontâneo e danos a órgãos vitais, como rins, fígado e glândulas adrenais. Além disso, o contato direto com o herbicida pode causar problemas como irritação na pele e nos olhos, dificuldades respiratórias e náuseas. Em casos mais graves, a exposição prolongada ou a altas doses pode resultar em intoxicação crônica, afetando o sistema endócrino e aumentando os riscos para a saúde humana (Yusa *et al.*, 2015; Cotillas *et al.*, 2018; Islam *et al.*, 2018; Souza; Dos Santos; Vieira, 2019; Zuanazzi; Ghisi; Oliveira, 2020; Moreira *et al.*, 2021; Salomón *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2022).

Ao destacar que o uso excessivo de pesticidas, especialmente os herbicidas, acarreta riscos significativos para os recursos hídricos e a saúde humana, observa-se que a contaminação da água é influenciada por diversos fatores. Entre esses fatores, destacam-se as propriedades físico-químicas dos pesticidas, como solubilidade em água, volatilidade e lipofilicidade, além da distância entre a área de aplicação e os corpos hídricos. Outros aspectos também desempenham papéis cruciais na dispersão e migração desses compostos, como as condições ambientais (temperatura e umidade), as características do solo (pH, textura e teor de matéria orgânica), a presença de culturas em crescimento e o método de aplicação. Portanto, a adoção de práticas de manejo adequado e o controle rigoroso do uso desses produtos são essenciais para mitigar seus impactos ambientais e assegurar a proteção dos ecossistemas e da saúde pública. (Yusa *et al.*, 2015; Cotillas *et al.*, 2018; Islam *et al.*, 2018; Souza; Dos Santos; Vieira, 2019; Zuanazzi; Ghisi; Oliveira, 2020; Islam *et al.*, 2020; Salomón *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2022).

Portanto, a presença do herbicida 2,4-D nas águas residuais representa um risco significativo tanto para os ecossistemas aquáticos quanto para a saúde humana. É fundamental desenvolver e aplicar técnicas eficazes de descontaminação para reduzir ou eliminar esse composto da água, minimizando seus impactos ambientais.

3.2 Métodos de remoção de herbicidas em águas residuais

Contaminantes orgânicos emergentes representam uma ameaça crescente para as águas superficiais e subterrâneas. Um dos maiores desafios enfrentados no tratamento de água é a presença de produtos químicos provenientes da agricultura, os quais têm contribuído significativamente para a poluição de recursos hídricos, tanto superficiais quanto subterrâneos

(Luo *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2016; Salomón *et al.*, 2021; Gonçalves; Delabona, 2022; Yeganeh *et al.*, 2022; Bose *et al.*, 2023; Singh *et al.*, 2023).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda limites para proteger a população dos riscos potenciais associados ao consumo de água contaminada por agrotóxicos, garantindo que a qualidade da água consumida não comprometa a saúde pública. Os valores máximos permitidos para o ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) em águas superficiais e subterrâneas variam globalmente de 0,1 a 100 $\mu g.L^{-1}$. Alinhando-se às diretrizes estabelecidas pela OMS, o Ministério da Saúde (MS) do Brasil estabelece os padrões de potabilidade da água destinada ao consumo humano no país. O valor máximo permitido para a concentração de 2,4-D na água potável é de 30 $\mu g.L^{-1}$, valor definido com base em estudos toxicológicos e epidemiológicos, como mostra a Tabela 3.2 (BRASIL, 2017b; Li; Jennings, 2017; Zuanazzi; Ghisi; Oliveira, 2020; BRASIL, 2021).

Tabela 3.2 - Padrões e valores orientadores para o ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) em água

Meio	**Concentração**	**Observação[3]**	**Referência[4]**
Água potável	30,0 $\mu g.L^{-1}$	VMP (potabilidade)	Portaria GM/MS 888/2021
Água subterrânea	30,0 $\mu g.L^{-1}$ 100,0 $\mu g.L^{-1}$	VMP (consumo humano) VMP (recreação)	CONAMA 396/2008
Águas doces	4,0 $\mu g.L^{-1}$ 30,0 $\mu g.L^{-1}$	VM (classe 1 e 2) VM (classe 3)	CONAMA 357/2005
Águas salinas	30,0 $\mu g.L^{-1}$	VM (classe 1 e 2)	CONAMA 357/2005
Águas salobras	10,0 $\mu g.L^{-1}$	VM (classe 1 e 2)	CONAMA 357/2005

Fonte: Adaptado BRASIL (2005, 2008, 2021).

A implementação de processos eficientes para o tratamento de águas residuais é fundamental para proteger os recursos hídricos, preservar a biodiversidade aquática e garantir a sustentabilidade ambiental, além de assegurar a saúde humana, devido à crescente contaminação das águas por produtos tóxicos da agricultura. Nesse contexto, a busca por métodos eficazes, de fácil aplicação e com baixo custo para a remoção desses poluentes tem se intensificado. Os herbicidas solúveis em água são geralmente eliminados dos efluentes por meio de processos como degradação biológica, degradação fotocatalítica, processos oxidativos avançados, radiação micro-ondas, ozonização, irradiação ultravioleta, tratamento eletroquímico e adsorção (Bose *et al.*, 2023; Ighalo *et al.*, 2023; Singh *et al.*, 2023). Dentre essas abordagens,

[3] VMP = Valor Máximo Permitido; VM = Valor Máximo; Classe de qualidade: conjunto de condições e padrões de qualidade de água (águas doces, salobras e salinas) necessários ao atendimento dos usos preponderantes, atuais ou futuros.

[4] As regulamentações podem ter alterações: Resolução CONAMA nº 357, alterada pelas Resoluções nº 370, de 2006, nº 397, de 2008, nº 410, de 2009 e nº 430, de 2011 e complementada pela Resolução nº 393, de 2007.

a adsorção se destaca por ser uma técnica simples, econômica e altamente eficiente, capaz de remover até concentrações baixas desses poluentes, além de ser viável para aplicação em grande escala.

3.3 Adsorção

O processo de adsorção é amplamente adotado na remoção de contaminantes industriais, tanto orgânicos quanto inorgânicos. Essa preferência em relação a outros métodos se deve à sua acessibilidade, viabilidade econômica, capacidade de processamento em grande escala e à possibilidade de ser combinado com outras técnicas para a regeneração dos adsorventes. Além disso, destaca-se pela flexibilidade de utilização de diversos materiais como adsorventes, eficiência energética simples e contínua inovação tecnológica (Bose *et al.*, 2023; Ighalo *et al.*, 2023; Singh *et al.*, 2023).

Segundo Ruthven (1984) a adsorção é uma operação de transferência de massa que possibilita a acumulação ou concentração seletiva de moléculas presentes em fluidos (adsorvato), líquidos ou gasosos, na superfície interfacial ou fronteira de fases de determinados tipos de sólidos porosos (adsorvente). Esta operação de fixação de moléculas em superfícies porosas ocorre geralmente por uma força de atração, em que a sua intensidade depende da natureza do sólido e do tipo das espécies da atração (neutra ou iônica) com as moléculas do fluido (De Boer, 1968; Gomide *et al.*, 1980). Destaca-se que a dessorção é o processo inverso, em que progressivamente a quantidade de adsorvato na superfície do sólido diminui ao longo do tempo, podendo ser de natureza mecânica, térmica ou química (Foust *et al.*, 1982).

A adsorção pode ser classificada com base no tipo de operação, podendo ocorrer de forma contínua ou descontínua, sendo este último também conhecido como processo de adsorção em batelada (Ruthven, 1984). O processo de adsorção em sistema contínuo é caracterizado pela operação sob condições estáveis, podendo ser realizado em colunas de leito fixo ou leito expandido/fluidizado. Esse processo é influenciado por fatores como o tempo, a espessura do adsorvente em relação ao comprimento da coluna, a vazão de alimentação, entre outras variáveis. Sua principal vantagem reside no uso em ciclos de adsorção e regeneração, além da facilidade de transição da escala laboratorial para a industrial. Contudo, para garantir a eficácia do sistema, é essencial ter um conhecimento preliminar sobre as interações ou ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente. Isso evita o desperdício de tempo e recursos na busca do adsorvente ideal, além disso, para certos adsorventes, pode ser necessário realizar processos de síntese ou ativação física e química (Ahmed; Hameed, 2018; Gupta; Garg, 2019; Aktar, 2021).

Consequentemente, é fundamental realizar um estudo preliminar do processo de adsorção utilizando o sistema descontínuo, uma vez que essa técnica experimental simples é comumente aplicada para avaliar a cinética da reação, os mecanismos e o equilíbrio de adsorção e a eficiência das interações e/ou ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato. Nessa operação, o adsorvente é adicionado a um volume pré-definido da solução a ser tratada, sob condições ambientais e operacionais controladas, como pH, massa do adsorvente, temperatura e tempo, entre outras, proporcionando uma compreensão inicial detalhada do fenômeno físico-químico em questão avaliado (Faust e Aly, 1987; Noll; Gounaris e Hou, 1992; Aktar, 2021).

3.3.1 Tipos de adsorção

A adsorção pode ser classificada pela natureza das espécies envolvidas pela interação do adsorvato e adsorvente, indicando a seletividade do processo e a taxa com que o composto de interesse é adsorvido, ocorrendo por fisissorção (adsorção física) ou quimissorção (adsorção química). Os autores: Gomide *et al.* (1980), Foust *et al.* (1982), Ruthven (1984), Faust e Aly (1987) e Cremasco (2002) enumeraram diversas características que explicam e diferenciam os dois tipos do processo de adsorção, descritas abaixo.

A fisissorção ocorre quando a interação entre o adsorvato e a superfície adsorvente é mediada por forças de Van der Waals ou por interações eletrostáticas, sem que haja a formação ou quebra de ligações químicas. No entanto, pode ocorrer uma deformação nas moléculas devido aos campos de força presentes na superfície. Esse tipo de adsorção é reversível, de baixa especificidade, pois não depende da natureza da substância, e caracteriza-se por ser rápida, pois não requer ativação, além de apresentar altas taxas de adsorção e dessorção. Outra característica importante é a facilidade de formação de multicamadas, uma vez que as moléculas adsorvidas não ficam fixas em um ponto específico da superfície, podendo se mover ao longo da interface sólida. A fisissorção é mais pronunciada em temperaturas baixas, e o calor de adsorção é aproximadamente duas vezes menor do que o calor latente de evaporação.

Por outro lado, a quimissorção é um processo altamente seletivo que envolve interações químicas entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, ocorrendo especificamente em locais denominados sítios ativos. Nesse processo, há troca ou compartilhamento de elétrons entre os átomos envolvidos. No entanto, nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos, e nem todas as moléculas do fluido são suscetíveis à adsorção química. Dessa forma, a adsorção ocorre de maneira localizada, formando uma monocamada, e é irreversível devido à alteração química do adsorvato. O processo é espontâneo, tornando a dessorção inviável, e sua velocidade está diretamente relacionada à energia de ativação, sendo

também caracterizado por um elevado calor de adsorção, com maior eficácia em uma ampla faixa de temperatura.

Contudo, os mecanismos de adsorção física e química não são completamente independentes e podem ocorrer de forma simultânea ou alternada, dependendo das condições favoráveis. Em alguns casos, é difícil distinguir de forma clara se uma substância é adsorvida fisicamente ou quimicamente, devido à complexidade envolvida na diferenciação entre os dois processos (Foust *et al.*, 1982; Ruthven, 1984; Adamson; Gast, 1997). Ressaltando que a eficiência do processo de adsorção depende diretamente das características do adsorvente, da natureza do adsorvato e das condições operacionais e físico-químicas do processo.

De acordo com Foust *et al.* (1982), diversos fatores influenciam o processo de adsorção em relação ao adsorvente, entre esses, estão a área superficial, que inclui tanto a área externa quanto a interna dos poros, e que é inversamente proporcional à resistência à difusão; a porosidade, o volume e o tamanho dos poros; a polaridade da superfície; o caráter hidrofílico ou hidrofóbico do material; a densidade e a natureza dos grupos funcionais presentes no sólido.

E para avaliar a eficiência do adsorvente durante o processo adsortivo o melhor indicador é a capacidade de adsorção, expressa pela Equação 3.1. Na qual q_t é a capacidade adsorvida por massa de adsorvente em qualquer tempo ($mg.g^{-1}$), C_0 e C_t indicam, respectivamente, concentração inicial de adsorvato ($mg.L^{-1}$) e concentração no tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente, *V* é o volume total da solução (L) e m_{ads} representa a massa de adsorvente utilizada (g).

$$q_t = (C_0 - C_t)\frac{V}{m_{ads}} \tag{3.1}$$

Em referência ao adsorvato, a polaridade é um fator importante, pois indica o grau de afinidade entre as fases envolvidas. Além disso, o tamanho molecular do adsorvato influencia seu transporte dentro dos poros até os sítios ativos. Outros fatores relevantes incluem a acidez ou basicidade do fluido, a concentração inicial do adsorvato e sua solubilidade, sendo que, geralmente, quanto menor a solubilidade, melhor será a adsorção (Foust *et al.*, 1982).

Com relação à operacionalidade do processo de adsorção, Nascimento *et al.* (2014) destacaram a importância de observar fatores como a variação e o aumento da temperatura do sistema, pois esses aspectos impactam diretamente na taxa de transporte do adsorvato através da camada limite externa e interna dos poros, além de influenciar a velocidade da operação e o estado de equilíbrio da adsorção. Outro fator relevante é o pH, especialmente o ponto de carga zero (pH_{PCZ}), que determina a distribuição e o equilíbrio das espécies químicas, indicando as

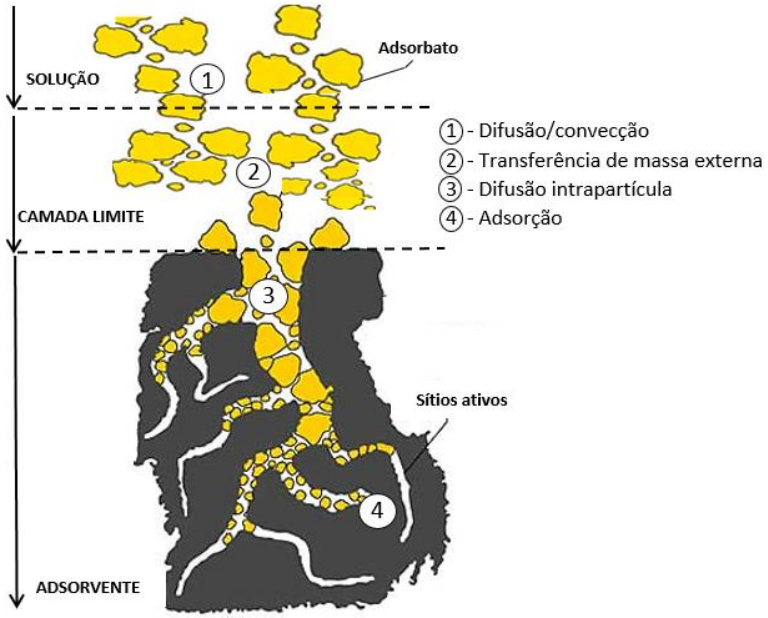
interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (Cooney, 1999). Além disso, o tempo de contato entre as partículas, a presença de outros constituintes na mistura e o tipo de sistema utilizado também desempenham papéis importantes (Zogorski; Faust; Haas, 1976). Portanto, é necessário analisar a cinética e o equilíbrio termodinâmico do processo, considerando as relações entre a eficiência de adsorção e os parâmetros que a influenciam.

3.3.2 Cinética de adsorção

As taxas com que o adsorvato é transferido e depositado na superfície do adsorvente determina a cinética de adsorção. Este estudo estabelece a compreensão da afinidade dos compostos utilizados, que influenciam a velocidade da reação até o alcance do equilíbrio, descrevendo a eficiência do processo por determinação de diversos parâmetros em função do tempo, a qual é controlada pela difusão da camada interfacial e/ou nos poros (Weber; Morris, 1963; Zogorski; Faust; Haas, 1976; Ruthven, 1984; Ho; Mckay, 1999).

Segundo Nascimento *et al.* (2014), a cinética de adsorção depende da velocidade relativa de quatro etapas do mecanismo do processo para a formação do complexo adsorvato/adsorvente. Conforme Figura 3.1 o transporte do adsorvato ou íons da fase fluida ao filme adjacente até a superfície do adsorvente ocorre por meio do fenômeno da difusão/convecção (1). Em seguida, o adsorvato movimenta-se através da camada limite até a superfície externa do adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula, transferência de massa externa, no qual a diferença de concentrações entre a solução e a superfície do adsorvente é a força motriz da difusão externa (2), onde é transportado por difusão interna/intrapartículas até os sítios ativos do adsorvente, descrevendo a difusão nos poros (difusão nos poros cheios de fluido), difusão superficial/difusão sólida (migração ao longo da superfície dos poros na qual um adsorvato salta de um local de adsorção disponível para outro em uma série de reações de adsorção-dessorção) ou uma combinação de ambos os adsorvatos nos poros do adsorvente (3). Por fim, ocorre a adsorção (4) por interação química ou física, lenta ou rápida, das moléculas do adsorvente com os sítios ativos disponíveis na superfície interna do sólido. Caso o processo opere por interações físicas, a quinta etapa será representada pela dessorção (Weber; Smith, 1987; Zogorski; Faust; Haas, 1976; Dabrowski, 2001; Gupta; Bhattacharyya, 2011).

Figura 3.1 - Mecanismo da adsorção do adsorvato pelo adsorvente



Fonte: Adaptado de Culp; Culp (1974); Weber; Smith (1987).

A análise mecanicista oferece informações sobre os diversos estados de transição entre as interfaces, ajudando na identificação das etapas que controlam a taxa de reação do processo. Em termos gerais, a taxa global do sistema é frequentemente determinada pela etapa mais lenta. No entanto, é importante destacar que qualquer uma das etapas pode se tornar a etapa limitante da taxa global, dependendo das condições do processo (Douven; Paez; Gommes, 2015).

Dessa forma, como ilustrado na Figura 3.1, se a etapa (1) for a mais lenta, o processo será predominantemente físico, e a eficácia da adsorção do adsorvente pode não ser influenciada pelas interações químicas com o adsorvato. Por outro lado, quando a etapa (2) se tornar a limitante, a difusão através do filme líquido passará a ser o fator determinante das taxas de adsorção, e a eficiência do adsorvente poderá ser aprimorada. Por fim, quando a etapa (3) for a mais lenta, o processo de adsorção será controlado por uma interação química, e a eficiência do adsorvente será diretamente influenciada pela adequação do controle dessas interações. Logo, quanto maior for a resistência em uma determinada fase, maior será a diferença de concentração necessária para superar essa resistência, tornando essa etapa a controladora da taxa global de adsorção. Isso implica que a eficiência do processo de adsorção está diretamente relacionada à facilidade com que o adsorvato consegue ultrapassar essa resistência, seja ela associada à difusão ou a outras interações dentro do sistema (Weber e Smith, 1987; Ho; Mckay, 1999; Gupta; Bhattacharyya, 2011).

Diversos modelos matemáticos estão disponíveis na literatura para descrever o perfil de adsorção, dependendo do sistema investigado. Estes modelos têm como objetivo analisar a taxa

de adsorção nas interações entre fluido e sólido, os mecanismos de difusão envolvidos e a etapa que limita a taxa de reação do processo. A escolha do modelo adequado depende das características específicas do sistema de adsorção, como a natureza do adsorvato, as propriedades do adsorvente e as condições operacionais do processo. (Tan; Hammed, 2017; Benjelloun *et al.*, 2021). Nessa pesquisa utiliza-se os principais modelos aplicados no estudo cinético, apresentados nas subseções a seguir.

3.3.2.1 Modelo de pseudoprimeira ordem (PPO)

A equação de Lagergren foi proposta para adsorção em sistemas líquidos com base na capacidade de adsorção do sólido, a qual expressa que a taxa de variação do adsorvato líquido é proporcional a diferença da concentração de saturação e absorção do adsorvente, descrita pela Equação 3.2. Geralmente empregada quando existe uma resistência à transferência de massa pela camada externa do sólido, denotando o fator controlado do sistema (Lagergren, 1898; Ho; Mckay, 1998).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{3.2}$$

Após integração e aplicações de condições de contorno, $qt = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtém-se a Equação 3.3 na sua forma não linear.

$$q_t = q_E(1 - e^{-k_1 t}) \tag{3.3}$$

Em que k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}), q_E e q_t indicam, respectivamente, as capacidades adsorvidas por massa de adsorvente no equilíbrio e em qualquer tempo ($mg.g^{-1}$) e t é o tempo de contato (min) entre o adsorvato e o adsorvente.

Em muitos processos de adsorção, observa-se que, para este modelo, os dados experimentais obtidos não se correlacionam de maneira satisfatória ao longo de todo o intervalo de tempo de contato. A correlação é mais eficaz nos primeiros 30 minutos do processo de adsorção, ou seja, enquanto a concentração de adsorvente ainda está em excesso. Durante esse período, há uma maior disponibilidade de sites de adsorção, o que resulta em uma taxa de adsorção mais alta. À medida que o tempo avança e a concentração do adsorvato diminui, a eficiência do processo tende a cair, tornando a correlação menos eficaz (Ho e Mckay, 1998; Gupta; Bhattacharyya, 2011).

3.3.2.2 Modelo de pseudosegunda ordem (PSO)

Ho e Mckay (1999) elaboraram uma equação cinética embasada na capacidade de adsorção no equilíbrio relacionada com o mecanismo de adsorção ativado ou quimissorção entre as valências livres de adsorvato e do adsorvente. O modelo de pseudosegunda ordem relata o comportamento do processo de adsorção em todo o tempo de contato. Assim como, a capacidade adsorção diretamente proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no sólido.

O modelo de pseudosegunda ordem pode ser expresso de acordo com a Equação 3.4.

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.4)$$

Após integração e aplicações de condições de contorno, *qt* = 0 em *t* = 0 e $q_t = q_t$ em *t* = *t*, obtém-se a Equação 3.5 na sua forma não linear. E, que q_E e q_t indicam, respectivamente, as quantidades do soluto adsorvidas no equilíbrio e em qualquer tempo (mg.g^{-1}), t é o tempo de contato (min) entre o adsorvato e o adsorvente, K_2 é a constante de velocidade de pseudosegunda-ordem (g.mg^{-1}.min^{-1}), e denomina-se $k_2\ Q_e{}^2$ de taxa inicial de adsorção

$$q_t = \frac{k_2\ q_E{}^2 t}{1+q_E\ k_2\ t} \quad (3.5)$$

3.3.2.3 Modelo de difusão intrapartícula (Weber e Morris)

Weber e Morris (1963) afirmaram que se a difusão intrapartícula for o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato sofrerá modificação com a raiz quadrada do tempo, seguindo a Equação 3.6.

$$q_t = k_D t^{0,5} + C_D \quad (3.6)$$

Em que K_D é o coeficiente de difusão intrapartícula (mg.g^{-1}.min$^{-0,5}$), C_D é a constate relacionada com a resistência à difusão (mg.g^{-1}) que fornece um prognóstico da espessura da camada limite, e q_t indica a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}) em um tempo (min).

Sugere-se, com base na segunda Lei de Fick da difusão, caso o mecanismo controlador da adsorção for a difusão intrapartícula, o gráfico de q_t*versus* $t^{0,5}$ será uma reta com valor da constante linear com igual a zero (C_D =0), no primeiro segmento de reta (estágios iniciais da adsorção). No entanto, se o coeficiente linear for diferente de zero ($C_D \neq 0$) e não cortar a origem,

a difusão intrafilme pode ser o fator limitante da adsorção. O valor de C_D é proporcional à espessura da camada limite no processo e este modelo não considera o comportamento cinético nos tempos iniciais do processo, nas proximidades de t=0, pois a equação envolve $t^{0,5}$ (Nascimento *et al.*, 2014).

3.3.2.4 Modelo de difusão de Boyd

O modelo de difusão de Boyd, conforme descrito por Boyd, Adamson e Myers Jr. (1947), é uma ferramenta importante para entender os mecanismos de difusão que controlam o processo de adsorção. Ele permite distinguir entre a difusão intrapartícula (dentro das partículas do adsorvente) e a difusão do filme (na camada externa do adsorvente), ajudando a identificar qual das etapas limita a taxa global do processo de adsorção.

Posteriormente, Reichenberg (1953) aprimorou o modelo de Boyd utilizando a transformada de Fourier e métodos de integração numérica. Seu trabalho visou simplificar a descrição matemática do processo, facilitando a aplicação prática do modelo. Com base em dados experimentais da fração F entre 0,00 a 1,00, e comparou aos resultados obtidos para o parâmetro B_t dentro desta faixa, e então propôs aproximações que levaram à formulação das Equações 3.8 e 3.9, que permitem calcular a fração de soluto adsorvido de maneira mais acessível e eficiente.

Essas aproximações simplificam a análise experimental e fornecem uma maneira prática de monitorar o processo de adsorção, permitindo uma melhor interpretação dos dados e a identificação mais clara do mecanismo limitante da taxa de adsorção. As frações *F* de soluto adsorvido em um tempo *t* do processo são obtidas a partir da Equação 3.7, onde q_t é quantidade de adsorvato adsorvido (mg.g^{-1}) em um tempo *t* (min) e q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1}).

$$F = \frac{q_t}{q_e} \tag{3.7}$$

$$B_t = -ln\frac{\pi^2}{6} - \mathrm{Ln}\big(1 - F(t)\big) \qquad \text{para F(t)>0,85} \tag{3.8}$$

$$B_t = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 F(t)}{3}}\right)^2 \qquad \text{para F(t)}\leq 0{,}85 \tag{3.9}$$

O termo B_t é calculado para cada valor de F, onde uma linha reta que atravessa a origem significa que o processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartículas. Nesse caso, a

taxa de adsorção é limitada pela difusão do adsorvato dentro das partículas do adsorvente. Por outro lado, se o gráfico não apresentar uma linha reta, isso indica que o processo de adsorção não é controlado exclusivamente pela difusão intrapartícula. Nesse caso, a taxa de adsorção pode ser controlada pela difusão do filme (difusão na camada externa líquida que envolve as partículas do adsorvente) ou por uma combinação de difusão de filme e intrapartículas (Hameed; El-Khaiary, 2008; Viegas *et al.*, 2014).

A partir da inclinação da reta no gráfico de Boyd, o coeficiente efetivo de difusão intrapartículas [D_i (cm^2/min)] pode ser calculado pela Equação 3.10, em que R é o diâmetro médio das partículas (cm) e B a constante de Boyd (equivalente numericamente ao coeficiente angular da reta).

$$B = \frac{\pi D_i}{R^2} \tag{3.10}$$

3.3.3 Equilíbrio e isotermas de adsorção

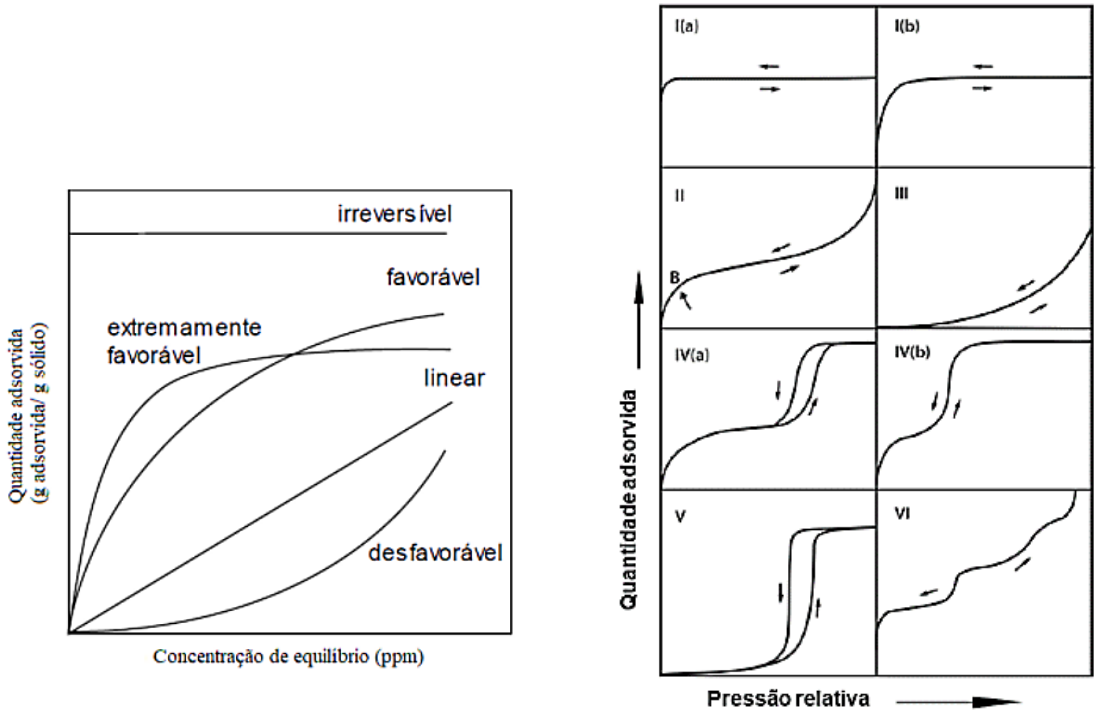
Quando o sistema tende a atingir um ponto em que as taxas de adsorção e dessorção se igualam. Isso significa que, após um certo período, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio fluido para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante e atingido assim o equilíbrio de adsorção. Nesse ponto, a análise de equilíbrio de adsorção é realizada com a construção da isoterma de adsorção, na qual descreve a quantidade de adsorvato que é adsorvido por quantidade de adsorvente (q_e) em função da concentração de adsorvato (C_e), em dada temperatura (Ruthven, 1984; Faust; Aly, 1987; Adamson; Gast, 1997; Cooney, 1999; McCabe; Smith; Harriott, 2004; Nascimento *et al.*, 2014).

As isotermas de adsorção são ferramentas essenciais para a análise do processo de adsorção, fornecendo informações cruciais sobre diversos aspectos do sistema. Elas permitem determinar como a superfície sólida adsorverá o soluto; uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá; informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para realizar o processo, o que serve como um indicador da eficiência e qualidade do material utilizado. Além disso, as isotermas fornecem dados sobre as interações energética e de afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, permitindo uma compreensão mais profunda dos mecanismos envolvidos no processo. Tais informações são fundamentais para avaliar como essas interações influenciam o comportamento do sistema de adsorção, facilitando o desenvolvimento de modelos que possam prever e otimizar o desempenho do processo em

diferentes condições (Faust; Aly, 1987; Adamson; Gast, 1997; Cooney, 1999; McCabe; Smith; Harriott, 2004).

Com base em observações experimentais de diversos tipos de isotermas, Brunauer *et al.* (1940) realizaram uma classificação das isotermas de equilíbrio de adsorção em cinco categorias. Posteriormente, a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) revisou essa classificação em 1985, estabelecendo seis tipos para as isotermas de fisissorção no equilíbrio gás-sólido. No entanto, de acordo com Thommes *et al.* (2015), com o surgimento de novas variações de isotermas, que estão intimamente ligadas à estrutura específica dos poros, uma classificação revisada e mais detalhada foi proposta, levando em conta as alças de histerese associadas, conforme ilustrado na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Tipos (I) e classificação (II) das isotermas de acordo com a IUPAC



(I) (II)

Fonte: Adaptado de Brunauer, Emmett e Teller (1938); Brunauer *et al.* (1940); McCabe; Smith; Harriott, (2004); Thommes *et al.* (2015).

As isotermas lineares apresentam uma relação direta entre a quantidade de adsorvato adsorvida e a concentração no fluido, sendo que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorvato. Já as isotermas favoráveis são convexas para cima, indicando que o sistema pode atingir uma capacidade de adsorção significativa mesmo em baixas concentrações iniciais do adsorvato, o que demonstra uma alta eficiência do adsorvente nessas condições. Por outro lado, as isotermas irreversíveis caracterizam-se pela independência da quantidade de adsorvato removida no equilíbrio em relação à concentração inicial, sugerindo

que uma vez adsorvido, o adsorvato não é facilmente reversível. Por fim, as isotermas desfavoráveis são côncavas para cima e apresentam uma capacidade de adsorção limitada, o que pode resultar em zonas de transferência de massa prolongadas, refletindo um processo de adsorção menos eficiente (McCabe; Smith; Harriott, 2004).

As isotermas reversíveis do tipo I são côncavas em relação ao eixo da pressão relativa (p/p_0) e atingem um valor limite de adsorção. A adsorção é controlada pelo volume de microporos, com a formação de uma monocamada de adsorvato. Em pressões relativas baixas, as interações fortes entre o adsorvente e o adsorbato favorecem o preenchimento dos microporos. As isotermas do tipo I (a) ocorrem em materiais microporosos com poros abaixo de 1 nm, enquanto as do tipo I (b) aparecem em materiais com uma distribuição mais ampla de tamanhos de poros, incluindo microporos maiores e mesoporos estreitos (até ~2,5 nm), como mostra a Figura 3.2 (II) (Thommes *et al.*, 2015).

As isotermas do tipo I são típicas de materiais microporosos, como certos carvões ativados e zeólitas, que possuem superfícies externas pequenas. As isotermas do tipo II e III ocorrem em materiais não porosos ou macroporosos. A do tipo II apresenta um ponto de inflexão (Ponto B), que indica a formação da monocamada e o início da multicamada de adsorção. Já as isotermas do tipo III não exibem formação de monocamada, e as interações entre o adsorvente e o adsorbato são fracas, com as moléculas adsorvidas se agrupando nas regiões mais favoráveis da superfície do material (Amgarten, 2006; Thommes *et al.*, 2015).

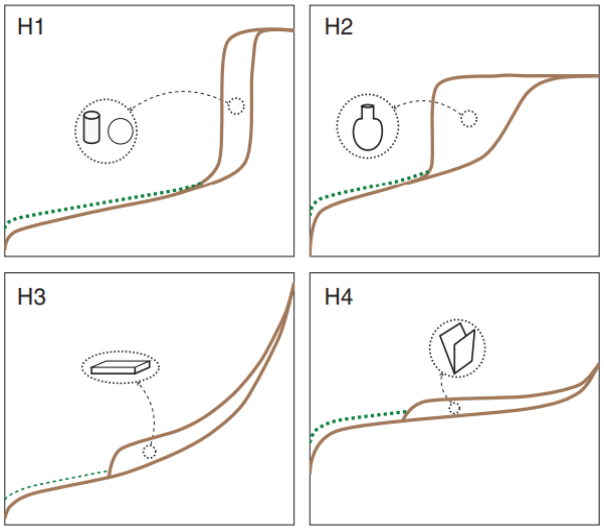
As isotermas do tipo IV são características de adsorventes mesoporosos e resultam em interações tanto entre o adsorvente e o adsorbato quanto entre as moléculas durante a condensação. Inicialmente, esse comportamento segue o padrão da isotermas do tipo II, mas seguido por uma condensação nos poros, onde o gás se condensa a uma pressão inferior à pressão de saturação. Uma característica única é o platô de saturação, cujo comprimento pode variar e, em alguns casos, se reduzir a um ponto de inflexão. No caso da isoterma do tipo IV (a), ocorre histerese quando a largura do poro ultrapassa uma largura crítica, geralmente para poros maiores que 4 nm, como observado na adsorção de nitrogênio e argônio a temperaturas de 77 K e 87 K. Em adsorventes com poros mais estreitos, são observadas isotermas do tipo IV completamente reversíveis (tipo IV b) (Thommes *et al.*, 2015).

Segundo Thommes *et al.* (2015), as isotermas do tipo V apresentam, em baixas pressões relativas, interações fracas entre o adsorvato e o adsorvente, em comparação com as interações entre as moléculas do adsorvato (semelhantes às do tipo III). Isso dificulta a estimativa da capacidade de monocamada dos sólidos. Quando ocorre a condensação capilar em mesoporos, o processo de dessorção segue um caminho distinto do da adsorção, resultando em um loop de

histerese. Já a isoterma do tipo VI é característica da adsorção camada por camada em superfícies não porosas e uniformes. A altura do ponto de inflexão dessa isoterma reflete a capacidade de adsorção de cada camada, enquanto a nitidez dessa transição depende do sistema específico e da temperatura envolvida.

