



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

AMANDA NUNES REIS OLIVEIRA

ADSORÇÃO EM BATELADA DO HERBICIDA 2,4-D PELOS
CARVÕES ATIVADOS DE RESÍDUOS DE BIOMASSA
AMAZÔNICA

UBERLÂNDIA

2023

AMANDA NUNES REIS OLIVEIRA

**ADSORÇÃO EM BATELADA DO HERBICIDA 2,4-D PELOS
CARVÕES ATIVADOS DE RESÍDUOS DE BIOMASSA
AMAZÔNICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Orientadora: Profa. Dra. Sheila Cristina Canobre.

UBERLÂNDIA

2023

AMANDA NUNES REIS OLIVEIRA

**ADSORÇÃO EM BATELADA DO HERBICIDA 2,4-D PELOS
CARVÕES ATIVADOS DE RESÍDUOS DE BIOMASSA
AMAZÔNICA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal de Uberlândia
como requisito parcial para obtenção do
título de Bacharel em Química
Industrial.

Uberlândia, 01 de dezembro de 2023.

Profª. Dra. Sheila Cristina Canobre
(Orientadora)

Prof. Dr. Jader Conceição da Silva
(Examinador)

Profª. Dra. Sueli Moura Bertolino
(Examinadora)

*Dedico este trabalho a minha mãe, por
todo sacrifício feito para eu chegar aqui.*

“Só sei que nada sei.”

Sócrates

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Jesus Cristo por estarem comigo em toda a minha trajetória até aqui.

Agradeço a minha família, minha mãe, Andreza, minha irmã, Carol, e meu tio, Tó, por me apoiarem e incentivarem a não desistir. Amo vocês.

Agradeço ao meu namorado, Rafael, por ter me acompanhado durante todo o curso, pelas risadas, por sempre me incentivar e acreditar em mim. Obrigada por desde o primeiro semestre estar ao meu lado fazendo com que minha jornada fosse mais leve. Amo você.

Aos meus amigos de infância, por terem me ouvido e me divertido durante a graduação.

Agradeço à minha orientadora, profa. Dra. Sheila, por todos esses anos de ensinamentos, inspiração, confiança e momentos de risadas.

Agradeço ao grupo LAETE por me proporcionar aprendizados e oportunidades.

Agradeço a QuímEJ por ser um divisor de águas na minha graduação e ter me proporcionado as oportunidades de carreira e crescimento da minha vida, além dos amigos que sempre acreditaram em mim.

Aos meus amigos do trabalho, por todo o apoio.

Aos professores e técnicos do Instituto de Química que cruzei durante a minha trajetória.

Ao CNPq e ao PIBIT pela bolsa concedida durante a graduação.

RESUMO

O uso de defensivos químicos é comum para fins agrícolas, industriais e domésticos. Um herbicida muito utilizado na agricultura é o 2,4-D, ácido 2,4-diclorofenoxiacético, que além de aumentar ainda mais as chances de contaminação de águas superficiais e subterrâneas, possui grau de toxicidade significativo. Seu uso ocasiona em contaminação de águas superficiais e subterrâneas, e, conseqüentemente, exposição de espécies aquáticas e terrestres, como o ser humano. Logo, o tratamento dessas águas é necessário para evitar contaminação no meio em que o herbicida 2,4-D estiver inserido e, conseqüentemente, prevenir a contaminação dos seres vivos que fazem parte desse ecossistema. Uma forma de realizar tratamento e purificação de efluentes é por meio do método de adsorção em batelada, processo onde um sólido adsorvente interage, por certo tempo, com as moléculas do herbicida presente no efluente, adsorvendo-as em sua superfície. Dessa forma, o objetivo deste estudo foi avaliar a eficácia de adsorção do 2,4-D pelos carvões ativados oriundos de biomassa amazônica (cascas de açaí e caroços de cupuaçu), através da determinação da capacidade adsortiva dos mesmos em batelada para a remoção do herbicida 2,4-D em águas contaminadas. A partir das caracterizações, como microscopia eletrônica de varredura e isoterma de BET, constatou-se que os adsorventes estudados apresentaram morfologias porosas e uma elevada área superficial. O carvão ativo de cupuaçu obteve pH_{pcz} igual a 8,31, favorecendo a adsorção do herbicida em pH neutro. Já o carvão ativo de açaí obteve pH_{pcz} igual a 3,85, sendo inferior ao pK_a do herbicida, impossibilitou a sua aplicação como adsorvente do 2,4-D. O estudo da cinética de adsorção se ajustou ao modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que a taxa de adsorção global do experimento é igual ao quadrado dos sítios ativos disponíveis do adsorvente. O maior valor de capacidade adsortiva no experimento foi de $64,103 \text{ mg.g}^{-1}$ em pH 7 e 40 minutos de tempo de equilíbrio a 298 K. A isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais, sugerindo a ocorrência de uma quimissorção, com formação de uma única monocamada, sítios energeticamente homogêneos e o processo reversível somente com altas energias.

Palavras-chave: 2,4-D; adsorção; carvão ativado; biomassa.

ABSTRACT

The use of chemical pesticides is common for agricultural, industrial and domestic purposes. One herbicide widely used in agriculture is 2,4-D, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, which not only further increases the chances of surface and groundwater contamination, but also has a significant degree of toxicity. Its use leads to contamination of surface and groundwater, and consequently exposure of aquatic and terrestrial species, such as humans. Therefore, the treatment of this water is necessary to avoid contamination of the environment in which the herbicide 2,4-D is used and, consequently, to prevent contamination of the living beings that are part of this ecosystem. One way of treating and purifying effluents is through the batch adsorption method, a process in which a solid adsorbent interacts for a certain period of time with the herbicide molecules present in the effluent, adsorbing them onto its surface. The aim of this study was to evaluate the adsorption efficiency of 2,4-D by activated carbon from Amazonian biomass (açai bark and cupuaçu stones) by determining its adsorptive capacity in batches to remove the herbicide 2,4-D from contaminated water. The characterizations, such as scanning electron microscopy and BET isotherm, showed that the adsorbents studied had porous morphologies and a high surface area. Cupuaçu activated carbon had a pH_{pzc} of 8.31, favoring adsorption of the herbicide at neutral pH. On the other hand, açai charcoal had a pH_{pzc} of 3.85, which is lower than the pK_a of the herbicide, making it impossible to use it as an adsorbent for 2,4-D. The study of adsorption kinetics fitted the pseudo-second order model, indicating that the overall adsorption rate of the experiment is equal to the square of the available active sites of the adsorbent. The highest adsorption capacity value in the experiment was 64.103 mg.g^{-1} at pH 7 and 40 minutes equilibrium time at 298 K. The Langmuir isotherm was the best fit to the experimental data, suggesting the occurrence of chemisorption, with the formation of a single monolayer, energetically homogeneous sites and the process reversible only at high energies.

Keywords: 2,4-D; adsorption; activated carbon; biomass.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Rejeitos de açaí e cupuaçu	1
1.2. Transformação de biomassa em carvão ativado	4
1.3. Agravamento do uso de defensivos agrícolas no Brasil	5
1.4. Herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)	9
1.5. Processo de adsorção para tratamento de efluentes	12
2. OBJETIVOS	16
2.1. Gerais	17
2.2. Específicos	17
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
3.1. Soluções	17
3.2. Síntese dos biocarvões ativados	18
3.2.1. <i>Coleta de material</i>	18
3.2.2. <i>Ativação química, carbonização e lavagem dos carvões ativados</i>	18
3.3. Caracterizações dos biocarvões ativados	20
3.3.1. <i>Caracterização vibracional por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</i>	20
3.3.2. <i>Caracterização estrutural por Difrátômetro de Raio-x (DRX)</i>	20
3.3.3. <i>Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Sistema de Energia Dispersiva (MEV/EDS)</i>	21
3.3.4. <i>Caracterização da área superficial por adsorção de Brunauer, Emmett e Teller (BET)</i>	21
3.3.5. <i>Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pHPZC)</i>	21
3.4. Estudo em batelada	22
3.4.1. <i>Preparo da solução do adsorbato 2,4-D</i>	22
3.4.2. <i>Quantificação da capacidade de adsorção do 2,4-D pelos adsorventes</i>	23
3.4.3. <i>Determinação do tempo de equilíbrio</i>	23
3.4.4. <i>Determinação das isotermas de adsorção</i>	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
4.1. Caracterizações dos biocarvões ativados	26
4.1.1. <i>Caracterização vibracional por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</i>	26
4.1.2. <i>Caracterização estrutural por Difrátômetro de Raio-x (DRX)</i>	28
4.1.3. <i>Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Sistema de Energia Dispersiva (MEV/EDS)</i>	29
4.1.4. <i>Caracterização da área superficial por adsorção de Brunauer, Emmett e Teller (BET)</i>	30
4.1.5. <i>Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pHPZC)</i>	31
4.2. Estudo de Adsorção em Batelada	32
4.2.1. <i>Tempo de equilíbrio</i>	33
4.2.2. <i>Isotermas de adsorção</i>	38

5. CONCLUSÕES	43
5.1. Conclusões Gerais	43
5.1. Atividades futuras	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa brasileiro de valor de produção (Mil Reais) do açaí no ano de 2022.....	1
Figura 2. Mapa brasileiro de valor de produção (Mil Reais) do cupuaçu no ano de 2017.....	2
Figura 3. Comparação entre a massa descartada e aproveitada dos frutos (a) cupuaçu e (b) açaí.....	3
Figura 4. Evolução das publicações científicas sobre carvão ativado e biomassa, 1961-2015.....	4
Figura 5. Etapas de transformação da biomassa em material carbonáceo por ativação química.....	5
Figura 6. Crescimento da liberação do uso de agrotóxicos no país conforme o mandato presidencial.....	6
Figura 7. Comparação de volume de aplicação no Brasil, nos anos de 2020 (azul) e 2021 (vermelho), entre herbicida, inseticida, fungicida, tratamento de sementes e outros.....	7
Figura 8. Mapa do Brasil, Quantidade produzida de Cana-de-açúcar (toneladas), 2014.....	8
Figura 9. Similaridade estrutural entre o hormônio natural de crescimento auxina ácido indolacético e o 2,4-D.....	9
Figura 10. Tipos de isotermas de adsorção.....	14
Figura 11. Interface do sistema de adsorção de (a) Langmuir e (b) Freundlich.....	15
Figura 12. Biocarvões ativados e suas respectivas biomassas.....	19
Figura 13. Procedimento de lavagem dos biocarvões ativados com NaOH 0,5 mol.L ⁻¹ para ajuste do pH em 7.....	20
Figura 14. Determinação do pH do ponto de carga zero das amostras de biocarvões.....	22
Figura 15. Curva de calibração do 2,4-D.....	23
Figura 16. Procedimento de determinação do tempo de equilíbrio.....	24
Figura 17. Procedimento de determinação das isotermas de adsorção.....	25
Figura 18. Espectros FT-IR dos biocarvões: (a) antes e depois da síntese dos carvões ativos e (b) ampliação nos espectros depois da síntese.....	26
Figura 19. Difrátogramas de raios x dos biocarvões: (a) caroço de açaí, (b) casca de cupuaçu, (c) carvão ativado de caroço de açaí e (d) carvão ativo de casca de cupuaçu.....	28

Figura 20. Imagens de MEV do (a) caroço de açaí, (b) carvão ativado de caroço de açaí, (c) casca de cupuaçu e (d) carvão ativo de casca de cupuaçu.....	29
Figura 21. Valores do pH inicial versus pH final obtidos na determinação do pH do ponto de carga zero para os carvões ativos de: (a) caroço de açaí e (b) casca de cupuaçu.....	32
Figura 22. Gráfico tempo (min) em função da % de remoção de 2,4-D.....	34
Figura 23. Gráfico da curva da equação de pseudo-segunda ordem (tempo (min) em função do tempo por capacidade adsortiva no tempo (qt)) do 2,4-D pelo C.A. cupuaçu em pH=7.....	36
Figura 24. Gráfico da curva da equação de pseudo-primeira ordem (tempo (min) em função do logaritmo natural da diferença entre capacidade adsortiva no equilíbrio (qe) e no tempo (qt)) do 2,4-D pelo C.A. cupuaçu em pH=7.....	37
Figura 25. Gráfico ajustado de $1/q_e$ vs. $1/C_e$ a 298 K da adsorção do 2,4-D pelo C.A. cupuaçu em pH=7 e tempo de equilíbrio=40 min.....	39
Figura 26. Gráfico ajustado de $\ln(C_e)$ vs. $\ln(q_e)$ a 298 K da adsorção do 2,4-D pelo C.A. cupuaçu em pH=7 e tempo de equilíbrio=40 min.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Três herbicidas mais vendidos (toneladas por ingrediente ativo) no Brasil em 2020.....	8
Tabela 2. Reagentes utilizados nas soluções usadas no procedimento experimental....	17
Tabela 3. Dados da análise de BET dos biocarvões ativados de açaí e cupuaçu na temperatura do N ₂ líquido (77 K).....	31
Tabela 4. Dados obtidos no procedimento do tempo de equilíbrio ($\lambda = 294 \text{ nm}$).....	34
Tabela 5. Relação equação da reta com a equação de pseudo-segunda ordem.....	36
Tabela 6. Resultados do experimento da determinação dos isothermas de adsorção para 298 K.....	38
Tabela 7. Parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich a 298 K.....	41

LISTA DE ABREVIACÕES

2,4-D – ácido 2,4-diclorofenoxiacético

C.A. – Carvão ativado

pH_{pcz} – pH do Ponto de Carga Zero

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

EDS – Sistema de Energia Dispersiva

UV-Vis – Ultravioleta e visível

TGA – Análise termogravimétrica

DRX – Difratorômetro de raio-x

FT-IR – Infravermelho com transformada de Fourier

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia Física

INT – Instituto Nacional de Tecnologia

Cepea/CNA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

PIB – Produto Interno Bruto

CGAA – Coordenação-Geral de Agrotóxicos e Afins

GHS – Sistema Globalmente Harmonizado

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

INCA – Instituto Nacional de Câncer

IARC – International Agency for Research on Cancer

MS – Ministério da Saúde

ONU – Organização das Nações Unidas

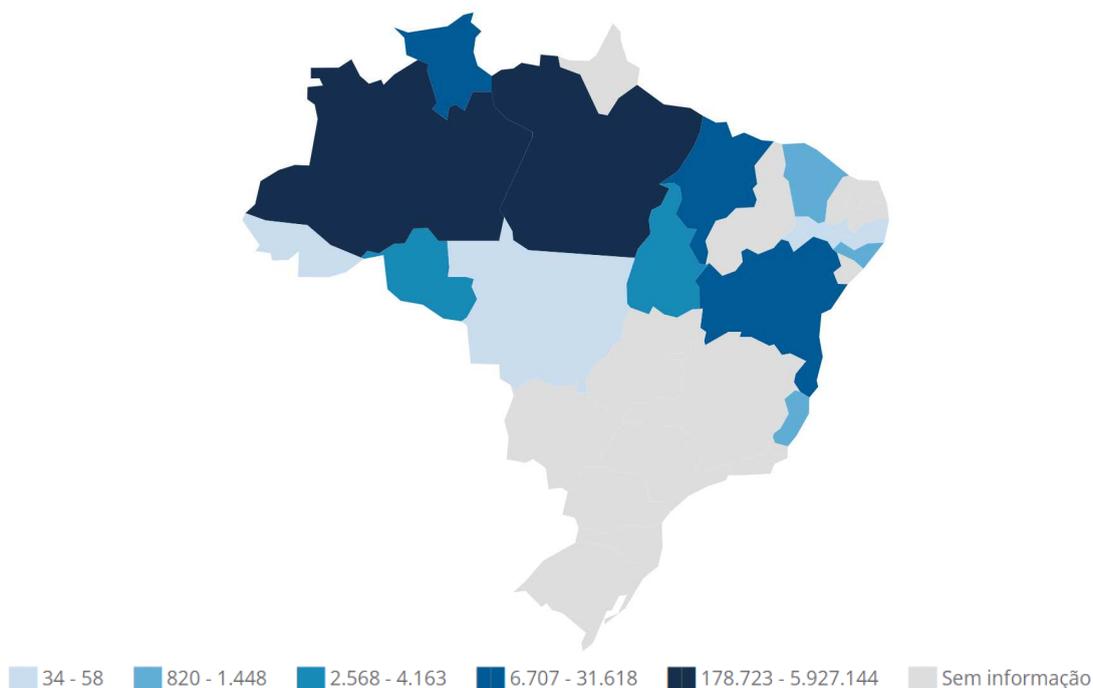
LAETE – Laboratório de Análise Eletroquímica e Tratamento de Efluentes

1. INTRODUÇÃO

1.1. Rejeitos de açaí e cupuaçu

O açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) é um fruto brasileiro da palmeira nativa da Amazônia, o açaizeiro. O açaí tem valor cultural, econômico e social (Queiroz et al., 2020). Seu consumo teve início com grupos indígenas, depois se tornou um dos alimentos principais da população ribeirinha e, hoje, é comercializado por todo país. O fruto possui propriedades antioxidantes devido à presença de substâncias, como fibras, proteínas e vitamina E, fazendo com que seja bastante desejado para beneficiar a saúde (Brasil em 50 alimentos, 2023). Inicialmente, a alta demanda do açaizeiro era devido a extração de palmito, entretanto, gradativamente migrou-se para o fruto. Isso se deve, principalmente, às suas inúmeras aplicações na indústria alimentícia. Conforme o Instituto Brasileiro de Geografia Física, IBGE (2023), o açaí teve uma produção anual referente a 2022 de, aproximadamente, 1,7 milhões de toneladas, equivalente a mais de 6 milhões de reais, tendo a região norte como maior produtora e o Pará como maior produtor (e consumidor) nacional de açaí (Fig. 1).

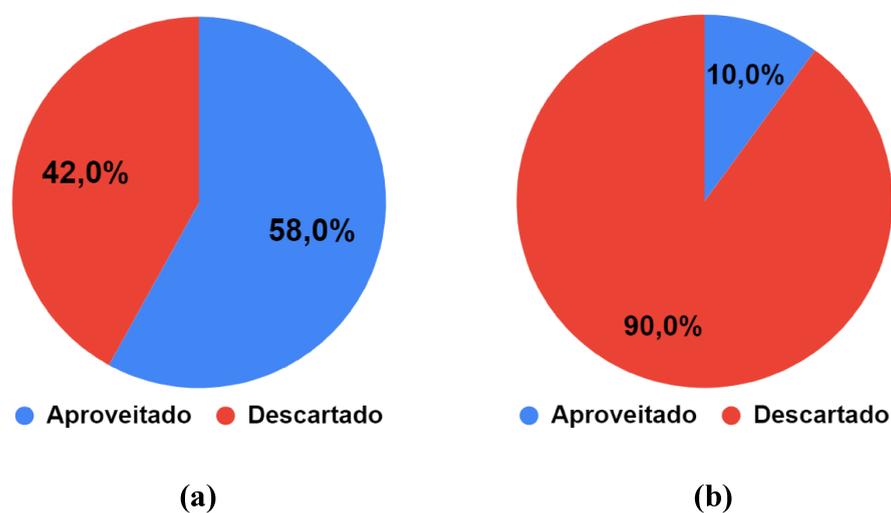
Figura 1. Mapa brasileiro de valor de produção (Mil Reais) do açaí no ano de 2022.



Fonte: IBGE (2023).

No processo produtivo dos sucos, sorvetes e vinhos, e como acompanhamento na refeição, utiliza-se a polpa do açaí, que corresponde somente a 10% do fruto. De forma semelhante, a polpa e a semente do cupuaçu são utilizadas para a obtenção de cupulates, cremes e sorvetes, entretanto sua casca é um resíduo do processo. Cabe ressaltar que são descartados cerca de 90% do açaí e 42% da massa do cupuaçu, após o processamento são descartados (fig. 3) (Cardoso et al., 2011). O volume de resíduos de açaí descartados é significativamente maior que o de cupuaçu, um fato alarmante pois, atualmente, o açaí é uma das frutas mais populares, não só na região norte, com em outras regiões do Brasil, como Sudeste e Centro-Oeste, isso devido ao seu sorvete.