O fenômeno da histerese de adsorção é explicado pela teoria da condensação capilar, que ocorre principalmente em mesoporos durante a adsorção em multicamadas. Esse processo de condensação só se inicia após a formação de uma camada espessa de adsorbato nas paredes dos poros, sendo considerado secundário. A histerese se caracteriza pela diferença nos caminhos de adsorção e dessorção, resultando na formação de um loop. A adsorção em monocamada ocorre a pressões relativas baixas, enquanto a adsorção em multicamadas e a condensação acontecem com o aumento da pressão (Amgarten, 2006). Durante a dessorção, a geometria da interface muda em comparação à adsorção devido às variações de pressão entre a evaporação do menisco e a pressão de saturação do vapor, criando um caminho de dessorção distinto. Bardestani, Patience e Kaliaguine (2019) descreveram quatro tipos de loop de histerese, conforme a Figura 3.3.

Figura 3.3 - Formas de loop de histerese



Fonte: Sing *et al.* (1982); Bardestani, Patience e Kaliaguine (2019).

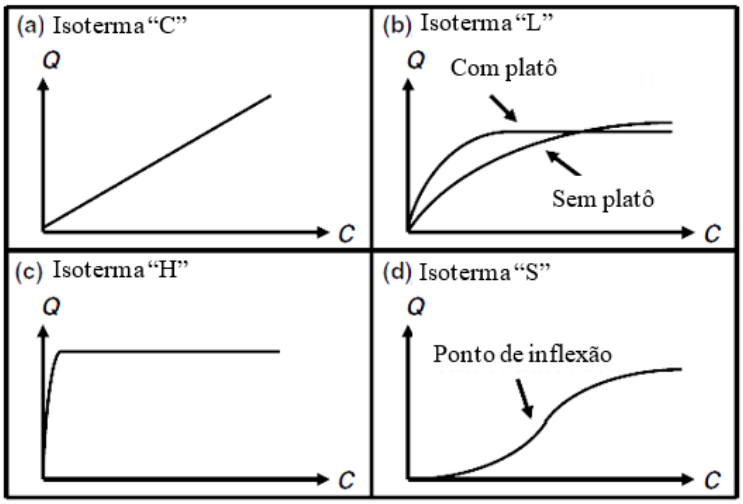
Existem dois tipos principais de estrutura mesoporosa: H1 e H2. O tipo H1 é caracterizado por uma distribuição uniforme de poros esféricos e cilíndricos, enquanto o tipo H2 apresenta poros estreitos interconectados, comuns em materiais inorgânicos, com uma distribuição de tamanho e forma de poros menos definida. Os tipos H3 e H4 não exibem adsorção significativa em altas pressões, indicando a ausência de estruturas mesoporosas bem definidas, tornando essas isotermas inadequadas para determinar a distribuição ou volume de poros. As histereses H3 ocorrem em materiais com partículas agregadas, como algumas argilas,

e as H4 são encontradas em substâncias microporosas com poros estreitos. Em alguns microporos, a curva de dessorção pode estar acima da de adsorção em baixas pressões, devido ao inchaço de microporos não rígidos ou interações químicas (Bardestani; Patience; Kaliaguine, 2019).

Em alguns materiais microporosos, a curva de dessorção pode ficar acima da curva de adsorção em baixas pressões, conforme linhas tracejadas na Figura 3.3, o que pode ocorrer devido ao inchaço de microporos não rígidos, adsorção irreversível ou interações químicas. A adsorção em sistemas líquido-sólido é mais complexa do que em fase gasosa, pois envolve fatores como não idealidade nos sistemas líquidos, adsorção em multicamadas e a interação das moléculas com o sólido, além da possibilidade de rejeição pelas moléculas da solução. Para estudar a adsorção líquido-sólido, é necessário conhecer os dados de equilíbrio e construir isotermas de adsorção, que ajudam a entender a interação entre o adsorbato e o adsorvente, além da estrutura da camada adsorvida.

Giles *et al.* (1960) desenvolveram uma classificação para as isotermas de adsorção em sistemas líquido-sólido, que relaciona a forma das isotermas com o mecanismo de adsorção e a natureza do adsorvente e do adsorbato. Essa classificação é baseada na inclinação inicial da curva, resultando em quatro tipos: curva S, curva L (Langmuir), curva H (alta afinidade) e curva C (partição constante), conforme ilustrado na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Classificação das isotermas



Fonte: Adaptado de Giles, Smith e Hutison (1974).

A isoterma Tipo C (*Constant Partition*) caracteriza-se por uma partição constante do soluto, onde a razão entre a concentração do composto em solução e o adsorvido no sólido permanece constante, independentemente da concentração. Esse comportamento é comum em substratos porosos e flexíveis, com diferentes graus de solubilidade do soluto. A isoterma Tipo

L (Langmuir) apresenta uma curva côncava, com a razão entre a concentração do composto em solução e o adsorvido diminuindo conforme a concentração da solução aumenta, indicando a saturação progressiva do sólido e a redução de seus sítios de adsorção. Essa isoterma pode ser subdividida em duas: (I) com platô de saturação, indicando uma capacidade limitada de adsorção do sólido, e (II) sem platô, sugerindo uma capacidade de adsorção indefinida (Giles *et al.*, 1960).

A isoterma Tipo H (*High Affinity*) mostra uma grande adsorção inicial que logo atinge o equilíbrio, refletindo uma forte afinidade entre o adsorbato e o adsorvente em baixas concentrações de solução. É um caso específico das isotermas Tipo L. A isoterma Tipo S (Sigmoidal) apresenta um ponto de inflexão, indicando dois mecanismos opostos. Inicialmente, em baixas concentrações, a afinidade entre adsorvente e adsorbato é baixa. À medida que a superfície do sólido é coberta, a afinidade aumenta, facilitando a adsorção devido a uma interação cooperativa entre as moléculas adsorvidas indefinida (Giles *et al.*, 1960).

Existem vários modelos, tanto teóricos quanto empíricos, desenvolvidos para descrever quantitativamente os dados experimentais do equilíbrio de adsorção. Esses modelos são fundamentais para entender como o adsorvente interage com os adsorvatos e para prever o comportamento do sistema sob diferentes condições. No contexto deste trabalho, os seguintes modelos de isotermas de adsorção serão discutidos em detalhes: Langmuir, Freundlich, Sips. Cada um desses modelos tem características específicas que o tornam adequado para diferentes tipos de sistemas de adsorção, dependendo das propriedades dos materiais envolvidos e das condições operacionais.

3.3.3.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é amplamente utilizado para descrever o equilíbrio nos processos de adsorção. Este modelo assume que a superfície do adsorvente é homogênea, ou seja, todos os sítios de adsorção são equivalentes e possuem a mesma energia. De acordo com o modelo, cada sítio pode acomodar apenas uma molécula de adsorvato, e as moléculas adsorvidas não interagem entre si. A capacidade máxima de adsorção é atingida quando ocorre a saturação da monocamada molecular, ou seja, quando todos os sítios disponíveis na superfície do adsorvente estão completamente ocupados (Langmuir em 1918).

Esta isoterma surgiu de estudos envolvendo a adsorção de gás em carvão ativado e vem sendo aplicada em vários processos adsortivos, principalmente na adsorção de corantes em superfícies sólidas (Choy *et al.*, 1999; Nascimento *et al.*, 2014). Representado matematicamente de forma não linear pela Equação 3.11.

$$q_E = \frac{q_{max}\, K_L\, C_E}{1 + K_L\, C_E} \tag{3.11}$$

Em que, q_E é a quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio ($mg.g^{-1}$), q_{max} é a constante empírica que indica a capacidade máxima de adsorção na monocamada ($mg.g^{-1}$), K_L mostra a constante de interação adsorvato/adsorvente ($L.g^{-1}$), C_E é a concentração do adsorvato no equilíbrio depois da adsorção ($mg.L^{-1}$).

Um indicativo muito usual no modelo de Langmuir é o fator de separação (R_L) que corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção. O valor de R_L(adimensional) é obtido através da Equação 3.12 utilizando-se dos resultados obtidos de q_m e K_L.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \tag{3.12}$$

Segundo Hall *et al.* (1966), a adsorção é dita favorável quando $0 < R_L < 1$, indicando uma preferência do adsorvato pela fase sólida em detrimento a líquida. Irreversível quando $R_L = 0$, linear quando $R_L = 1$ e quando $R_L > 1$ há incidência de que o soluto prefere a fase líquida à sólida, consequentemente perfil de isoterma desfavorável.

3.3.3.2 Isoterma de Freundlich

O modelo empírico de Freundlich descreve a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material nas soluções aquosas, sendo especialmente aplicável a sistemas não ideais de adsorção. Esse modelo é particularmente útil para superfícies heterogêneas, onde os sítios de adsorção possuem energias adsortivas variadas, com uma distribuição exponencial dessas energias. Além disso, o modelo de Freundlich é adequado para descrever a adsorção em multicamadas, em que não há um fator limitante de saturação do adsorvente durante o processo, permitindo que o adsorvato se acumule em várias camadas na superfície do adsorvente, sem que a capacidade de adsorção seja prontamente atingida (Freundlich, 1906; Ruthven, 1984).

Cooney (1999) destacou que a equação de Freundlich apresenta limitações quando utilizada para descrever dados de equilíbrio de adsorção em concentrações extremamente altas. Nesse regime, o modelo pode não fornece uma representação precisa do comportamento do sistema. Além disso, a representação linear da equação de Freundlich não é adequada para concentrações muito baixas, onde o modelo pode não capturar de forma eficaz a dinâmica da adsorção. Essas limitações indicam que, para certos intervalos de concentração, é necessário

recorrer a modelos alternativos ou ajustar as condições do sistema para garantir uma descrição mais precisa do processo de adsorção.

A isoterma de Freundlich não linearizada é demonstrada pela Equação 3.13. Em que, q_E é a quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio ($mg.g^{-1}$), C_E é a concentração do adsorvato no equilíbrio depois da adsorção ($mg.L^{-1}$), K_F indica a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ou coeficiente de adsorção relacionado com a capacidade do adsorvente [$mg.g^{-1}.(mg\ L^{-1})^{-1/n}$] e 1/n aponta a constante relacionada à heterogeneidade da superfície e demonstra a afinidade do adsorvente pelo soluto.

$$q_E = K_F\, C_E^{\frac{1}{n}} \tag{3.13}$$

A constante empírica, no contexto de modelos de isotermas como o de Freundlich, pode fornecer informações sobre a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. Para $1 \leq n < 10$, há indicativo de forte interação, favorável. Para $n < 1$ observa-se um processo de cooperação adsortiva, caracterizado por uma forte interação molecular entre o adsorvato e a solução, e para $n = 1$ a adsorção é linear e as energias se equivalem para todos os sítios de adsorção a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração no fluido segue uma proporção direta (Cooney, 1999).

3.3.3.4 Isoterma de Sips

A combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich deu origem ao modelo empírico de Sips, que é descrito pela Equação 3.14. Segundo Sips (1948), essa isoterma apresenta comportamentos distintos dependendo da concentração do adsorvato. Em baixas concentrações, o comportamento da isoterma segue o padrão do modelo de Freundlich, caracterizando uma adsorção que ocorre em superfícies heterogêneas com energias de adsorção variáveis. Já em altas concentrações, o processo de adsorção se aproxima da monocamada de adsorção, similar ao comportamento observado no modelo de Langmuir, no qual ocorre uma saturação dos sítios de adsorção, com a ocupação completa da superfície do adsorvente. Dessa forma, a isoterma de Sips é uma combinação das características dos dois modelos, permitindo uma descrição mais abrangente do processo de adsorção em diferentes faixas de concentração, prevendo os sistemas heterogêneos de adsorção e localizando adsorção sem interações adsorvato-adsorvato.

$$q_E = \frac{q_{max}\, K_s\, {C_E}^{1/n_S}}{1 + K_s {C_E}^{1/n_S}} \tag{3.14}$$

Onde, q_E é a quantidade de corante adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio ($mg.g^{-1}$), q_{max} é a capacidade máxima de adsorção na monocamada ($mg.g^{-1}$), K_S constante de afinidade do equilíbrio de Sips ($mg.L^{-1}$), C_E é a concentração do adsorvato no equilíbrio depois da adsorção ($L.mg^{-1}$) e n_S é o expoente adimensional de Sips que descreve a composição da superfície, pois se n_S for igual 1 significa que o sistema é homogêneo, igualando-se ao modelo de Langmuir, e, n_S menor que 1 representa aumento da heterogeneidade da superfície.

De maneira geral, os parâmetros presentes nas equações de adsorção são fortemente influenciados por condições operacionais como pH, temperatura e concentração do adsorvato. Esses valores podem variar de acordo com o método de ajuste utilizado, que pode ser linear ou não linear. Conforme indicado por Ayawei, Ebeleji e Wankasi (2017), o ajuste não linear é preferido, pois costuma fornecer uma descrição mais precisa dos dados experimentais e do comportamento do sistema de adsorção, refletindo melhor a complexidade do processo, enquanto o ajuste linear pode simplificar excessivamente a dinâmica do processo.

3.3.4 Termodinâmica de adsorção

O estudo da termodinâmica de adsorção é fundamental para compreender as mudanças de energia durante o processo, ou seja, os parâmetros termodinâmicos desempenham um papel importante ao indicar como a energia se transforma durante a adsorção, permitindo estimar o efeito da temperatura na remoção de contaminantes. Grandezas como a variação padrão da energia livre de Gibbs (ΔG^0), a variação de entalpia (ΔH^0) e a variação de entropia (ΔS^0) são úteis para determinar se o processo de adsorção é espontâneo, exotérmico ou endotérmico, além de indicar se o adsorvente possui alta afinidade pelo adsorvato (Thomas; Crittenden, 1998 Weber Jr.; Mcginley; Katz, 1991). E por meio da equação de Van't Hoff (Equação 3.17), a qual é obtida pela combinação da equação da energia livre de Gibbs (Equação 3.15) e a equação do terceiro princípio da termodinâmica (Equação 3.16).

$$\Delta G^0 = -RTlnK_e^0 \tag{3.15}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{3.16}$$

$$LnK_e^0 = -\frac{\Delta H^0}{R}.\frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \tag{3.17}$$

Onde R é a constante universal dos gases (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$, T a temperatura absoluta (Kelvin) e K_e^0 é a constante de equilíbrio termodinâmico (adimensional). A variação de entalpia (ΔH^0) e entropia (ΔS^0) são determinados a partir da inclinação e interceptação da reta,

respectivamente, de um gráfico de LnK_e^0 versus $^1/_T$. As unidades comuns de ΔG^0, ΔH^0 e ΔS^0 são J.mol^{-1}, J.mol^{-1} e [J.(mol.K)$^{-1}$], respectivamente (Tran *et al.*, 2022).

Aplicação de abordagens errôneas e de supostas unidades da constante termodinâmica (K_e^0) propagadas na literatura para estudos de termodinâmica da adsorção, ocasionam cálculos de valores distorcidos para parâmetros termodinâmicos e são temas constantes de pesquisas (Anastopoulos; Kizas, 2017). Nesse contexto, o cálculo correto do K_e^0 deve ser realizado em função da constante de equilíbrio (K_x), obtido diretamente do ajuste da isoterma. A depender da unidade de (K_x) a adimensionalização é realizada de diversas maneiras. A saber: quando a unidade de (K_x) for (L/mg) a adimensionalização será realizada segundo Equação 3.18 (Tran, 2022; Wang *et al.*, 2024). Onde Ma é a massa molecular do adsorbato (g/mol); 1000 fator de adimensionalização (mg/g); γ é coeficiente de atividade (=1; adimensional); C^θ é a concentração padrão para grandezas termodinâmicas padrão (segundo a IUPAC, C^θ é 1 mol/L) e n é o expoente do modelo isotérmico.

$$K_e^0 = \frac{k_x 100 M_a C^\theta}{\gamma} \tag{3.18}$$

Valores positivos de ΔH^0 ΔH^0> 0) expressam o caráter endotérmico do processo de adsorção, e valores negativos de ΔH^0 (ΔH^0< 0), exotérmico. Com base na magnitude do ΔHº é possível estimar a ocorrência de quimissorção ou fisissorção. Em geral, quimissorção ocorre em ΔH^0 > 80 kJ/mol e tem uma magnitude mais alta de ΔH^0 do que a fisissorção. O valor de ΔH^0para ligações covalentes (quimissorção) está frequentemente na faixa de 200–800 kJ/mol, enquanto para ligações de hidrogênio (fisissorção) é menor que 40 kJ/mol. Quando (ΔG^0 for negativo (isto é (ΔG^0 < 0), a adsorção é espontânea, e qundo positivo (ΔG^0 > 0) a adsorção é não espontânea. A variação da energia de gibbs padrão (ΔG^0) está mais relacionada ao processo de adsorção ser favorável ao invés de espontâneo. Quando ΔG^{0o} < 0, a adsorção é favorável. E quanto mais negativo ($\Delta G^{0)}$ é, mais favorável é a adsorção, ou seja, mais deslocada em direção a adsorção do adsorbato o equilíbrio será (Tran, 2022).

3.3.5 Adsorção em leito fixo

De acordo com Cooney (1999), o processo de adsorção para o tratamento de efluentes pode ser realizado por diferentes métodos, como batelada agitada, contínuo agitado e coluna de leito fixo. Nos sistemas de batelada agitada e contínuo agitado, o princípio de operação é semelhante, ambos baseados na agitação. A principal diferença é que, no processo contínuo,

após a saturação do adsorvente, a sedimentação do material ocorre em um tanque de decantação separado, permitindo que o processo seja ininterrupto, ao contrário do sistema em batelada.

Embora esses sistemas sejam simples, para o tratamento de grandes volumes de efluentes industriais, é preferível o uso de coluna de leito fixo de fluxo contínuo. Nesse sistema, o leito contém partículas de adsorvente fixo, e o efluente é alimentado continuamente, podendo seguir fluxo ascendente ou descendente, até que o adsorvente atinja sua saturação, o que compromete a eficácia do processo de separação. Dessa forma, quando o adsorvente satura, o fluxo da fase fluida é redirecionado para um segundo leito, permitindo a substituição ou regeneração do primeiro leito. Assim, o processo se torna contínuo para a fase fluida e descontínuo para o leito de adsorvente sólido (McCabe; Smith; Harriott, 2004).

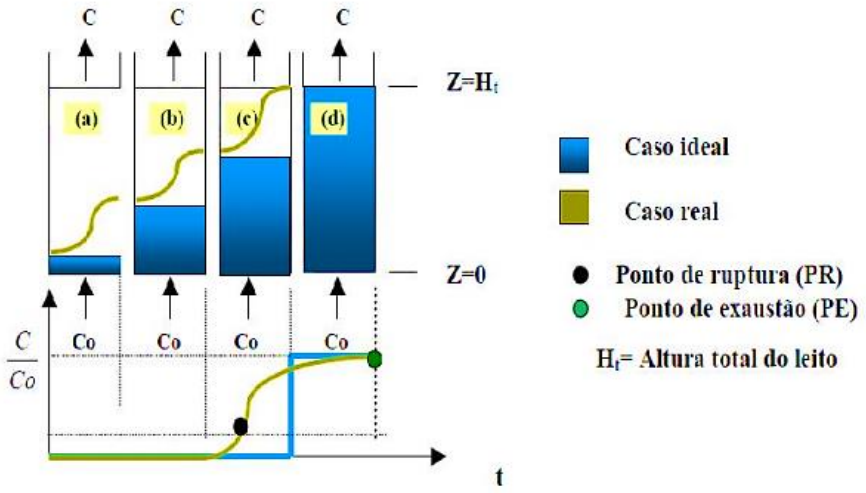
O fluxo ascendente é frequentemente recomendado em sistemas de adsorção em leito fixo, pois ajuda a minimizar os efeitos da gravidade, facilitando o movimento do adsorvato através do leito de adsorvente. Isso resulta em uma maior eficiência de adsorção, já que o fluido ascendente pode reduzir o risco de compactação do leito, permitindo que as partículas de adsorvente interajam melhor com o adsorvato. Por outro lado, o fluxo descendente é mais apropriado quando se trabalha com adsorventes frágeis, pois ele previne a fluidização das partículas e o atrito com as paredes da coluna. Essa configuração é útil em situações onde o adsorvente precisa ser protegido de danos físicos durante o processo de adsorção (Oliveira, 2011; Nascimento *et al.*, 2014; Rajandran *et al.*, 2024).

Compreender as propriedades físico-químicas envolvidas no processo de adsorção em leito fixo é fundamental para avaliar a capacidade de retenção da biomassa e determinar o tempo de contato necessário para uma adsorção eficiente. Portanto, o estudo de adsorção em colunas de leito fixo é de extrema importância, pois permite identificar o mecanismo de adsorção mais apropriado para otimizar o processo e garantir melhores resultados na remoção de contaminantes (Nascimento *et al.*, 2014; Patel, 2019).

3.3.5.1 Curva de ruptura

De acordo com Aksu e Gönen (2006), para otimizar o funcionamento e o comportamento dinâmico de uma coluna de adsorção, é essencial construir a curva de ruptura ou breakthrough curve. Essa curva é uma representação gráfica que mostra a concentração normalizada do adsorvato (C_S/C_0) ou a concentração de efluente adsorvido no equilíbrio (C_E) em função do tempo ou do volume de solução tratada, como exemplificado na Figura 3.5. A construção dessa curva permite monitorar a saturação da coluna e avaliar o desempenho do processo de adsorção ao longo do tempo.

Figura 3.5 - Representação típica de zona de transferência de massa em leito fixo



Fonte: Almeida, 2012.

Em síntese, um sistema de coluna de leito fixo possui um tempo de operação que é determinado pela capacidade de adsorção do material adsorvente para o componente de interesse. Esse tempo é frequentemente descrito pela curva de ruptura, que relaciona a variação da concentração do adsorvato na saída do leito com a concentração inicial do fluido (Nascimento *et al.*, 2014; Patel, 2019; Rajandran *et al.*, 2024).

A eficiência operacional de uma coluna de adsorção depende principalmente da dimensão e da configuração da zona de transferência de massa (ZTM), representada na curva de ruptura. A ZTM é a região em que ocorre a maior transferência de massa, situando-se entre a área da coluna já saturada e a parte que ainda contém adsorvente não saturado (Gupta *et al.*, 1997; Cooney, 1999; Peruzzo, 2003; Rajandran *et al.*, 2024).

Na Figura 3.5, observa-se uma região curvilínea de fluxo ascendente, onde o ponto de ruptura (PR) é definido pelo momento em que a concentração do adsorvato na saída da coluna atinge 5% da concentração inicial ou a limitação máxima permitida pelo regulamento para poluentes no efluente. Nesse ponto, a ZTM alcança a parte superior do leito, e a concentração do adsorvato na saída do leito aumenta consideravelmente, conforme mostrado na seção (c). Quando a ZTM ocupa todo o leito e a concentração do fluido de entrada atinge cerca de 90-95% da concentração inicial, chega-se ao ponto de exaustão (PE), indicado na seção (d). De maneira geral, uma curva de ruptura mais ampla indica maior resistência à transferência de massa, enquanto a curva tende a se estreitar conforme essa resistência diminui (Gupta *et al.*, 1997; Cooney, 1999; Almeida, 2012; Neto, 2012; Nascimento *et al.*, 2014).

Diversos fatores influenciam a forma da curva de ruptura em um sistema de coluna de leito fixo, entre esses fatores, destacam-se: o mecanismo do processo de adsorção, a natureza

do equilíbrio de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração do soluto na alimentação, a altura e o diâmetro do leito de adsorvente, bem como a taxa de adsorção do sistema. A forma da curva de ruptura pode variar, sendo que na maioria das vezes, ela pode apresentar um formato em *S*. Contudo, também pode ser representada de outras maneiras, como em degrau, de forma equivalente plana, ou, em alguns casos, de maneira deformada (Gaspar, 2003; Peruzzo, 2003; Aksu; Gönen, 2006; Neto, 2012; Nascimento *et al.*, 2014).

3.3.5.2 Parâmetros operacionais de colunas em leito fixo

A partir de dados experimentais sobre colunas de adsorção, diversos parâmetros operacionais podem ser derivados, sendo fundamentais para o desenvolvimento e otimização de sistemas de leito fixo, especialmente no tratamento de adsorvatos com concentração conhecida. Segundo Gupta *et al.* (1997), no estudo da remoção de íons metálicos com carvão ativado de resíduos de fertilizantes, são essenciais a determinação da capacidade de adsorção, que indica a quantidade máxima de adsorvato que o adsorvente pode reter, a taxa de adsorção, que relaciona a velocidade do processo, e o tempo de saturação, que define o período necessário para que o leito atinja sua máxima capacidade de adsorção. Além disso, a curva de ruptura é usada para identificar o momento em que o efluente começa a conter mais adsorvato, enquanto as zonas de transferência de massa (ZTM) ajudam a avaliar a eficiência da troca entre o adsorvente saturado e o não saturado, sendo esses parâmetros cruciais para o controle e eficiência do processo de adsorção em leitos fixo.

Pelo método ASTM D2854 (*American Society for Testing and Materials*), conhecido como o método da proveta, é encontrado o valor da densidade aparente ($\rho_{ap)}$, relacionando a massa por unidade de volume do adsorvente no leito. Consequentemente, pode-se calcular o volume aparente (V_{ap}), volume total de partículas do leito, para uma determinada massa de adsorvente.

Determina-se também a densidade de empacotamento do leito (ρ_E). Como mostra a Equação 3.19, na qual M_{Ads} é a massa total do leito de partículas na coluna, V_L é o volume interno total da coluna vazia.

$$\rho_E = \frac{M_{Ads}}{V_L} \tag{3.19}$$

Ao encontrar o valor de ρ_E produz-se a porosidade do leito (ε), representado os espaços vazios dentro da coluna preenchida com o sólido poroso, expressa pela Equação 3.20.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_E}{V_L} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L} \tag{3.20}$$

Gupta *et al.* (1997), esclareceu que a área entre o ponto de ruptura e o ponto exaustão chama-se zona de adsorção primária (ZAP). A porção de tempo total que a ZAP leva para se movimentar ao longo da coluna, estabelecendo a ZTM, é dado pela Equação 3.21.

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \tag{3.21}$$

Onde, t_x é o tempo total de estabelecimento da ZAP (min), o V_x consiste no volume de exaustão (mL) e F_m é o fluxo volumétrico do processo ($mL.min^{-1}$).

O tempo necessário para a movimentação da zona de adsorção primária ao longo da coluna pode ser encontrado pela Equação 3.32. Em que, t_δ é o tempo necessário para mover a ZAP (min), o V_x é o volume de exaustão (mL), o V_b é o volume de ruptura (mL) e F_m é o fluxo volumétrico do processo ($mL.min^{-1}$).

$$t_\delta = \frac{V_x - V_b}{F_m} \tag{3.22}$$

E o tempo indispensável para a formação inicial da zona de adsorção primária (t_f) é calculado Equação 3.23.

$$t_f = (1 - F)\, t_\delta \tag{3.23}$$

Na qual, t_δ é o tempo necessário para mover a ZAP (min) e F é a capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura (cm), podendo ser encontrado com a Equação 3.24. Em que, a concentração de entrada e saída da coluna estão representadas por, respectivamente, C_O e C_S ($mg.L^{-1}$).

$$F = \frac{\int_{V_b}^{V_x} (C_O - C_S) dv}{C_O\,(V_x - V_b)} \tag{3.24}$$

Obtém-se a razão da profundidade do leito do adsorvente (U), o comprimento do leito do adsorvente pelo tempo na Equação 3.25.

$$U = \frac{t_\delta}{t_x - t_f} \tag{3.25}$$

Onde, U é a profundidade do leito (cm), t_{δ} representa o tempo necessário para mover a ZAP (min), t_x é o tempo total de estabelecimento da ZAP (min) e t_f é o tempo para a formação da ZAP (mim).

Segundo Cooney (1999), a taxa de uso da superfície sólida usada na adsorção pode ser encontrada pela razão da massa do adsorvente na coluna e o volume da solução tratada no pondo de ruptura, como indica a Equação 3.26. Na qual, M_{Ads} é a massa de adsorvente na coluna (g) e o V_b é o volume de ruptura (mL).

$$Taxa\ de\ uso\ do\ adsorvente = \frac{M_{Ads}}{V_b} \tag{3.26}$$

A capacidade máxima de adsorção (Q_E) em leito fixo ($mg.g^{-1}$), isto é, a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente é indicada na Equação 3.27. Onde, a concentração de entrada e saída da coluna são representadas por C_O e C_S ($mg.L^{-1}$), respectivamente, M_{Ads} indica a massa de adsorvente na coluna (g), F_m expressa a vazão volumétrica utilizada no processo ($L.min^{-1}$) e t é o tempo em questão de adsorção (min) (Nascimento *et al.*, 2014).

$$Q_E = \frac{C_O\ F_m}{M_{Ads}} \cdot \int_0^t \left(1 - \frac{C_S}{C_O}\right)\ dt \tag{3.27}$$

Um projeto eficaz de adsorção em coluna requer a previsão da curva de ruptura e da capacidade de adsorção do sistema para o efluente, levando em consideração as condições operacionais específicas. A combinação dessas previsões possibilita o ajuste dos parâmetros operacionais, como tempo de contato, taxa de fluxo e tipo de adsorvente, garantindo a eficiência e a durabilidade do processo de adsorção em leitos fixos, otimizando a remoção de contaminantes do efluente.

Os dados provenientes de testes laboratoriais ou de planta piloto são fundamentais para o dimensionamento de colunas de leito fixo em grande escala. Duas abordagens principais são adotadas para esse fim: a primeira, baseada em modelos empíricos, utiliza dados experimentais para prever o desempenho da coluna considerando variáveis como a capacidade de adsorção e o tempo de contato. A segunda abordagem aplica modelos matemáticos para descrever a dinâmica de adsorção, levando em conta fatores como a difusão do soluto e a cinética de adsorção, visando otimizar o design e a operação das colunas em larga escala, garantindo eficiência na remoção de contaminantes (Nascimento *et al.*, 2014). Os ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtidos em coluna de leito fixo podem ser avaliados pelos modelos de Thomas, Modelo de Yoon-Nelson e Modelo de Bohart-Adams.

3.4 Carvão ativado

A adsorção é o processo mais simples e de rápida implementação, podendo remover até os menores teores de contaminantes das águas residuais. Seu processo torna-se mais eficiente com a utilização de carvão ativado (CA) como adsorvente, tendo alta eficácia na remoção de inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos em meio aquoso devido sua superfície porosa altamente desenvolvida e reativa (Rambabu *et al.*, 2021; Salomón *et al.*, 2021; Ndagijimana *et al.*, 2023; Sosa *et al.*, 2023; Thakur; Kumar, 2024).

É imprescindível que o adsorvente apresente uma elevada capacidade adsortiva, com sítios acessíveis, ampla área superficial, alta porosidade e resistência mecânica, uma vez que o sucesso do processo de adsorção depende substancialmente das características da superfície do sólido poroso. Em escala industrial, os adsorventes mais comumente empregados incluem carvão ativado comercial, sílica-gel, alumina ativada, zeólitas e argilas. No entanto, o elevado custo desses materiais, que são não renováveis e amplamente disponíveis no mercado, constitui um obstáculo significativo à sua aplicação em grande escala no tratamento de poluentes. Diante disso, diversas pesquisas têm se dedicado a investigar alternativas capazes de reduzir os custos associados aos materiais adsorventes, visando tornar os processos de adsorção mais acessíveis e viáveis para a indústria (Geankoplis; Hersel; Lepek, 2018; Rambabu *et al.*, 2021; Salomón *et al.*, 2021; Sosa *et al.*, 2023; Mishra; Singh; Acharya, 2024; Thakur; Kumar, 2024).

O carvão ativado (CA) tem sido amplamente empregado na remoção de herbicidas devido à sua natureza hidrofóbica, que favorece uma adsorção rápida e eficiente desses contaminantes. O carvão ativado (CA) é um material carbonáceo, amorfo e não-grafítico, cujas propriedades variam conforme a matéria-prima utilizada e o processo de fabricação (Xinhui *et al.*, 2017; Salomón *et al.*, 2021; Thakur; Kumar, 2024). Ressalta-se que os CAs podem ser obtidos a partir de biomassa lignocelulósica como madeira e resíduos agroindustriais, o que diminui o custo do processo, agregando alto valor comercial, além de contribuir para redução dos resíduos sólidos, tornando-se uma matéria-prima promissora para a produção de carvão ativado (CA), devido ao seu elevado teor de carbono, baixo conteúdo inorgânico, além de ser de baixo custo e amplamente disponível. As propriedades do CA, como capacidade de adsorção, estrutura textural e superfície química, dependem do processo de produção (Dias *et al.*, 2007; Rashidi; Yusup, 2017; Sosa *et al.*, 2023; Mishra; Singh; Acharya, 2024).

A produção de carvão ativado ocorre pelo processo de carbonização e ativação, podendo ser de natureza física, através do fornecimento de calor, ou química, por intermédio de reagentes químicos (Dias *et al.*, 2007; Rashidi; Yusup, 2017; Thakur; Kumar, 2024). A

carbonização é um processo de degradação térmica da matéria-prima, realizado em temperaturas que geralmente variam entre 200 a 950 °C, na ausência de oxigênio ou com quantidade limitada deste. Durante esse processo, ocorre a volatilização parcial ou total do material, gerando uma fração gasosa composta principalmente por hidrogênio, hidrocarbonetos leves e alcatrão, além de uma fração sólida rica em carbono. No material resultante, os átomos de carbono se reorganizam, movendo-se pequenas distâncias (menos de 1 nm) para alcançar uma estrutura mais estável, o que facilita a formação de poros no material. Esse rearranjo e a criação de espaços desocupados são fundamentais para o desenvolvimento da porosidade do carvão ativado (Suhas *et al.*, 2016).

O processo de ativação química oferece flexibilidade no controle das características do carvão ativado, permitindo a personalização de suas propriedades para diversas aplicações, como purificação de água, remoção de poluentes do ar e tratamento de resíduos. Ao utilizar diferentes agentes químicos, como ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e outros, é possível ajustar a porosidade e a área superficial do carvão ativado, o que potencializa sua capacidade de adsorção e o torna adequado para uma ampla gama de processos de descontaminação. Esse processo é crucial para a eficiência do material na remoção de contaminantes (Heidarinejad *et al.*, 2020; Sosa *et al.*, 2023; Mishra; Singh; Acharya, 2024; Thakur; Kumar, 2024).

3.4.1 Propriedades do carvão ativado

A presença de poros em um sólido está diretamente relacionada à sua aplicabilidade, pois os poros aumentam a área superficial e proporcionam locais para a adsorção de moléculas. No caso do carvão ativado (CA), sua alta porosidade é resultante de processos de modificação física e/ou química, os quais são realizados para aumentar a porosidade interna. Isso confere ao CA uma elevada capacidade de adsorção, tornando-o eficaz na remoção de contaminantes em diversos processos de purificação (Sun *et al.*, 2017; Heidarinejad *et al.*, 2020).

A *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC classifica a porosidade dos sólidos de acordo com a geometria dos poros, como cilindros, fendas, funis e frascos de tinta (Gregg; Sing, 1982). Além disso, os poros são agrupados em intervalos de tamanho (como microporos, mesoporos e macroporos), conforme apresentado na Tabela 3.3. Nos microporos, ocorrem os processos de adsorção nos sítios ativos; enquanto os mesoporos e macroporos facilitam o fluxo de adsorção, funcionando como canais para o transporte das moléculas até os sítios de sorção, o que promove maior difusão intrapartícula e reduz o tempo de processamento. Dessa forma, técnicas como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) são essenciais para

compreender a morfologia do carvão ativado, o que contribui para a otimização do processo e aumenta a eficácia na remoção de poluentes (Xiao *et al.*, 2012; Sun *et al.*, 2017; Heidarinejad *et al.*, 2020; Thakur; Kumar, 2024).

Tabela 3.3 - Classificação da IUPAC em relação ao tamanho dos poros (diâmetro)

Classificação	Tamanho do poro (diâmetro)
Microporos	Inferior a 2 nm
Mesoporos	Entre 2 nm e 50 nm
Macroporos	Superior a 50 nm

Fonte: Adaptado Gregg; Sing (1982).

Os métodos para determinar a distribuição da área e do volume de poros frequentemente utilizam isotermas de dessorção de nitrogênio a baixas temperaturas. Esses métodos se baseiam nos modelos de Barrett, Joyner e Halenda (BJH) para a avaliação de mesoporos, e nos modelos de Horváth e Kawazoe (HK) para microporos (Barrett; Joyner; Halenda, 1951; Horváth; Kawazoe, 1983).

A área superficial específica (S_{BET}) é uma propriedade crucial para a adsorção em materiais porosos, como os carvões ativados (CAs). Ela é composta pela área externa das partículas e, em grande parte, pela área interna, que inclui as paredes de rachaduras, cavidades e poros (Heidarinejad *et al.*, 2020). Para determinar essa área superficial específica de CAs utiliza-se o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), baseado nas isotermas de adsorção, o método avalia a relação entre um gás (adsorvato) e um material poroso (adsorvente) para preencher uma monocamada na superfície do sólido. Normalmente, utiliza-se nitrogênio a uma temperatura de 77 K para determinar o volume adsorvido em diferentes pressões, permitindo a quantificação precisa da área superficial do material (Brunauer; Emmett;Teller, 1938; Brunauer *et al.*, 1940).

Os CAs possuem diversos heteroátomos, como oxigênio, hidrogênio, enxofre e nitrogênio, que afetam suas propriedades. Esses elementos podem ser derivados do material precursor, incorporados durante o processo de carbonização ou por tratamentos subsequentes, como a ativação. A presença desses grupos modifica a superfície química do carvão, alterando características como polaridade, acidez e reatividade, que são cruciais para os mecanismos de adsorção (Yang *et al.*, 2019, Sosa *et al.*, 2023).

Grupos funcionais de oxigênio, como carboxílicos, fenóis e hidroxilas, lactonas, hidroxilos, carbonilos, quinonas e pironas são os mais comuns e podem ser identificados por técnicas como titulação de Boehm e espectroscopia de infravermelho com transformada de

Fourier (FTIR). O tipo e a quantidade desses grupos funcionais são fundamentais para determinar o caráter ácido ou básico da superfície porosa, os quais são influenciados pela escolha do método de ativação, química ou física, além de fatores como temperatura e agentes ativadores (Shafeeyan *et al.*, 2010; Heidarinejad *et al.*, 2020; Sosa *et al.*, 2023).

Os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado desempenham um papel fundamental em suas propriedades de adsorção, influenciando diretamente sua capacidade de interagir com diferentes tipos de compostos. Entre os principais grupos, destacam-se os carboxílicos (-COOH), que aumentam a polaridade da superfície e facilitam a interação com moléculas polares, além de promover a troca iônica, sendo eficazes na remoção de contaminantes iônicos, como metais pesados. Os fenóis (-OH) e hidroxilas (-OH) também contribuem para a adsorção de compostos orgânicos, influenciando a acidez e a polaridade da superfície, o que amplia a eficácia do carvão em diversas aplicações, como purificação de água e ar (Gayathiri *et al.*, 2022; Sosa *et al.*, 2023; Mishra; Singh; Acharya, 2024).

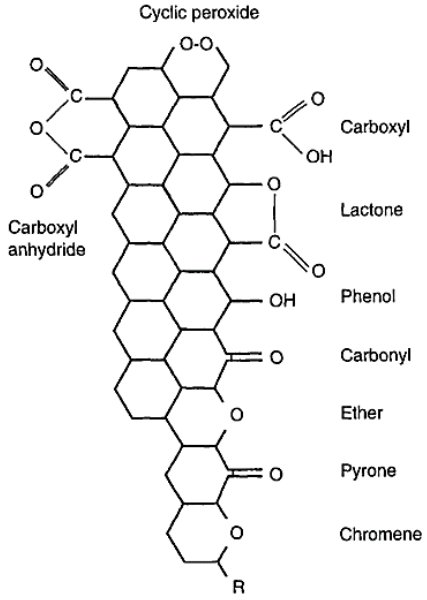
Além disso, grupos como as lactonas, formadas pela cicloadição de grupos carbonila, podem alterar a reatividade e a polaridade do carvão ativado, aumentando a disponibilidade de sítios ativos para adsorção. Os carbonilos (C=O), presentes em formas como cetonas e aldeídos, também incrementam a polaridade da superfície e favorecem a adsorção de compostos orgânicos. Já as quinonas, geradas pela oxidação de compostos fenólicos, aumentam a reatividade da superfície, permitindo interações em processos redox e ampliando a capacidade de remoção de contaminantes. Por fim, as pironas, que atuam como bases de Lewis, influenciam a basicidade do carvão ativado, o que melhora a adsorção de compostos ácidos, ampliando o leque de contaminantes que podem ser removidos (Gayathiri *et al.*, 2022; Sosa *et al.*, 2023; Mishra; Singh; Acharya, 2024).

Ressalta-se, eficiência da troca iônica no carvão ativado é mais eficiente pela presença de grupos ácidos, como carboxilas, fenóis e lactonas, que tornam sua superfície polar e hidrofílica. Esses grupos se formam em temperaturas mais baixas ou durante a ativação química. Em contrapartida, os grupos básicos, como pironas e quinonas, surgem durante a ativação física a altas temperaturas e possuem estrutura capaz de atrair prótons e atuar como bases de Lewis, o que fortalece a basicidade do carvão ativado (Montes-Morán *et al.*, 2004; Heidarinejad *et al.*, 2020; Gayathiri *et al.*, 2022; Sosa *et al.*, 2023; Mishra; Singh; Acharya, 2024). A Figura 3.6 mostra os grupos funcionais encontrados na superfície de carvão ativado.

Em síntese, a presença de grupos funcionais na superfície do carvão ativado confere-lhe uma grande versatilidade, permitindo sua aplicação eficaz na adsorção de diversos contaminantes em processos industriais e ambientais. Além disso, esses grupos funcionais

desempenham um papel crucial na otimização de processos de purificação e no tratamento de águas e efluentes.

Figura 3. 6 - Grupos funcionais de oxigênio presentes em superfície de carvão ativado



Fonte: KONWAR, 2016.

A eficiência da capacidade de adsorção do carvão ativado (CA) pode ser afetada pela presença de substâncias externas, como impurezas ou contaminantes indesejados, que bloqueiam os poros e dificultam a interação do CA com as moléculas-alvo. Por isso, uma característica desejável do carvão ativado é sua estrutura predominantemente amorfa, que favorece a formação de uma rede porosa desordenada e, consequentemente, proporciona uma maior área superficial, essencial para otimizar a adsorção (Lewoyehu, 2021; Ullah *et al.*, 2024).

A estabilidade térmica é uma característica essencial do carvão ativado, pois assegura a manutenção de sua estrutura porosa e integridade física durante os processos de adsorção, prevenindo colapsos estruturais e a decomposição dos grupos funcionais presentes em sua superfície, que são cruciais para a interação com os poluentes (Saka, 2012). Para avaliar essa estabilidade, as técnicas de Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) desempenham um papel fundamental. A TGA permite monitorar as alterações na massa do material em função da temperatura e/ou do tempo, em uma atmosfera controlada, possibilitando a identificação de compostos voláteis e resíduos que possam afetar a estabilidade do material. A DTG, por sua vez, oferece informações precisas sobre as taxas de decomposição, possibilitando a identificação das faixas de temperatura nas quais ocorrem as transformações térmicas relevantes (Saka, 2012; Sosa *et al.*, 2023; Mishra; Singh; Acharya, 2024).

O carvão ativado é um material altamente versátil, utilizado em diversos setores devido às suas excelentes propriedades de adsorção e catalisação. Com a crescente demanda por este material, surge a necessidade urgente de explorar fontes alternativas, renováveis e mais econômicas para a sua produção, a fim de garantir uma oferta sustentável e acessível.

3.4.2 Biomassa como material precursor de carvão ativado

A biomassa lignocelulósica tem se destacado como uma fonte de energia renovável amplamente disponível, oferecendo diversos benefícios ambientais. Proveniente da fotossíntese de plantas terrestres, a biomassa é considerada a melhor matéria-prima para a produção de carvão ativado (CA), sendo a única fonte renovável de carbono verde. Além disso, sua utilização evita a poluição ambiental e o desperdício de recursos, ao contrário de outros processos de descarte ou queima. A aplicação da biomassa lignocelulósica na síntese de carvão ativado proporciona vantagens como acessibilidade, sustentabilidade e renovabilidade. O CA derivado da biomassa é mais econômico, versátil e pode ser adaptado para uma variedade de aplicações, superando os métodos convencionais de produção de carvão ativado comercial (Saka, 2012; Mishra; Singh; Acharya, 2024).

Para transformar a biomassa em um material poroso com alta capacidade de adsorção, é necessário um processo de carbonização controlada, no qual a celulose e a hemicelulose, principais componentes da biomassa, se decompõem em gases voláteis durante a pirólise, deixando para trás uma estrutura de carbono que contribui para a formação de poros. A lignina, por sua vez, é mais resistente e permanece em maior proporção, proporcionando estabilidade estrutural ao material. Após a carbonização, a ativação física ou química é aplicada para aumentar a porosidade, expandindo a área superficial e aprimorando a capacidade de adsorção do carvão ativado. Dessa forma, a qualidade do carvão ativado depende de um controle rigoroso das condições de carbonização, que devem garantir a preservação dos componentes essenciais da biomassa para gerar um material de alto desempenho (Saka, 2012; Lewoyehu, 2021; Mishra; Singh; Acharya, 2024; Ullah *et al.*, 2024).

Carvões ativados derivados de biomassas lignocelulósicas têm se mostrado altamente eficazes no tratamento de águas residuais, especialmente na remoção de metais pesados, compostos orgânicos e outras impurezas encontradas em águas industriais. Suas características, como elevada capacidade de adsorção, porosidade e grande área superficial, tornam esses materiais ideais para essas aplicações. Além disso, o carvão ativado apresenta satisfatória seletividade, sendo capaz de remover de maneira eficiente contaminantes específicos, o que

amplia seu potencial no tratamento de efluentes (Mishra; Singh; Acharya, 2024; Ullah *et al.*, 2024).

Amazônia, reconhecida por sua vasta biodiversidade, é rica em uma grande variedade de frutos, cujos resíduos, gerados tanto no processamento industrial quanto de forma natural, podem ser aproveitados de maneira sustentável. Diversos estudos têm investigado a produção de carvão ativado a partir da biomassa lignocelulósica residual desses frutos típicos da região, com ênfase na remoção de contaminantes como corantes, metais pesados, fármacos e pesticidas, conforme detalhado na Tabela 3.4. Esses estudos demonstram que esses resíduos representam uma fonte promissora para a produção de carvão ativado com alta capacidade de adsorção, contribuindo para a sustentabilidade ambiental e estimulando a economia local.

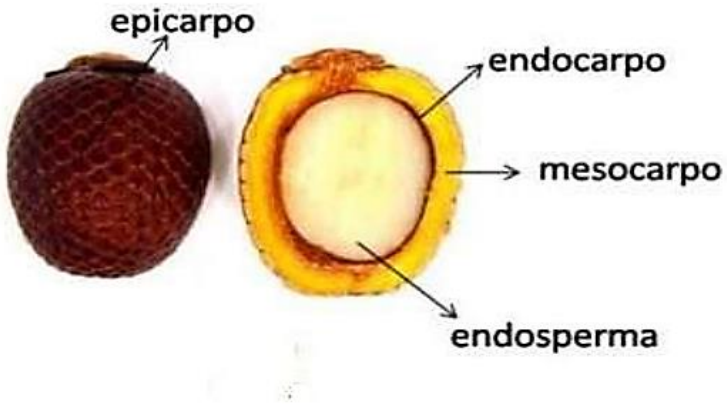
Tabela 3.4 - Carvões ativados de diferentes biomassas amazônicas

Precursor do CA	**Adsorvato**	**Referência**
Casca de cupuaçu	Ciprofloxacino e Norfloxacino	Nascimento (2024)
Casca do cupuaçu e caroço de açaí	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	Oliveira (2023)
Caroços de açaí	Atrazina	Ramirez *et al.* (2023)
Casca da castanha do Pará	Fenol	Silva (2023)
Caroços de açaí	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	Ramirez *et al.* (2022)
Pecíolo de buriti	Ciprofloxacino	Fortunato *et al.* (2022)
Caroço de buriti	Corante azul de metileno	Campelo *et al.* (2022)
Endocarpo do murumuru	Naproxeno e Ibuprofeno	Costa *et al.* (2021)
Sementes de açaí	Íons metálicos	Queiroz *et al.* (2020)
Caroço do tucumã	Diclofenaco de sódio	Costa (2020)
Casca de buriti	Cobre (II)	Esquerdo (2019)
Casca da castanha do Pará e caroço do açaí	Corante azul básico 26	Souza *et al.* (2019)
Caroço de buriti	Cobre (II)	Pinto; Silva; Saraiva (2013)

O buriti (*Mauritia flexuosa* L.) é uma fruta típica da região amazônica, amplamente encontrada em áreas alagadas e margens de rios e igarapés. Esta palmeira, que pode atingir até 30 metros de altura, a fruta do buriti é uma fruta de cor laranja ou amarela, com uma casca espessa que é composta por três camadas: a epicarpo (camada externa), o mesocarpo (camada intermediária), o endocarpo (camada interna) e endosperma (ou semente), como mostra a Figura 3.7, possui uma polpa doce e cremosa, rica em vitamina A e antioxidantes. Seu sabor peculiar, que mistura o doce e o ácido, é apreciado tanto *in natura* quanto em preparações como sucos,

vinhos sorvetes, geleias, entre outros. Além disso, o buriti é considerado um alimento funcional, sendo altamente nutritivo e benéfico para a saúde ocular e a imunidade (Carneiro, 2011; Vieira *et al.*, 2011; Sampaio; Carrazza, 2012; Rabelo; França, 2015).

Figura 3.7 - Fruto do Buriti e suas camadas



Fonte: Carvalho, 2011.

O fruto apresenta um endocarpo esponjoso, delgado e amarelado, composto principalmente por celulose, com baixa densidade, permitindo sua flutuação em água. O endosperma, ou semente, é ovoide, muito duro e possui, em média, 2,5 cm de diâmetro, ocupando cerca de 70-80% do volume total do fruto (Rabelo; França, 2015).

Além de seu valor nutricional, o buriti tem grande importância cultural e econômica para as comunidades amazônicas. A palmeira e o fruto são fonte de alimento, mas também oferece outros produtos, como a fibra de suas folhas, semente, pecíolo e estipe, utilizados na fabricação de artesanatos (brinquedos, joias, cintos, bolsas, chapéus, cestos), utensílios (rolhas, paneiros, tipiti, rede) e o óleo extraído da polpa, que é empregado na indústria de cosméticos, de limpeza e na indústria alimentícia (Esquerdo, 2019). No entanto, não existe muitas finalidades para o seu endocarpo, sendo a camada mais próxima da polpa da fruta e geralmente envolve a semente. Esta parte do fruto tem uma consistência fibrosa e, em termos de composição, é rica em substâncias orgânicas, como celulose e lignina, podendo ter a sua transformação em carvão ativado, um material altamente poroso com grande capacidade de adsorção (Pinto; Silva; Saraiva, 2013; Carrazza, 2012; Rabelo; França, 2015; Pezoti *et al.*, 2014; Campelo *et al.*, 2022).

3.5 Planejamento experimental

O planejamento de experimentos (DOE – *Design of Experiments*) é uma técnica estatística utilizada para entender as relações de causa e efeito em um processo, fundamentada nos princípios de replicação, aleatoriedade e blocagem (Calado; Montgomery, 2003). Diferente dos experimentos convencionais, em que as variáveis são alteradas individualmente, o DOE manipula os fatores simultaneamente, permitindo uma análise mais abrangente, incluindo interações entre eles. Segundo Montgomery (2017), o DOE envolve a alteração controlada das variáveis de entrada para identificar as causas das mudanças na resposta, possibilitando a criação de modelos de regressão para otimizar processos e apoiar decisões estratégicas.

A otimização dos processos, portanto, pode ser alcançada com maior precisão, reduzindo custos e tempo de experimentação. Na adsorção, o planejamento pode ser aplicado em diversas etapas do experimento, desde a preparação do material adsorvente até a execução dos ensaios de adsorção, permitindo a determinação das condições ótimas para maximizar a eficiência do processo de adsorção, levando em consideração variáveis como pH, temperatura, tempo de contato, entre outros fatores relevantes.

3.5.1 Planejamento de Box-Behnken

Dentre as técnicas de planejamento, o Box-Behnken destaca-se por suas características específicas, sendo utilizado para modelar superfícies de resposta de ordem quadrática. Com planejamento de três níveis por fator (3^k), que combina a estrutura fatorial 2^k com um delineamento de bloco incompleto, possibilitando assim identificar efeitos não lineares e interações (Box; Behnken; 1960). Os tratamentos são aplicados nos pontos médios das arestas do espaço experimental, o que contribui para estimativas mais precisas. Além disso, sua característica rotacional distribui os tratamentos de forma equilibrada ao longo dos níveis dos fatores, melhorando a robustez e confiabilidade do experimento (Montgomery, 2017).

O número de experimentos necessários para o desenvolvimento do planejamento de Box-Behnken (PBB), onde N, k e C_0, correspondem respectivamente ao número de experimentos, número de variáveis (fatores), e o número de pontos centrais é definido pela Equação 3.27 (FERREIRA *et al.*, 2007).

$$N = 2k(k-1) + C_0 \tag{3.27}$$

3.5.2 Função Desejabilidade

Segundo Derringer e Suich (1980), a desejabilidade é uma abordagem analítica empregada na otimização de funções multiresposta, descrita por um modelo ajustável ($\hat{Y}_i$) , na qual cada variável de resposta é transformada em uma função de desejabilidade ($d_i, 0 \leq d_i, \leq 1$), onde $d_i = 1$ representa a resposta desejável (região aceitável) e $d_i = 0$ a resposta completamente indesejável (fora da região aceitável). O valor de d_i aumenta conforme a desejabilidade da variável correspondente cresce (Khuri; Cornell, 1996). O processo de otimização por meio da função de desejabilidade ocorre em duas fases: na primeira, são identificados os níveis das variáveis independentes que, simultaneamente, resultam em valores mais desejáveis para as variáveis dependentes; na segunda, a desejabilidade global é maximizada considerando os fatores controláveis (Mourabet *et al.*, 2017).

Diferentes tipos de funções desejabilidade podem ser utilizadas, com variáveis de resposta que apresentam valor inferior, superior e mediano, respectivamente Ii, Si e Mi, desejados para a resposta Yi com $I_i \leq M_i, \leq S_i$.

Caso o valor alvo Mi para a resposta $\hat{Y}_i$ é do tipo mediana, então sua função desejabilidade individual é:

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 0 & \text{Se } \hat{Y}_i(x) < I_i \\ \left(\dfrac{\hat{Y}_i(x) - I_i}{M_i - I_i}\right)^s & \text{Se } I_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq M_i \\ \left(\dfrac{S_i - \hat{Y}_i(x)}{S_i - M_i}\right)^t & \text{Se } M_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq S_i \\ 0 & \text{Se } \hat{Y}_i(x) > S_i \end{cases}$$

E m que $Ii\ e\ Si$ são o menor e o maior valor aceitável para a resposta, respectivamente, e $s\ e\ t$ são o peso, que quando iguais a um (1) a função desejabilidade aumenta linearmente com Mi. Com relação aos expoentes, escolhendo $s < 1\ e\ t < 1$ a função é do tipo convexa; e para $s > 1\ e\ t > 1$ a função é do tipo côncava.

Caso o valor alvo Mi para a resposta $\hat{Y}_i$ é do tipo superior, então sua função desejabilidade individual é:

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 0 & \text{Se } \hat{Y}_i(x) < I_i \\ \left(\dfrac{\hat{Y}_i(x) - I_i}{M_i - I_i}\right)^s & \text{Se } I_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq M_i \\ 1{,}0 & \text{Se } \hat{Y}_i(x) > S_i \end{cases}$$

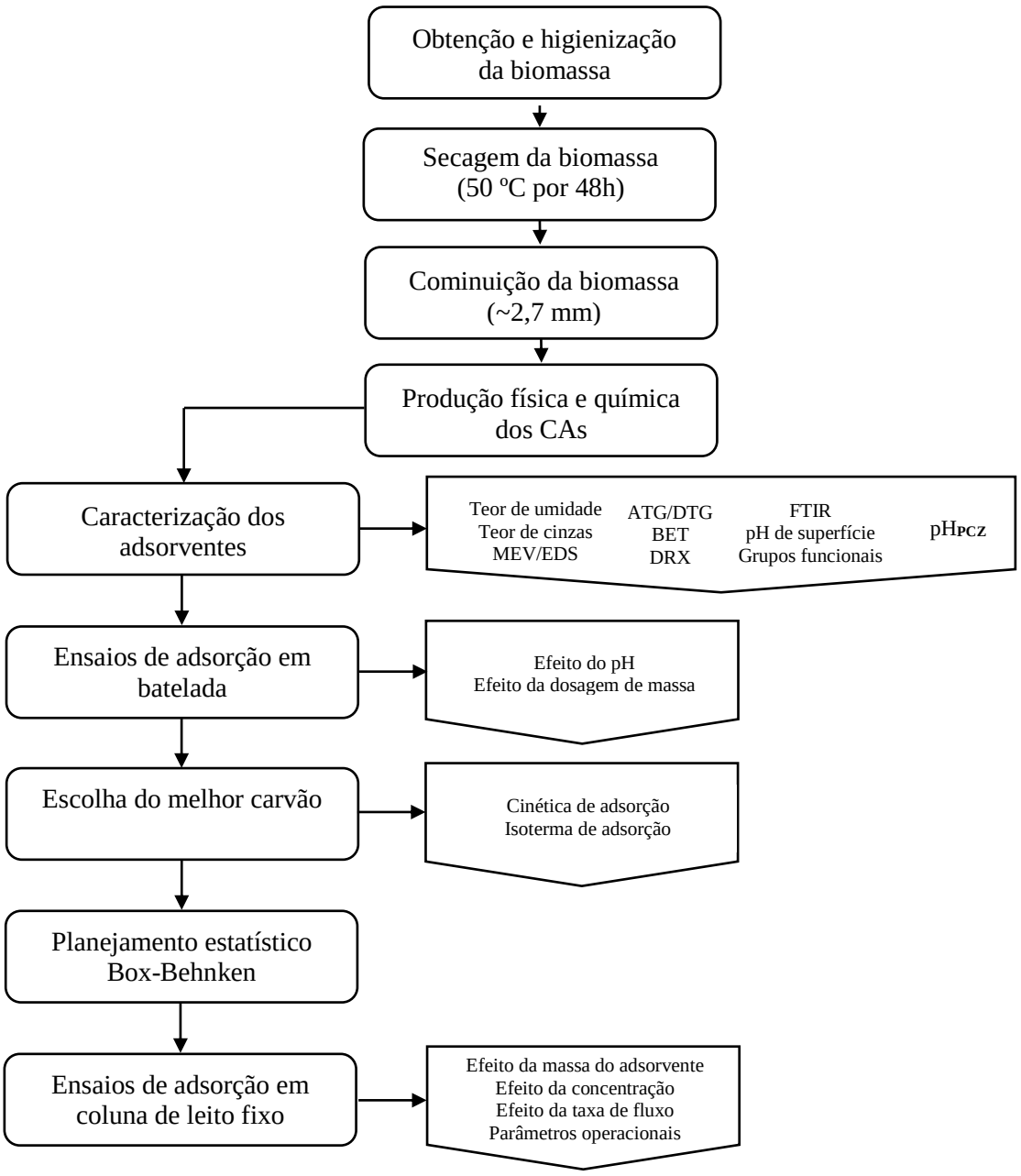
Caso o valor alvo Mi para a resposta $\hat{Y}_i$ é do tipo inferior, então sua função desejabilidade individual é:

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 1{,}0 & \text{Se } M_i < \hat{Y}_i(x) \\ \left(\dfrac{\hat{Y}_i(x) - I_i}{M_i - I_i}\right)^t & \text{Se } M_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq S_i \\ 0 & \text{Se } \hat{Y}_i(x) > S_i \end{cases}$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção aborda-se o procedimento experimental utilizado para o estudo de remoção do herbicida 2,4-D por meio da adsorção em carvões ativados granulares, provenientes do endocarpo e endosperma do buriti (*Mauritia flexuosa* L.), nos processos em batelada e coluna de leito fixo. O Fluxograma 4.1 apresenta as etapas do processo metodológico desde a obtenção da biomassa, preparação e caracterização dos CAs até os ensaios adsortivos nos sistemas de adsorção, metodologia adaptada de Pinto, Silva e Saraiva (2013) e Costa *et al.* (2021).

Fluxograma 4.1 - Desenho esquemático das etapas do processo metodológico



Os ensaios experimentais foram desenvolvidos nos Laboratórios de Secagem e Recobrimento de Partículas (LSRP) e de Caracterização de Partículas (LCP), ambos localizados na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará (UFPA).

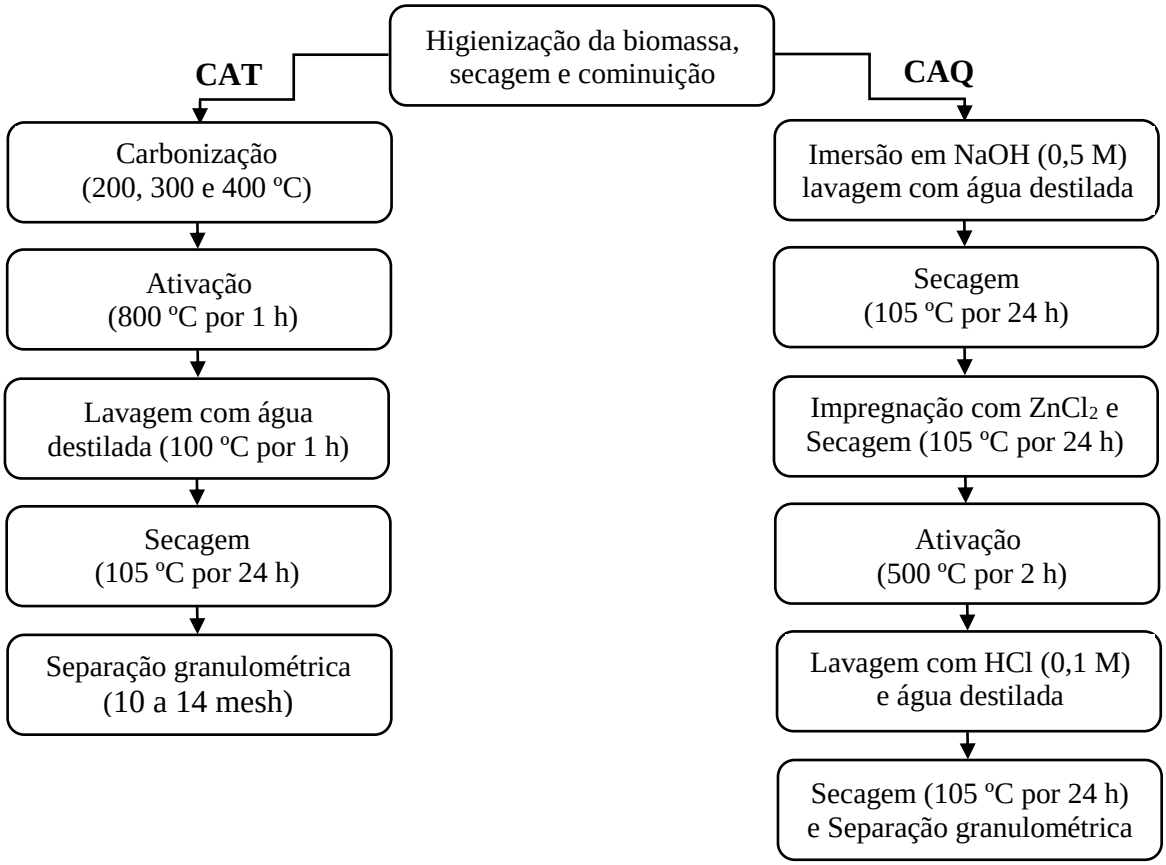
4.1 Produção de carvão ativado

O endocarpo e endosperma de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) foi fornecido por produtores de polpa de buriti da Ilha do Combu no município de Belém, estado do Pará. Após o recebimento da matéria-prima, realizou-se a seleção dos mesmos, separando os endocarpos e endospermas que apresentavam resíduos de polpa, microrganismos e/ou que estavam em estado de putrefação. Posteriormente, foram devidamente higienizados com água destilada, seguido da secagem em estufa de ventilação (Fabbe), durante 48 horas a 50 ºC. Em seguida, foram cominuídos em moinho de facas no diâmetro médio de aproximadamente 2,7 mm, como mostra a figura 4.1. Por fim, a biomassa foi armazenada em recipientes higienizados e identificados, para posterior ativação e produção de carvão granular ativado.

Figura 4.1 – Endocarpo e endosperma de buriti após higienização e secagem (a) e após cominuição (b)

O Fluxograma 4.2 demonstra as etapas do processo de produção dos carvões ativados granulares térmico e químico, respectivamente, CAT e CAQ.

Fluxograma 4.2 - Desenho esquemático do processo de produção de CAT e CAQ



4.1.1 Ativação térmica

O endocarpo e endosperma do buriti (*Mauritia flexuosa* L.) sofreu carbonização em forno mufla (Linn Elektro Therm LM 312) a taxa de 10 ºC/min, permanecendo 1 hora na temperatura de 200 ºC, 1 hora a 300 ºC e 3 horas a 400 ºC. A ativação térmica ocorreu a 800 ºC durante 1 hora. A amostra foi resfriada na presença de ar. O CAT preparado foi imerso em água destilada na proporção de 1:3 (massa/volume) e aquecido a 100 ºC por 1 hora para remoção de impurezas grosseiras da superfície do sólido, sendo filtrado e submetido a secagem em estufa (Memmert UM300) a 105 ºC por 24 horas, e posteriormente, ocorreu a separação granulométrica utilizando peneiras de 10 a 14 mesh (1,70 mm a 1,18 mm). Sendo armazenados em frasco de vidro no dessecador. A figura 4.2 mostra o CAT produzido.

Figura 4.2 - Endocarpo e endosperma de buriti antes da ativação térmica (a) e CAT (~1,18 mm) produzido (b)

4.1.2 Ativação química

Na ativação química a matéria-prima, inicialmente, foi imersa em NaOH (0,5 M), na proporção de 1:2 (massa/solução) com tempo de contato de 6 horas, sob agitação a cada 1 hora. Em seguida, o endocarpo e endosperma de buriti foi lavado com água destilada até a solução lavada indicar pH 7,0 e seco em estufa (Memmert UM300) por 24 horas a 105 ºC. Posteriormente, o percursor foi impregnado com $ZnCl_2$, na proporção de 2:1 (massa ativador/massa biomassa), em imersão por 24 horas sob agitação a cada 6 horas. O material foi filtrado e seco em estufa (Memmert UM300) a 105 ºC por 24 horas. A carbonização foi realizada em forno mufla (Linn Elektro Therm LM 312), com taxa de aquecimento de 10ºC/min, a 500 ºC por 2 horas.

O CAQ preparado foi imerso em solução de HCl (0,1 M) por 1 hora, na proporção 1:2 (massa/volume), filtrado e lavado com água destilada a temperatura ambiente. Em seguida, o carvão foi misturado com água destilada na proporção de 1:3 (massa/volume) e aquecido durante 1 hora em manta térmica (QUIMIS Q321A26) até a ebulição, sendo agitado com bastão de vidro a cada 30 minutos. Após isto, foi lavado com água destilada em temperatura ambiente até a solução lavada indicar pH 7,0. Por fim, foi submetido a filtração e a secagem em estufa (Memmert UM300) a 105 ºC por 24 horas. A amostra foi peneirada utilizando peneiras de 10 a 14 mesh (1,70 mm a 1,18 mm), e posteriormente, armazenada em frasco de vidro no dessecador.

A Figura 4.3 demonstra o endocarpo e endosperma de buriti após impregnação química e o carvão ativado granular químico produzido.

Figura 4.3 - Endocarpo e endosperma de buriti após ativação com $ZnCl_2$ (a) e CAQ (~1,18 mm) produzido (b)

4.2 Caracterização física e textural

A caracterização dos carvões foram realizadas no Laboratório de Secagem e Recobrimento de Partículas (LSRP) e no Laboratório de Caracterização de Partículas (LCP), localizados na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará ,UFPA), no Laboratório de Metalografia do Instituto Federal do Pará (IFPA) - Campus Belém, no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) e Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEPA), ambos localizados na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Na Tabela 4.1 está descrito as análises e a Instituição na qual foram realizadas.

Tabela 4.1 - Análises realizadas para a caracterização dos carvões ativados

Análise	Método/Norma	Instituição
Teor de umidade	ASTM D2867-17	UFPA
Teor de cinzas	ASTM D2866-11	UFPA
MEV/EDS	Microscopia e espectroscopia	IFPA
ATG/DTG	Analisador termogravimétrico	UNICAMP
S_{BET}	ASAP – adsorção física	UNICAMP
DRX	Difratômetro de raio x	UNICAMP
FTIR	Espectrômetro de infravermelho	UNICAMP
pH de superfície	ASTM D3838-05	UFPA
Grupos funcionais de superfície	Titulação (BOEHM)	UFPA
PCZ	DRIFT	UFPA

4.2.1 Teor de umidade

A análise do teor de umidade foi realizada segundo a Norma ASTM D2867-17. Pesou-se o cadinho de porcelana com tampa em balança analítica (Shimadzu AUY220), adicionou-se ao recipiente 1 g de carvão ativado. No forno mufla (Linn Elektro Therm LM 312), o cadinho com amostra permaneceu por 3 horas a temperatura de 150 ºC, em seguida, tampou-se o cadinho e transferiu-o para o dessecador, até atingir temperatura ambiente. Por fim, pesou-se o cadinho com amostra e tampa. Este procedimento foi realizado em triplicata para cada CAG produzido. Para obtenção do teor de umidade (U%), utilizou-se a Equação 4.1, na qual B é massa do cadinho com tampa (g); C é a massa do cadinho com tampa e amostra (g) e D é a massa do cadinho com tampa e amostra seca (g).

$$U\ \% = \frac{(C\text{-}D)}{(C\text{-}B)}100 \tag{4.1}$$

4.2.2 Teor de cinzas

Seguindo a Norma ASTM D2866-11, obteve-se o teor de cinzas dos carvões ativados produzidos. Primeiramente, o cadinho foi aquecido em forno mufla (Linn Elektro Therm LM 312), durante 1 hora na temperatura de 650 ºC, após este processo, retirou-se o cadinho da mufla quando o mesmo alcançou 100 ºC, aproximadamente. Em seguida, foi armazenado em dessecador até encontrar-se em temperatura ambiente, pesou-se o mesmo em balança analítica (Shimadzu AUY220).

Posteriormente, pesou-se 1 g de carvão ativado, este após a retirada da umidade. No forno mufla, o cadinho com amostra permaneceu por 1 hora a temperatura de 280 ºC, em seguida, calcinou-se a amostra por 4 horas a 650 ºC. O cadinho foi retirado da mufla quando o mesmo alcançou 100 ºC, foi armazenado em dessecador até encontrar-se em temperatura ambiente. Por fim, pesou-se o cadinho com amostra novamente. Este procedimento foi realizado em triplicata para cada CAG produzido. O teor de cinzas (Tc%) foi calculado através da Equação 4.2, na qual, B representa a massa do cadinho antes da calcinação (g); C a massa do cadinho e amostra antes da calcinação (g) e D a massa do cadinho e amostra após a calcinação (g).

$$Tc\ \% = \frac{(D\text{-}B)}{(C\text{-}B)}100 \tag{4.2}$$

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectrometria por energia dispersiva (EDS)

A morfologia das superfícies do endocarpo e endosperma dos carvões granulares ativados antes processo de adsorção foram avaliadas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo Tescan VEGA 3 LMU, com ampliação e profundidade focal de imagem de 5000×, a 15 kV. Equipado com detector EDS (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*), modelo LEO Electron Microscopy/Oxford 6070, para estimar a composição química das superfícies em estudo.