Figura 3. Comparação entre a massa descartada e aproveitada dos frutos (a) cupuaçu e (b) açaí.



Fonte: Adaptado de Queiroz et al. (2020) e Cardoso et al. (2011).

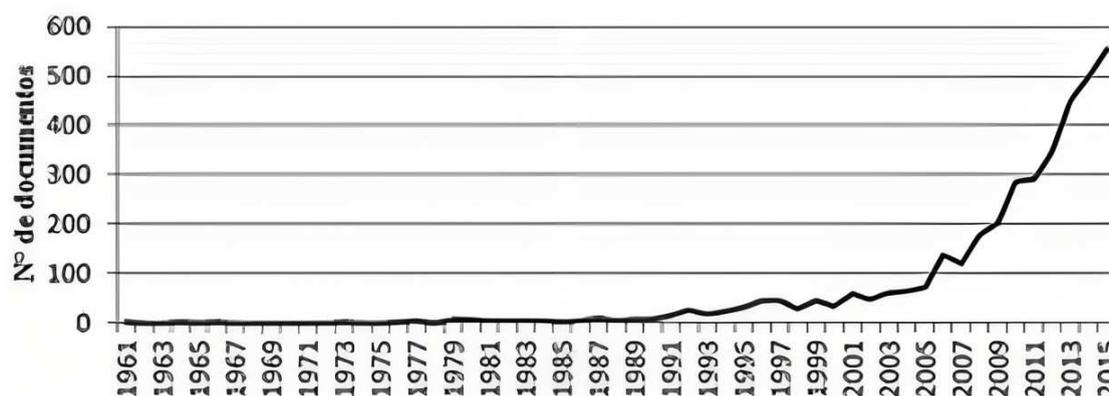
O acúmulo de resíduos agrícolas no Brasil é destaque, uma vez que uma grande quantidade de rejeitos é gerada devido à alta produção do mercado agrícola (Korzenowski et al., 2023), possuindo um potencial de 451 megatoneladas de biomassa residual (Junior, 2020). Com isso, formas de reaproveitar esses resíduos, a fim de diminuir o volume de rejeitos acumulados e evitar a alteração do ecossistema, têm sido cada vez mais alvo de estudos (Cordeiro et al., 2020). Tais resíduos poderão ser reaproveitados para as seguintes aplicações: fonte energética (Korzenowski et al., 2023; Silva, Akasaki e Sanches, 2020), gerador de calor (Paiva e Filho, 2023), bioetanol (Cruz et al., 2017), artesanato (Silva, 2014; Santos et al., 2020), embalagens (Costa, 2017), fertilizantes (Junior, 2020) ou síntese de carvão ativado (Mohammad-Khah e Ansari, 2009; Silva et al., 2022), são exemplos de aproveitamento de resíduos agroindustriais.

1.2. Transformação de biomassa em carvão ativado

Carvão ativado (C.A.) é um material sólido carbonáceo, majoritariamente amorfo, com uma estrutura microcristalina, podendo ser pó ou granulado. É caracterizado pela sua grande área superficial ($500 - 2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), alto volume de poros ($0,60 - 0,85 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) e reatividade superficial, devido ao desenvolvimento de porosidade interna e dos métodos de ativação em seu processo de obtenção (Dias, 2013; Mohammad-Khah e Ansari, 2009).

Um modo sustentável e barato de obter carvão ativado é por meio de biomassa residual. Biomassa é principalmente composta de hemicelulose, celulose e lignina. Resíduos agrícolas como casca e caroço de frutas, facilmente encontrados em mercados populares, são biomassas que podem ser transformadas em carvão ativado após um processo de 2 etapas: ativação, física ou química, e carbonização (Mohammad-Khah e Ansari, 2009; Queiroz et al., 2020). A vantagem do uso de biomassa residual é contribuir para redução de seu volume descartado na natureza, e os estudos relacionados a sua utilização como forma de obtenção do carvão ativado tem crescido gradualmente ao passar dos anos (fig. 4) (Mendes et al., 2017).

Figura 4. Evolução das publicações científicas sobre carvão ativado e biomassa, 1961-2015.



Fonte: Mendes et al. (2017).

O processo de ativação química se trata da impregnação do material carbonáceo com um agente químico desidratante, como KOH ou H_3PO_4 , seguida de sua carbonização. A interação entre a biomassa e o agente ativante, em elevada temperatura, cerca de $750 \text{ }^\circ\text{C}$, contribui para as características finais do carvão obtido, como maior

rendimento, melhor desenvolvimento dos poros, e, conseqüentemente, o aumento da área superficial (Dias, 2013).

Já no processo de ativação física, ou térmica, é feita a carbonização da massa orgânica, e, em seguida, ela é ativada com vapor ou gás carbônico (CO_2). Sua ativação acontece em altas temperaturas, entre $700\text{ }^\circ\text{C}$ – $1100\text{ }^\circ\text{C}$, durante o processo de carbonização, onde ocorre a pirólise da biomassa para a remoção de compostos indesejados. Os gases envolvidos no processo de ativação térmica auxiliam o desenvolvimento da porosidade do carvão. (Dias, 2013).

Segundo Mendes et al. (2017), a vantagem da ativação química é que ela fornece um carvão ativado com uma área de contato maior e poros mais desenvolvidos, diferente da ativação térmica, onde o carvão resultante tem área menor, o que reduz a superfície que será usada para a adsorção.

O processo de carbonização é caracterizado pela pirólise da biomassa, em gás inerte e temperaturas acima de 473 K , a fim de remover gases voláteis, aumentar o rendimento e minimizar o teor de cinzas (Dias, 2013), aumentando a área superficial do carvão obtido (fig. 5).

Figura 5. Etapas de transformação da biomassa em material carbonáceo por ativação química.



Fonte: Ferreira (2019).

Devido aos agentes ativantes utilizados no processo de ativação e compostos já presentes no material de partida, a superfície dos carvões ativados possuem elementos e componentes que atribuem caráter ácidos ou básicos a ela, que contribuem para sua reatividade na interface, orientando quais as aplicações ideais para cada tipo de C.A. obtido (Dias, 2013).

1.3. Agravamento do uso de defensivos agrícolas no Brasil

Segundo os pesquisadores do Cepea/CNA (Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil) (2023), o PIB do setor agropecuário no Brasil pode chegar a R\$ 2,63 trilhões em 2023, correspondendo a 24,4% do PIB nacional no ano (CEPEA, 2023). O setor agropecuário brasileiro registrou uma abertura de 150 novos mercados em 43 países diferentes no período de janeiro de 2019 a agosto de 2021 (Brasil, 2022), em paralelo a esse crescimento, houve também o aumento no uso de defensivos agrícolas no país.

Defensivos agrícolas, popularmente conhecidos como agrotóxicos, são uma classe de produtos químicos com a função de proteger cultivos, impedindo a proliferação de doenças e ataque de pragas. São constituídos por herbicidas, inseticidas, fungicidas, acaricidas, entre outros (Agroadvance, 2022).

Durante o governo do ex-presidente Jair Bolsonaro, entre 2019 e 2022, um total de 2.182 agrotóxicos tiveram seu uso liberado no país pelo presidente, conforme a Coordenação-Geral de Agrotóxicos e Afins (CGAA) do Ministério da Agricultura. Segundo os dados da CGAA, foi a maior liberação de agrotóxicos da história presidencial, quando comparado com os mandatos anteriores, desde o 2º mandato de Fernando Henrique Cardoso em 2000, conforme mostrado na Fig. 6 (Paula Salati, 2023).

Figura 6. Crescimento da liberação do uso de agrotóxicos no país conforme o mandato presidencial.

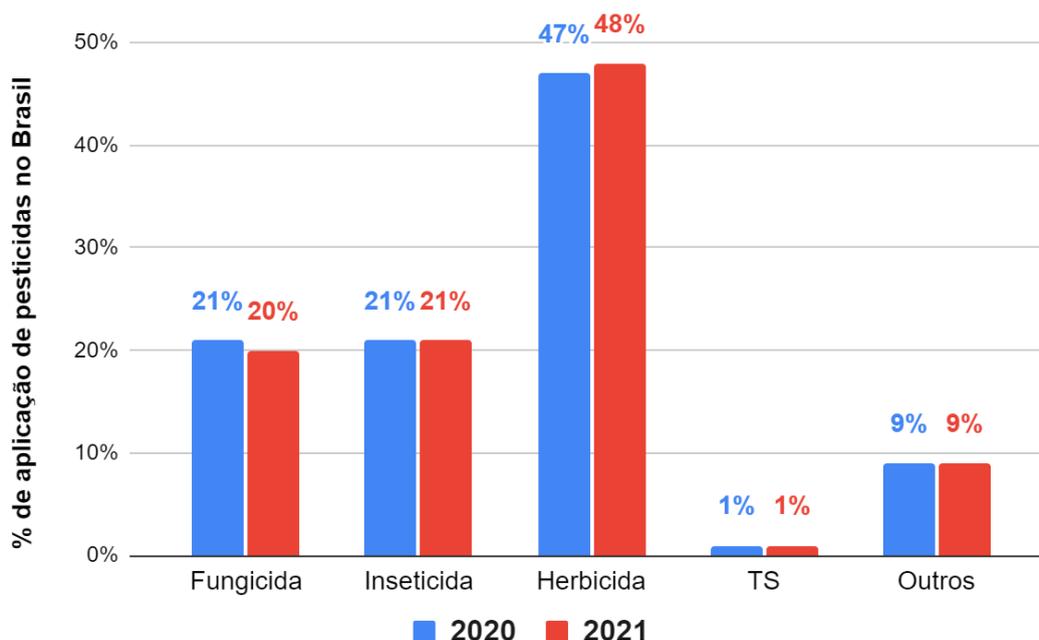


Fonte: Paula Salati (2023).

Segundo um levantamento da Uearthed e da Public Eye (2020), exposto pela BBC News, o Brasil é o maior comprador de pesticidas no mundo, não evitando sequer produtos considerados altamente perigosos, como glifosato, glufosinato, ciproconazol, neonicotinoides, etc (BBC News Brasil, 2020). E com o aumento da liberação de mais defensivos agrícolas, a aplicação desenfreada desses produtos nos cultivos agrava suas consequências, como à saúde humana, à flora e ao ecossistema aquático, devido seus resíduos.

O consumo de defensivos agrícolas está majoritariamente associado à aplicação de herbicidas. O volume de herbicida aplicado, em comparação com inseticidas e fungicidas, foi o maior no Brasil em 2020 e 2021 (fig. 7) (Agroadvance, 2022).

Figura 7. Comparação de volume de aplicação no Brasil, nos anos de 2020 (azul) e 2021 (vermelho), entre herbicida, inseticida, fungicida, tratamento de sementes e outros.



Fonte: Adaptado de Agroadvance (2022).

Um levantamento realizado pelo IBAMA, em 2021, apontou os 3 herbicidas mais vendidos no Brasil no ano de 2020 (tabela 1).

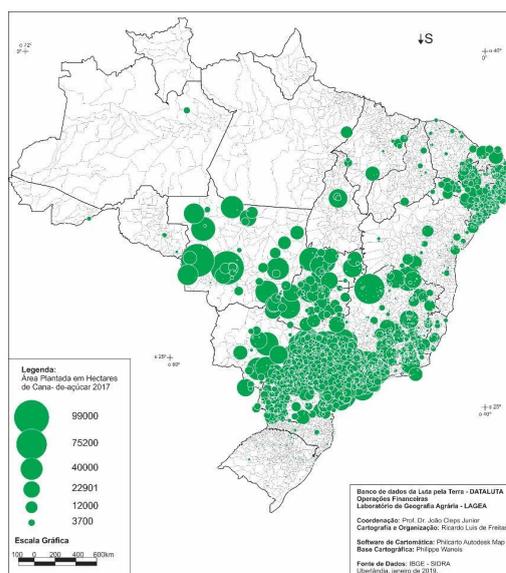
Tabela 1. Três herbicidas mais vendidos (toneladas por ingrediente ativo) no Brasil em 2020.

Ingrediente Ativo	Vendas (ton. IA)	Ranking
Glifosato e seus sais	246.017,51	1º
2,4-D	57.597,57	2º
Atrazina	33.321,11	3º

Fonte: Adaptado de Ibama/Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto 4.074/2002.

Os três herbicidas possuem suas propriedades específicas para aplicação e malefícios atribuídos a eles. Quanto maior o consumo de um herbicida, maior a concentração residual que estará no ambiente, como lençóis freáticos, solo, águas residuais e mananciais. E com isso, submetendo os membros do ecossistema a uma exposição a substâncias prejudiciais.

A expansão da lavoura da cana de açúcar, principalmente nas regiões sul e sudeste, (Fig. 8) contribuiu para enorme área plantada, devido principalmente ao aumento das demandas nacionais e mundiais pelo biocombustível etanol, consequentemente ocasionando o uso de maior quantidade de agroquímicos nas lavouras.

Figura 8. Mapa do Brasil, Quantidade produzida de Cana-de-açúcar (toneladas), 2014.

Fonte: IBGE/SIDRA (2019).

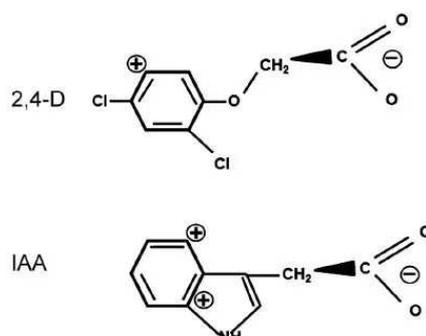
Então, o herbicida escolhido como foco deste trabalho foi o ácido 2,4-diclorofenoxiacético, popularmente conhecido como 2,4-D, o segundo herbicida mais comercializado no país, altamente tóxico, possivelmente carcinogênico e usado nas lavouras de cana de açúcar, principalmente nas regiões sul e sudeste.

1.4. Herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

O 2,4-D, ácido 2,4-diclorofenoxiacético, foi o primeiro herbicida orgânico desenvolvido pela indústria química, em meados dos anos 40, durante a Segunda Guerra Mundial e ganhou sua fama após ser utilizado como um dos componentes do devastador herbicida Agente Laranja (mistura do 2,4-D e 2,4,5-T) na guerra do Vietnã (Jote, 2019). É um dos defensores agrícolas mais utilizados no mundo até hoje, e no Brasil se trata do segundo herbicida mais comercializado. Isso se deve às diferentes manufaturas que possibilitam sua produção e liberdade de distribuição, além de sua seletividade, baixo custo, eficiência e espectro de abrangência no controle de pragas (Zuanazzi, 2020).

O 2,4-D é um herbicida hormonal, ou seja, pequenas quantidades em contato com a planta fazem com que seus efeitos sejam percebidos. Seu mecanismo de ação é através da mimetização do hormônio natural de crescimento auxina das plantas (fig. 9) (Agroadvance, 2022). O modo de ação exato do herbicida ainda não é completamente entendido, por isso, até mesmo baixas concentrações podem levar a destruição vascular da planta, devido ao estímulo do RNA, DNA e síntese de proteína da mesma (Jote, 2019).

Figura 9. Similaridade estrutural entre o hormônio natural de crescimento auxina ácido indolacético e o 2,4-D.



Fonte: Agroadvance (2022).

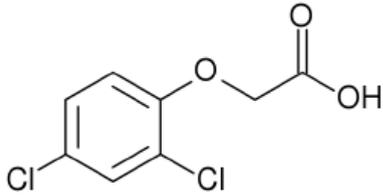
O objetivo do uso do 2,4-D é para o controle de culturas com plantas daninhas eudicotiledôneas, ou seja, plantas daninhas que possuem folhas largas (Agroadvance, 2022) e está presente em agriculturas familiares e industriais, e em muitas das vezes é utilizado em conjunto com outros ingredientes ativos (Zunazzi, 2020).

O amplo uso do herbicida tem seus impactos no ecossistema em que está inserido. O 2,4-D possui um tempo de meia-vida na água de 29 semanas e no solo de até 7 dias (quadro 1), logo o arraste do pesticida com a água, advinda da chuva ou dos cuidados da cultura, contamina os lençóis freáticos, e, conseqüentemente, todo o ecossistema de lagos e rios de deságue. Devido ao consumo de peixes contaminados, o ser humano pode ser impactado por águas poluídas com o herbicida.

O 2,4-D é um herbicida organoclorado. A classe dos defensivos agrícolas organoclorados tem como característica a extrema toxicidade, alta estabilidade e o fator de bioacumulação, que causam problemas à saúde e ao meio ambiente (Galli et al., 2006).

O herbicida tem massa molar de 221,04 g/mol e, em condições ambientais, o 2,4-D é muito solúvel em água (596 mg/L a 25 °C), além de apresentarem solubilidade em solventes orgânicos comuns, tais como cetonas, álcalis aquosos, álcoois e éteres (Krüger e Fávero, 2018). O 2,4-D funde entre 135 a 142 °C, possui densidade aparente de 1,563 g/cm³. O Quadro 1 apresenta a fórmula molecular e estrutural do 2,4-D e as suas propriedades físico-químicas, como por exemplo: solubilidade em água, ponto de fusão e ponto de ebulição. Juntando sua alta persistência com o fator de bioacumulação, conclui-se que ao contaminar um ser vivo, o 2,4-D demora a iniciar seu processo de degradação e o organismo é incapaz de eliminá-lo, aumentando sua concentração no meio gradualmente.

Quadro 1. Características físico-químicas do 2,4-D.

Propriedades	
Nome IUPAC	ácido 2,4-diclorofenoxiacético
Fórmula Química	$C_8H_6Cl_2O_3$
CAS	94-75-7
Fórmula Estrutural	
Massa Molar	221,04 g.mol ⁻¹
Densidade	1,563 g.cm ⁻³
Solubilidade em Água (20 °C)	593 mg.L ⁻¹
pKa	2,73 – 2,87
Ponto de Fusão	135 – 142 °C
Ponto de Ebulição	160 °C
Meia-vida na Água	29 semanas
Meia-vida no Solo	4 – 7 dias

Fonte: Adaptado de Perez Perez et al. (2013), Macedo Neto et al. (2012), Krüger e Fávero (2018) e Salman, Njoku e Hameed (2011).

O herbicida 2,4-D pertence à classe I, classificado como extremamente tóxico, segundo a ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasil, 2023). De acordo com os dados da ECHA (2023), European Chemicals Agency, o agrotóxico é classificado como produto perigoso, conforme o Sistema Globalmente Harmonizado, GHS, da ONU (quadro 2).

Quadro 2. Classificação de perigo do 2,4-D, conforme o GHS, ONU.

Classificação	Categoria
Toxicidade Aguda – Ingestão	4
Lesões Oculares Graves/Irritação Ocular	1
Sensibilização da Pele	1
Toxicidade para Órgãos-Alvo Específicos – Exposição única	3
Perigoso para o Ambiente Aquático – Crônico	3

Fonte: ECHA (2023).

Segundo o GHS, quanto menor a categoria, maior o grau de periculosidade. Logo os agravantes do pesticida são, em sua maioria, em relação à saúde humana. E seu perigo em relação ao meio ambiente é crônico, fazendo com que o efeito seja a longo prazo nos corpos aquáticos (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2023).

Conforme dados apresentados pelo INCA, Instituto Nacional de Câncer, os estudos realizados pela IARC, International Agency for Research on Cancer, classificam o 2,4-D no Grupo 2B, possivelmente carcinogênico para humano, em contato com a pele e os órgãos do sistema respiratório (Brasil, 2023).

Com isso, o limite máximo permitido na Portaria GM/MS n.º 888/2021 para a concentração de 2,4-D em água para consumo humano é de 30 µg/L (Brasil, 2021), pois concentrações acima são extremamente tóxicas.

Devido a essas características e impactos do 2,4-D no meio ambiente e no ser humano, sua remoção de águas residuais tem sido alvo de estudos, e um dos métodos que se mostrou eficaz é a adsorção.