4.2.4 Análises termogravimétricas (ATG/DTG)

A decomposição dos carvões ativados granulares em função da temperatura foi realizada em analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo TGA-60 (Japan). No qual, aproximadamente, 10 mg da amostra foram aquecidas de 30 ºC até 1000 ºC, com taxa de aquecimento de 10 ºC/min, em atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min.

4.2.5 Área superficial específica (S_{BET})

A análise de área superficial específica (S_{BET}) foi realizada para determinar a área superficial, volume e o tamanho dos poros do endocarpo e endosperma de buriti e dos carvões granulares ativados produzidos. As amostras foram desgaseificadas a 70 °C (endocarpo e endosperma) e 340 ºC (CAG) por 4 horas sob vácuo antes de iniciar a adsorção de nitrogênio (N_2). As isotermas de adsorção/dessorção e os volumes de poros dos adsorventes foram obtidas sob atmosfera de nitrogênio, medida a 77 K, utilizando o sistema *Quantachrome Instruments*, modelo NOVA1200e. A área superficial específica (S_{BET}) e o volume total de poros (mesoporos e microporos) foram determinados baseados no método de Brunauer-Emmett- Teller (BET), Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e Horváth e Kawazoe (HK), respectivamente.

4.3 Caracterização química

4.3.1 Difratometria de Raios X (DRX)

As amostras de carvões granulares ativados foram secas por mais de 24 horas em temperatura de 105 °C, em seguida, foram maceradas em almofariz de ágata para diminuição do tamanho das partículas, sendo transferidas para o porta amostra metálico e prensadas manualmente utilizando cilindro metálico. A análise de difração de raios X foi realizada em um

Difratômetro (Philips Analytical X Ray, modelo X'Pert-MPD) com tubo de raios X com ânodo de cobre ($K\alpha^{Cu}$ = 1,54056 Å), sob as condições de intervalo de leitura de 5° a 60° 2θ, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e passo angular de 0,02° 2θ com tempo/passo de 2,0 seg.

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar os grupos funcionais característicos presentes nos carvões ativados do endocarpo e endosperma de buriti, utilizou-se o espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700) no modo de transmitância com o acessório Snap-in baselate pelo método do KBr. As análises das regiões espectrais ocorreram sob as condições de intervalo de leitura de 4000 a 400 cm^{-1} (infravermelho médio - MIR), 128 varreduras com resolução de 4 cm^{-1}.

4.3.3 Determinação do pH de superfície

Seguindo a Norma ASTM 3838-05, em duplicata, realizou-se a aferição do pH dos carvões ativados granulares produzidos. Os CAGs foram secos a 150 °C, em forno mufla (Linn Elektro Therm LM 312), durante 3 horas e colocados em dessecador até atingir a temperatura ambiente. Posteriormente, pesou-se aproximadamente 10 g de amostra em balança analítica (Shimadzu AUY220), a qual foi adicionada em um balão de fundo redondo com 100 mL de água destilada. O balão foi acoplado ao condensador de aquecimento-refluxo por um tempo de 900 segundos, então a amostra foi filtrada e a resfriada até aproximadamente 50 °C, e por fim, o pH da solução filtrada foi medido usando um pHmetro (Bel PHS3BW).

4.3.4 Determinação dos grupos funcionais de superfície

Baseado no método de Boehm (Boehm, 1994; Boehm, 2002) que identifica os grupos funcionais ácidos (GA) e básicos (GB) presentes na superfície de carvões ativados, determinou-se através da técnica de volumetria por neutralização e retorno os grupos funcionais de superfície do CAT e CAQ. Utilizando a solução de ácido clorídrico (HCl) para neutralizar os grupos básicos, como pironas, quinonas e cromeno, e para a neutralização dos grupos ácidos as soluções de hidróxido de sódio (NaOH) que neutraliza os grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos, o carbonato de sódio (Na_2CO_3) para neutralizar grupos carboxílicos e lactonas e o bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) que neutraliza os grupos carboxílicos.

4.3.4.1 Grupos básicos (GB)

Para identificação dos grupos de superfície básicos, em duplicata, utilizou-se 2,5 g de cada carvão ativado produzido, com diâmetro médio < 1,25 mm, e 25 mL de solução padrão de HCl (0,1 N) em erlenmeyer de 125 mL. Os frascos foram vedados com filme plástico de PVC e colocados no banho com agitação reciprocante (Dubnoff SL-157), na temperatura ambiente (28 °C), por 24 horas. Após este período, a suspensão foi filtrada à vácuo com filtro Millipore 0,45 µm e uma alíquota de 10 mL do filtrado foi titulada por uma solução padrão de NaOH (0,1 N) utilizando o indicador fenolftaleína. Em seguida, adicionou-se 5 mL de solução de NaOH (0,1 N) em excesso, na solução já titulada, e então, esta foi titulada por retorno por solução padrão de HCl (0,1 N). Preparou-se uma amostra em branco, que foi titulada da mesma maneira que as amostras com carvões ativados.

A concentração dos GB dos carvões ativados foi calculada pela Equação 4.3, em que, V_b indica os volumes de solução padrão de NaOH gastos nas titulações do branco (mL), V_{am} os volumes das amostras (mL), V_s o volume da solução de HCl utilizado (mL), V_{al} o volume da alíquota do filtrado adotado para a titulação (mL) e CB a concentração da solução de NaOH (Eq. L^{-1}).

$$m_{Eq-g}(GA) = \frac{V_s CB, V_b - V_{am})}{V_{al}} \tag{4.3}$$

4.3.4.2 Grupos ácidos

Em duplicata, identificou-se os grupos de superfície ácidos, utilizando 2,5 g de cada CAG, com diâmetro médio < 1,25 mm, em contato com 25 mL de solução padrão de NaOH (0,1 N), Na_2CO_3 (0,1 N) e $NaHCO_3$ (0,1 N), em erlenmeyers de 125 mL. Os frascos foram vedados com filme plástico e colocados no banho com agitação reciprocante (Dubnoff SL-157) a 28 °C, por 24 horas. Em seguida, filtrou-se as suspensões à vácuo com filtro Millipore de 0,45 µm e alíquotas de 10 mL de cada solução foram tituladas com solução padrão de HCl (0,1 N).

A Equação 4.4 calcula os grupos funcionais ácidos identificados nos CAGs em que: V_b indica os volumes da solução padrão de HCl gastos nas titulações do branco (mL), V_{am} os volumes das amostras (mL), V_s o volume da solução de $NaHCO_3$, Na_2CO_3 ou NaOH utilizados (mL), V_{al} o volume da alíquota do filtrado adotado para titulação (mL) e CA a concentração da solução de HCl (Eq. L^{-1}).

$$m_{Eq-g}(GA) = \frac{V_s CA, V_b - V_{am})}{V_{al}} \tag{4.4}$$

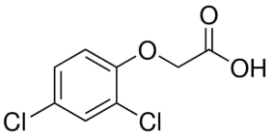
4.3.5 Determinação ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Para identificar o valor de pH no qual o material realiza a mudança das suas cargas de superfície, em que o adsorvente apresenta atração eletrostática pelo adsorvato, utiliza-se a análise de determinação ponto de carga zero (pH_{PCZ}), baseada no método DRIFT (Kosmulski, 2009). A metodologia consiste no preparo de suspensões com 50 mg de CAG em erlenmeyers contendo 50 mL de solução de KCl (0,1 M) com valores de pH variando de 1,0 até 12,0, ajustados com auxílio de HCl ou NaOH padronizados. Estas foram mantidas sob agitação reciprocante na temperatura de 28 ºC por 24 horas em banho Dubnoff SL-157. Posteriormente, as soluções foram separadas com filtro de 0,45 μm e, com o auxílio de um pHmetro (Bel PHS3BW), mediu-se o pH final das soluções. Por fim, o valor do pH_{PCZ} foi determinado a partir do gráfico da variação de pH final *versus* pH inicial das soluções. Ressalta-se que os ensaios para determinação foram realizados em duplicata.

4.4 Ensaios de adsorção em batelada

Para avaliar a eficiência dos CAGs produzidos, utilizou-se o herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) como adsorvato. Este foi adquirido da empresa Merck (Brasil), com pureza superior a 95%, suas propriedades estão descritas na Tabela 4.2. Preparou-se a solução mãe, com água destilada a temperatura ambiente, na concentração de 400 $mg.L^{-1}$, a qual foi armazenada protegida da luz e sob refrigeração.

Tabela 4.2 - Propriedades físico-químicas do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético

Propriedades	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
Estrutura molecular	
Nomenclatura IUPAC	ácido 2,4-diclorofenoxiacético
Sinônimo	2,4-D
Fórmula molecular	$C_8H_6Cl_2O_3$
Registro CAS[a]	94-75-7
Grupo químico	Ácido ariloxialcanóico
Massa molar	221,03 $g.mol^{-1}$
Comprimento de onda (λ)	283 nm
pKa	2,64
Aparência física	Pó branco
Solubilidade em água (25ºC)	0,1 $g.L^{-1}$

[a] CAS: Chemical Abstracts Service.

FONTE: Adaptado Oliveira (2023).

Foram preparadas amostras, em duplicata, utilizando 50 mL de solução de herbicida 2,4-D em erlenmeyers de 125 mL. Estas foram mantidas sob agitação reciprocante em banho Dubnoff SL-157, e após aos ensaios as suspensões foram separadas com filtro de 0,45 μm. O Fluxograma 4.3 ilustra as análises realizadas para o estudo de adsorção em batelada.

Para a determinação da capacidade de adsorção (*qe*) e percentual de remoção ($R_{\%}$) de cada adsorvato, utilizaram-se as equações 3.1 e 4.5, respectivamente.

$$R_{\%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (4.5)$$

Em que, C_0 é a concentração inicial (mg.L^{-1}) da solução e C_e a concentração após o término da adsorção (mg.L^{-1}). As concentrações foram determinadas usando um Espectrofotômetro UV/VISÍVEL (SHIMADZU UV-1800).

4.4.1 Efeito do pH

No estudo do efeito do pH do adsorvato, utilizou-se 0,25 g de cada carvão ativado, os quais foram imersos em 50 mL de solução de 2,4-D com concentração de 150 mg.L^{-1}, com diferentes valores de pH (2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 10,0 e 12,0), por 300 minutos, a temperatura de 25°C. Os valores de pH das soluções foram ajustados com soluções padronizadas de HCl (0,1N) e NaOH (0,1N) e medidos usando um pHmetro (Bel PHS3BW), previamente calibrado

4.4.2 Efeito da dosagem de massa

Os efeitos da massa dos adsorventes foram investigados utilizando-se 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,35; 0,5 e 0,6 g de massa de CAT (1-8 8 g.L^{-1}) e 0,025; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,35; 0,5 e 0,6 g de massa de CAQ (0,5-8 g.L^{-1}), por 300 minutos, com a concentração da solução do herbicida 2,4-D igual a 150 mg.L^{-1}, em pH 2,0 (pH natural do adsorvato). Os frascos erlenmeyers foram submetidos à agitação a temperatura de 25°C. Realizou-se teste de 24 horas, para avaliar a saturação dos poros e corroborar os primeiros dados obtidos, com dosagem de massa para o CAT (4-5 8 g.L^{-1}) e CAQ (1-2 8 g.L^{-1}).

Após as análises de efeito de pH e de dosagem de adsorvente, avaliou-se a eficácia da interação adsorvente-adsorvato e escolheu-se o adsorvente que evidenciou resultados de *%R* e *qe* superiores, para prosseguir com o estudo em batelada.

4.4.3 Cinética de adsorção

O estudo cinético realizou-se em concentração inicial de herbicida 2,4-D de 100 mg.L^{-1}, 150 mg.L^{-1} e 200 mg.L^{-1}, no tempo de 24 horas cada, utilizando 0,05 g de CAQ em 50 mL de solução de herbicida, em pH 2,0, mantidos sob agitação na temperatura de 25°C. De posse dos dados experimentais, plotou-se a curva da capacidade de adsorção (*qe*, mg.L^{-1}) *versus* tempo (*t*, min.), para a análise do ajuste dos modelos cinéticos, mostrados na Tabela 4.3, de pseudoprimeira ordem (PPO) e pseudosegunda ordem (PSO), assim como o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$, min) e taxa de adsorção inicial (h, mg/g.min) para o modelo cinético de pseudosegunda ordem. Para a investigação dos mecanismos de transferência de massa, ajustou-se os dados observados aos modelos de difusão intrapartícula e Boyd.

Tabela 4.3 - Modelos cinéticos e de transferência de massa de adsorção

Modelo	**Equação**	**Nº**	**Referência**
PPO	$q_t = q_e\left(1 - e^{-k_1 t}\right)$	3.3	Lagergren (1898)
PSO	$q_t = \dfrac{k_2\, {q_E}^2 t}{1 + q_E\, k_2\, t}$	3.5	Ho e McKay (2004)
Tempo de meia-vida (PSO)	$t_{1/2} = \dfrac{1}{k_2 q_e}$	4.6	Ho, Ng e McKay (2000)
Taxa de adsorção inicial (PSO)	$h = k_2 {q_e}^2$	4.7	
Difusão intrapartícula	$q_t = k_{dif} t^{0,5} + C_d$	3.6	Weber e Morris (1963)
Difusão no filme	$B_t = -Ln\dfrac{\pi^2}{6} - \mathrm{Ln}\left(1 - F(t)\right)$	3.8	Boyd, Adamson e Myers Jr. (1947)
	$B_t = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \dfrac{\pi^2 F(t)}{3}}\right)^2$	3.9	

4.4.4 Isoterma de adsorção

Na investigação do equilíbrio de adsorção variou-se a concentração inicial do herbicida em 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 130, 150, 160, 180, 190 e 200 mg.L^{-1}, em pH 2,0, utilizando-se 0,05 g de CAQ em 50 mL herbicida que foram submetidos a agitação por 24 horas. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 25, 35 e 45 ºC. Os modelos de isotermas de

Langmuir, Freundlich e Sips (Tabela 4.4) foram ajustados aos dados observados que relacionam a concentração do soluto (C_0, mg. L^{-1}) pela quantidade adsorvida no equilíbrio (Qe, mg. g^{-1}).

Tabela 4.4 - Modelos de isotermas de adsorção

Modelo	**Equação**	**Nº**	**Referência**
Langmuir	$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	3.11	Langmuir (1918)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	3.13	Freundlich (1906)
Sips	$q_e = \frac{q_{max} K_S C_e^{\beta_S}}{1 + K_S C_e^{\beta_S}}$	3.14	Sips (1948)

4.4.5 Parâmetros termodinâmicos

Para o estudo termodinâmico das isotermas de equilíbrio, obtidas em diferentes temperaturas (25, 35 e 45 ºC), foram utilizados os parâmetros ΔGº, bem como ΔHº e ΔSº, obtidos pela interceptação do gráfico de Ln (K_e^0) *versus* T^{-1}. As equações citadas são mostradas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Equações dos parâmetros termodinâmicos de adsorção

Equação	Nº
$\Delta G^0 = -RTlnK_e^0$	3.15
$LnK_e^0 = -\frac{\Delta H^0}{R}\frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}$	3.17
$K_e^0 = \frac{k_x 100 M_a C^\theta}{\gamma}$	3.18

Fonte: Liu *et al.* (2009); Saha; Chowdhury (2011); Lima *et al.* (2019).

4.4.6 Tratamento estatístico

O ajuste dos modelos cinéticos e de equilíbrio foram aos dados experimentais foram realizados nos *softwares* OriginPro 8 (OriginLab) e software Statistica® 14.0, por análise de regressão não linear. Para avaliação estatística dos ajustes matemáticos, utilizaram-se as seguintes estatísticas: coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajus}), estas são representadas pelas Equações 4.10 e 4.11 respectivamente (Tsai; Juang, 2000; Ho, 2004; Maia et al, 2019). A análise da amplitude dos resíduos (*AR*) também foi utilizada como parâmetro (Montgomery, 2017).

$$R^2 = \left[\frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,pred})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2}\right] \quad (4.10)$$

$$R^2_{ajus} = 1 - (1 - R^2)\left(\frac{n-1}{n-p}\right) \quad (4.11)$$

Onde *n* é o número de experimentos realizados, *p* é o número de parâmetros do modelo matemático ajustado, *qi,pred*. é o valor de *q* (capacidade de adsorção, em $mg.g^{-1}$) predito pelo modelo matemático ajustado e $\bar{qi}$*,exp* é a média desses valores; *qi,exp* é o valor observado experimentalmente e $\bar{qi}$*,exp* é a média dos valores de *q* obtidos experimentalmente.

4.5 ENSAIOS ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os ensaios de adsorção em leito fixo foram realizados em coluna de PVC transparente com 2,5 cm de diâmetro e 15 cm de altura, o CAQ foi depositado na coluna e entre esferas de vidro para compactar o material adsorvente, como mostra a Figura 4.4. Com fluxo ascendente, como demonstra a Figura 4.5, com solução de 2,4-D em pH natural igual 2,0. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25 °C), avaliando-se o processo até o tempo final, ou seja, no ponto de exaustão da curva de ruptura.

Figura 4.4 - Coluna de leito fixo

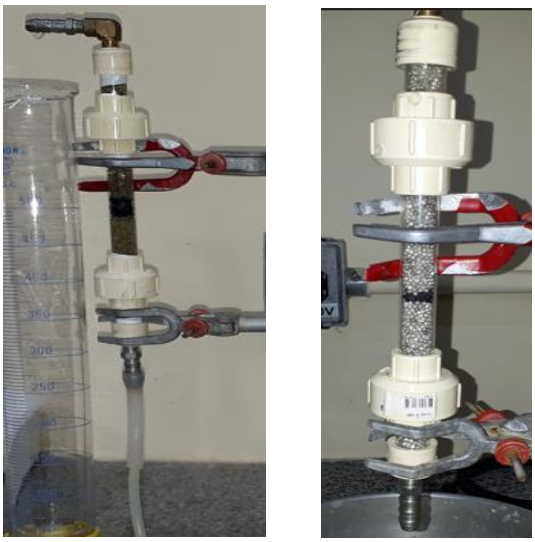
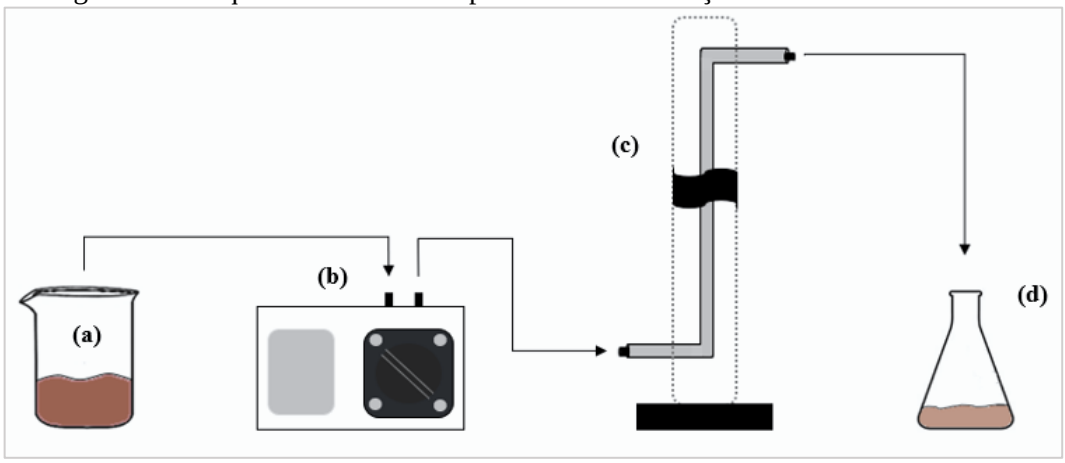


Figura 4.5 - Esquema do sistema experimental de adsorção em coluna de leito fixo



4.5.1 Planejamento experimental

Após testes preliminares para a determinação dos parâmetros de operação influentes no processo, os ensaios experimentais de adsorção foram realizados utilizando o planejamento de Box-Behnken (PBB) para organizar as interações entre as variáveis, foram realizados os ensaios de adsorção sob condições a se obterem resultados próximos ao ótimo. As variáveis definidas como influentes como mostra a Tabela 4.6: a massa de adsorvente CAQ (g), concentração inicial do herbicida 2,4-D (mg/L) e a vazão de entrada do processo ($mL.min^{-1}$), como mostra Tabela 4.6.

Tabela 4. 6 - Variáveis operacionais e níveis do Planejamento de Box-Behnken

	Fatores	**Níveis**		
Variáveis	**X**	**-1**	**0**	**1**
Massa de adsorvente (g)	X1	0,5	0,75	1
Concentração inicial ($mg.L^{-1}$)	X2	100	150	200
Vazão de fluxo ($mL.min^{-1}$)	X3	4	8	12

Foram realizadas 15 corridas experimentais, com tempo variando de 6 a 12 horas, cujas variáveis de entrada estudadas, com seus respectivos valores reais e codificados, podem ser observadas na Tabela 4.6. A matriz de planejamento de ordem padronizada pode ser visualizada na Tabela 4.7, com a combinação de tratamentos necessários para um planejamento com três fatores. As variáveis de resposta analisadas foram: Remoção de adsorvato - Re (%), em conjunto com o tempo de equilíbrio/saturação do processo (min), o tratamento e a análise estatística foram efetuados por intermédio do software Statistica® 14.0.

A determinação da condição ótima de adsorção foi realizada utilizando a metodologia de superfície de resposta (MSR) e a Função Desejabilidade (Derringer; Suich, 1980). A MSR se caracteriza pela análise e interpretação de cada uma das respostas estudadas por meio de

gráficos de superfície, e a função desejabilidade global busca avaliar a combinação de variáveis de entrada para otimizar simultaneamente múltiplas respostas. As variáveis de Resposta do processo de adsorção [Remoção (%) e tempo (min)] foram otimizadas de acordo com a Função Desejabilidade. As condições desejáveis para esse estudo são: maior Remoção inicial (%) e um maior tempo de exaustão, com saturação da superfície porosa. Após determinar a condição ótima por meio da função de desejabilidade, foi realizado em triplicata os ensaios experimentais de adsorção, utilizando as condições operacionais estabelecidas pela função. O objetivo era validar a técnica de otimização, demonstrando experimentalmente que as condições operacionais previstas e suas respectivas respostas podem, de fato, ser reproduzidas no ambiente experimental.

Tabela 4.7 - Matriz de planejamento de ordem padronizada

Ensaios	Fatores		
	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos carvões ativados

5.1.1 Teor de umidade, cinzas, rendimento de produção

Os percentuais de umidade, cinzas e os valores de rendimento dos CAs são mostrados na Tabela 5.1. A caracterização física, química e textural dos carvões ativados (CAs) revelou que os teores de umidade e cinzas do CAT (1,49% e 7,65%) e do CAQ (5,36% e 3,19%) são relativamente baixos, o que está de acordo com os valores típicos de CAs comerciais, que apresentam teores de umidade e cinzas inferiores a 10% e 8%, respectivamente (Çeçen, 2014; Lam *et al.*, 2017; Costa, 2020; Costa *et al.*, 2021).

Tabela 5.1 - Análises físicas e rendimento dos carvões ativados

Análises físicas (%)	CAQ	CAT
Teor de umidade	5,36 ± 0,023	1,49 ± 0,039
Teor de cinzas	3,19 ± 0,057	7,75 ± 0,021
Rendimento	63,70 ± 0,015	20,46 ± 0,042

Os teores de umidade observados indicam que os processos de carbonização foram eficientes, sugerindo que não ocorrerá a ocupação dos poros dos carvões ativados por moléculas de água, obstruindo esses espaços e dificultando a interação molecular entre os poros e o adsorvato. Além disso, a presença de água pode contribuir para o aumento da quantidade de cinzas geradas durante a pirólise. E um elevado teor de cinzas reduz a resistência mecânica do material carbonáceo e sua capacidade de adsorção, uma vez que as cinzas podem preencher os poros, diminuindo a área superficial disponível para a adsorção e comprometendo a integridade estrutural do carvão, tornando-o mais vulnerável e menos eficiente na remoção de contaminantes (Mahdi *et al.*, 2017; Morali; Demiral; Sensoz, 2018; Mishra; Singh; Acharya, 2024).

O rendimento na produção do CAT (20,46%) supera os valores esperados para materiais submetidos a altas temperaturas (10-12%), já que nessas condições ocorre a volatilização do alcatrão presente no sólido (Pinto; Silva; Saraiva, 2013; Zhang *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2017). O rendimento do CAQ foi de 63,70%, um valor satisfatório quando comparado com os dados presentes na literatura, que indicam rendimentos variando entre 21% e 48% para carvões ativados de biomassa obtidos a partir de carbonização a baixas

temperaturas e ativação química com $ZnCl_2$ (Morali; Demiral; Sensoz, 2018; Costa, 2020; Costa *et al.*, 2021; Mbarki *et al.* 2022).

Ao contrastar esse resultado com os rendimentos de biomassas residuais amazônicas, como o endocarpo do murumuru (40,81%) (Costa *et al.*, 2021), o ouriço da castanha do Pará (34,7%) (Carmona *et al.*, 2017), a casca de cupuaçu (50,22%) (Nascimento, 2024) observa-se que os resultados obtidos com o endocarpo e endosperma de buriti para CAQ são ainda mais expressivos. Esses resultados indicam que o endocarpo e o endosperma de buriti apresentam-se como biomassa carbonácea promissora para a produção de carvão ativado, sugerindo que o material obtido possui características vantajosas, como boa porosidade e elevada capacidade de adsorção. Tais propriedades são fundamentais para aplicações práticas, especialmente na remoção de contaminantes. Ademais, um alto rendimento pode favorecer a sustentabilidade do processo, uma vez que maximiza a utilização da biomassa disponível, minimizando a geração de resíduos e aprimorando a viabilidade ambiental do processo (Silva *et al.*, 2023. Mafra *et al.*, 2024).

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectrometria por energia dispersiva (EDS)

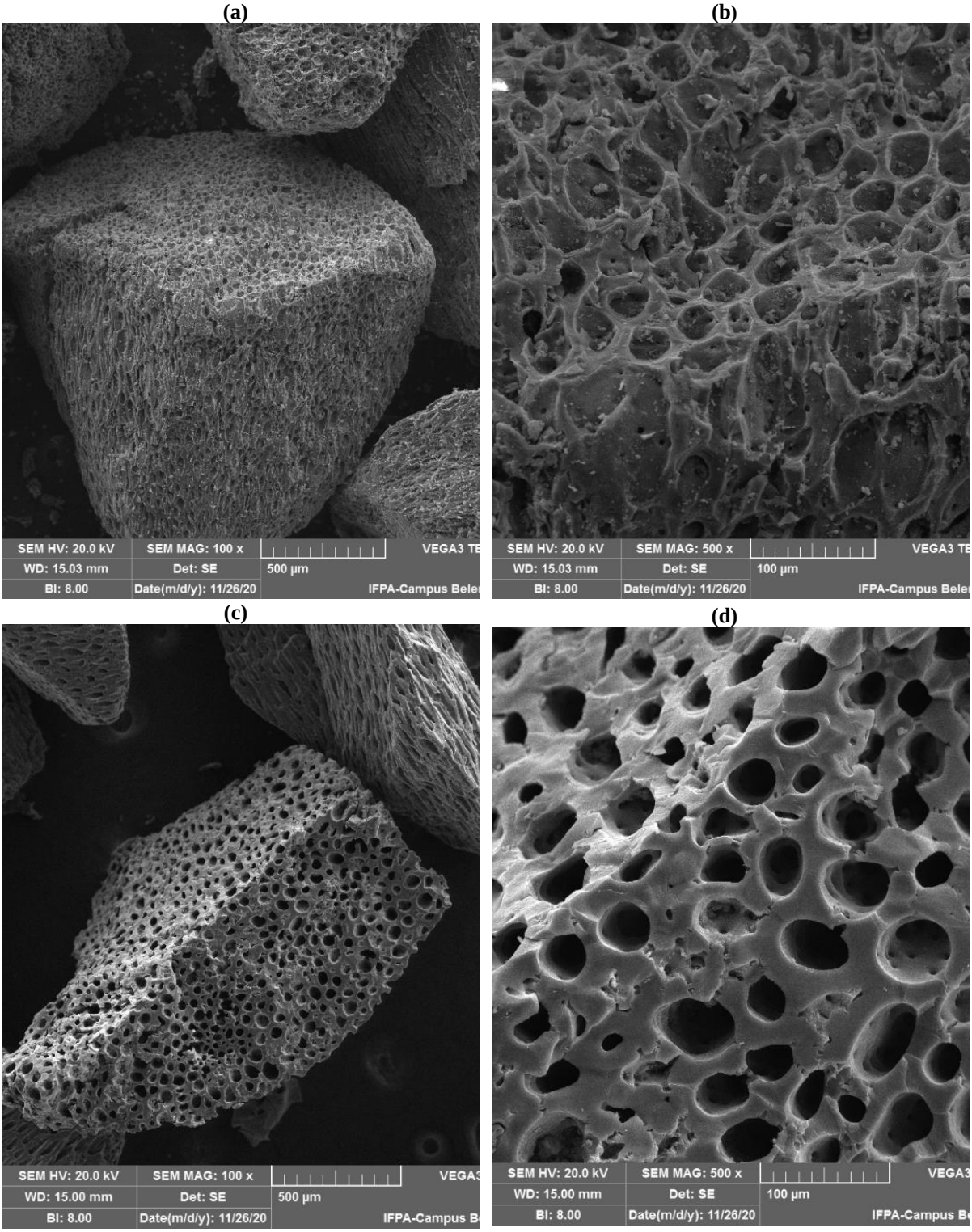
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos carvões ativados (CAQ e CAT) estão apresentadas na Figura 5.1. As Figuras 5.1a e 5.1c mostram de forma evidente a estrutura porosa dos carvões produzidos, caracterizada por uma textura densa e irregular. A significativa quantidade de poros identificada sugere uma área superficial elevada, o que favorece uma maior disponibilidade de sítios ativos para o processo de adsorção.

As Figuras 5.1a e 5.1c também mostram estrutura tubular em partes do carvão, indicando uma possível preservação da anatomia do tecido celular do precursor após ativação e carbonização, conforme preconiza Hu *et al.* (2017). Os poros apresentaram características esféricas, conforme Figuras 5.1b e 5.1d, e segundo Mopoung e Dejang (2021), podem facilitar a transferência de massa do adsorvato para o adsorvente, uma vez que as moléculas de adsorvato podem facilmente alcançar o interior da estrutura, facilitando a adsorção nas estruturas internas, principalmente no CAQ.

A análise realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), acoplada à espectrometria de energia dispersiva (EDS), indicou que os principais elementos presentes nos carvões ativados, Tabela 5.2, os quais derivam diretamente da biomassa utilizada como precursor no processo de carbonização e ativação, tendo predominantemente presença de

carbono, responsável pela formação da matriz porosa, e o oxigênio, frequentemente presente na forma de grupos funcionais na superfície.

Figura 5.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos carvões: CAT (a) e (b) - CAQ (c) e (d)



A presença dos grupos funcionais oxigenados, como carboxilas (-COOH), fenóis (-OH), hidroxilas (-OH), lactonas, carbonilos (C=O), entre outros, podem exercer influência significativa nas propriedades de adsorção do carvão ativado, pois contribui para o aumento da polaridade da superfície. Isto, por sua vez, facilita as interações com moléculas polares ou iônicas, como contaminantes presentes em soluções aquosas, aprimorando assim a eficiência do material no processo de remoção de poluentes (Konwar, 2016; Vega *et al.*, 2013; Demiral; Samdan; Demira, 2021; Gayathiri *et al.*, 2022; Sosa *et al.*, 2023; Mishra; Singh; Acharya, 2024).

Os elementos presentes em menor porcentagem, evidenciado na Tabela 5.2, como magnésio (Mg), Cálcio (Ca), potássio (K), fósforo (P), zinco (Zn) e cloro (Cl) podem estar presentes no carvão ativado (CA), cada um desempenhando um papel distinto na formação e nas propriedades do material, que influenciam significativamente as propriedades do carvão ativado, especialmente em relação à sua capacidade de adsorção. Podendo estar presente como impureza proveniente do precursor e/ou do processo de ativação, sendo um modificador da superfície no carvão ativado.

Tabela 5.2 - EDS em % atômico de CAT e CAQ

Amostra	Elemento Químico (%)							
	C	O	Mg	Ca	K	P	Cl	Zn
CAT	74,15	23,75	0,67	0,52	0,46	0,26	-	-
CAQ	85,08	13,61	-	0,05	-	-	0,79	0,47

O magnésio contribui para a estabilização da estrutura porosa e aumenta a resistência mecânica do material, enquanto o cálcio eleva a alcalinidade da superfície, sendo útil na adsorção de compostos ácidos. O potássio, comum em carvões ativados derivados de biomassa vegetal, atua como ativador na carbonização, melhorando a porosidade e a capacidade de adsorção. O fósforo, por sua vez, forma grupos funcionais que aumentam a polaridade da superfície, aprimorando a adsorção de compostos polares ou iônicos (Montes-Morán *et al.*, 2004; Heidarinejad *et al.*, 2020; Gayathiri *et al.*, 2022; Sosa *et al.*, 2023; Mishra; Singh; Acharya, 2024).

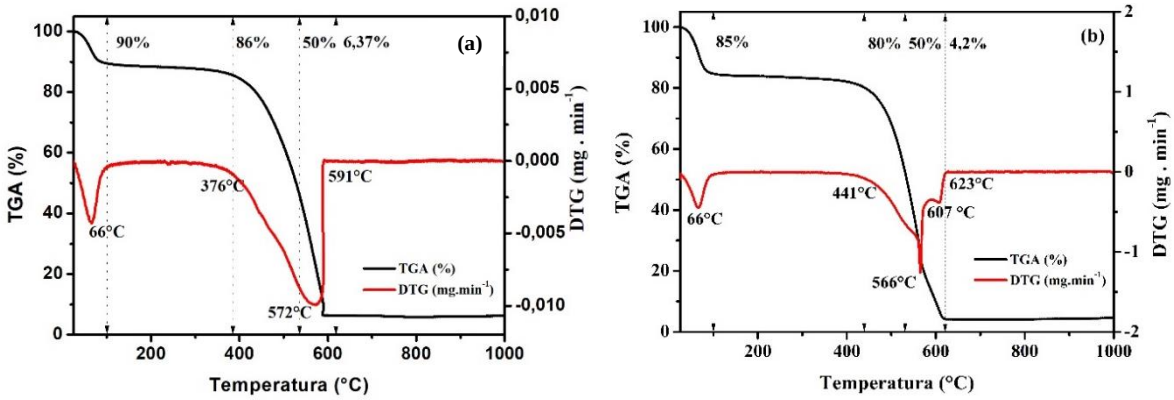
Devido a ativação química no CAQ, tem-se indicação de presença de compostos de zinco, o qual melhora a estabilidade térmica do carvão ativado e afeta a química de adsorção, enquanto a presença de cloro, quando associado à ativação com $ZnCl_2$, torna a superfície do carvão mais hidrofílica, aumentando a adsorção de compostos polares e iônicos. Além disso, a ativação com $ZnCl_2$ contribui para a otimização da porosidade do carvão, tornando-o mais eficaz na adsorção de contaminantes, especialmente metais pesados e substâncias ionizadas. A

presença desses elementos modifica as características físico-químicas do carvão, potencializando sua eficiência na remoção de uma ampla variedade de contaminantes, o que é fundamental para suas aplicações em processos industriais e ambientais (Saka, 2012; Morali; Demiral; Sensoz, 2018; Costa, 2020; Heidarinejad *et al.*, 2020; Costa, 2021; Gayathiri *et al.*, 2022; Mbarki *et al.* 2022).