1.5. Processo de adsorção para tratamento de efluentes

A adsorção é “uma operação de transferência de massa, a qual estuda a capacidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes

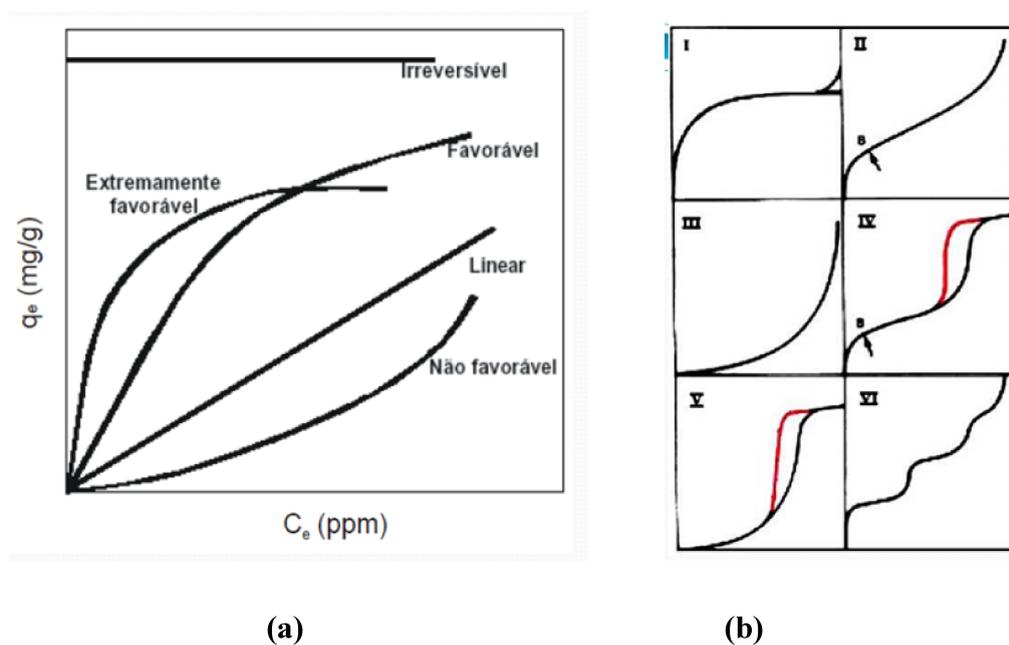
desses fluidos” (Nascimento, 2020). Então, a adsorção é um fenômeno físico-químico de separação por transferência de massa, onde um componente, gasoso ou líquido, se retém na interface de um sólido. No entanto, diferentemente da absorção, a adsorção não acresce no volume do sólido, se concentrando somente na superfície. Os componentes do processo adsorptivo são dois: o adsorvente, sólido responsável por adsorver o componente, e o adsorbato, composto líquido ou gasoso a ser adsorvido na superfície do adsorvente (Sazali et al., 2020). Há duas formas de realizar a adsorção: em leito-fixo, processo contínuo que permite reprodução da adsorção em escala industrial, e em batelada, caracterizada por acontecer em ciclos e em pequena escala (Lopes et al., 2022).

No processo de adsorção há a atuação de forças intermoleculares, e sua natureza é responsável pela sua classificação em dois tipos: adsorção química (quimissorção), e adsorção física (fisissorção). A quimissorção é determinada quando a adsorção acontece por meio de ligações químicas, interações mais fortes, entre o adsorbato e a superfície do adsorvente, também há alteração molecular formando uma nova espécie, ocorre em altas temperaturas e é reversível necessitando de altas energias. Já a fisissorção sucede quando a adsorção acontece por meio das forças de Van der Waals, interações fracas, entre o adsorbato e o adsorvente, e também não há mudança na natureza das moléculas, diminui conforme a temperatura aumenta e é reversível a baixas energias (Beckner e Dailly, 1999). Tem casos em que a adsorção pode ser uma junção dos dois tipos, física e química.

Para determinar qual o tipo de mecanismo de adsorção que ocorre experimentalmente, constroem-se as isotermas de adsorção. As isotermas de adsorção são gráficos que envolvem a capacidade de adsorção em relação à concentração do adsorbato em equilíbrio, onde o adsorvente atinge a capacidade máxima de adsorbato, a temperatura constante (Nascimento, 2020). As isotermas podem apresentar curvas com diferentes perfis, dependendo das variáveis dos modelos matemáticos que podem se ajustar aos resultados experimentais, conforme mostrado na Figura 10 (a), podendo ter o caráter favorável, não favorável, irreversível, extremamente favorável e sua forma linearizada. Na figura 10 (b) observa-se os diferentes tipos de comportamentos que a isoterma pode demonstrar. O tipo I são isotermas determinadas por sólidos microporosos que possuem pequenas superfícies externas. O tipo II são isotermas

decorrentes da fisissorção de gases adsorvidos em materiais porosos ou macroporosos. Nas isotermas do tipo III, o adsorvente é um sólido não poroso ou macroporoso que retém as moléculas em torno dos sítios mais favoráveis de sua superfície, e as interações adsorbato-adsorvente são fracas. Já as isotermas do tipo IV são obtidas por adsorventes mesoporosos, onde as interações entre as moléculas condensadas, e, adsorvente-adsorbato, determinam o comportamento da adsorção. (Moraes, 2017)

Figura 10. Tipos de isoterma de adsorção.

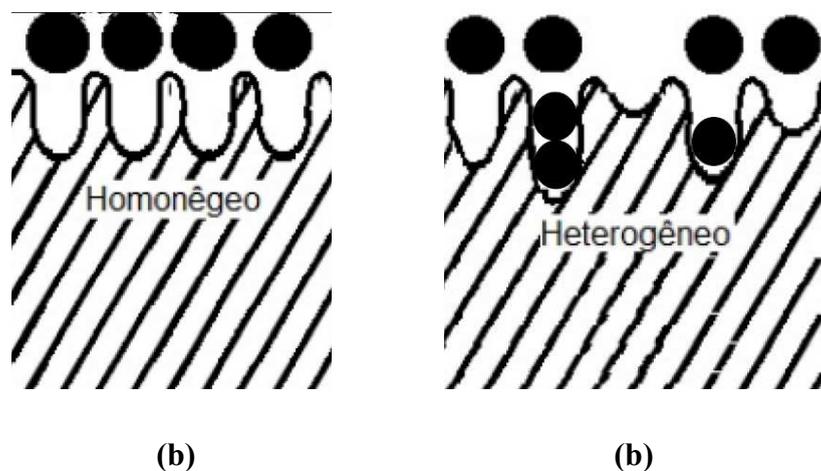


Fonte: Schons (S.I.)

Há diversos modelos de isotermas obtido através de modelos matemáticos, como Temkin, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, entretanto os modelos que são mais utilizados, por apresentarem somente dois parâmetros, são Langmuir e Freundlich. Suas características são:

- Langmuir (quimissorção): Possui número definido de sítios com energias equivalentes, não há interação entre as moléculas adsorvidas, cada sítio comporta apenas uma molécula adsorvida, a superfície é homogênea e a adsorção ocorre em monocamada (fig. 11(a)) (Nascimento, 2020).
- Freundlich (fisissorção): Possui sítios com diferentes energias, há interação intermolecular, a superfície é heterogênea e a adsorção em multicamadas (Fig. 11(b)) (Nascimento, 2020).

Figura 11. Interface do sistema de adsorção de (a) Langmuir e (b) Freundlich.



Fonte: Adaptado de Milhomem (2018).

Um dos dois modelos matemáticos, de Langmuir e Freundlich, podem se ajustar melhor aos resultados obtidos empiricamente, indicando, assim, qual o tipo de adsorção ocorreu no processo.

A fim de que a adsorção seja eficiente, alguns parâmetros precisam ser considerados, são eles: temperatura, pH e propriedades do adsorbato e do adsorvente. A polaridade do adsorbato tem forte influência na eficiência da adsorção, uma vez que ela define a quem ele terá mais afinidade, o solvente ou o adsorvente. Escolher o adsorvente é uma etapa crucial para uma adsorção eficiente, pois suas propriedades determinam a taxa e a capacidade de adsorção (Raszl, 2021). O adsorvente ideal é um sólido poroso com grande área e reatividade superficial e advindo de um bom precursor, que é caracterizado por materiais que possuem um elevado teor de carbono em sua composição (Werlang, de Souza Schneider, Lawisch Rodriguez, Niedersberg, 2013).

O processo de adsorção é muito utilizado para o tratamento e a purificação de água contaminada e efluentes, por exemplo, água de resíduo industrial (Yelebe et al., 2013). O carvão ativado é adsorvente ideal para eliminar poluentes preocupantes no tratamento de água e efluentes devido à sua alta área superficial de $3200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, seu alto grau de porosidade e reatividade superficial (Mohammad-Khah e Ansari, 2009).

Alguns trabalhos investigaram a atuação do carvão ativado oriundo da casca de cupuaçu como suporte na catálise heterogênea (Santos, 2014) e no processo de adsorção de azul de metileno em meio aquoso. Neste processo de adsorção a capacidade máxima

de adsorção obtida foi 129,87 mg g⁻¹ (Dias, 2013). Alguns estudos investigam o uso do caroço de cupuaçu como carvão ativado para aplicação ambiental (Bentes, 2013) e para ser aplicado como biomaterial no geral (Vasconcelos et al., 2019). Queiroz et al. (2020), investigaram o uso do C.A. de semente de açaí para remoção de íons metálicos da água e obteve 68% de remoção do chumbo, 69% do ferro e 8% do magnésio. Geremias et al. (2023), avaliou a adsorção de chumbo pelo C.A. de bagaço de malte e obteve uma capacidade adsorvida de 78,13 mg.g⁻¹. Lopes et al. (2022), carvão ativado de osso de boi para adsorver ácido naftênico e obteve uma capacidade adsorvida no equilíbrio de 380 mg g⁻¹. Outro estudo avaliou a aplicação de carvão ativado comprado como adsorvente do glifosato presente no herbicida “Fondo” e obteve uma capacidade adsorvida de 0,8385 mg g⁻¹ (Lipovský, 2015). Outros tipos de carvões ativados oriundos de biomassa também foram alvo de estudos adsorptivos do glifosato, como C.A. casca de eucalipto (capacidade adsorvida de 66,78 mg g⁻¹) (Sen et al. 2019), C.A. celulose (capacidade adsorvida de 61,44 mg g⁻¹) (Chen et al., 2019) e C.A. casca de coco (capacidade adsorvida de 0,017 mg.g⁻¹) (Herath et al., 2019).