5.1.3 Análises termogravimétricas (ATG/DTG)

As análises termogravimétricas (ATG) e a termogravimétrica diferencial (DTG) mostraram diferentes eventos de perda de massa, conforme ilustrado na Figura 5.2. Inicialmente, foi observada uma perda de massa de 10% para o CAT e 15% para o CAQ, na faixa de temperatura entre 40 ºC e 110 ºC, relacionada à remoção de moléculas de água ainda presentes nas amostras (Saka, 2012).

Figura 5.2 - Análises de TGA e DTG para os carvões CAT (a) e CAQ (b)



Após a primeira etapa, observou-se uma variação mínima da massa até aproximadamente 400 ºC, indicando a eliminação dos componentes estruturais do endocarpo e endosperma de buriti devido ao processo de carbonização. Isso ocorre porque as temperaturas de degradação da hemicelulose e celulose variam entre 200 ºC e 400 ºC, enquanto a degradação da lignina ocorre entre 250 ºC e 600 ºC (Reis *et al.*, 2019; Azar *et al.*, 2023). Com base nesses dados, conclui-se que o CAQ apresenta estabilidade térmica até 440 ºC, enquanto o CAT mantém sua estabilidade até aproximadamente 375 ºC.

A segunda perda de massa iniciou-se para o CAQ a partir de 441 ºC e para o CAT a partir de 376 ºC, correspondendo à decomposição de compostos voláteis, alcatrão e grupos oxigenados nas superfícies, até que a carbonização estivesse completa (Tran *et al.*, 2022). A temperatura associada à taxa máxima de oxidação foi identificada em 623 ºC para o CAQ e em 591 ºC para o CAT, evidenciando uma maior estabilidade térmica do CAT, que apresenta uma

menor quantidade de grupos oxigenados termossensíveis, em comparação com o CAQ, que contém uma maior quantidade de compostos voláteis oxigenados (Saka, 2012; Oliveira *et al.*, 2017).

5.1.4 Área superficial específica (S_{BET})

A avaliação da área superficial específica e da distribuição do volume de mesoporos e microporos dos carvões ativados foi realizada pelos métodos de adsorção/dessorção de N_2, utilizando-se as isotermas de BET, BJH e HK, respectivamente. Identificou-se para a biomassa, CAT e CAQ, respectivamente, 13,135 $m^2.g^{-1}$, 489,745 $m^2.g^{-1}$ e 885,389 $m^2.g^{-1}$ de área superficial. Os resultados indicam um aumento significativo na área superficial específica após os processos de carbonização e ativação evidenciando um aumento significativo na S_{BET} dos carvões ativados em comparação com a biomassa, devido à sua estrutura menos porosa e à baixa quantidade de superfície disponível para a adsorção de moléculas. Esse aumento reflete uma maior distribuição de volume de microporos e mesoporos nas amostras de carvão ativado, como evidencia a Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Área superficial específica e volume de poros

Amostra	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	S_{micro} ($m^2.g^{-1}$)	S_{meso} ($m^2.g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3.g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3.g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3.g^{-1}$)	Dp (nm)
CAT	489,745	440,771	48,974	0,478	0,471	0,007	1,61nm
CAQ	885,389	796,850	88,539	0,408	0,391	0,017	1,61nm
Biomassa	13,135	-	-	-	-	-	

O CAT apresentou uma área superficial de 489,74 $m^2.g^{-1}$ e volume de poros totais de 0,478 $cm^3.g^{-1}$, sendo que a maior parte desse volume está concentrada na região dos microporos, com um valor de 0,471 $cm^3.g^{-1}$. Isso sugere que a ativação física resultou no desenvolvimento de microporos, o que contribui para uma capacidade de adsorção aprimorada, embora ainda inferior à do CAQ. Esses resultados são consistentes com os encontrados em outros carvões ativados obtidos por ativação térmica a partir de diferentes biomassas, como mostrado nos estudos de Pinto, Silva e Saraiva (2013), Pallarés, González-Cencerrado e Azauzo (2018), Purnomo *et al.* (2018) e Costa *et al.* (2021), que indicaram o desenvolvimento de microporosidade, valores de S_{BET} entre 200-800 $m^2.g^{-1}$ e volumes de poros totais na faixa de 0,2-0,3 $cm^3.g^{-1}$. Estes parâmetros são atribuídos à abertura de poros devido à eliminação de substâncias voláteis presentes no precursor durante o aumento da temperatura.

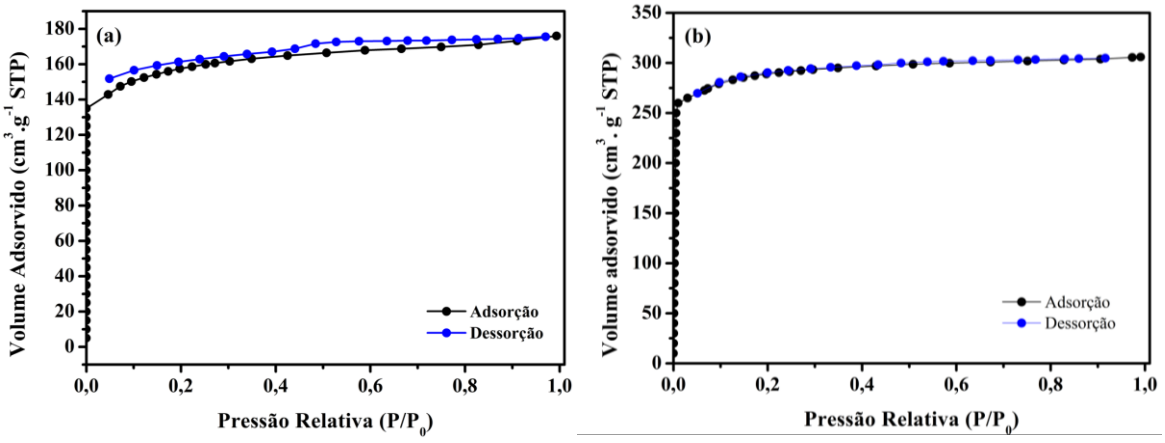
O CAQ evidenciou área superficial de 885,39 $m^2.g^{-1}$, volume de poros totais de 0,408 $cm^3.g^{-1}$, com poros presentes na região dos microporos, com um valor de 0,391 $cm^3.g^{-1}$, este

apresenta a maior capacidade de adsorção, refletindo os efeitos da ativação química, que favorece a criação de microporos e mesoporos, ampliando a área disponível para adsorção. A análise morfológica por MEV confirma essa tendência, mostrando que a maior área superficial do CAQ está associada a uma rede de poros mais desenvolvida e uma estrutura mais complexa, com poros interconectados e textura rugosa, características essenciais para a adsorção eficaz. Em resumo, a comparação dos valores de S_{BET} com os resultados de MEV evidencia a eficiência dos processos de ativação na criação de superfícies altamente porosas, fundamentais para a aplicação de carvões ativados em processos de adsorção e remoção de poluentes.

Os carvões ativados (CAs) produzidos pela adição de agentes ativadores químicos, como $ZnCl_2$, demonstraram abertura e desenvolvimento de poros, ação atribuída ao agente ativador. Este processo causa a desidratação do precursor, seguida da aromatização da estrutura carbonácea (Saygili; Güzel; Önal, 2015). Os valores obtidos para a área superficial situam-se no intervalo de 240 a 1500 $m^2.g^{-1}$ e volume total de poros de 0,1 a 0,8 $cm^3.g^{-1}$ alinhando-se com os resultados de outros estudos que utilizaram materiais e condições similares na produção de carvões ativados (Saka, 2012; Baytar *et al.*, 2018; Theydan, 2018; Ahmed *et al.*, 2018; Duan *et al.*, 2019; Costa, 2020; Costa *et al.*, 2021; Mbarki *et al.*, 2022; Ramirez *et al.*, 2022; Vieira *et al.*, 2022; Harabi *et al.*, 2024). De acordo com Nazem, Zare e Shirazian (2020), o CAT e CAQ estão dentro da faixa de S_{BET} observada para carvões ativados comerciais, que varia de 400 a 1300 $m^2.g^{-1}$.

As isotermas de adsorção de N_2 das amostras de CAT e CAQ, mostradas na Figura 5.3, apresentaram uma adsorção acentuada em pressões relativas baixas, o que, segundo a classificação da IUPAC, indica que os CAs exibem comportamento característico de isotermas do tipo I (b), conforme Figura 3.2.

Figura 5.3 - Isotermas de adsorção de nitrogênio no CAT (a) e no CAQ (b)



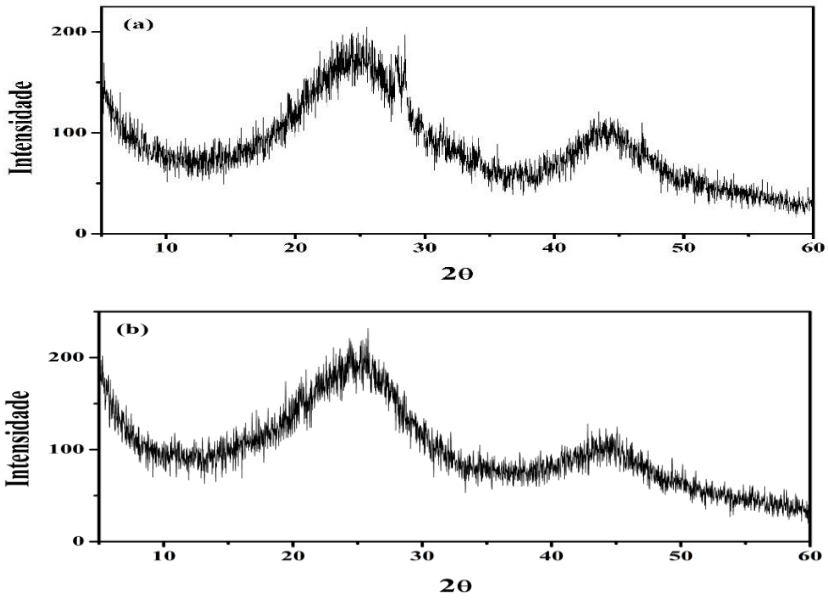
Esse comportamento reflete uma alta adsorção a baixas pressões relativas, o que sugere a predominância de microporos, com uma menor presença de mesoporos, corroborando com os valores da Tabela 5.3. O diâmetro de poros (Dp) (~1,61 nm) também sugere que isoterma se classifica como do Tipo I (b)**,** conforme a classificação atualizada de Thommes *et al.* (2015). Isotermas desse tipo são típicas de materiais que possuem distribuições de tamanho de poros mais amplas, abrangendo tanto microporos mais largos quanto mesoporos possivelmente estreitos (com diâmetros menores que aproximadamente 2,5 mm). Geralmente, este comportamento indica a formação de uma única monocamada de adsorbato na superfície do adsorvente.

A curva de dessorção apresenta um pequeno aumento na região dos mesoporos após a adsorção em monocamada, indicando a presença de um loop de histerese do tipo H4. Esse tipo de histerese é associado a poros estreitos em forma de fenda, sugerindo que o material possui uma superfície porosa heterogênea, com diferentes tipos de poros. A presença dessa histerese indica que a dessorção não é completamente simétrica com a adsorção devido à geometria dos poros, evidenciando características como a complexidade e a variação da estrutura porosa do material (Oliveira *et al.*, 2009; Bardestani; Patience; Kaliaguine, 2019).

5.1.5 Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X evidenciados na Figura 5.4 confirmaram o caráter amorfo dos CAs produzidos, atribuídos aos planos grafíticos desordenados, indicando estruturas irregulares amorfas (Morali; Demiral; Sensoz, 2018).

Figura 5.4 - Difratometria de raios X do CAT (a) e do CAQ (b)



Os carvões ativados são constituídos por materiais grafíticos, sendo as reflexões amplas observadas atribuídas à formação de estruturas desordenadas de carbono. Essas reflexões são identificadas em uma faixa angular similar, independentemente do precursor ou dos agentes ativadores utilizados no processo de produção (Souza *et al.*, 2019; Costa *et al.*, 2021; Nascimento 2024).

5.1.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

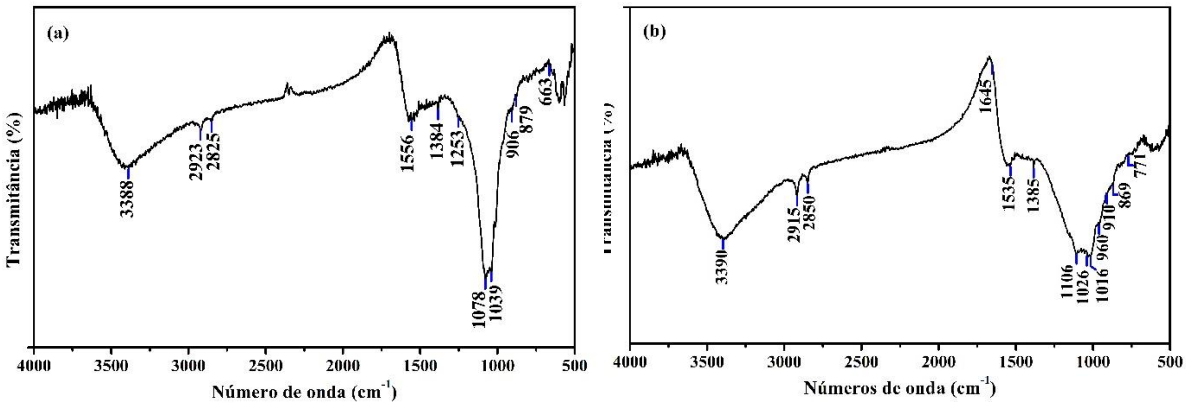
Os espectros de FTIR do CAT e CAQ, exibindo bandas de absorção no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1}, estão apresentados na Figura 5.5. Esses espectros foram obtidos para auxiliar na identificação dos grupos funcionais presentes na superfície dos carvões ativados e na Tabela 5.4, as bandas espectrais e grupos funcionais correspondentes identificados.

Tabela 5.4 - Bandas espectrais do CAT e do CAQ e seus respectivos grupos funcionais

Intervalo de bandas espectrais (cm^{-1})	Bandas espectrais identificadas (cm^{-1})	Grupos funcionais
3000 – 3900	3388 e 3390	Alongamento O-H
Próximo a 2900	2923 e 2915	Alongamento C-C
1400 – 1700	1556 e 1645,1535	Alongamentos C=C, C=O e flexão O-H
950 – 1300	1253,1078 e 1106,11026	Alongamentos C-O e flexões C-H e O-H
650 – 1000	906, 879,663 e 910,869,771	Flexão C-H

Fonte: Adaptado de Kumar; Jena (2015); Kumari; Annamareddy (2019).

Figura 5.5 - Espectros de FTIR do CAT (a) e do CAQ (b)



Em ambos os CAs, observa-se que as bandas 3388 e 3390 cm^{-1} correspondem a vibração de grupos hidroxilas (O-H) nas ligações intramoleculares e interações intermoleculares, sugerindo a presença de água, grupos carboxílicos e/ou fenólicos. As bandas 2923 e 2915 cm^{-1}

indicam o alongamento de ligações entre carbonos e hidrogênio (C-C, C-H), ocasionando o aparecimento de grupos metila (Kumari; Annamareddy, 2020).

As bandas 1556, 1645 e 1535 cm^{-1} podem ser atribuídas à vibração de compostos alifáticos e aromáticos, que são intensificadas na presença de grupos lactônicos e carboxílicos, como: cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e ésteres, podendo também indicar o aparecimento de grupos quinona (Saygili; Guzel, 2016).

As bandas 1078 cm^{-1} para o CAT, bem como 1016 cm^{-1} para o CAQ, sugerem a existência vibracional de alongamento C-O, flexão O-H de ácidos, álcoois, fenóis, éteres e/ou ésteres e flexão C-H em anéis aromáticos (Vunain *et al.*, 2018). Nota-se que o CAQ, apresentou mais bandas espectrais nesse intervalo (1000 - 650 cm^{-1}) do que o CAT, a qual sugere a flexão de grupos C-H de compostos aromáticos. Devido a ativação térmica realizada em temperatura elevada, o que provocou a redução do teor de hidrogênio no anel aromático, permitindo a substituição por outro grupo funcional. (Puziy *et al.*, 2002).

5.1.7 Grupos funcionais, ponto de carga zero (pH_{PCZ}), pH de superfície

O método de Boehm, assim como o FTIR, visa identificar os grupos funcionais na superfície dos carvões ativados, com a diferença de que o primeiro permite a quantificação desses grupos, conforme apresentado na Tabela 5.5. Em ambos os carvões analisados, foram detectados grupos ácidos e básicos, corroborando as análises feitas por meio das bandas espectrais. Evidenciando que a basicidade dos carvões ativados é associada à presença de grupos alifáticos, como quinonas, bem como a ressonância dos elétrons presentes em compostos aromáticos, enquanto a acidez no CAQ é atribuída a presença de grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas (Costa *et al.*, 2021).

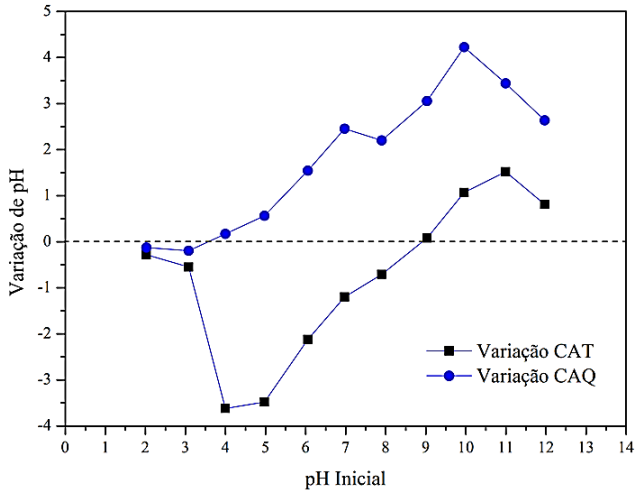
Tabela 5.5 - Grupos funcionais de superfície

Carvões	Carboxílicos ($mEq.g^{-1}$)	Fenólicos ($mEq.g^{-1}$)	Lactonas ($mEq.g^{-1}$)	Total GA ($mEq.g^{-1}$)	Total GB ($mEq.g^{-1}$)
CAT	0,017	0,596	0,044	0,814	1,701
CAQ	0,863	2,362	0,9617	2,260	0,2528

O CAT apresentou um número de grupos básicos (1,701 $mEq.g^{-1}$) maior do que de ácidos (0,814 $mEq.g^{-1}$), a basicidade de carvões ativados fisicamente é atribuída à realização da pirólise em altas temperaturas, que ocasiona a degradação de grupos fortemente ácidos. Os grupos funcionais de superfície e de pH, constataram o caráter básico do CAT, confirmado pelo pH de superfície e pH_{PCZ} igual a 8,8, conforme Figura 5.6.

Em contrapartida, conforme Tabela 5.3, o CAQ apresenta os grupos funcionais ácidos (2,260 mEq.g^{-1}) os grupos fenólicos, grupos carboxílicos e lactonas com maiores valores. Logo, consta-se o caráter ácido do CAQ, corroborando com a Figura 5.6, em que o pH de superfície é igual a 3,2 e o pH_{PCZ} igual a 3,8. Os grupos fenólicos e lactonas são considerados relativamente fracos e se dissociam em valores de pH mais altos do que os grupos ácidos carboxílicos (Costa *et al.*, 2021).

Figura 5.6 - Ponto de carga zero (pH_{PCZ})



5.2 Adsorção em batelada

Os sistemas de adsorção em batelada (2,4-D-CAT e 2,4-D-CAQ) foram avaliados pelo percentual de remoção (*R%*) e capacidade de adsorção (*qe*), a partir da concentração inicial de 150 mg.L^{-1} de 2,4-D.

5.2.1 Efeito do pH

O pH da solução apresenta papel significativo no mecanismo de adsorção, já que influencia na carga superficial do adsorvente (pH_{PCZ}) e no grau de ionização do adsorvato (pKa). A escolha inadequada do pH pode afetar significativamente o processo de adsorção no carvão ativado (CA), pois altera tanto as cargas superficiais do material quanto a dissociação do adsorvato em espécies iônicas, tornando-a mais positiva ou negativa, o que pode modificar as interações eletroestáticas entre o CA e o adsorvato. Além disso, a dissociação do adsorvato em cátions ou ânions, dependendo do pH, pode afetar a atração ou repulsão entre as espécies, prejudicando a eficiência da adsorção. Portanto, o controle do pH é essencial para otimizar essas interações e maximizar a adsorção. A Figura 5.7 apresenta a remoção e a capacidade de adsorção do herbicida 2-4-D por CAT e CAQ em diferentes pHs.

Avaliou-se o efeito do pH da solução (2,0-12,0), em testes de 5 horas, e em ambos os carvões, observou-se que nos diferentes sistemas estudados, o aumento dos valores de pH (variação de pH de 3,0 a 12,0) ocasionou a diminuição da capacidade de adsorção (*qe*) e do percentual de remoção ($R_{\%}$) e que o pH 2,0 demonstrou os melhores parâmetros CAT (*R%* = 79,80, *qe* = 22,57 mg.g^{-1}) e CAQ (*R%* = 72,85, *qe* = 107,25 mg.g^{-1}). Isto é, a solução no valor de pH 2,0 (< pKa 2,6), o adsorvato encontra-se em sua forma molecular e as superfícies dos CAs estão com cargas positivas, como mostra as curvas de especiação na Figura 5.8.

Figura 5.7 - Efeito do pH CAT (a) e do CAQ (b)

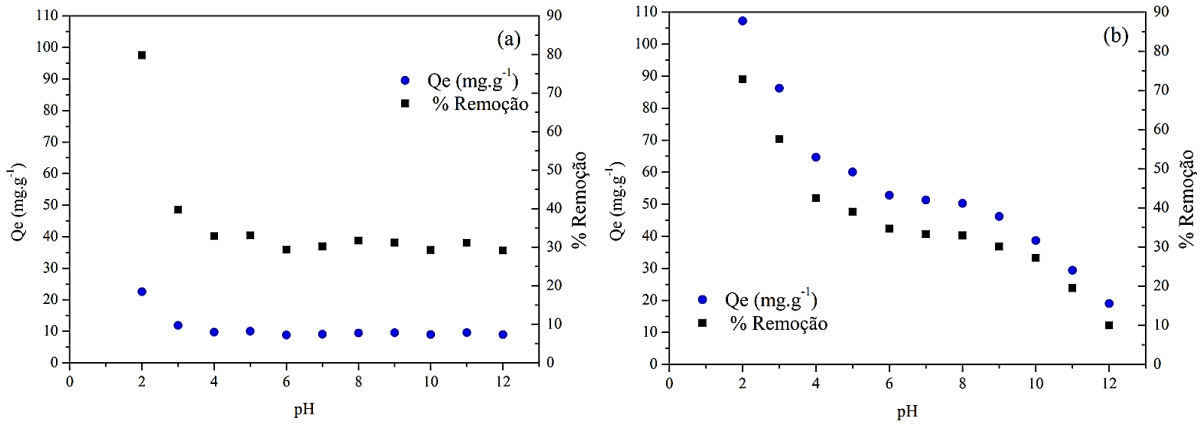
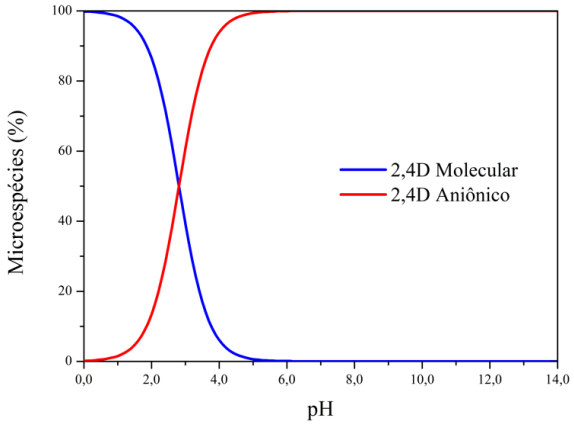


Figura 5.8 – Curvas de especiação do 2,4-D



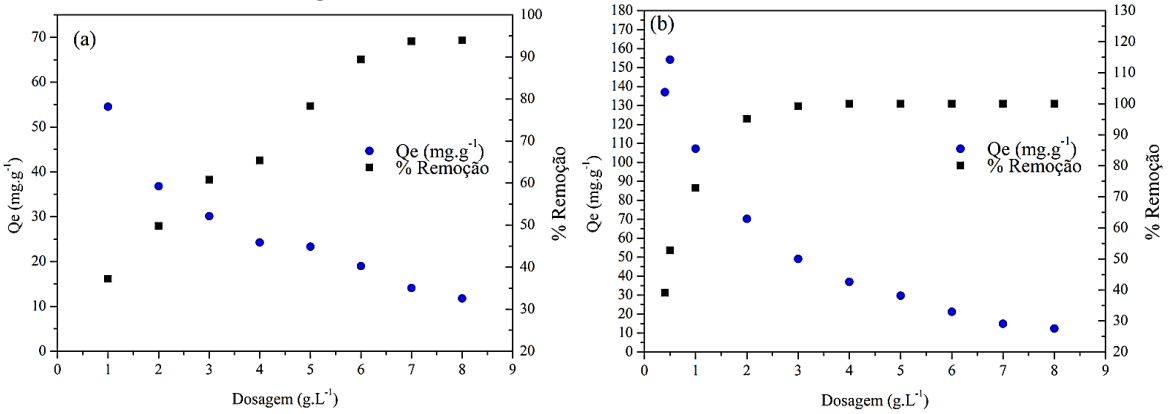
Fonte: Adaptado Chemicalize (2024).

Isto é, em valores de pH iguais ou menores que o pKa, a molécula se encontra sob sua forma protonada, indicando que a forma não carregada (–COOH) da molécula interage mais com a superfície adsorvente do que sua forma aniônica (–COO^{-}). Logo, conforme o pH do meio extrapola os valores de pH_{PCZ} (CAT 8,8, e CAQ 3,8) e pKa (2,6) ocorre repulsão eletrostática entre moléculas do adsorvato e os adsorventes, ocasionando a diminuição do percentual de remoção e capacidade de adsorção. Ressalta-se que o pH da solução apresenta papel significativo no mecanismo de adsorção, já que influencia na carga superficial do adsorvente (pH_{PCZ}) e no grau de ionização do adsorvato (pKa) (Vieira *et al.*, 2022)

5.2.2 Efeito da dosagem de massa

A influência da dosagem do adsorvente foi avaliada, em testes de 5 horas, para o CAT (1-8g/L) e CAQ (0,5-8g/L). E em teste de 24 horas, para avaliar a saturação dos poros e corroborar os primeiros dados obtidos, para o CAT (4-5g/L) e CAQ (1-2g/L). Observou-se que o aumento das massas dos adsorventes e, consequentemente, o aumento de superfície de contato e sítios ativos acarreta um valor maior do percentual de remoção. Porém, este aumento de massa diminui a capacidade de adsorção, devido a remoção de adsorvato em sua totalidade e o preenchimento parcial das áreas de sorção. A Figura 5.9 apresenta o efeito da dosagem de massa dos carvões produzidos.

Figura 5.9 - Efeito da dosagem CAT (a) e do CAQ (b)



Partindo deste pressuposto, as mais satisfatórias condições experimentais foram adquiridas na dosagem de CAT (5 g/L ,0,25 g) e CAQ (1 g/L ,0,05 g), obtendo os resultados em teste de 5 horas: CAT (*R%* = 78,34, *qe* = 23,33 mg.g^{-1}) e CAQ (*R%* = 72,85, *qe* = 107,25 mg.g^{-1}), e em 24 horas com a saturação dos adsorvente, obteve-se CAT (*R%* = 96,93, *qe* = 29,00 mg.g^{-1}) e CAQ (*R%* = 92,46, *qe* = 137,70 mg.g^{-1}), constando a eficácia da interação adsorvente-adsorvato, a qual ao alcançar o equilíbrio evidencia o percentual do herbicida 2,4-D em solução menor que 8%.

As análises dos efeitos em ambas as interações evidenciaram que os carvões produzidos apresentam elevado rendimento, com desenvolvimento de poros e grupos de superfície, e excelente desempenho na remoção do herbicida 2,4-D, sendo possíveis promissores substitutos dos carvões comerciais de alto valor comercial.

Após ensaios de influência e analisar os resultados obtidos, afirma-se que o adsorvente CAQ apresentou melhores resultados em termos de percentual de remoção (R%) e capacidade de adsorção (qe) em comparação ao CAT, indicando que o CAQ possui uma maior capacidade de atrair e reter moléculas do herbicida 2,4-D em sua superfície, tem maior capacidade de

saturação e pode adsorver mais substâncias ao longo do tempo. E que para obter uma maior quantidade de remoção do adsorvato, o CAQ necessitou de uma menor dosagem de massa em comparação com o CAT, o que o torna mais eficiente em termos de custo e uso do material adsorvente. A interação mais eficaz entre o CAQ e o adsorvato também foi uma característica importante, evidenciada pelo elevado rendimento de remoção do 2,4-D, o que implica em uma maior afinidade do CAQ com o herbicida. Isso reflete uma melhor formação de ligações entre o adsorvente e o adsorvato, resultando em uma maior eficiência de remoção, corroborando para escolha do CAQ para as próximas etapas deste trabalho.

5.2.3 Cinética e mecanismos de transferência de massa de adsorção

O estudo cinético foi realizado em concentração inicial de 2,4-D de 100 $mg.L^{-1}$, 150 $mg.L^{-1}$ e 200 $mg.L^{-1}$, no tempo de 24 horas cada. Neste estudo, os modelos de pseudoprimeira ordem (PPO), pseudosegunda ordem (PSO), difusão intrapartícula de Weber e difusão no filme de Boyd foram ajustados. O modelo de PSO foi o que demonstrou o melhor ajuste aos dados cinéticos experimentais, com valores de R^2 e R^2_{ajus} ($\geq$0,9870) próximos a unidade, assim como valores de *qe* calculados pelo modelo para 100 $mg.L^{-1}$, 150 $mg.L^{-1}$ e 200 $mg.L^{-1}$ (107,96, 147,64 e 187,52 $mg.g^{-1}$), respectivamente, estão em anuência com os valores de *qe* experimentais (101,60, 138,11 e 174,24 $mg.g^{-1}$), conforme a Tabela 5.6.

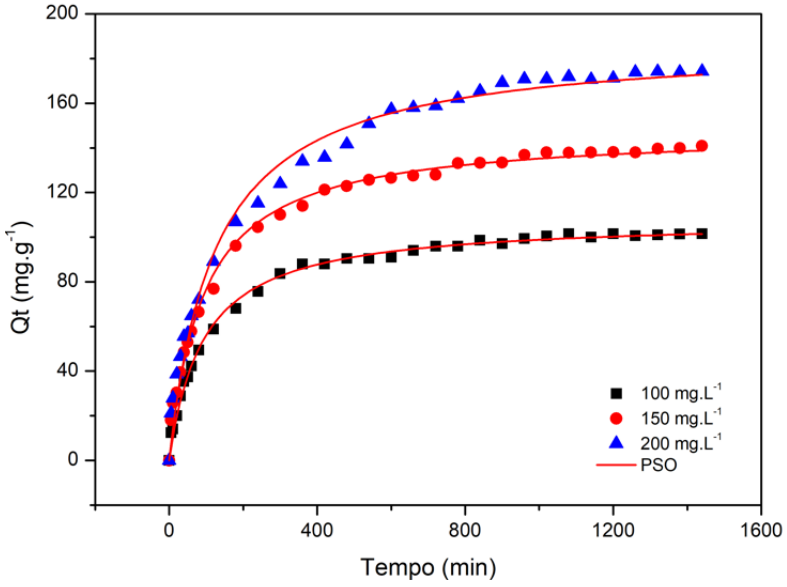
Tabela 5.6 - Parâmetros cinéticos e as estatísticas dos ajustes dos modelos de PPO e PSO

Modelos	**Parâmetros**	**R^2**	**R^2_{ajus}**
	100 mg. L^{-1}		
PPO	q_e= 96,9615 k_1= 0,00825	0,9767	0,9673
PSO	**q_e= 107,9679** **k_2= 0,000104**	**0,9961**	**0,9950**
	150 mg. L^{-1}		
PPO	q_e= 132,6402 k_1= 0,0819	0,9686	0,9481
PSO	**q_e= 147,6404;** **k_2= 0,00007**	**0,9931**	**0,9903**
	200 mg. L^{-1}		
PPO	q_e= 165,7418; k_1= 0,00608	0,9585	0,9456
PSO	**q_e= 187,5205;** **k_2= 0,00004**	**0,9870**	**0,9813**

O modelo de PSO também foi que melhor estimou a capacidade de adsorção no equilíbrio (qe), os valores de qe preditos pelo modelo são os mais próximos aos experimentais. Pode-se observar que a quantidade de 2,4-D adsorvida na superfície do CAQ aumentou com o tempo. No entanto, a adsorção foi mais rápida nos estágios iniciais, mas diminuiu progressivamente com o tempo até que o equilíbrio foi finalmente atingido (17, 20 e 21 horas, respectivamente, para 100 $mg.L^{-1}$, 150 $mg.L^{-1}$ e 200 $mg.L^{-1}$). Isso é atribuível ao grande número de sítios de superfície vagos disponíveis para adsorção nos estágios iniciais do que nos posteriores e às forças repulsivas existentes entre as moléculas de 2,4-D na superfície do CA, como demonstrado na Figura 5.10.

A Figura 5.10 também mostra o aumento da adsorção de 2,4-D com o aumento da concentração inicial de 2,4-D. Isso é possivelmente resultado do aumento da força motriz de transferência de massa com o aumento da concentração inicial de 2,4-D. No geral, o modelo PSO tem valores mais altos de R^2 e R^2_{ajus}, mais próximo da unidade para todas as diferentes concentrações iniciais, indicando que a fisissorção da adsorção, sendo a etapa limitante da taxa para essas reações e que a adsorção desses compostos ocorre em uma monocamada na superfície dos respectivos adsorventes, implicando que a adsorção depende da disponibilidade de sítios no CAQ ao invés da concentração de 2,4-D na solução (HO, 2006). Resultados similares foram encontrados por Trivedi, Kharkar e Mandavgane (2019), Salman, Njoku e Hameed (2011) e Hazrin *et al.* (2022) para adsorção de 2,4-D em resíduos lignocelulósicos, em carvão ativado, indicando que o modelo de PSO é o mais indicado para descrever este processo cinético de adsorção.

Figura 5.10 - Ajuste do modelo de pseudosegunda ordem



O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), determinado como o tempo necessário para os adsorventes removerem metade da quantidade de adsorvato até atingir o equilíbrio e a taxa de adsorção inicial (h) foram calculados para o modelo de PSO, pois são frequentemente utilizados para avaliar a velocidade de adsorção (Ho, Ng e Mckay, 2000). Os resultados indicam que a adsorção entre o 2,4-D e CAQ tem $t_{1/2}$ igual 89,06 min , 96,76 min e 133,31 min e h igual 1,21 mg(g.min)$^{-1}$, 1,52 mg(g.min)$^{-1}$ e 1,40 mg(g.min)$^{-1}$, respectivamente para as concentrações 100 mg.L^{-1}, 150 mg.L^{-1} e 200 mg.L^{-1}.