A adsorção é um método de remoção do 2,4-D dos sistemas aquáticos alvo de muitas pesquisas, devido seu baixo custo, facilidade operacional e sua operação ecológica (Ighalo et al., 2021; Coelho e Rozário, 2019). Há estudos com carvão ativado sendo utilizado como adsorvente do 2,4-D, onde foram obtidos, em um, uma capacidade de adsorção de 7,4 mg de 2,4-D por grama de C.A. (Coelho e Rozário, 2019) e, no outro, uma adsorção máxima de 4,89 mg g⁻¹ de 2,4-D (Rimoli, 2018). Raszl (2021), estudou a adsorção do 2,4-D pelo carvão ativo granular e obteve uma capacidade adsorvida de 88,0 mg g⁻¹. No grupo LAETE, Laboratório de Análise Eletroquímica e Tratamento de Efluentes (Instituto de Química - Universidade Federal de Uberlândia), a adsorção do herbicida 2,4-D foi alvo de alguns estudos utilizando C.A. comercial, HDL [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-Cl], respectivamente, hidróxidos duplos lamelares, como adsorventes e obtiveram uma capacidade adsorvida de 18,86 mg g⁻¹, 24,40 mg g⁻¹ (Rosa, 2023) e 27,17 mg g⁻¹ (Calisto, 2020).

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos:

2.1. Gerais

Avaliar a eficácia de adsorção do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético pelos adsorventes, carvões ativados de açaí e cupuaçu, através da determinação da capacidade adsorptiva dos mesmos em batelada para a remoção do 2,4-D em águas contaminadas.

2.2. Específicos

- sintetizar e caracterizar os biocarvões ativados oriundos da biomassa de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) e cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*);
- obter parâmetros cinéticos de adsorção;
- determinar o tipo de adsorção predominante (química ou física), utilizando os modelos das isotermas de Langmuir e de Freundlich.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Soluções

Os reagentes utilizados para a realização das soluções usadas durante o procedimento experimental, com suas respectivas fórmulas moleculares, marca e grau de pureza, se encontram na tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes utilizados nas soluções usadas no procedimento experimental.

Nome	Fórmula molecular	Marca	Grau de pureza
2,4-diclorofenoxiacético	$C_8H_6Cl_2O_3$	ADAMA	67%
Ácido clorídrico	HCl	NEON	37%
Ácido fosfórico	H_3PO_4	NEON	85%
Hidróxido de sódio	NaOH	Dinâmica	-
Metanol (álcool metílico)	CH_3OH	CAAL	-

Fonte: A autora, 2023.

3.2. Síntese dos biocarvões ativados

Etapa realizada por Eduardo Ribeiro Marinho (tese em desenvolvimento “ESTUDO DA ADSORÇÃO DO HERBICIDA GLIFOSATO PELOS CARVÕES ATIVADOS FORMADOS POR RESÍDUOS DE BIOMASSA AMAZÔNICA EM COLUNA DE LEITO FIXO”).

3.2.1. Coleta de material

As cascas do cupuaçu e os caroços de açaí foram obtidos no mercado popular, ver-o-peso, localizado na cidade de Belém, Pará. Após a coleta, os resíduos foram secos ao sol (aproximadamente 32 °C) por cerca de 2 horas para a perda de umidade.

As cascas do cupuaçu e os caroços de açaí foram quebradas utilizando um martelo. Em seguida, as amostras foram trituradas em um moinho de facas com peneiras de 2 mm, separando partículas menores que 2 mm (10 MESH).

3.2.2. Ativação química, carbonização e lavagem dos carvões ativados

De acordo com Bentes (2017), os carvões ativados são sintetizados por meio de dois processos térmicos principais: a ativação química e a carbonização. Inicialmente, preparou-se uma solução inicial de 147 mL de ácido fosfórico, H_3PO_4 85% (agente ativante), diluído até 25%.

Em cada erlenmeyer colocou-se 20 g de material carbonáceo, massa triturada e pulverizada. Então, foram acrescentadas em cada amostra alíquotas de 20 mL de solução padronizada de H_3PO_4 a 25%, umedecendo-se com água destilada suficiente para formar uma pasta viscosa.

A mistura contendo o agente de ativação foi agitada, em agitador magnético, por um período de 4 h. Após esse tempo, as amostras foram aquecidas a 100 °C em estufa por 24 h. Após isso, as amostras foram direcionadas para dessecadores.

Posteriormente material seco foi transferido para 4 cadinhos de porcelana até a metade de seu volume total (50 mL) e então foram carbonizadas em uma mufla com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ por 120 min a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O processo de carbonização foi feito para que fossem removidos os componentes voláteis e gases leves das amostras, como CO , CO_2 , H_2 , CH_4 e H_2O , gerando assim uma massa de carbono fixa e com estrutura porosa primária (Dias, 2013; Bentes, 2017). Após este período, o carvão foi resfriado e armazenado em um dessecador.

As amostras foram lavadas e filtradas com água destilada, primeiramente água quente ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$) e depois água fria (25°C), a fim de retirar o excesso do agente ativante e desobstruir os poros dos carvões. Após o processo de lavagem, foram medidos o pH de ambas as biomassas, obtendo-se valores de pH 6,5 e 7.

Com isso, as amostras foram transferidas para erlenmeyers e acondicionadas em estufa em um período de 20 h a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Depois de secas foram pesadas e armazenadas em recipientes de polietileno, devidamente lacrados e identificados. A partir dessa etapa, todos os procedimentos foram realizados pela autora.

Figura 12. Biocarvões ativados e suas respectivas biomassas.



Fonte: A autora (2021).

Após isso, os carvões passaram por uma neutralização com uma solução de $\text{NaOH } 0,5\text{ mol L}^{-1}$ e ficaram com pH igual a 7. Para isso, certa quantidade de carvão foi adicionada no papel filtro inserida em um filtro de vidro, que se encontrava num erlenmeyer. Primeiramente, foi feita a lavagem desse carvão com a água destilada e mediu-se o pH da água de lavagem (pH inicial). Posteriormente, lavou-se o carvão com a solução de $\text{NaOH } 0,5\text{ mol L}^{-1}$ e medindo-se o pH da água de lavagem até a sua

neutralização (Fig. 12). Após a neutralização, transferiu-se o carvão para um béquer e colocou-o na estufa por, aproximadamente, 24 h.

Figura 13. Procedimento de lavagem dos biocarvões ativados com NaOH 0,5 mol.L⁻¹ para ajuste do pH em 7.



Fonte: A autora (2022).

3.3. Caracterizações dos biocarvões ativados

3.3.1. Caracterização vibracional por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Foi utilizado o equipamento espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range - MIR da Perkin Elmer, na região compreendida entre 4000 e 500 cm⁻¹. As análises das amostras são preparadas no estado sólido em pó, a partir do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante.

3.3.2. Caracterização estrutural por Difratorômetro de Raio-x (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), e as seguintes condições de trabalho: voltagem 40 kV, corrente 30 mA, velocidade de varredura de 2° min^{-1} , na faixa de valores (2θ) de 5 a 70° . Foram obtidos os difratogramas das amostras do caroço de açaí e da casca de cupuaçu, assim como de seus respectivos carvões sintetizados.

3.3.3. Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Sistema de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

As micrografias foram registradas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 SuperScan, operado a 10 kV. As amostras foram suportadas no porta-amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro com espessura 7 nm foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, utilizando um SputterCoater, SCD modelo 50, em ampliações de 40000 vezes. Também foram registradas utilizando outro microscópio eletrônico de varredura acoplado ao sistema de energia dispersiva, o Vegas 3 Tescan, operado a 5 kV. As amostras foram suportadas no porta-amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro com espessura 5 nm foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, em ampliações de 25000 vezes.

3.3.4. Caracterização da área superficial por adsorção de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A área superficial de cada um dos C.A. foi calculada de acordo com o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), num equipamento Micrometrics, modelo ASAP 2020. As amostras passaram por pré-tratamento sob vácuo a 90°C por 4H a fim de limpar a superfície dos materiais. A adsorção física do N_2 nos materiais foi feita na temperatura do N_2 líquido (77 K).

3.3.5. Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PZC})

Tendo como base o método do Experimento dos 11 Pontos descrito por Regalbuto e Robles (2004), foram adicionados 20 mg dos sólidos adsorventes (carvão de açaí e cupuaçu separadamente) em 20 mL de solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em 11 erlenmeyers. Após isso, foi-se ajustado 11 diferentes pHs iniciais (variando de 2 à 12) em cada erlenmeyer. A determinação dos pHs na faixa ácida foi realizada por meio de alíquotas de soluções de HCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, já para as características básicas, diluições de soluções de NaOH a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após a medida dos valores iniciais com um pHmetro digital, as amostras foram transferidas para uma mesa agitadora, onde permaneceram em agitação constante por 24 h a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Passado o período de agitação, foi feita novamente a leitura dos valores de pHs. O pH_{PCZ} foi determinado pela derivada da curva pH inicial x pH final, no qual o valor de pH do meio onde a carga superficial se anula, correspondente ao pH_{PCZ} .

Figura 14. Determinação do pH do ponto de carga zero das amostras de biocarvões.



Fonte: A autora (2022).

3.4. Estudo em batelada

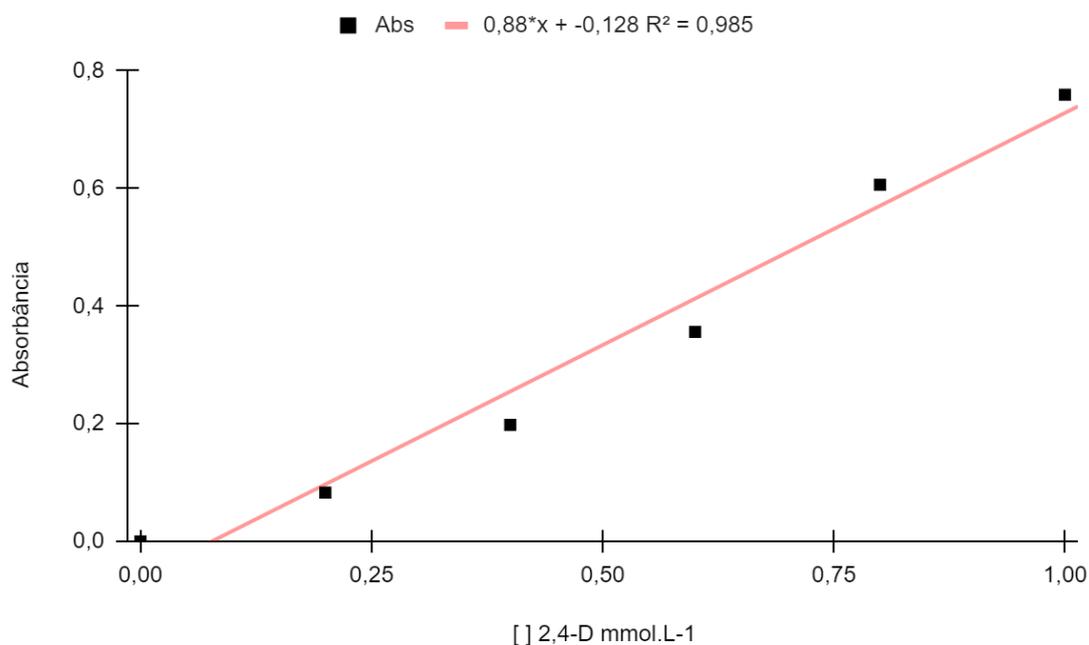
3.4.1. Preparo da solução do adsorbato 2,4-D

Pipetou-se 33,5 mL de 2,4-D comercial e, em seguida, diluiu-se em 85,3 mL de metanol. A partir da solução obtida, preparou-se uma solução estoque de 1 L com $1,78 \text{ mol.L}^{-1}$ de 2,4-D (solução a qual foi utilizada nas diluições para construir a curva de calibração).

3.4.2. Quantificação da capacidade de adsorção do 2,4-D pelos adsorventes

Construiu-se uma curva de calibração Concentração x Absorbância do 2,4-D a fim de quantificar sua taxa de adsorção pelos carvões ativados. Obteve-se curvas com um comportamento linear para os C.A. com uma faixa entre 0,2 a 1,0 mmol L⁻¹, correspondendo a 4,42x10⁻² g L⁻¹ a 2,21x10⁻¹ g L⁻¹, com o coeficiente de correlação R² de 0,985. As leituras de absorbância foram realizadas no comprimento de onda de 298 nm.

Figura 15. Curva de calibração do 2,4-D ($\lambda=298$ nm).



Fonte: A autora (2023).

3.4.3. Determinação do tempo de equilíbrio

Ajustou-se o pH do C.A. para 7, valor definido pela determinação do pH_{pcz} ($pK_a < pH < pH_{pcz}$) e pelo caráter aniônico dos herbicidas, por meio da lavagem com soluções de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ e HCl 0,1 mol.L⁻¹, e um pHmetro (marca LINELAB, modelo pH PRO) para monitorar as medidas de pH.

Foram pesados 150 mg desse C.A. em 12 erlenmeyers. Em cada erlenmeyer foi-se adicionado 50 mL da solução de 2,4-D 0,6 mmol L⁻¹, preparada a partir da solução estoque, e colocado sob a mesma velocidade de agitação na Mesa Agitadora Orbital Tecnal TE-141 a, aproximadamente, 140 rpm em diferentes tempos (0, 1, 2, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 min). A agitação foi realizada em temperatura ambiente de 298 K.

Ao término do tempo de agitação de cada erlenmeyer, a mistura obtida foi colocada na centrífuga por 2 min com uma velocidade de rotação de 4000 rpm, exceto o erlenmeyer de tempo zero, a fim de decantar as partículas suspensas de carvão ativado.

Após retirar da centrífuga, foram medidos a absorvância do sobrenadante de cada erlenmeyer no espectrofotômetro Shimadzu Visible Spectrophotometer - 1650DC a 294 nm para o herbicida, a fim de calcular a concentração de 2,4-D não adsorvida no carvão a partir da lei de Lambert-Beer. Ao obter a concentração não adsorvida de 2,4-D, pode-se calcular a quantidade adsorvida em cada tempo a partir da diferença entre a concentração inicial (0,6 mmol L⁻¹) e a concentração final obtida em cada tempo (eq.1). Os experimentos foram realizados no laboratório SMART, do Instituto de Química.

$$C_e = C_i - C_f \quad \text{(Equação 1)}$$

Figura 16. Procedimento de determinação do tempo de equilíbrio.



Fonte: A autora (2023).

3.4.4. Determinação das isotermas de adsorção

Para a determinação das isotermas de adsorção utilizou-se erlenmeyers tampados contendo 50 mL de solução de 2,4-D nas concentrações 0,2; 0,4; 0,6; 0,7; 0,8 e 1,0 mmol L⁻¹. As soluções foram mantidas em contato com 150 mg carvão (pH 7) sob agitação de 140 rpm por 40 minutos no shaker Incubadora 430 da Ethik Technology, o tempo de 40 minutos é denominado como tempo de equilíbrio, pois após 40 minutos o número de sítios ativos livres para o processo de adsorção sofre uma diminuição, fazendo com que a curva de adsorção se aproxime da constância a partir desse tempo (Nascimento, 2020). O experimento foi realizado na temperatura de 298 K. Após o tempo de equilíbrio, as alíquotas de cada frasco foram centrifugadas a 4000 rpm, por 2 minutos, na centrífuga Megafuge 8 da Thermo Scientific, e quantificadas mediante a leitura da absorbância no espectrofotômetro UV-1280 da Shimadzu. Os ensaios foram feitos em duplicata no laboratório NUCBIO da Engenharia Química.

Figura 17. Procedimento de determinação das isotermas de adsorção.



Fonte: A autora (2023).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

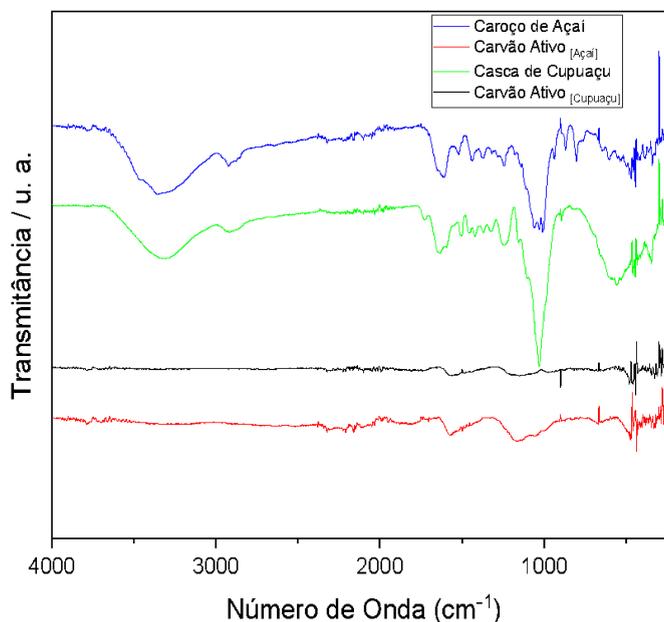
4.1. Caracterizações dos biocarvões ativados

4.1.1. Caracterização vibracional por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

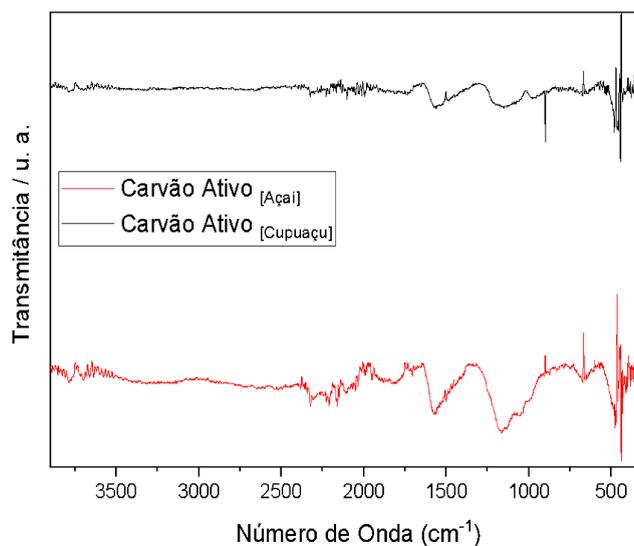
Pela análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, é possível obter as informações sobre as ligações presentes na amostra através do movimento vibracional entre elas (Cavani et al., 1991).

A Figura 18 mostra os espectros no infravermelho dos carvões ativos e de suas respectivas matérias-primas.

Figura 18. Espectros FT-IR dos biocarvões: (a) antes e depois da síntese dos carvões ativos e (b) ampliação nos espectros depois da síntese.



(a)



(b)

Fonte: A autora (2022).

Observa-se que algumas bandas presentes nos espectros da casca de cupuaçu e do caroço de açaí desapareceram após a síntese dos carvões, como as bandas de aproximadamente 3323 e 3333 cm^{-1} que se referem ao estiramento vibracional O-H de água, hidroxilas, fenol e ácido carboxílico. As bandas a 2910 e 2931 cm^{-1} nos espectros de IV das cascas de cupuaçu são atribuídas ao estiramento do grupo $-\text{CH}_2-$. Também houve a diminuição das bandas na região de aproximadamente entre 1000 e 1200 cm^{-1} que indicam a vibração de deformação axial de C-O e juntamente a banda a 1700 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=O de carbonila, são características dos componentes da casca como celulose, lignina, compostos fenólicos. Além disso, a banda em 1120 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento do hidrogênio ligado ao P=O em ligações éster de fosfato ou O-H em P-O-C ou ligações P=OOH, justificado pela ativação do precursor com H_3PO_4 (Brito, 2016).

As bandas por volta de 1500 e 1600 cm^{-1} nos espectros de IV dos carvões ativos tiveram uma intensificação, pois elas correspondem ao estiramento simétrico da ligação C=C de anéis aromáticos presentes em compostos carbonáceos (Silverstein et al. 2007; Gomez-Serrano et al., 1999). Além disso, nos espectros de IV dos carvões ativos, a ausência de bandas características de estiramento C-H, em aproximadamente 2900 cm^{-1} sugere a completa carbonização do precursor.