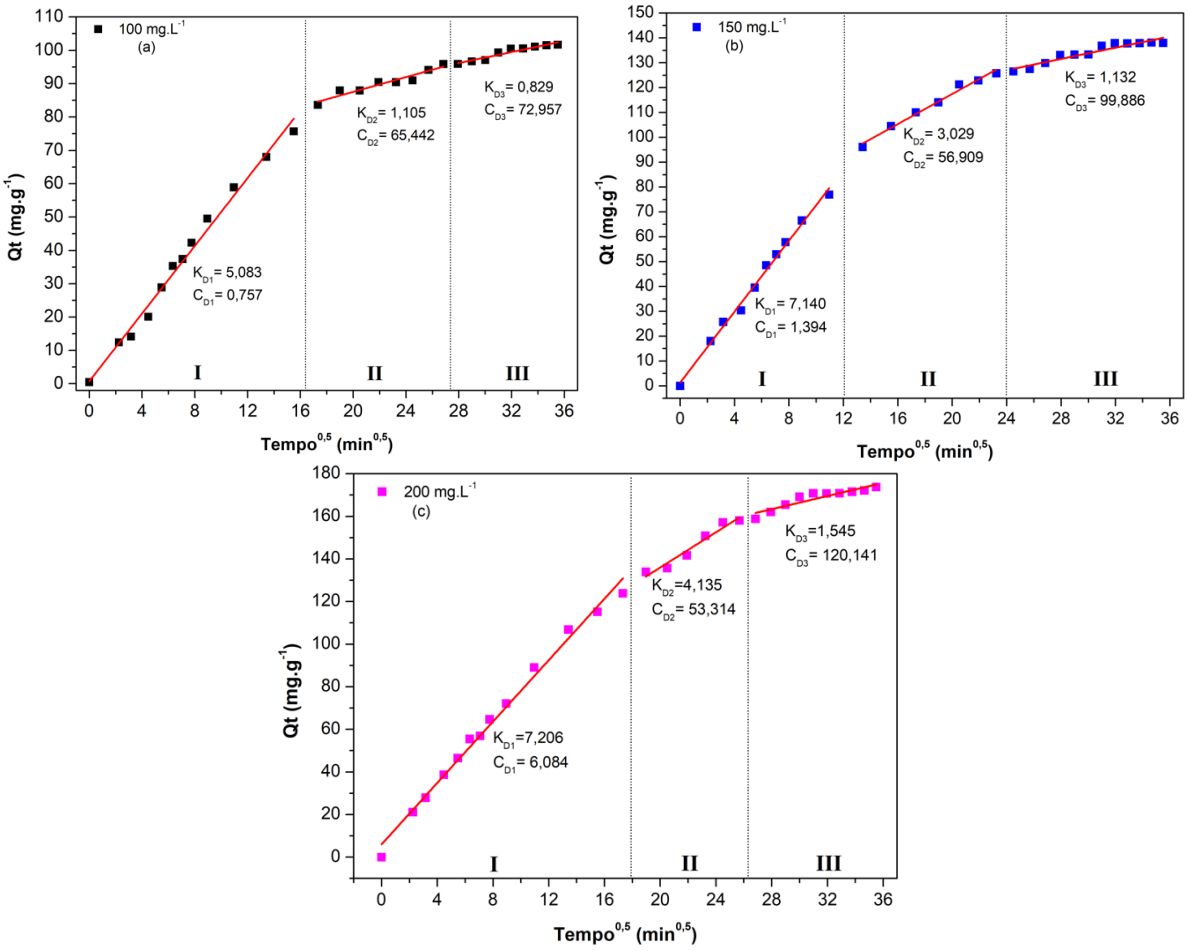
O tempo de meia-vida aumentou com a concentração de 2,4-D, indicando que, à medida que a concentração do adsorvato (2,4-D) aumenta, o tempo necessário para atingir o equilíbrio também aumenta. Isso pode sugerir uma maior saturação do adsorvente, o que leva a uma adsorção mais lenta com o aumento da concentração inicial do adsorvato. E a taxa de adsorção inicial foi maior para a concentração de 150 mg.L^{-1}, o que sugere que a velocidade de adsorção foi mais alta nessa concentração. A taxa de adsorção foi um pouco menor para 200 mg.L^{-1} e ainda menor para 100 mg.L^{-1}, isso pode indicar que a maior concentração de 2,4-D resulta em uma competição maior pelos sítios de adsorção, o que reduz a taxa inicial de adsorção. Em resumo, os valores relativamente altos indicam uma adsorção eficaz, mas com um aumento do tempo de meia-vida à medida que a concentração do adsorvato aumenta, sugerindo que o processo de adsorção tende a se tornar mais lento com concentrações mais altas. A combinação de ambos os fatores sugere que, embora o processo seja eficiente inicialmente, ele se torna mais lento conforme o adsorvente atinge sua capacidade de adsorção.

Os dados cinéticos também foram interpretados pelos modelos de difusão intrapartículas (Weber; Morris, 1963) e de Boyd (Boyd; Adamson; Myers Jr., 1947) para elucidar C_D. Na figura 5.11 é mostrado o ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais. A Tabela 5.7 apresenta os parâmetros obtidos pela extrapolação linear das retas ajustadas. A constante C_D (coeficiente linear) é relacionada a resistência à difusão externa (difusão no filme) e indica a magnitude da camada limite. Para 2,4-D-CAQ, os valores de C_D são diferentes de zero. Portanto, pode haver outros mecanismos de adsorção envolvidos, mas a difusão intrapartícula não é a etapa limitante dos processos de adsorção estudados.

Tabela 5.7 - Parâmetros dos ajustes do modelo de difusão intrapartícula

	Seção I			Seção II			Seção III		
	$k_{D\,1}$	$C_{D\,1}$	R^2	$k_{D\,2}$	$C_{D\,2}$	R^2	$k_{D\,3}$	$C_{D\,3}$	R^2
100 mg.L^{-1}	5,083	0,757	0,988	1,105	65,442	0,912	0,829	72,957	0,913
150 mg.L^{-1}	7,140	1,394	0,993	3,029	56,909	0,981	1,132	99,886	0,894
200 mg.L^{-1}	7,206	6,084	0,990	4,135	53,314	0,942	1,545	120,141	0,837

Figura 5.11 - Ajuste do modelo de difusão intrapartícula 100 mg.L^{-1}(a), 150 mg.L^{-1} (b) e 200 mg.L^{-1} (c)



A Figura 5.11 revela uma multilinearidade nos pontos, indicando a presença de três etapas distintas no processo de adsorção. A Etapa I (Seção I) está associada à transferência de massa externa, que envolve a difusão no filme, ou seja, a resistência à transferência de íons de 2,4-D da solução para a superfície do adsorvente. Nesta fase, a adsorção é rápida devido à elevada força motriz. A Etapa II corresponde à difusão intrapartícula, na qual os íons de 2,4-D, após serem adsorvidos na superfície do CAQ, penetram nos poros e se difundem para o interior da estrutura do adsorvente. Este processo ocorre de forma mais lenta, como indicado pela constante de difusão intrapartícula $k_{D\,2}$, que é inferior a $k_{D\,1}$. O valor de C_D, que descreve a espessura da camada limite, não intercepta a origem, indicando que a difusão intrapartícula não é a única etapa limitante da taxa de adsorção (Albadarin; Mangwandi, 2015). A terceira etapa ocorre quando os sítios ativos disponíveis se tornam limitados ou quando a concentração de 2,4-D na solução diminui substancialmente. Nesse estágio, a força motriz não é mais suficiente para continuar a transferência de massa, e o processo de adsorção atinge o equilíbrio (Hameed; Tan; Ahmad, 2008).

Os gráficos de *Bt* versus *t*, mostrados na Figura 5.12, descrevem o modelo de Boyd aos dados experimentais. Embora as curvas apresentem um comportamento linear, observa-se que a reta não intercepta a origem (0,0), conforme apresentado na Tabela 5.8. Os pontos experimentais estão dispersos, o que sugere que o mecanismo de adsorção é controlado pela difusão externa ou pela combinação de difusão externa e intrapartícula (WANG e GUO, 2020a). Esse comportamento indica que a difusão no filme (difusão externa) é a etapa limitante no processo de adsorção de 2,4-D-CAQ. Um comportamento similar foi observado em outros estudos de adsorção, nos quais a difusão externa foi identificada como a etapa controladora do mecanismo (Aksu; Kabasakal, 2004; Ramirez *et al.*, 2022; Rauch; Lukács; Molnár, 2024).

Figura 5.12 - Modelo de difusão de Boyd aos dados cinéticos experimentais de adsorção de 100 mg.L^{-1} (a), 150 mg.L^{-1}(b) e 200 mg.L^{-1}(c)

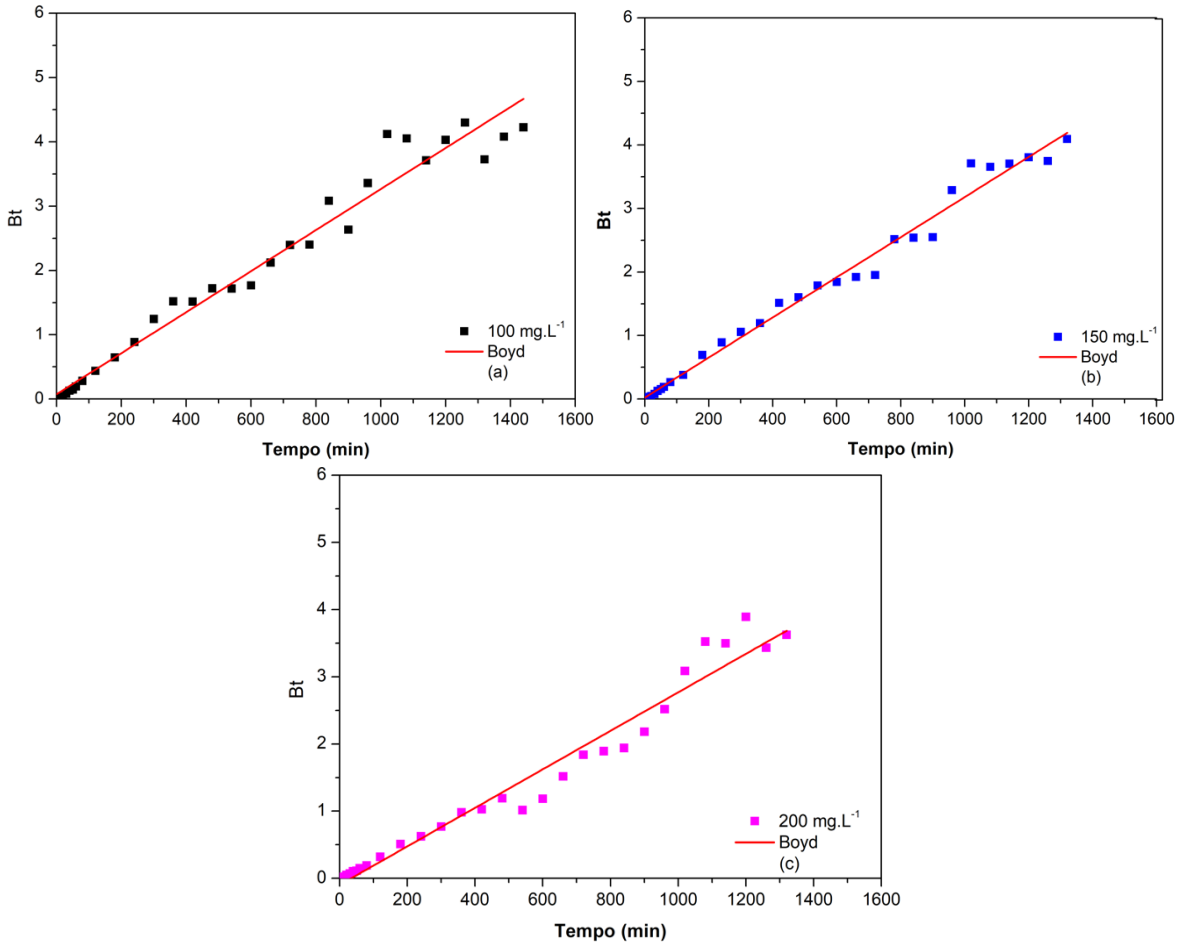


Tabela 5.8 - Parâmetros dos ajustes do modelo de difusão de Boyd

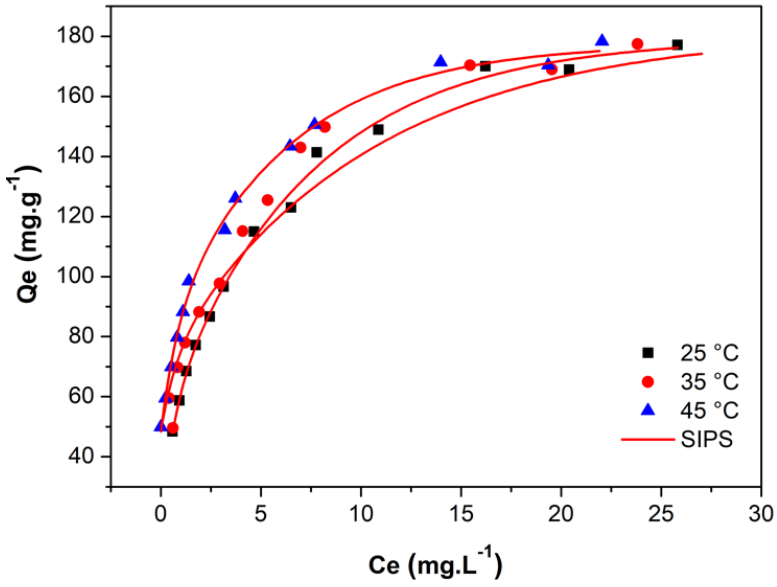
	Coef. Angular (*B*)	Coef. Linear	R^2
100 mg.L^{-1}	0,003	0,077	0,970
150 mg.L^{-1}	0,003	0,024	0,986
200 mg.L^{-1}	0,002	-0,095	0,965

Os modelos de difusão intrapartículas e de Boyd indicaram que o processo de adsorção em estudo não tem como etapa limitante a difusão intrapartícula, o primeiro apresenta 3 etapas distintas do processo e o segundo indica que a difusão no filme é a etapa que controla o mecanismo. Logo, a transferência de massa externa foi a etapa controladora dos processos adsortivos.

5.2.4 Isoterma de adsorção

No estudo do equilíbrio, as isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips (25, 35 e 45 °C) foram ajustadas aos dados experimentais de 2,4-D-CAQ. Os sistemas adsortivos mostraram coeficientes de determinação próximos a linearidade em todos os modelos isotérmicos analisados. Segundo a classificação de Giles *et al.* (1960), as isotermas (Figura 5.13) são do tipo L-2 (Figura 3.4). Evidenciando a alta afinidade observada entre o herbicida e a superfície do CAQ, especialmente em baixas concentrações de equilíbrio. Em concentrações mais elevadas, as isotermas atingiram uma capacidade máxima.

Figura 5.13 - Ajuste do modelo de Sips aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção



Contudo, o modelo de Sips foi o que evidenciou maiores valores de R^2 e R^2_{ajus} (≥0,9826), o melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio e proximidade com os resultados obtidos da capacidade máxima de adsorção da monocamada (*qm*), como mostra a Figura 5.13 e Tabela 5.9. Indicando um sistema heterogêneo de adsorção, com constante n_S maior que 1, podendo-se concluir que há formação de mais de uma camada de adsorção ou multicamadas no tratamento da solução aquosa.

Tabela 5.9 - Ajuste dos modelos de isoterma aos dados experimentais de adsorção de 2,4-D

Modelos	Parâmetros	R^2	R^2_{ajus}
	45 ºC		
Langmuir	q_m= 172,8714 K_L= 1,0288	0,9595	0,9207
Freundlich	K_F= 88,1218 n = 4,2280 $1/n$ = 0,2365	0,9927	0,9855
Sips	q_m= 292,6805 K_S= 0,4274 β_S= 0,4196 n_S=2,3832	0,9973	0,9946

A isoterma de Sips combina as isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo útil para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas, onde moléculas como o 2,4-D podem ser adsorvidas tanto em superfícies homogêneas quanto em superfícies com sítios de diferentes energias. Este modelo considera não apenas as suposições do modelo de Langmuir, mas também a heterogeneidade da superfície do adsorvente. No estudo, observou-se que a constante K_S aumentou com a temperatura, de 0,3102 para 0,4196, indicando que a adsorção se torna mais favorável com o aumento da temperatura. O que pode resultar em um maior movimento das moléculas de 2,4-D, facilitando sua adsorção sobre a superfície do adsorvente. Esse comportamento é consistente com a literatura, que indica que a isoterma de Sips pode fornecer um melhor ajuste para a adsorção de herbicidas como o 2,4-D, especialmente quando o sistema envolve superfícies heterogêneas e condições variáveis de temperatura (Ramirez *et al.*, 2022; Harabi *et al.*, 2024, Rauch; Lukács; Molnár, 2024).

5.2.5 Parâmetros termodinâmicos

Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos, inicialmente, calculou-se a constante de equilíbrio K_e^0 (adim.) por meio da constante de Sips (K_S), obtida nos ajustes de equilíbrio de adsorção considerando as temperaturas de trabalho. Os resultados observados para K_e^0 encontram-se na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Constante de equilíbrio de adsorção para o sistema 2,4-D - CAQ

	K_D (adimensional)		
	25 ºC	35 ºC	45 ºC
K_S (L.mg^{-1})	0,3102	0,3500	0,4274
K_e^0 (adim.)	68566,6080	77363,15236	94472,496

A variação de entropia (ΔS^o) e entalpia (ΔH^o) foram obtidas pela variação do $\ln K_e^0$ em função do T^{-1} , conforme apresentado na Figura 5.14 e os valores da energia livre de Gibbs (ΔG^o) segundo a Equação 3.15. Todos os valores obtidos estão apresentados na Tabela 5.11.

Figura 5.14 - Curvas de ajuste linear de $\ln K_e^0$ versus T^{-1} para a adsorção do 2,4-D

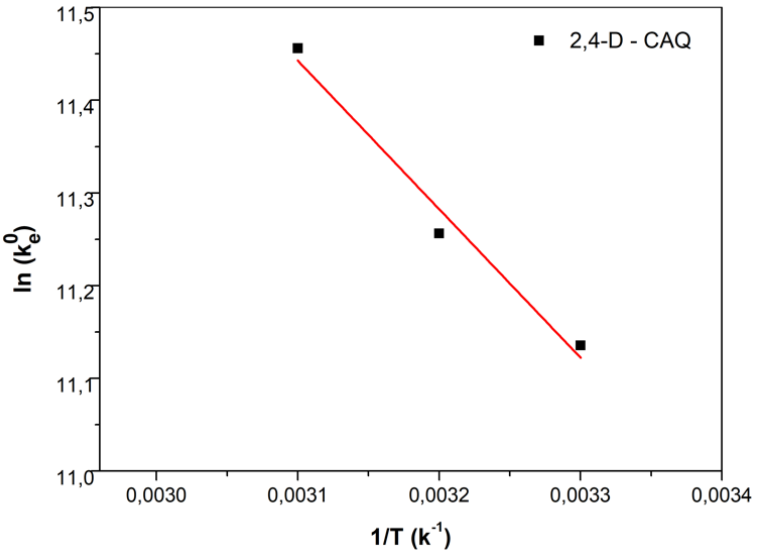


Tabela 5.11 - Parâmetros termodinâmicos obtidos para o sistema 2,4-D - CAQ

	ΔG^o (KJ.mol^{-1})			ΔH^o	ΔS^o	R^2	R^2_{ajus}
	25 ºC	35 ºC	45 ºC	(KJ.mol^{-1})	(J mol^{-1}.K^{-1})		
2,4-D – CAQ	-27,60	-28,84	-30,30	13,32	136,44	0,9670	0,9340

Os parâmetros termodinâmicos calculados a partir das isotermas de adsorção (25, 35 e 45 °C), mostraram que os valores de negativos da energia livre de Gibbs (ΔG^o) sugerem um processo espontâneo e favorável termodinamicamente, sobretudo com o aumento da temperatura (Wang *et al.*, 2024). Este resultado também corrobora com a análise obtida no estudo de equilíbrio, onde maior capacidade de adsorção foi alcançada em maior temperatura.

O valor positivo da entalpia (ΔH^o) confirma a natureza endotérmica do processo e a predominância da adsorção ocorrendo por fisissorção, uma vez que os valores de ΔH^o para ao adsorvato 2,4-D é menor que 40 kJ/mol. Por fim, o valor positivo da entropia (ΔS^o) evidencia o aumento da interação e aleatoriedade entre os sítios ativos do CAQ e as moléculas do herbicida 2,4-D, em temperaturas mais altas. Com alta afinidade uma vez que a energia necessária para a formação de ligações/e ou interações com a CAQ é menor do que a energia necessária para quebrar as mesmas ligações/e ou interações (Tran, 2022; Wang *Et al.*, 2024).

Alguns estudos relataram comportamentos semelhantes em que os parâmetros termodinâmicos obtidos indicaram que a adsorção de 2,4-D foi favorável, endotérmica e com

predominância de fisissorção (Aksu; Kabasakal, 2004; Ramirez *et al.*, 2022; Harabi *et al.*, 2024, Selvaraj, *et al.*, 2024).

5.3 Adsorção em coluna de leito fixo

5.3.1 Ensaios de adsorção - PBB

Os ensaios de adsorção foram realizados em leito fixo e os resultados dos ensaios experimentais são apresentados na matriz de experimentos do Planejamento Box-Behnken (Tabela 5.12). Ao todo realizaram-se 15 corridas experimentais, com tempo variando de 6 a 12 horas, nas quais os efeitos das variáveis de entrada no desempenho do leito fixo foram analisados. As modificações propostas pelo planejamento proporcionaram variações de remoção (%) e o tempo de saturação do sistema (minutos).

Tabela 5.12 - Matriz de experimentos do planejamento de Box-Behnken

Ensaios	Fatores				
	X_1	X_2	X_3	Re (%)	Tempo (min)
1	-1	-1	0	99,49	340
2	1	-1	0	65,51	430
3	-1	1	0	59,42	90
4	1	1	0	65,16	100
5	-1	0	-1	61,54	220
6	1	0	-1	69,56	460
7	-1	0	1	38,45	40
8	1	0	1	70,77	150
9	0	-1	-1	64,49	470
10	0	1	-1	66,47	200
11	0	-1	1	68,25	110
12	0	1	1	52,84	55
13	0	0	0	59,01	165
14	0	0	0	58,7	200
15	0	0	0	58,4	220

5.3.1.1 Análise das Variáveis de Respostas: Remoção (%) de 2,4-D

A princípio todas as variáveis individuais (X_1, X_2, X_3), quadráticas (X_1^2, X_2^2, X_3^2) e interações lineares (X_1X_2, X_1X_3, X_2X_3) apresentaram efeitos significativos para as respostas, uma vez que seu valor absoluto foi maior que o erro, conforme observado na Tabela 5.13.

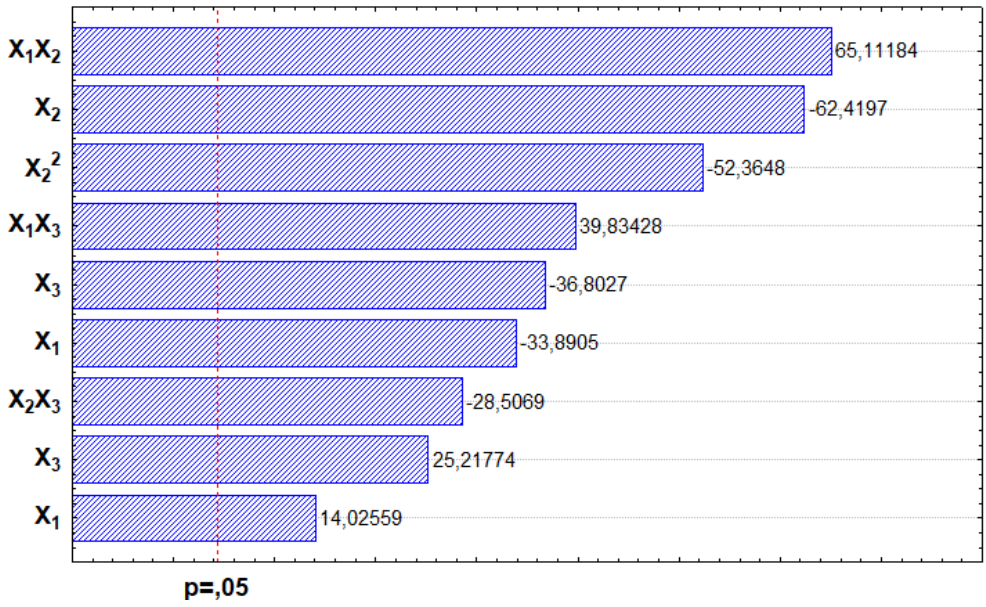
Tabela 5.13 - Estimativa dos efeitos para as resposta Re (%)

Efeitos	Re (%)	
	Valores estimados ± erro	
X_1	2,9000	0,2157
X_2	-13,4625	0,2157
X_3	-7,8125	0,2157
X_1^2	-5,4421	0,1587
X_2^2	-8,2496	0,1587
X_3^2	3,9404	0,1587
X_1X_2	19,8600	0,3050
X_1X_3	11,9000	0,3050
X_2X_3	-8,6950	0,3050
Grande Média	65,2042	0,0881

A massa de adsorvente (X_1) exibiu efeito positivo, enquanto a concentração inicial do adsorvato (X_2) e a vazão do fluxo de entrada na coluna (X_3) demostraram efeito negativo, isto é, o aumento da variável isolada X_1, a partir do nível inferior (-1) para o superior (+1) propicia um aumento na remoção de herbicida 2,4-D de 2,90% em média e, em contrapartida, X_2 acarreta decréscimo de aproximadamente 13,46% e X_3 cerca de 7,81% na variável de resposta Re (%)

O diagrama de Pareto exibido na Figura 5.15 destaca de maneira clara os efeitos que todas as variáveis individuais e quadráticas avaliadas na remoção do herbicida 2,4-D apresentam efeito estatisticamente significativo. Logo, os efeitos cujos retângulos estão posicionados à direita da linha divisória (p = 0,05) devem ser incorporados ao modelo matemático a ser desenvolvido.

Figura 5.15 - Gráfico de pareto para a variável de resposta Re (%)



Com o objetivo de determinar a significância estatística dos efeitos das variáveis de entrada na resposta Re (%) de 2,4-D, foi conduzida uma análise de variância (ANOVA), conforme detalhado na Tabela 5.14, com os efeitos das variáveis de adsorção sobre a resposta foram considerados nas formas linear, quadrática e com termos cruzados. A avaliação desses efeitos foi realizada por meio da estatística *F* e do valor de *p*, que permitem a verificação da significância estatística dos fatores analisados.

Analisando a Tabela 5.14, observa-se que todas as variáveis apresentam efeito significativo para a resposta em questão Re (%), pois com base no nível descritivo, o valor de *p* para cada um dos efeitos das variáveis foi menor ou igual a 0,05 ($p \leq 0,05$), indicando uma baixa probabilidade de permanência na faixa de aceitação da hipótese nula, no nível de confiança de 95%, considera-se os efeitos estatisticamente influentes na variável de resposta.

Tabela 5.14 - ANOVA para a resposta Re (%) de 2,4-D

Efeitos	Remoção (%) de 2,4-D					
	Coef. regular	SQ	GL	QM	F	P
X_1	1,5125	18,301	1	18,3013	196,717	0,00545*
X_2	-6,7312	362,478	1	362,4778	3896,214	0,00026*
X_3	-3,9687	126,008	1	126,0078	1354,437	0,00074*
X_1^2	-2,6898	106,855	1	106,8551	1148,568	0,00087*
X_2^2	-4,1560	255,104	1	255,1042	2742,073	0,00037*
X_3^2	2,0015	59,163	1	59,1631	635,935	0,00157*
X_1X_2	9,93000	394,420	1	394,4196	4239,551	0,00024*
X_1X_3	6,07500	147,622	1	147,6225	1586,770	0,00063*
X_2X_3	-4,34750	75,603	1	75,6030	812,644	0,00123*
Falta de ajuste		696,990	3	232,3299	2497,275	0,00040*
Erro Puro		0,186	2	0,0930		
Média	65,16250					
Total		2252,791	14			

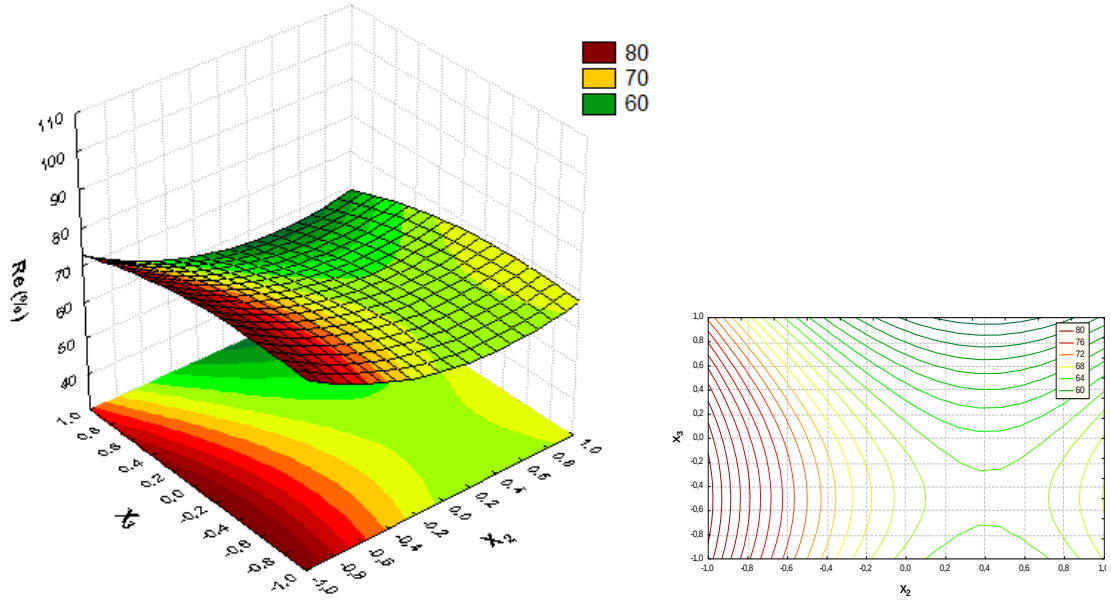
A Figura 5.16 apresenta o comportamento da Remoção (%) de 2,4-D em função das modificações da massa de adsorvente (X_1), concentração inicial do adsorvato (X_2) e vazão do fluxo de entrada na coluna (X_3). Na elaboração da superfície de resposta, a variável de entrada X_1, que corresponde a massa de adsorvente, foi mantida no seu maior nível (+1) devido ao seu efeito positivo nas respostas, conforme observado na Tabela 5.13.

Analisando as superfícies de resposta, observa-se incialmente que a diminuição da concentração inicial de 2,4-D (variável X_2) e diminuição da vazão de fluxo (variável X_3) propiciaram maiores porcentagem de remoção do herbicida. Assim, a diminuição da concentração de 200 $mg.L^{-1}$ (+1) para 100 $mg.L^{-1}$ (-1), combinado com o decréscimo da vazão de entrada de 2,4-D de 12 $mL.min^{-1}$ (+1) para 4 $mL.min^{-1}$ (-1) e aumento dosagem de CAQ de

0,5 g (-1) para 1,0 g (+1) resultou em porcentagens de remoção próximas a 80%, conforme observado na Figura 5.16.

Confirmando que a concentração inicial do herbicida 2,4-D tem um papel crucial na eficácia da remoção de contaminantes por carvão ativado (p = 0,00026). Pois em concentrações iniciais baixas, os íons de 2,4-D são adsorvidos de forma eficiente, ocupando os sítios ativos do carvão de maneira quase ideal. Isso resulta em uma alta capacidade de remoção, com a consequente redução da concentração residual de herbicida na solução após o processo de adsorção. No entanto, em concentrações elevadas, embora a interação física e/ou química ainda ocorra, a quantidade de íons presentes supera a disponibilidade de sítios ativos no carvão, o que leva à saturação desses sítios.

Figura 5.16 - Superfície de resposta e gráfico de contorno para Re (%) de 2,4-D



Como resultado, a eficiência de remoção diminui, aumentando a concentração residual de 2,4-D na solução. Esse fenômeno reflete a limitação da capacidade de adsorção do carvão ativado frente a altas concentrações de contaminantes. Outro fator importante é a dosagem do adsorvente, que influencia diretamente a remoção ao aumentar a quantidade de sítios ativos disponíveis para interagir com os íons do 2,4-D. Quando a quantidade de carvão ativado é maior, há um número maior de sítios ativos, o que melhora a eficiência da adsorção. Estudos de Salman, Njoku e Hameed (2011), Debebe, Zemene e Alemayehu (2024), e Samanth *et al.* (2024) confirmam essa relação entre a concentração inicial do 2,4-D e a eficiência do processo

de adsorção, destacando a importância da interação entre a concentração do adsorvato, a dosagem do adsorvente e a saturação dos sítios ativos do carvão.

5.3.1.2 Análise das Variáveis de Respostas: Tempo (min) de saturação CAQ

Primeiramente todas as variáveis individuais (X_1, X_2, X_3), quadráticas (X_1^2, X_2^2, X_3^2) e interações lineares (X_1X_2, X_1X_3, X_2X_3) apresentaram efeitos significativos para as respostas, uma vez que seu valor absoluto foi maior que o erro, observado os limites de confiança de 95%, dados demonstrados na Tabela 5.15.

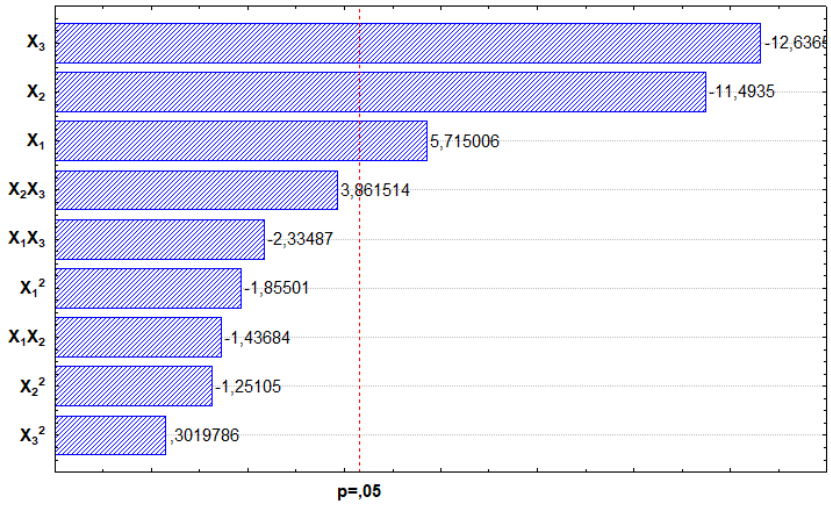
A massa de adsorvente (X_1) apresentar-se com efeito positivo, enquanto a concentração inicial do adsorvato (X_2) e a vazão do fluxo de entrada na coluna (X_3) com alto efeito negativo, isto é, o aumento da variável isolada X_1, a partir do nível inferior (-1) para o superior (+1) ocorre um aumento no tempo de saturação do sistema e, em contrapartida, as variáveis X_2 e X_3, proporcionaram um decréscimo na saturação de CAQ.

Tabela 5.15 - Estimativa dos efeitos para o tempo de saturação do sistema

Efeitos	Tempo (min)	
	Valores estimados ± erro	
X_1	112,500	19,6850
X_2	-226,250	19,6850
X_3	-248,750	19,6850
X_1^2	53,750	28,9756
X_2^2	36,250	28,9756
X_3^2	-8,750	28,9756
X_1X_2	-40,0000	27,8388
X_1X_3	-65,0000	27,8388
X_2X_3	107,5000	27,8388
Grande média	195,000	16,0727

O diagrama de Pareto exibido na Figura 5.17 destaca de maneira clara os efeitos que das variáveis individuais no tempo de saturação do sistema adsortivo, apresentando efeito estatisticamente significativo. Logo, os efeitos cujos retângulos estão posicionados à direita da linha divisória (p = 0,05) devem ser incorporados ao modelo matemático a ser desenvolvido.

Figura 5.17 - Gráfico de pareto para a variável de resposta tempo (min)



Para avaliar a significância estatística dos efeitos das variáveis de entrada sobre o tempo de saturação do sistema, realizou-se a análise de variância (ANOVA), conforme apresentado na Tabela 5.16, com os efeitos das variáveis de adsorção nas formas linear, quadrática e com termos cruzados, sendo verificados por meio da estatística *F* e do valor de *p*.

Tabela 5.16 - ANOVA para a resposta de tempo de saturação do sistema (min)

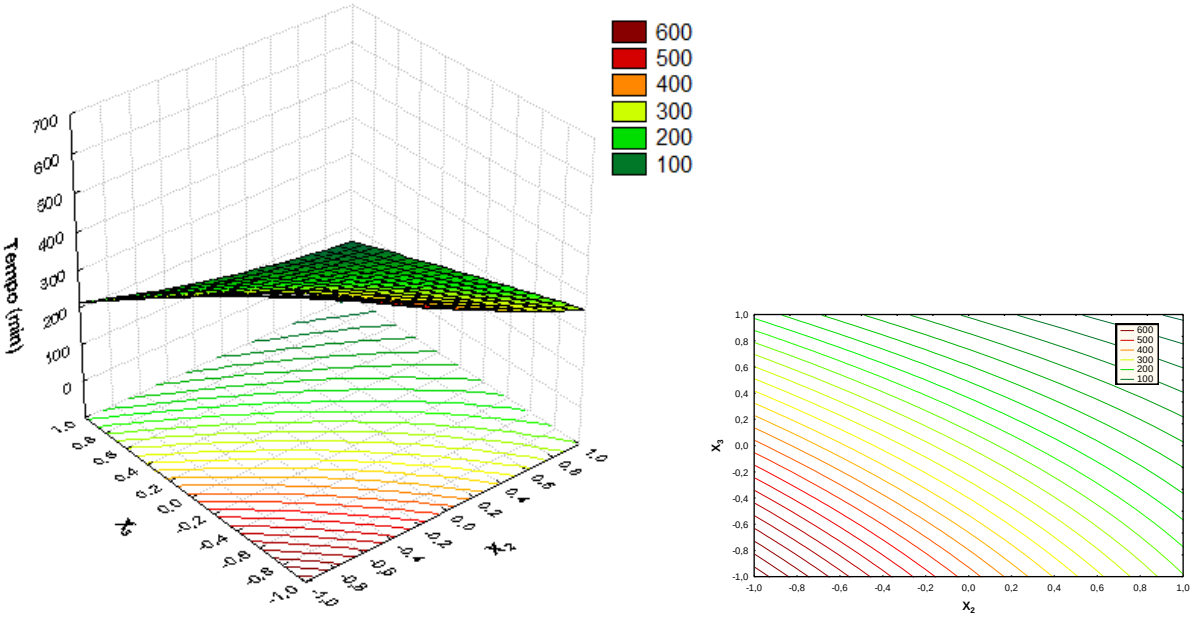
Efeitos	Tempo de saturação carvão-2,4-D					
	Coef. regular	SQ	GL	QM	F	P
X_1	56,250	25312,5	1	25312,5	32,6613	0,02928*
X_2	-113,125	102378,1	1	102378,1	132,1008	0,00748*
X_3	-124,375	123753,1	1	123753,1	159,6815	0,00620*
X_1^2	-13,438	2666,8	1	2666,8	3,4411	0,20475
X_2^2	-9,0630	1213,0	1	1213,0	1,5651	0,33742
X_3^2	2,1870	70,7	1	70,7	0,0912	0,79118
X_1X_2	-20,000	1600,0	1	1600,0	2,0645	0,28730
X_1X_3	-32,500	4225,0	1	4225,0	5,4516	0,14466
X_2X_3	53,750	11556,3	1	11556,3	14,9113	0,06099
Falta de ajuste		15968,8	3	5322,9	6,8683	0,12973
Erro Puro		1550,0	2	775,0		
Média	222,083					
Total		290183,3	14			

Com base na ANOVA (Tabela 5.16) as variáveis de entrada X_1, X_2, X_3, respectivamente, massa de adsorvente, concentração inicial do adsorvato e vazão do fluxo de entrada na coluna, apresentaram efeito significativo a um nível de significância menor que 5% ($\alpha = 0,05$). Assim, para as variáveis supracitadas, há uma baixa probabilidade de aceitação da hipótese nula e consequentemente, efeito estatisticamente influente na variável de resposta avaliada. O fluxo de entrada na coluna (X_3) (p = 0,00620) foi a variável de resposta mais influente para esta variável de resposta.

Devido a sua influência positiva na variável de resposta, na construção da superfície e gráfico de contorno (Figura 5.18), o valor de X_1 foi mantido em seu maior nível (+1), a fim de se observar o comportamento do tempo de adsorção em função das modificações propositais de X_2 e X_3.

A Figura 5.18 ilustra que, com maior quantidade de adsorvato e menor vazão e concentração de 2,4-D, o tempo necessário para o sistema atingir a saturação aumenta atingindo aproximadamente 600 minutos. A redução da concentração de 2,4-D de 200 $mg.L^{-1}$ (+1) para 100 $mg.L^{-1}$ (-1) diminui a quantidade de moléculas de herbicida na solução, o que resulta em uma adsorção mais lenta, já que há menos moléculas de 2,4-D para interagir com o carvão ativado (CAQ). Da mesma forma, a diminuição da vazão de entrada de 2,4-D de 12 $mL.min^{-1}$ (+1) para 4 $mL.min^{-1}$ (-1) faz com que o fluido passe mais devagar, permitindo mais tempo para as moléculas de herbicida serem adsorvidas, o que também aumenta o tempo necessário para atingir a saturação. Além disso, ao aumentar a dosagem de CAQ de 0,5 g (-1) para 1,0 g (+1), há mais sítios ativos disponíveis para adsorver as moléculas de 2,4-D, o que melhora a eficiência da remoção do herbicida, mas prolonga o tempo de saturação, já que há mais sítios a serem ocupados. Esse conjunto de fatores resulta em um maior tempo de processo e menor saturação da superfície porosa, uma vez que o adsorvente (CAQ) interage de forma mais eficiente com o adsorvato (2,4-D).

Figura 5.18 - Superfície de Resposta e Gráfico de Contorno para tempo de saturação do sistema



Os modelos polinomiais propostos para as respostas, foram baseados na análise de regressão múltipla. As Equações 5.1 e 5.2, apresentam os modelos polinomiais em função das variáveis codificadas segundo os coeficientes de regressão, obtidos na análise de variância.

$$\text{Re (\%)} = 65{,}1625 + 1{,}5125X_1 - 6{,}7312X_2 - 3{,}9687X_3 - 2{,}6898X_1^2 - 4{,}1560X_2^2 + 2{,}0015X_3^2 + 9{,}93000X_1X_2 + 6{,}07500X_1X_3 - 4{,}34750X_2X_3 \quad (5.1)$$

$$\text{Tempo (min)} = 222{,}083 + 56{,}250X_1 - 113{,}125X_2 - 124{,}375X_3 - 13{,}438X_1^2 - 9{,}063X_2^2 + 2{,}187X_3^2 - 20{,}00X_1X_2 - 32{,}50X_1X_3 + 53{,}75X_2X_3 \quad (5.2)$$

Assim, os modelos reduzidos, com os coeficientes de regressão calculados para as variáveis codificadas, apresentaram valores de R^2 e $R^2_{ajus} \geq 0{,}69152$ para Re (%) de 2,4-D e R^2 e $R^2_{ajus} \geq 0{,}9396$ para o tempo de saturação do sistema. Os valores de X_1, X_2 e X_3 nos modelos polinomiais propostos estão correlacionados com as variáveis de entrada originais, e podem ser decodificados para variáveis reais mediante a Equação 5.3, onde Xn representa os valores codificados, V_R os valores reais, $\overline{V_R}$ os valores médios reais e S é a distância entre o valor real no ponto central e os valores nos pontos inferiores e superiores.

$$X_n = \frac{V_R - \overline{V_R}}{s} \quad (5.3)$$

Nas Figuras 5.19 e 5.20, os gráficos de resíduos para o modelo de Re (%) de 2,4-D e tempo de saturação mostram que os resíduos são independentes e se distribuem aleatoriamente. A análise dos resíduos em função dos valores preditos ou observados é útil para verificar a existência de correlação entre eles. Nesse sentido, não há evidências que questionem a homogeneidade das variâncias, pois a distribuição dos resíduos não apresenta sinais de contração ou expansão. Além disso, a distribuição dos resíduos padronizados em relação aos valores experimentais de remoção não revela *outliers* (valores fora do intervalo de +3 e -3), ou seja, não há dados discrepantes que possam distorcer a análise de variância. Esses resultados reforçam a independência dos resíduos e indicam que a suposição de normalidade é atendida, uma vez que os resíduos seguem uma distribuição normal.

Figura 5.19 - Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos (a) e probabilidade normal dos resíduos para a Re (%) de 2,4-D (b).

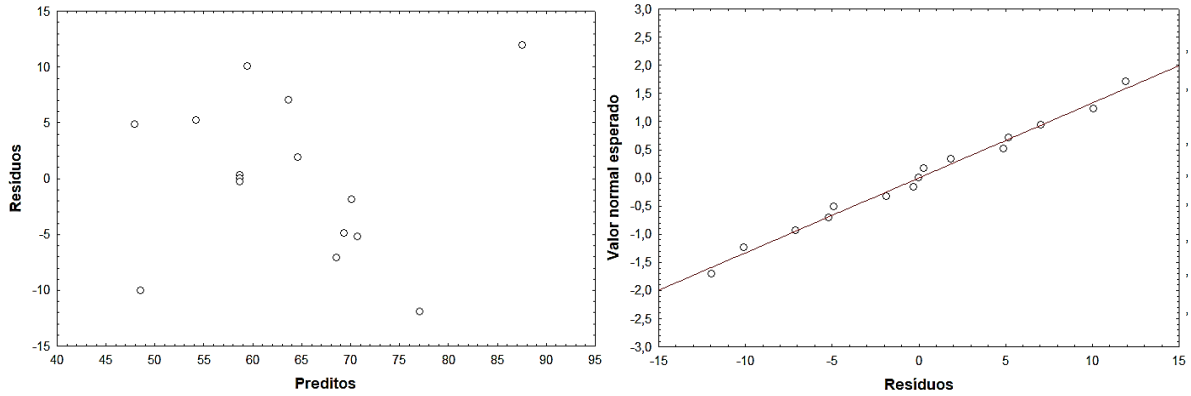
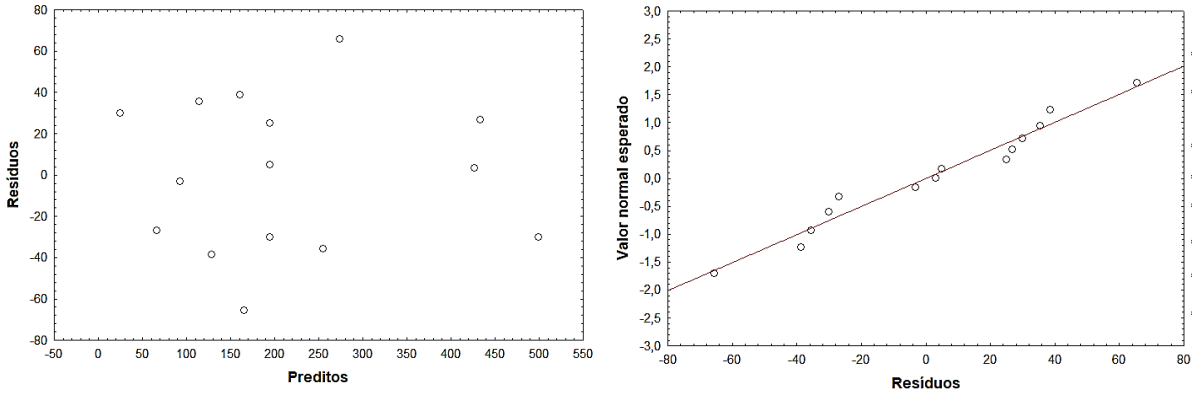


Figura 5.20 - Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos (a) e probabilidade normal dos resíduos para o tempo de saturação do sistema (%) de 2,4-D (b)



5.3.2 Otimização simultânea: Função desejabilidade

A otimização simultânea das respostas estudada foi realizada por meio da função desejabilidade global (Derringer e Suich, 1980), com uma grade de 50 pontos, s = 4 e t = 4, utilizada para cada uma das três variáveis operacionais de entrada. A Tabela 4.12 apresenta os parâmetros utilizados na otimização numérica a fim de obterem-se simultaneamente os maiores percentuais de remoção de antibióticos, e maior capacidade de adsorção.

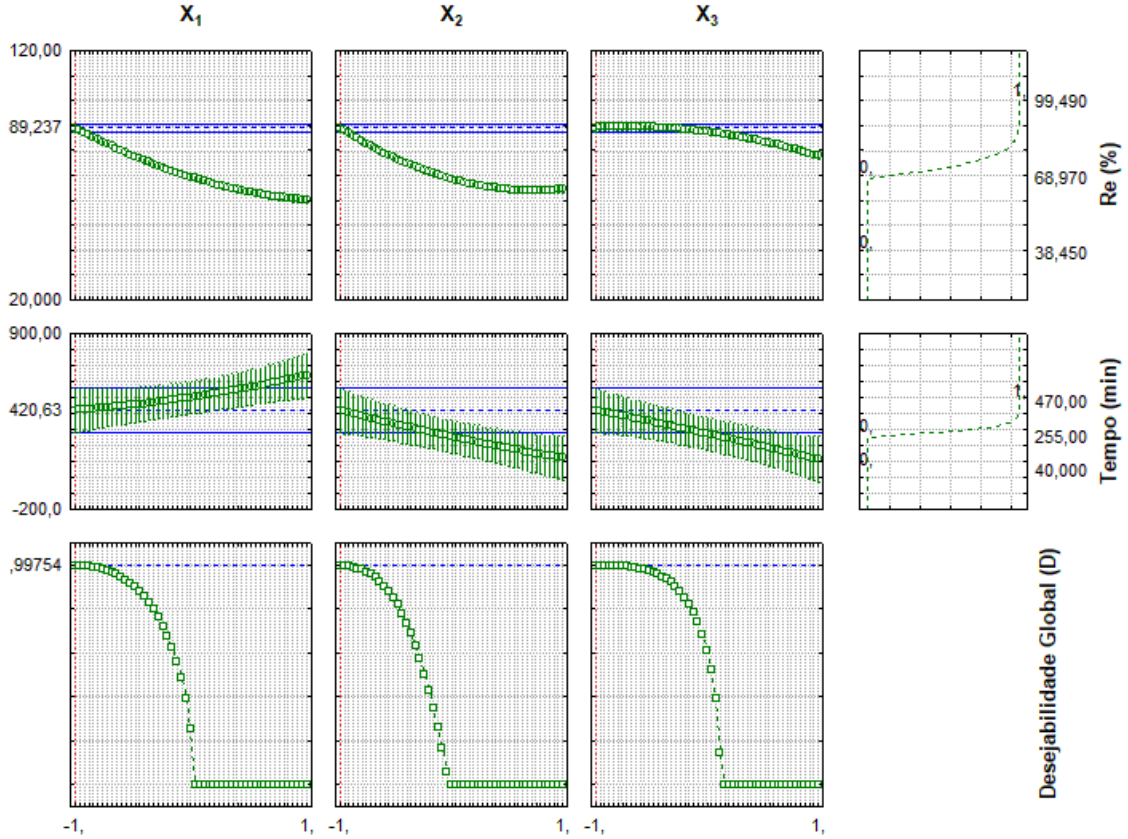
Tabela 5.17 - Valores atribuídos à função desejabilidade global

Variáveis de Resposta	Parâmetros Atribuídos na Otimização				
	Baixo	Médio	Alto	s	t
Remoção (% Re)	38,95 (0)	69,22 (0)	99,49 (1)	4	4
Tempo de equilíbrio/saturação (min)	40 (0)	255 (0)	470 (1)	4	4

s e t: expoentes da função desejabilidade; (0) e (1) valores indesejáveis e desejáveis para a resposta, respectivamente

A Figura 5.21 apresenta os parâmetros utilizados na otimização numérica a fim de obterem-se simultaneamente os maiores percentuais de remoção de herbicida 2,4-D em um maior tempo de saturação.

Figura 5.21 - Perfil da função desejabilidade para as propriedades de adsorção de 2,4-D em CAQ



A condição ótima para maximizar simultaneamente a porcentagem de remoção e capacidade de adsorção, para o sistema foi predita pela função desejabilidade e os valores estão expressos na Tabela 5.18, na sua forma codificada e decodificada.

Tabela 5.18 - Condições operacionais otimizadas na função desejabilidade

Variáveis	Variável de entrada codificada	Valor otimizado
Massa de adsorvente (g)	X_1	0,5
Concentração inicial ($mg.L^{-1}$)	X_2	100
Vazão de fluxo ($mLmin^{-1}$)	X_3	4

Utilizando-se os valores das variáveis de entrada (massa de adsorvente, concentração do herbicida e a vazão de entrada da coluna) preditos pela função, a Re (%) e tempo de saturação (min) foram considerados para a caracterização do leito fixo e estudo da curva de ruptura do sistema adsortivo.

5.3.3 Caracterização do leito fixo de adsorção

Primeiramente, os resultados mostrados na Tabela 5.19 evidenciam a caracterização física do leito fixo de adsorção do herbicida 2,4-D e o adsorvente modificado. E posteriormente, na Tabela 5.18, descreve-se o tratamento dos resultados experimentais de obtenção da capacidade de adsorção do leito nas variáveis de entrada com os pontos ótimos.

Tabela 5.19 - Parâmetros físicos empregados no estudo de adsorção em coluna

Dados da coluna	Unidades	Símbolo	Equacionamento	Resultado
Altura	cm	H	----	15
Diâmetro interno da coluna	cm	Di	----	2,5
Volume da coluna vazia	cm³	V_L	$\pi \cdot \left(\frac{Di}{2}\right)^2 \cdot H$	73,59
Área total da coluna	cm²	A	$2\pi \cdot \left(\frac{Di}{2}\right) \cdot \left(H + \left(\frac{Di}{2}\right)\right)$	127,62
Massa do adsorvente	g	M_{Ads}	----	0,5
Densidade aparente	g/cm³	ρ_{ap}	ASTM D2854	0,169
Densidade de empacotamento	g/cm³	ρ_E	Eq. 3.19	0,007
Volume de partículas	cm³	$V_{Partículas}$	$V_{Partículas} = \frac{M_{Ads}}{\rho_A}$	0,30
Porosidade do leito	Adimensional	ε	Eq. 3.20	0,99
Vazão	$mL.min^{-1}$	Q_M	----	4

Os valores apresentados na Tabela 5.19 demonstram um excelente design experimental para o estudo de adsorção do herbicida 2,4-D em pequena escala. A coluna, com altura de 15 cm e diâmetro de 2,5 cm, juntamente com uma porosidade de 0,99, garante alta eficiência na interação entre a solução e o adsorvente, proporcionando ótima capacidade de adsorção. A vazão baixa de 4 $mLmin^{-1}$ maximiza o tempo de contato entre o adsorvente e o contaminante, o que é ideal para otimizar a remoção do herbicida. Além disso, a densidade aparente e o volume das partículas são apropriados para garantir bom desempenho do sistema. Embora utiliza-se uma menor massa de adsorvente, melhora a taxa de difusão do contaminante, aumentando a eficiência de adsorção. Ressalta-se que é importante equilibrar esses fatores para evitar uma redução na capacidade total de adsorção. Por fim, esses parâmetros indicam que o processo é bem estruturado e promissor para a remoção eficiente do 2,4-D em condições controladas (Njoku; Hameed, 2011; Nascimento *et al.*, 2014; Debebe, Zemene e Alemayehu, 2024).

O estudo apresenta uma análise detalhada do processo de adsorção do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) utilizando um sistema de leito fixo, com foco na caracterização física do leito e do adsorvente modificado. Foram determinados diversos parâmetros essenciais para a eficiência do processo, como a altura e o diâmetro da coluna, o volume da coluna vazia,

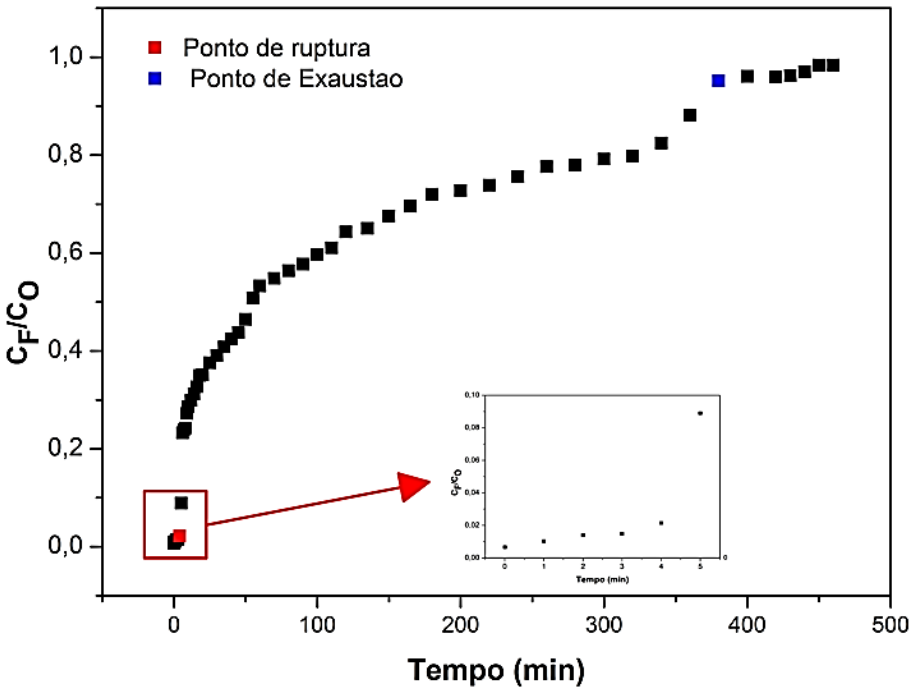
a massa e a densidade do adsorvente, além de aspectos relacionados à porosidade do leito e à vazão. Os resultados experimentais, obtidos sob condições de entrada otimizadas, foram avaliados na curva de ruptura para verificar a capacidade de adsorção do sistema, fornecendo uma base para a melhoria de técnicas de remoção de contaminantes em processos de tratamento de águas e efluentes.

5.3.4 Curva de ruptura “Breakthrough”

Na Figura 5.22 apresenta-se a curva de ruptura adquirida, isto é, a relação C_F/C_0 *versus* o tempo, indicando o comportamento da concentração de 2,4-D na saída da coluna, com as variáveis de entrada com os pontos ótimos descritos na Tabela 5.18.

Observa-se na Figura 5.22, que o processo se iniciou com remoção de 99,33% do herbicida 2,4-D. O ponto de ruptura foi em torno de C_F/C_O igual a 0,02148 após o tempo de aproximadamente 4 minutos, com remoção de 97,85%, confirmando a fase de equilíbrio já estudada em que a fase que a adsorção é mais rápida nos estágios iniciais, mas diminui progressivamente com o tempo até a saturação do CAQ. Isso é atribuível ao grande número de sítios de superfície vagos disponíveis para adsorção nos estágios iniciais do que nos posteriores e às forças repulsivas existentes entre as moléculas de 2,4-D na superfície do CAQ, como demonstrado na Figura 5.10.

Figura 5.22 - Curva de ruptura: Estudo de adsorção em coluna em função do tempo



Os valores de remoção no período analisado mostraram-se eficientes, a taxa máxima de remoção foi satisfatoriamente de 99,33% e capacidade adsortiva máxima de 60,94 $mg.g^{-1}$. Evidenciando que os dados experimentais são bem próximos aos valores preditos pela função desejabilidade, podendo assim validar a eficiência dessa técnica de otimização simultânea, dentro da região experimental explorada neste estudo.

Os dados na Tabela 5.20 referem-se aos tempos para estudo da zona de adsorção primária (ZAP) ou zona de transferência de massa (ZTM). Estes valores evidenciam o desempenho da coluna de adsorção, no qual a zona de adsorção se forma em 226 min e, no final, a zona de transferência de massa, localizada entre a seção da coluna que está saturada e a que ainda possui adsorvente não saturado, próximo aos 460 minutos de processo.

Tabela 5.20 - Dados operacionais relacionados ao tempo da ZTM

Dados da coluna	Símbolo	Tempo (min)
Tempo para estabelecimento ZTM	t_x	460
Tempo necessário para mover ZAP	t_δ	456
Tempo necessário para formação da ZTM	t_f	226

Ao avaliar a influência da concentração, altura do leito e o fluxo do leito observou-se que a diminuição da vazão aumenta o tempo de contato das moléculas do herbicida com o adsorvente, fornecendo um maior tempo de operação, assim como, a diminuição da concentração inicial do adsorvato. E uma menor quantidade de carvão no leito de adsorção aumenta a velocidade intersticial do fluido e influência indiretamente no coeficiente de transferência de massa, corroborado pelos estudos de Salman, Njoku e Hameed (2011), Debebe, Zemene e Alemayehu (2024), e Samanth *et al.* (2024) que avaliaram a adsorção do herbicida 2,4-D, destacando a importância da interação entre a variáveis do processo.

6 CONCLUSÃO

Ao avaliar a adsorção do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) utilizando carvão granular ativado fisicamente (CAT) e quimicamente (CAQ) com $ZnCl_2$, ambos produzidos a partir do endocarpo e endosperma do buriti (*Mauritia flexuosa* L.), apresentaram principalmente microporos em sua estrutura, com uma quantidade menor de mesoporos. O carvão ativado quimicamente (CAQ) exibiu uma área superficial específica e um volume total de poros inferior ao do carvão ativado termicamente (CAT). No entanto, o CAQ apresentou maiores teores de umidade, sugerindo que o carvão ativado químico tem características hidrofílicas, enquanto o CA térmico possui uma natureza mais hidrofóbica. Em termos de rendimento, o CAT obteve um percentual inferior ao do CAQ, mas ainda assim superou os valores geralmente encontrados na literatura.

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), combinada com espectrometria de energia dispersiva (EDS), revelou que os poros possuem características esféricas, o que pode facilitar a transferência de massa do adsorvato para o adsorvente, permitindo que as moléculas do adsorvato alcancem facilmente o interior da estrutura e favorecendo a adsorção, especialmente no CAQ. As análises termogravimétricas indicaram que o CA térmico possui maior estabilidade térmica que o CA químico, o que é atribuído às menores perdas de massa durante a degradação térmica, devido ao processo de ativação realizado a uma temperatura mais alta (700 °C).

A estrutura amorfa dos CAs foi confirmada, e os grupos funcionais presentes em suas superfícies foram identificados. O CAT mostrou um caráter básico, evidenciado pela predominância de grupos funcionais básicos em relação aos ácidos em sua superfície, além dos valores de pH de superfície e pHPCZ. Em contraste, o CAQ apresentou majoritariamente grupos funcionais ácidos, indicando uma natureza ácida, também confirmada pelos valores de pH e pHPCZ.

Os melhores resultados de porcentagem de remoção do adsorvato foram CAT (96,93 %) e CAQ (92,46%) e a capacidade de adsorção CAT (29,00 $mg.g^{-1}$) e CAQ (137,70 $mg.g^{-1}$) no tempo de 24 horas, pH 2,0 e dosagem de 0,25 g de CAT e 0,05 g de CAQ. O adsorvente CAQ mostrou resultados superiores neste estudo, com isto, avaliou-se a cinética deste que ajustou ao modelo de pseudosegunda ordem, sendo a difusão externa a etapa determinante do processo adsortivo.

A isotermas foram satisfatoriamente ajustadas ao modelo de Sips. Os dados termodinâmicos revelaram a natureza endotérmica, física e espontânea do processo de

adsorção. Ambas as interações evidenciaram que os carvões produzidos apresentam elevado rendimento, com desenvolvimento de poros e grupos funcionais na superfície, além de excelente desempenho na remoção do herbicida 2,4-D.

No processo adsortivo em leito fixo evidenciou-se que a concentração inicial do herbicida 2,4-D tem um papel crucial na eficácia da remoção de contaminantes por carvão ativado, assim como a dosagem do adsorvente, que influencia diretamente a remoção ao aumentar a quantidade de sítios ativos disponíveis para interagir com os íons do 2,4-D no início do processo. E que o menor fluxo de entrada do adsorvato aumenta o tempo de contato entre as superfícies melhorando a eficiência da adsorção, destacando a importância da interação entre a concentração do adsorvato, a dosagem do adsorvente e a saturação dos sítios ativos do carvão.

Os resultados do experimento mostraram uma alta eficiência na remoção, com uma taxa de 99,33% e uma capacidade adsortiva de 60,94 $mg.g^{-1}$, indicando um bom desempenho da técnica utilizada. A zona de adsorção se formou rapidamente em 226 minutos, demonstrando a eficácia temporal do processo, enquanto a zona de transferência de massa foi alcançada em 460 minutos, sugerindo que o sistema atingiu o equilíbrio dinâmico entre a substância adsorvida e o fluido. Esses resultados confirmam a eficiência da técnica de otimização simultânea escolhida, sendo bem adequada para o estudo e gerando bons resultados dentro da região experimental.

Portanto, com base nos resultados deste estudo, as características químicas e texturais do CAT e CAQ produzidos por ativação física e química, respectivamente, foram favoráveis para a remoção herbicida estudado. Outro fator relevante, é o reaproveitamento dos resíduos do buriti que, anteriormente descartado, tornaram-se matéria-prima de baixo custo na produção de carvão ativado, o que promove uma movimentação da economia local, podendo ser considerados promissores substitutos dos carvões comerciais de alto valor agregado.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar os ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtidos em coluna de leito fixo para o sistema 2,4-D – CAQ.

- Realizar a modelagem molecular do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético;

- Realizar estudo cinético, isotérmico e termodinâmico de adsorção em batelada para o carvão ativado térmico (CAT).

- Realizar ensaios de adsorção em leito fixo para quantificar e qualificar a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção de 2,4-D em relação as variáveis operacionais de entrada (altura do leito, vazão e concentração de adsorvato) do processo de adsorção em regime contínuo, utilizando planejamento estatístico de Box-Behnken, para o carvão ativado térmico (CAT).

- Avaliar os ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtidos em coluna de leito fixo para o sistema 2,4-D – CAT.

- Estudar processos de regeneração dos carvões ativados produzidos com herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético;

- Avaliar a seletividade dos CAs, inseridos em um sistema adsortivo multicomponente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6ª Edição. Wiley. New York, 1997.

AHMAD, Md Faruque *et al.* Pesticides impacts on human health and the environment with their mechanisms of action and possible countermeasures. **Heliyon,** v. 10, n. 7, e29128, 2024. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29128

AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: a review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, p. 257-266, 2018.

AKTAR, Jinat. Batch adsorption process in water treatment. In: Intelligent environmental data monitoring for pollution management. Academic Press, 2021. p. 1-24. doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819671-7.00001-4

AKSU, Z.; KABASAKAL, E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. Separation and Purification Technology, v. 35, n. 3, p. 223–240, 2004. https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00144-8

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Binary biosorption of phenol and chromium (VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. **Separation and Purification Technology**, v. 49, p. 205-216, 2006.

ALBADARIN, Ahmad B.; MANGWANDI, Chirangano. Mechanisms of Alizarin Red S and Methylene blue biosorption onto olive stone by-product: Isotherm study in single and binary systems. **Journal of Environmental Management**, v. 164, p. 86-93, 2015. doi: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.08.040

ALMEIDA, A.M. de. Estudo numérico de colunas de adsorção de leito fixo. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

AMGARTEN, D. R. **Determinação do volume especifico de poros de silicas cromatograficas por dessorção de liquidos em excesso**. 2006. 66f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP.

ARCAUTE, R.; SOLONESKI, S.; LARRAMENDY, M. Toxic and genotoxic effects of the 2,4 dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)-based herbicide on the Neotropical fish Cnesterodon decemmaculatus**. Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 128, p. 222-229, 2016. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.02.027

ASTM 3838-05, 2017. Standard Test Method for pH of Activated Carbon. American Society for Testing and Materials.

ASTM 3838-05. Standard Test Method for pH of Activated Carbon. **American Society for Testing and Materials**. 2017.

ASTM D2867 – 17, 2017. Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon. **American**

Society for Testing and Materials

ASTM D2866-11, 2018. Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. **American Society for Testing and Materials**.

ASTM D2867 − 17. Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon. **American Society for Testing and Materials**. 2017.

ASTM D2866-11. Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. **American Society for Testing and Materials**. 2018.

ASTM D2854-09 Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon. **American Society for Testing and Materials**. 2019

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms**. J. Chem**., v. 2017, n. 1, p. 3039817, 2017. DOI: 10.1155/2017/3039817

AZAR, Fatima-Zahra *et al.* Direct cost-efficient hydrothermal conversion of Amazonian lignocellulosic biomass residue. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-9, 2023. doi: https://doi.org/10.1007/s13399-023-04045-8

BARDESTANI, R.; PATIENCE, G. S.; KALIAGUINE, S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 11, p. 2781-2791, 2019.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of 120 the American Chemical society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951. doi: https://doi.org/10.1021/ja01145a126

BAYTAR, O.; ŞAHIN, Ö.; SAKA, C.; AĞRAK, S. Characterization of microwave and conventional heating on the pyrolysis of pistachio shells for the adsorption of methylene blue and iodine. **Analytical Letters**, v. 51, n. 14, p. 2205-2220, 2018

BENJELLOUN, M.; MIYAH, Y.; AKDEMIR EVRENDELIK, G.; ZERROUQ, F.; LAIRINI, S. **Recent advances in adsorption kinetic models: Their application to dye types**. *Arabian J. Chem.*, v. 14, n. 4, p. 103031, abr. 2021. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103031

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and others carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759-769, 1994. https://doi.org/10.1016/0008-6223,94)90031-0

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, p. 145-149, 2002. https://doi.org/10.1016/S0008-6223,01)00165-8

BOSE, A.; KUMAR, P. S.; RANGASAMY, G.; PRASANNAMEDHA, G.; KANMANI, S. A review on the applicability of adsorption techniques for remediation of recalcitrant pesticides. **Chemosphere**, v. 313, p. 137481, 2023. ISSN 0045-6535. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137481

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery**. 2. ed., New Jersey: Wiley, 2005.

BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS JUNIOR, L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II Kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 11, p. 2836-2848, 1947.

BRASIL. **Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002**. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que estabelece o Sistema Nacional de Controle de Agrotóxicos, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 4 jan. 2002.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 357**, de 17 de março de 2005, alterada pelas Resoluções nº 370, de 2006, nº 397, de 2008, nº 410, de 2009, nº 430, de 2011 e complementada pela Resolução nº 393, de 2007. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 17 mar. 2005. seção 1, p. 58. https://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=450

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 396**, de 3 de abril de 2008. Estabelece as condições e os padrões de lançamento de efluentes. **Diário Oficial da União**, Brasília, 3 abr. 2008. Seção 1, p. 94. https://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=545

BRASIL. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). **Portaria nº 267, de 15 de abril de 2017.** Dispõe sobre os procedimentos de auditoria e testes para fiscalização de produtos alimentícios. **Diário Oficial da União**, Brasília, 15 abr. 2017a.

BRASIL. **Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017**. Estabelece os padrões de potabilidade da água para consumo humano e seu controle. **Diário Oficial da União**, Brasília, 28 set. 2017b. https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução da Diretoria Colegiada, RDC) nº 294, de 29 de julho de 2019**. Aprova o regulamento técnico sobre a classificação toxicológica de agrotóxicos. **Diário Oficial da União**, 29 jul. 2019. 2019a.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução da Diretoria Colegiada, RDC) nº 296, de 13 de setembro de 2019.** Dispõe sobre os requisitos para o registro de produtos agrotóxicos, seus componentes e afins. **Diário Oficial da União**, 13 set. 2019.9. 2019b.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Instrução Normativa nº 19, de 21 de setembro de 2020.** Estabelece os procedimentos para o controle e a fiscalização de agrotóxicos. **Diário Oficial da União**, Brasília, 21 set. 2020.

BRASIL. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Estabelece os padrões de potabilidade da água para consumo humano e sua fiscalização. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2021.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Produção agropecuária. PAM - Produção Agrícola Municipal.** 2022. Disponível em: https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/

BRASIL. **Lei nº 4.074**, de 27 de dezembro de 2023. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem, a rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e das embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, de produtos de controle ambiental, de seus produtos técnicos e afins; revoga as Leis nºs 7.802, de 11 de julho de 1989, e 9.974, de 6 de junho de 2000, e partes de anexos das Leis nºs 6.938, de 31 de agosto de 1981, e 9.782, de 26 de janeiro de 1999**. Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, ano 139, n. 5, p. 28. 2023a.

BRASIL. **Lei nº 14.785**, de 27 de dezembro de 2023. Regulamenta o uso de agrotóxicos e dispõe sobre o controle, fiscalização e monitoramento de resíduos de pesticidas em alimentos. Brasília, 2023b.

BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, IBAMA). **Relatórios de comercialização de agrotóxicos.** 2023c. Disponível em: https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos

BROUWER, M.; KROMHOUT, H.; VERMEULEN, R.; DUYZER, J.; KRAMER, H.; HAZEU, G.; DE SNOO, G.; HUSS, A. Assessment of residential environmental exposure to pesticides from agricultural fields in the Netherlands. **Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology**, v. 28, n. 2, p. 173-180, 2018 DOI: 10.1038/jes.2017.3 https://www.nature.com/articles/jes20173

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.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; & TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical society**, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. 1º ed, p. 260, ed. E-papers, Rio de Janeiro, 2003.

CAMPELO, José R. L. *et al.* **Avaliação do carvão do caroço de buriti (Mauritia flexuosa) como adsorvente de corante têxtil: síntese, caracterização e isotermas de adsorção**. *ENEMP*, janeiro de 2022. DOI: 10.17648/enemp-2022-159178.

CARMALIN, Sophia A.; LIMA Eder C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.150, p.1-47, 2018. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026

CARMONA, Iara Nobre *et al.* Potencial Energético da Biomassa e Carvão Vegetal de Resíduos de castanha-do-pará (Bertholletia Excelsa Bonpl.). In: Anais.. Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira, 2017, . Anais eletrônicos... Campinas, Galoá, 2017

CARNEIRO, T. B. Frutos e polpa desidratada Buriti (Mauritia flexuosa): aspectos físicos, químicos e tecnológicos. **Revista verde de agroecologia e desenvolvimento sustentável**, v. 6, n. 2, p. 105 – 111, 2011

CARVALHO, Cecília Oliveira. **Comparação entre Métodos de Extração do Óleo de Mauritia Flexuosa L.F. (Acerácea - Buriti) para o Uso Sustentável na Reserva de Desenvolvimento Tupé: Rendimento e Atividade Antimicrobiana**. Universidade do Estado do Amazonas – UEA. Escola Superior de Ciência da Saúde. Manaus, 2011.

CARVALHO, Leonardo Bianco de. *Herbicidas*. *Lages,* SC: Editado pelo autor, 62 p. 2013.

CHAUKURA, N.; GWENZI, W.; TAVENGWA, N.; MANYUCHI, M.M. Biosorbents for the removal of synthetic organics and emerging pollutants: opportunities and challenges for developing countries. **Environmental Development**, v. 19, p. 84-89, 2016. https://doi.org/10.1016/j.envdev.2016.05.002

CHEMICALIZE. Curvas de especiação de pH do ácido 2,4-diclorofenoxiacéticos. Disponível em: https://chemicalize.com Acessado em dezembro de 2024.

CHEN, R.; LI, L.; LIU, Z.; LU, M.; WANG, C.; LI, H.; MA, W.; WANG, S. Preparation and characterization of activated carbons from tobacco stem by chemical activation. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 67, n. 6, p. 713-724, 2017.

CHEN, W.; ZHANG, S.; HE, F.; LU, W.; XV, H. Porosity and surface chemistry development and thermal degradation of textile waste jute during recycling as activated carbon. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 21, n. 2, p. 315-325, 2019 (a).

COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment.** Florida: CRC Press, 1999.

COSTA, Walber. **Adsorção de Diclofenaco de Sódio em Carvão Ativado de Caroço de Tucumã: Sistema Batelada e Coluna de Leito Fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, p. 71, 2020.

COSTA, Raylime L. T. *et al.* Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) from water with activated carbons synthetized from waste murumuru (Astrocaryum murumuru Mart.): Characterization and adsorption studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 343, p. 116980, 2021. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116980

COTILLAS, S.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; CRETESCU, I.; RODRIGO, M, A. Removal of 2,4-D herbicide in soils using a combined process based on washing and adsorption electrochemically assisted. **Separation and Purification Technology**, v. 194, p. 19-25, 2018. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.021

CREMASCO, M.A. **Fundamentos de Transferência de Massa**. 2ª Edição. Editora da UNICAMP, 2002.

CULP, G.L.; CULP, R.L. New Concepts in Water Puritication, Van Nostrand Reinhold Environmental. Engineering Series). Van Nostrand Reinhold Co. Ltd., New York, 305p, 1974.

ÇEÇEN, Ferhan; AKTAS, Özgür. **Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment**. John Wiley & Sons, 2011.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science,** v. 93, p. 135-224, 2001.

DE BOER, J.H. **The dynamical character of adsorption**. 2ª Ed. Clarendon Press, Oxford, 1968.

DEHNERT, Gavin K.; WHITE, Amber M.; KARASOV, William H. The effects of commercial 2,4-D herbicide on game fish species: Natural lake water vs. laboratory system water. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 42, n. 5, p. 1378-1391, 2024. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142412

DEMİRAL, İ.; SAMDAN, C.; DEMİRAL, H. Enrichment of the surface functional groups of activated carbon by modification method. **Surfaces and Interfaces**, v. 22, p. 100873, 2021. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100873

DICKS, L. V.; VIANA, B.; BOMMARCO, R.; BROSI, B.; ARIZMENDI, M. D. C.; CUNNINGHAM, S. A.; GALETTO, L.; HILL, R.; LOPES, A. V.; PIRES, C.; TAKI, H.; POTTS, S. G. Ten policies for pollinators. **Science**, [S.l.], v. 354, n. 6315, p. 975-976, 2016. DOI: 10.1126/science.aai9226

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v.5, p. 833-846, 2007. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.031

DEBEBE, Yalemtsehay; WORKU, Zemene; ALEMAYEHU, Esayas. Fixed Bed Column Adsorption System for the Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Herbicide from an Aqueous Solution. **Journal of Engineering**, 2024. https://doi.org/10.1155/2024/1629004

DOUVEN, S., PAEZ, C.A. AND GOMMES, C.J. The Range of Validity of Sorption Kinetic Models. **Journal of Colloid and Interface Science**, 448, 437-450. 2015. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.053

DUAN, X. L.; YUAN, C. G.; JING, T. T.; YUAN, X. D. Removal of elemental mercury using large surface area micro-porous corn cob activated carbon by zinc chloride activation. **Fuel**, v. 239, p. 830-840, 2019.

ESQUERDO, Larissa. **Pirólise da casca de buriti e ativação térmica de seu carvão vegetal para uso como adsorvente na adsorção do cobre (II)**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciência e Tecnologia – Ênfase em Tecnologia Mineral) – Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Ananindeua, 2019.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. **Adsorption Processes for Water Treatment.** Boston: Butterworth Publishers, 1987.

FERREIRA, SL Costa *et al.* Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica chimica acta**, v. 597, n. 2, p. 179-186, 2007. https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011

FIGUEIREDO, J.; RODRIGUES, J. Effects of four types of pesticides on survival, time and size to metamorphosis of two species of tadpoles (Rhinella marina and Physalaemus centralis) from the southern Amazon, Brazil. **Herpetological Journal**, v. 24, p. 7-15, 2014

FONSECA, M. B. da; GLUSCZAK, L.; MORAES, B. S.; DE MENEZES, C. C.; PRETTO, A.; TIERN, M. A.; ZANELLA, R.; GONÇALVES, F. F.; LORO, V. L. The 2,4-D herbicide effects on acetylcholinesterase activity and metabolic parameters of piava freshwater fish (Leporinus obtusidens). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 69, n. 3, p. 416-420, 2008. ISSN 0147-6513. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.08.006

FORTUNATO, A. B.; BIMBI JÚNIOR, F. E.; MOREIRA, J. M.; BARROS, T. S. B. de; PEREIRA, A. L. de J.; TRINDADE, M. A. G.; COLMAN, T. A. D.; SUEGAMA, P. H.; BARROS, W. R. P.; GOZZI, F.; CARVALHO, C. T. de. Buriti biomass as catalysts based on activated carbon/Fe3O4 for ciprofloxacin removal by heterogeneous photo-Fenton process. **J. Water Process Eng.,** v. 50, p. 103263, dez. 2022. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103263.

FOUST, S.A. *et al.* **Princípios das Operações Unitárias**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 1982

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution. **J. Phys. Chem**. A5 7, 385–470, 1906.

FREY, R. S. The international traffic in pesticides. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 50, n. 2, p. 151-169, 1995.

GAYATHIRI, Muniandy *et al.* Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism. **Chemosphere**, v. 294, p. 133764, 2022. doi: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133764

GEANKOPLIS, C. J.; HERSEL, A. A.; LEPEK, D. H**. Transport processes and separation process principles**. Prentice Hall, 2018.

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 the Chemical Society,** 1960.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974.

GOMES, Inês B.; MAILLARD, Jean-Yves; SIMÕES, Lúcia C.; SIMÕES, Manuel. Emerging contaminants affect the microbiome of water systems - strategies for their mitigation. **NPJ Clean Water**, v.3, n.1, p.39, 2020. https://doi.org/10.1038/s41545-020-00086-y

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. São Paulo: Edição do autor, 1980.

GONÇALVES, C. R.; DELABONA, P. DA S. Strategies for bioremediation of pesticides: challenges and perspectives of the Brazilian scenario for global application – A review. Environmental Advances, v. 8, n. April, 2022. https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100220

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption. Surface Area and Porosity**. Academic Press. London, 1982.

GUPTA, V.K.; SRIVASTAVA, S.K.; MOHAN, D.; SHARMA, S. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. **Waste Management**, v. 17, p. 517-522, 1997.

GUPTA, Anirudh; GARG, Anurag. Adsorption and oxidation of ciprofloxacin in a fixed bed column using activated sludge derived activated carbon. Journal of Environmental Management, v. 250, p. 109474, 2019. doi: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109474

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

HALL, Kenneth R. *et al.* Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, n. 2, p. 212-223, 1966. doi: https://doi.org/10.1021/i160018a01

HAMEED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, p. 574 – 579, 2008.

HARABI, S. *et al.* Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on activated carbons from macadamia nut shells. Environmental Research, v. 247, p. 118281, 2024. https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118281

HAZRIN, M. *Et al.* Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm trunk-derived activated carbon: Isotherm and kinetic studies at acidic, ambient condition. **Materials Today: Proceedings,** v. 64, Part 4, p. 1557-1562, 2022. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.461

HEAP, Ian M. The occurrence of herbicide-resistant weeds worldwide. *Pesticide Science*, v. 51, p. 235-243, 1997. https://doi.org/10.1002/,SICI)1096-9063,199711)51:3<235::AID-PS649>3.0.CO;2-N

HEIDARINEJAD, Zoha *et al.* Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters,** v. 18, p. 393-415, 2020. doi: https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0

HO, Y.S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chemical Engineering Journal, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1998. https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. ***Process Biochemistry***, v. 34, p. 451-465, 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 158, n. 1, p. 77-97, 2004.

HO, Yuh-Shan. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, n. 3, p. 681-689, 25 ago. 2006. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043

HORVÁTH, G.; KAWAZOE, K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon**. Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 16, n. 6, p. 470-475, 1983. https://doi.org/10.1252/jcej.16.470

HU, Lijuan *et al.* Monolithic bamboo-based activated carbons for dynamic adsorption of toluene. **Journal of Porous Materials**, v. 24, p. 541-549, 2017. doi: https://doi.org/10.1007/s10934-016-0289-6

IGHALO, J. O.; OJUKWU, V. E.; UMEH, C. T.; ANIAGOR, C. O.; CHINYELU, C. E.; AJALA, O. J.; DULTA, K.; ADEOLA, A. O.; RANGABHASHIYAM, S. Recent advances in the adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water**. Journal of Water Process Engineering,** v. 56, p. 104514, 2023. ISSN 2214-7144. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104514.

ISLAM, F.; WANG, J.; FAROOQ, M. A.; KHAN, M. S. S.; XU, L.; ZHU, J.; ZHAO, M.; MUÑOS, S.; LI, Q.X.; ZHOU, W. Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. **Environment International**, v.111, p. 332-351, 2018. https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.02

ISLAM, Md Meftaul; KADIYALA, Venkateswarlu; DHARMARAJAN, Rajarathnam; ANNAMALAI, Prasath; MALLAVARAPU, Megharaj. Movement and fate of 2,4-D in urban soils: a potential environmental health concern. Environmental Science and Pollution Research, [S.l.], v. 30, n. 9, p. 25685-25701, 2020. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01330

JOHNSON, William G.; DAVIS, Vince M.; KRUGER, Greg R.; WELLER, Stephen C. Influence of glyphosate-resistant cropping systems on weed species shifts and glyphosate-resistant weed populations. *Pest Management Science*, v. 72, n. 7, p. 1503-1510, 2016. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139335

KONWAR, L. J. New biomass derived carbon catalysts for biomass valorization. 70 f. Tese - Faculty of Science and Engineering, Finlândia, 2016.

KOSMULSKI, M. **Surface Charging and Points of Zero Charge**. CRC press, 2009.

KUMAR, A.; JENA, H. M. High surface area microporous activated carbons prepared from Fox nut (Euryale ferox) shell by zinc chloride activation. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 753-761, 2015.

KUMARI, S.; ANNAMAREDDY, S. H. K. Treatment of garage wastewater using activated carbon made from khat (Catha edulis) and neem (Azadirachta indica) leaves. **Environment, Development and Sustainability**, v. 22, n. 4, p. 2967-2978, 2020.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenka Vetenskapsakademiens. Handlingar, v. 24, n. 4, p. 1 – 39, 1898.

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.

LAM, S. S., *et al.* Microwave-assisted pyrolysis with chemical activation, an innovative method to convert orange peel into activated carbon with improved properties as dye adsorbent. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 1376-1387, 2017. doi: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.131

LARSEN, A. E.; GAINES, S. D.; DESCHÊNES, O. Agricultural pesticide use and adverse birth outcomes in the San Joaquin Valley of California. **Nature Communications**, v. 8, n. 1,

p. 302, 29 ago. 2017. DOI: 10.1038/s41467-017-00368-1. https://www.nature.com/articles/s41467-017-00349-2

LEWOYEHU, M. Comprehensive review on synthesis and application of activated carbon from agricultural residues for the remediation of venomous pollutants in wastewater**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 159, p. 105279, out. 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105279

LI, Z.; JENNINGS, A. *Worldwide regulations of standard values of pesticides for human health risk control: a review***. International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 7, p. 826, 22 jul. 2017. https://doi.org/10.3390/ijerph14070826

LI, K.; WU, J.; JIANG, L.; SHEN, L.; LI, J.; HE, Z.; WEI, P.; LV, Z.; HE, M. Developmental toxicity of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in zebrafish embryos. **Chemosphere**, v. 171, p. 40-48, 2017. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.032

LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 425-434, 2019.

LIU, Yu. Is the free energy change of adsorption correctly calculated?. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 7, p. 1981-1985, 2009.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473, p. 619- 641, 2014. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065

Mahdi, Z., Hanandeh, A.E. & Yu, Q. Influence of Pyrolysis Conditions on Surface Characteristics and Methylene Blue Adsorption of Biochar Derived from Date Seed Biomass. **Waste Biomass Valor**, v. 8, p. 2061–2073, 2017. https://doi.org/10.1007/s12649-016-9714-y

MAIA, G. S.; DE ANDRADE, J. R.; DA SILVA, M. G.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Powder Technology**, 345, 140-150, 2019.

MBARKI, Fatma *et al.* Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H3PO4, ZnCl2 and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. Industrial Crops and Products, v. 178, p. 114546, 2022. doi: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114546

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7 ed. New York: McGraw-Hill, 2004, 1152p.

MAHOUR R.; KHAN, M.F.; FORBES, S.; PEREZ-ESTRADA, L.A. Pesticides and herbicides. **Water Environment Research**, v. 86, p. 1545-1578, 2014. https://doi.org/10.2175/106143014X14031280668777

MILNER, A. M.; BOYD, I. L. Toward pesticidovigilance. Science, v. 357, n. 6357, p. 1232-1234, 2017. DOI: 10.1126/science.aan2683.

MISHRA, R. K.; SINGH, B.; ACHARYA, B. A comprehensive review on activated carbon from pyrolysis of lignocellulosic biomass: An application for energy and the environment. **Carbon Resources Conversion**, v. 7, n. 4, p. 100228, dez. 2024. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.crcon.2024.100228

MONTES-MORÁN, M. A.; SUÁREZ, D.; MENÉNDEZ, J. A.silva; FUENTE, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. **Carbon**, v. 42, n. 7, p. 1219-1225, 2004. doi: https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.023

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. John wiley & sons, 2017.

MOPOUNG, Sumrit; DEJANG, Nuchjira. Activated carbon preparation from eucalyptus wood chips using continuous carbonization–steam activation process in a batch intermittent rotary kiln. **Scientific reports**, v. 11, n. 1, p. 13948, 2021. doi: https://doi.org/10.1038/s41598-021-93249-x

MORALI, U., DEMIRAL, H., ŞENSÖZ, S. Optimization of activated carbon production from sunflower seed extracted meal: Taguchi design of experiment approach and analysis of variance. **Journal Clean Production**, v. 189, 602–611, 2018.

MOREIRA, R. A.; ARAÚJO, C. V. M.; PINTO, T. J. S.; SILVA, L. C. M. da; GOULART, B. V.; VIANA, N. P.; MONTAGNER, C. C.; FERNANDES, M. N.; ESPÍNDOLA, E. L. G. Fipronil and 2,4-D effects on tropical fish: Could avoidance response be explained by changes in swimming behavior and neurotransmission impairments? **Chemosphere**, [S.l.], v. 263, p. 127972, 2021. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127972

MOSS, S. Integrated weed management ,IWM): why are farmers reluctant to adopt non-chemical alternatives to herbicides? *Pest Management Science*, v. 75, p. 1205-1211, 2019. https://doi.org/10.1002/ps.5267

NDAGIJIMANA, P.; RONG, H.; NDOKOYE, P.; MWIZERWA, J. P.; NKINAHAMIRA, F.; LUO, S.; GUO, D.; CUI, B. A review on activated carbon/graphene composite-based materials: Synthesis and applications**. *Journal of Cleaner Production***, v. 417, p. 138006, 10 set. 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138006

NASCIMENTO, R.F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 256 f. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASCIMENTO, Rafael. **Adsorção de ciprofloxacino e norfloxacino em solução aquosa por carvão ativado produzido a partir da casca do cupuaçu (Theobroma grandiflorum**). 2024. Tese (Doutorado em Engenharia dos Recursos Naturais) – Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2024.

NAZEM, M. A.; ZARE, M. H.; SHIRAZIAN, S. Preparation and optimization of activated nano-carbon production using physical activation by water steam from agricultural wastes. **RSC Advances**, v. 10, n. 3, p. 1463-1475, 2020.

NETO, V.O. S. **Modificação química da casca do coco bruto (*Cocos nucifera*) para remoção de Cu (II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo.** 170 f. Tese (Doutorado pelo Departamento de Engenharia

Hidráulica e Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2012.

NOLL, K. E.; GOUNARIS, V.; HOU, W. S. **Adsorption Technology for Air and Water Pollution** Control. Michigan: Lewis Publisher, 1992. p. 8-10

OLIVEIRA, L. C.; PEREIRA, E.; GUIMARAES, I. R.; VALLONE, A.; PEREIRA, M.; MESQUITA, J. P.; SAPAG, K. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl3 and ZnCl2 as activating agents. **Journal of hazardous materials**, v. 165, n. 1-3, p. 87-94, 2009.

OLIVEIRA, G. F. de; ANDRADE, R. C. de; TRINDADE, M. A. G.; ANDRADE, H. M. C.; CARVALHO, C. T. de. Thermogravimetric and spectroscopic study (TG–DTA/FT–IR) of activated carbon from the renewable biomass source babassu. **Química Nova**, v. 40, n. 3, p. 284-292, 2017: http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160191

OLIVEIRA, Amanda Nunes Reis. **Adsorção em batelada do herbicida 2,4-D pelos carvões ativados de resíduos de biomassa amazônica**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química Industrial) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2023.

OMS. Organização Mundial da Saúde. The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and guidelines to classification, Genebra, 2019.

OPAS. Organização Pan-americana da Saúde. Manual de vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos. **Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância Sanitária**. Brasília: Organização Pan-americana da Saúde/OMS, 1996.

PALLARÉS, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO, A.; ARAUZO, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. **Biomass and Bioenergy**, v. 115, p. 64-73, 2018.

PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Appl Water Sci.** v. 9, n. 45, 2019. https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-77

PARRA-ARROYO, L.; GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, R. B.; CASTILLO-ZACARÍAS, C.; MELCHOR MARTÍNEZ, E. M.; SOSA-HERNÁNDEZ, J. E.; BILAL, M.; IQBAL, H. M. N.; BARCELÓ, D.; PARRA-SALDÍVAR, R. Highly hazardous pesticides and related pollutants: Toxicological, regulatory, and analytical aspects. **Science of the Total Environment**, [S.l.], v. 807, p. 151879, 2022. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151879

PERES, F.; MOREIRA, J.C.; DUBOIS, G. S. Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema. In: PERES, F.; MOREIRA, J.C., orgs. É veneno ou é remédio?: agrotóxicos, saúde e ambiente [online]. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2003. p. 21-41. ISBN 85-7541-031-8.

PERUZZO, L.C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em coluna de leito fixo**. Dissertação (Mestrado pelo Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos) - Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Santa Catarina, 2003.

PEREIRA, S. J. *et al.* Celulose de buriti (Mauritia vinifera Martius) Buriti (Mauritia vinifera Martius) pulp. **Scientia Forestalis**, n. 63, p. 202-213, 2003.

PEZOTI, O. *et al.* Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl 2-activated carbon produced from buriti shells (Mauritia flexuosa L.). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 4401-4407, 2014.

PINTO, M. V. de S.; SILVA, D. L. da; SARAIVA, A. C. F. **Production and characterization of the activated carbon from buriti stone (Mauritia flexuosa L. f.) to evaluate the adsorption's process of copper (II)**. *Acta Amazonica*, Manaus, v. 43, n. 1, p. 29-37, mar. 2013. DOI: 10.1590/S0044-59672013000100009.

PURNOMO, C. W.; KESUMA, E. P.; PERDANA, I.; AZIZ, M. Lithium recovery from spent Li-ion batteries using coconut shell activated carbon. **Waste Management**, v. 79, p. 454-461, 2018

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTINEZ-ALONSO, A.; SUÁREZ-GARCIA, F.; TASCÓN, J. M. D. Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties. **Carbon**, v. 40, n. 9, p. 1493-1505, 2002.

QUEIROZ, Leandro S. *et al.* Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. **Journal of** E**nvironmental Management,** v. 270, p. 110868, 2020. doi: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110868

RABELO, Afonso**. Buriti: coleta, pós-colheita, processamento e beneficiamento dos frutos de buriti (Mauritia flexuosa L. f.)** / Afonso Rabelo, Felipe França. --- Manaus: [s.n.], 2015.

RAJANDRAN, P.; MASNGUT, N.; MANAS, N.H.A. *et al.* Fixed-bed adsorption for industrial wastewater purification: An in-depth review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 2024. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s13762-024-06034-4

RAMBABU, K.; ALYAMMAHI, J.; BHARATH, G.; THANIGAIVELAN, A.; SIVARAJASEKAR, N.; BANAT, F. Nano-activated carbon derived from date palm coir waste for efficient sequestration of noxious 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide. **Chemosphere**, v. 282, 2021. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131103

RAMIREZ, Rolando *et al.* Transformation of residual açaí fruit (Euterpe oleracea) seeds into porous adsorbent for efficient removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide from waters. **Molecules**, v. 27, n. 22, p. 7781, 2022.

RAMIREZ, Rolando *et al.* Adsorptive properties of highly porous activated carbon from açaí (Euterpe oleracea) towards the toxic herbicide atrazine**. Journal of Environmental Chemical Engineering,** [S.l.], v. 11, n. 3, p. 109966, jun. 2023. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109966.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 277-290, 2017. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.059

RAUCH, R.; LUKÁCS, É.; MOLNÁR, M. Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution using micronized oil shale. **Adsorption,** v. 31, p. 11, 2024. https://doi.org/10.1007/s10450-024-00570-8

REICHENBERG, D. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. Journal of the American Chemical Society, v. 75, n. 3, p. 589 – 597, 1953.

REIS, Jardson S. *et al.* Combustion properties of potential Amazon biomass waste for use as fuel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, p. 3535-3539, 2019. doi: https://doi.org/10.1007/s10973-019-08457-5

REZMA, S.; BIROT, M.; HAFIANE, A.; DELEUZE, H. Souad *et al.* Physically activated microporous carbon from a new biomass source: date palm petioles. **Comptes Rendus Chimie**, v. 20, n. 9-10, p. 881-887, 2017.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. **John Wiley & Sons, Inc**. New York, 1984.

SAHA, P.; CHOWDHURY, S. Insight into adsorption thermodynamics. **Thermodynamics**, v. 16, p. 349-364, 2011.

SAKA, Cafer. BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl2. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 95, p. 21-24, mai. 2012. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.020

SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. **Chemical Engineering Journal,** v. 174, n. 1, p. 33-40, 15 out. 2011. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.024.

SALOMÓN, Y. L. DE O.; GEORGIN, J.; FRANCO, D. S.P.; NETTO, M. S.; PICCILLI, D. G.A.; FOLETTO, E. L.;. OLIVEIRA, L. F.S.; DOTTO, G. L. High-performance removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide in water using activated carbon derived from Queen palm fruit endocarp ,*Syagrus romanzoffiana*). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, Issue 1, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104911

SAMANTH, A. *et al.* Fixed bed column adsorption systems to remove 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid herbicide from aqueous solutions using magnetic activated carbon. **Environmental Research**, v. 261, p. 119696, 2024. https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119696

SAMPAIO, Maurício Bonesso; CARRAZZA; Luis Roberto **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto e da Folha do Buriti (Mauritia flexuosa**). Brasília – DF. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). Brasil, 2012.

SANTOS, Maria A.; PEREIRA, José F. **Herbicidas e seu impacto na agricultura**. 2. ed. São Paulo: Editora Agro, 2019.

SAYĞILI, H.; GÜZEL, F.; ÖNAL, Y. Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 93, p. 84-93, 2015.

SAYĞILI, H., GÜZEL, F. High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption. **Journal Clean Production**, v. 113, 995–1004, 2016.

SELVARAJ, R. *et al.* Modeling 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption on candle bush pod-derived activated carbon: Insights from advanced statistical physics models. **Journal of Water Process Engineering**, v.66, p.106027, 2024. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106027

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; HOUSHMAND, A.; SHAMIRI, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 2, p. 143-151, 2010. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006

SHARMA, A.; KUMAR, V.; SHAHZAD, B. *et al.* Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem**. SN Applied Sciences**, [s.l.], v. 1, p. 1446, 2019. DOI: https://doi.org/10.1007/s42452-019-1485-1

SILVA, M. F. O.; COSTA, L. M. A indústria de defensivos agrícolas. *BNDES Setorial*, v. 35, p. 233-276, 2012.

SILVA, João P.; COSTA, Maria L. *Herbicidas e suas aplicações no controle de plantas daninhas*. 2. ed. São Paulo: Editora Agro, 2012.

SILVA, A. P.; MORAIS, E. R.; OLIVEIRA, E. C.; GHISI, N. C. Does exposure to environmental 2,4-dichlorophenoxyacetic acid concentrations increase mortality rate in animals? A meta-analytic review. **Environmental Pollution**, v. 303, 2022. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119179

SILVA, Maria C. F**. Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir de resíduos de casca de castanha do pará (Bertholletia excelsa) e sua aplicação na adsorção de fenol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, p. 116, 2023.

SILVA, Julie Brenda Santos da; CABRAL, Aluísio Alves; BEZERRA, Glauco Vinicius Palhano; CRUZ, Nilson Cristino; CONCONI, Charles Correia; CRUZ, Glauber. Buriti (Mauritia flexuosa L.) wastes as potential lignocellulosic feedstock for bioenergy production: Physicochemical properties, thermal behavior, and emission factors. **Industrial Crops and Products**, v. 206, p. 117689, 2023. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117689

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1982.

SINGH, N. K.; SANGHVI, G.; YADAV, M.; PADHIYAR, H.; CHRISTIAN, J.; SINGH , V. Fate of pesticides in agricultural runoff treatment systems: Occurrence, impacts and technological progress; **Environmental Research**, v. 237, Part 2. 2023. https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117100

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948.

SOSA, J. A.; LAINES, J. R.; GARCÍA, D. S.; HERNÁNDEZ, R.; ZAPPI, M.; ESPINOSA DE LOS MONTEROS, A. E. Activated Carbon: A Review of Residual Precursors, Synthesis Processes, Characterization Techniques, and Applications in the Improvement of Biogas**.**

Environmental Engineering Research, v. 28, n. 3, p. 220100, 2023. Publicado online em: 15 jun. 2022. Disponível em: https://doi.org/10.4491/eer.2022.100.

SOUZA, F. M.; SANTOS, O. A. A.; VIEIRA, M. Adsorption of herbicide 2,4-D from aqueous solution using organo-modified bentonite clay. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.l.], v. 26, p. 23456-23468, 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-05196-w

SOUZA, Thielle. H3PO4- activated carbons produced from açai stones and Brazil nut shells: removal of basic blue 26 dye from aqueous solutions by adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 28, p. 28533-28547, 2019. doi: https://doi.org/10.1007/s11356-019-04215-0

SUHAS, GUPTA, V. K.; CARROTT, P. J. M.; SINGH, R.; CHAUDHARY, M.; KUSHWAHA, S. Cellulose: a review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 1066-1076, 2016. doi: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.106

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, [S.l.], v. 74, p. 25-48, maio 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.02

THAKUR, A.; KUMAR, A. Unraveling the multifaceted mechanisms and untapped potential of activated carbon in remediation of emerging pollutants: A comprehensive review and critical appraisal of advanced techniques**. Chemosphere**, v. 346, p. 140608, jan. 2024. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140608

THEYDAN, S. K. Effect of Process Variables, Adsorption Kinetics and Equilibrium Studies of Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution by Date Seeds and its Activated Carbon by ZnCl2. **Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering**, v. 19, n. 1, p. 1-12, 2018.

THOMAS, Jhon W.; CRITTENDEN, Barry. Adsorption technology and design. Butterworth-Heinemann, 1998. doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-1959-2.X5001-0

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; & SING, K. S. 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.

TRAN, Hai Nguyen. Improper estimation of thermodynamic parameters in adsorption studies with distribution coefficient K d (Qe/Ce) or Freundlich constant (Kf): Considerations from the derivation of dimensionless thermodynamic equilibrium constant and suggestions. **Adsorption Science & Technology**, v. 2022, 2022. https://doi.org/10.1155/2022/5553212

TRIVEDI, Nikhilesh S.; KHARKAR, Rhushikesh A.; MANDAVGANE, Sachin A. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption on adsorbent prepared from groundnut shell: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 4541-4549, dez. 2019. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.07.022

TSAI, S.C., JUANG, K.W. Comparison of Linear and Nonlinear Forms of Isotherm Models for Strontium Sorption on a Sodium Bentonite**. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 243, 741-746, 2000.

ULLAH, Sami *et al.* Activated carbon derived from biomass for wastewater treatment: Synthesis, application and future challenges. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 106480, 2024. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106480

VAGI, M. C.; PETSAS, A. S. Recent advances on the removal of priority organochlorine and organophosphorus biorecalcitrant pesticides defined by Directive 2013/39/EU from environmental matrices by using advanced oxidation processes: An overview, 2007–2018). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, Issue 1, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102940

VEGA, E.; LEMUS, J.; ANFRUNS, A.; GONZALEZ-OLOMOS, R.; PALOMAR, J.; MARTÍN, M. J. Adsorption of volatile sulphur compounds onto modified activated carbons: Effect of oxygen functional groups. **Journal of Hazardous Materials**, v. 258-259, p. 77-83, 15 ago. 2013. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.043

VIEGAS, Rui M. *et al.* How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes. **Adsorption**, v. 20, p. 737-746, 2014. https://doi.org/10.1007/s10450-014-9617-9

VIEIRA, D. A. *et al.* Buriti: um fruto do Cerrado considerado uma planta de uso múltiplo. **Cenarium Pharmacêutico**, v. 4, n. 4, p. 1 – 21, 2011.

VIEIRA, Y. *et al.* An advanced combination of density functional theory simulations and statistical physics modeling in the unveiling and prediction of adsorption mechanisms of 2,4-D pesticide to activated carbon. **Journal of Molecular Liquids**, v. 361, p. 119639, 2022. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119639

VUNAIN, E.; HOUNDEDJIHOU, D.; M.; MULEJA, A. A.; KODOM, B. Adsorption, Kinetics and Equilibrium Studies on Removal of Catechol and Resorcinol from Aqueous Solution Using Low-Cost Activated Carbon Prepared from Sunflower (Helianthus annuus) Seed Hull Residues. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 11, p. 366, 2018.

WANG, W.K., *et al.* Photocatalytic degradation of atrazine by boron–doped TiO2 with a tunable rutile/anatase ratio. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 195, p. 69–76, 2016. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.009

WANG, Jianlong; GUO, Xuan. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. Journal of Hazardous Materials, v. 390, p. 122156, 2020a. doi: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156

WANG, Jianlong; GUO, Xuan. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere,** v. 258, p. 127279, 2020b. doi: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279

WANG, Yu *et al.* Guideline for modeling solid-liquid adsorption: Kinetics, isotherm, fixed bed, and thermodynamics. Chemosphere, v. 349, p. 140736, 2024. doi: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140736

WEBER JUNIOR, W.; MCGINLEY, P. M.; KATZ, L. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on c contaminant fate and transport. **Water Research**. v. 25, n. 5, pp. 499-528, 1991.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Simulation and design models for adsorption processes. Environmental Science & Technology, v. 21, n. 11, p. 1040-1050, 1987. doi: https://doi.org/10.1021/es00164a002

XIAO, H.; PENG, H.; DENG, S.; YANG, X.; ZHANG, Y.; LI, Y. Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K2CO3 activation—application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution**. Bioresource Technology**, v. 111, p. 127-133, 2012. doi: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.054

XINHUI, W., ZHILIN, W., CHUNFENG, D., ZHANSHENG, W., BANG-CE, Y., CRAVOTTO, G. Enhanced adsorption of atrazine on a coal-based activated carbon modified with sodium dodecyl benzene sulfonate under microwave heating, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,** v. 77, p. 257-262, 2017. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.04.004

YAN, D.; ZHANG, Y.; LIU, L.; YAN, H. Pesticide exposure and risk of Alzheimer's disease: a systematic review and meta-analysis. Scientific Reports, v.6, n.32222, 2016. https://doi.org/10.1038/srep32222

YANG, X.; WAN, Y.; ZHENG, Y.; HE, F.; YU, Z.; HUANG, J.; WANG, H.; OK, Y. S.; JIANG, Y.; GAO, B. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review. **Chemical Engineering Journal**, 2019.

YEGANEH, Mojtaba *et al.* Photocatalytic processes associated with degradation of pesticides in aqueous solutions: Systematic review and meta-analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, 130081, 2022. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130081

YUSA, V.; MILLET, M.; COSCOLLA, C.; PARDO, O.; ROCA, M. Occurrence of biomarkers of pesticide exposure in non-invasive human specimens. **Chemosphere**, v. 139, p. 91-108, 2015. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.082

ZHANG, J.; WANG, R.; CAO, X.; LI, Y.; LAN, Y. Preparation and characterization of activated carbons from peanut shell and rice bran and a comparative study for Cr (VI) removal from aqueous solution. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 7, p. 2032, 2014.

ZOGORSKI, J. S.; FAUST, S. D.; HAAS, J. H. The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. Journal of Colloid and Interface Science, v. 55, n. 2, p. 329 - 341. 1976. https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90041-2

ZUANAZZI, N. R.; GHISI, N. DE C.; OLIVEIRA, E. C. Analysis of global trends and gaps for studies about 2,4-D herbicide toxicity: A scientometric review. **Chemosphere**, v. 241, 2020. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125016