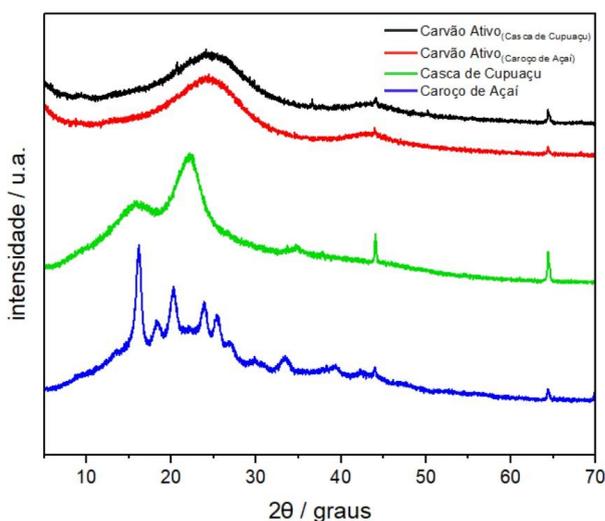
4.1.2. Caracterização estrutural por Difratorômetro de Raio-x (DRX)

O difratograma de raio-X fornece a caracterização estrutural das amostras analisadas, a partir dos picos de difração, apresentados na figura 19.

No difratograma de raios-X do caroço de açaí, observa-se picos de difração em aproximadamente 16° , 20° , 23° e 25° . De acordo com Rambo et al. (2015), esses picos correspondem à região cristalina da celulose. Já no difratograma de raios-X do carvão ativado do caroço de açaí observa-se que os picos que estavam presentes em (a) desapareceram e picos em 24° e 43° apareceram. O pico em 24° corresponde a pilhas de camadas de grafeno e o pico em 43° a estrutura regular inserida na camada individual do segmento plano (Ignat et al., 2010; Santos, 2014).

Analisando o difratograma de raios-X da casca de cupuaçu, observa-se um pico de reflexão entre 20° e 25° característico de sílica, que pode estar relacionado à presença de cristobalita desordenada. Já no difratograma de raios-X do carvão ativo de cupuaçu, nota-se que essa larga reflexão some e, como no carvão ativo de caroço de açaí, surgem dois picos em 24° e 43° . Sendo um padrão para carbonos compostos de grupos de pequenos fragmentos de planos de grafeno acrescentados a carbono desorganizado (Boudou, 2004).

Figura 19. Difratomogramas de raios x dos biocarvões: caroço de açaí, casca de cupuaçu, carvão ativado de caroço de açaí e carvão ativado de casca de cupuaçu.



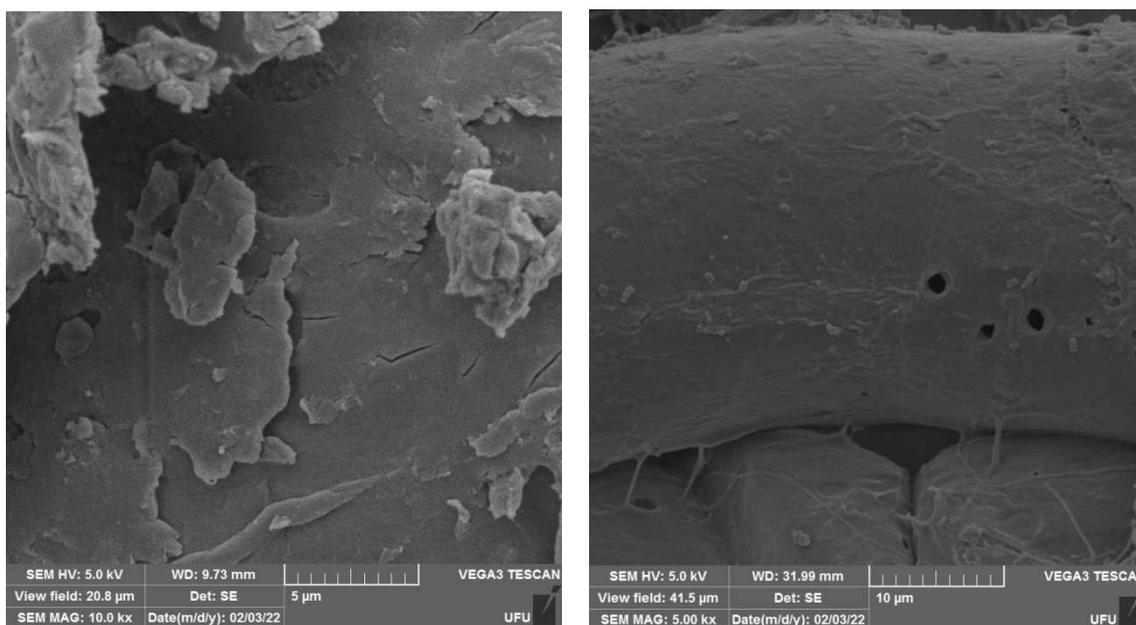
Fonte: A autora (2022).

4.1.3. Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Sistema de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A partir da Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada ao Sistema de Energia Dispersiva é possível caracterizar morfológicamente as amostras e fazer uma análise elementar.

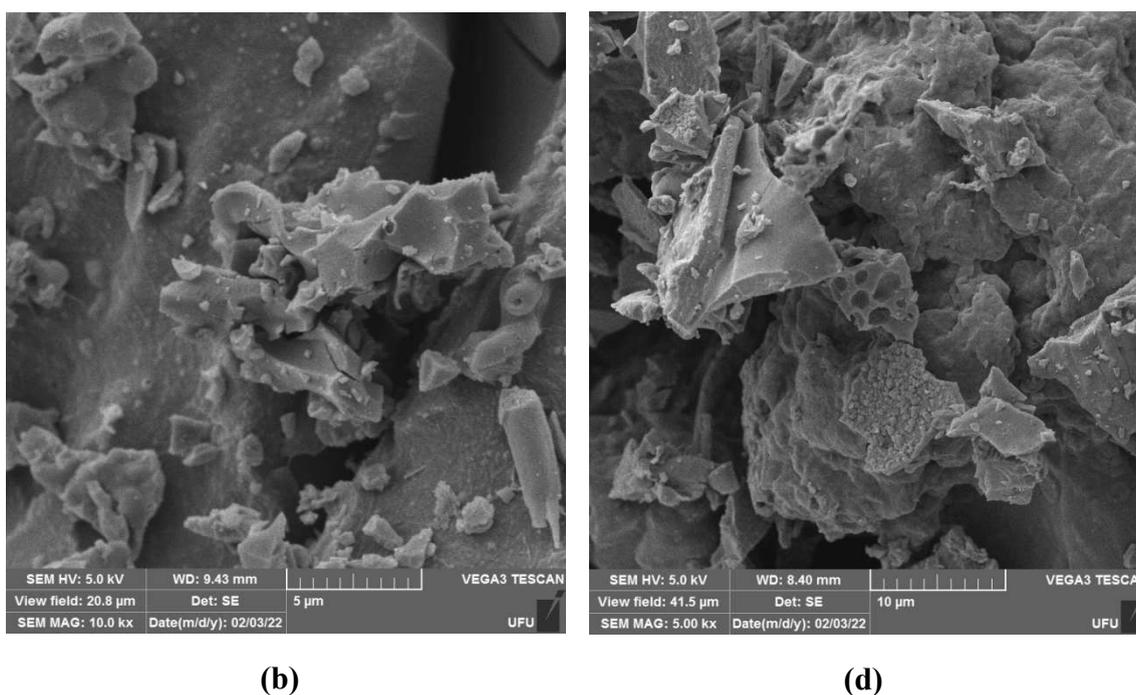
A imagem de MEV (figura 20) das frutas (a) e (c) apresentam uma morfologia mais regular e plana, com a (c) apresentando alguns poros. Já a imagem de MEV de seus carvões ativos (b) e (d) apresentam uma morfologia mais irregular, possuindo aglomerados com tamanhos irregulares e porosos e partes lisas, de acordo com Boudou (2004) de partes lisas de grafeno com aglomerados desorganizados de carbono.

Figura 20. Imagens de MEV do (a) caroço de açaí, (b) carvão ativado de caroço de açaí, (c) casca de cupuaçu e (d) carvão ativo de casca de cupuaçu.



(a)

(c)



Fonte: A autora (2022).

4.1.4. Caracterização da área superficial por adsorção de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

O biocarvão de cupuaçu apresentou maior valor de área superficial ($1.146,70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) que o biocarvão de açaí ($847,96 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), devido aos seus respectivos volumes dos poros ($0,7120 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,4927 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), como mostrado na tabela 3. A ativação contribuiu para aumentar a área superficial, volume e diâmetro dos poros dos biocarvões. Esse fato pode estar relacionado com a temperatura de pirólise das amostras, ou mesmo, a proporção entre a massa do agente ativante (H_3PO_4) e as massas dos biocarvões.

Brito et al. (2020), obteve um carvão ativado de casca de cupuaçu com área superficial de $913 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, e De Souza et al. (2021), obteve uma área superficial de $2,80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o C.A. de caroço de açaí, valores menores que o obtido neste trabalho, apesar de usarem o mesmo agente ativante (H_3PO_4). Outros autores como El-azazy et al. (2023) e Odeyemi et al. (2023), obtiveram áreas superficiais de $24,72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $319,78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente, para os C.A. obtidos de semente de manga e casca de mandioca, respectivamente. Áreas superficiais também menores que as dos carvões ativados obtidos neste trabalho. Um C.A. que apresentou grande área superficial ($1578,20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) foi o obtido da semente de girassol pelo autor Nguyen et al. (2023).

Tabela 3. Dados da análise de BET dos biocarvões ativados de açaí e cupuaçu na temperatura do N₂ líquido (77 K).

Biocarvões	ASE (Área Superficial) (m ² g ⁻¹)	VP (Volume dos Poros) (cm ³ g ⁻¹)	DMP (Diâmetro dos Poros) (nm)	AA (Agente Ativante)	TP (Temperatura de Pirólise) (°C)
Caroço de cupuaçu	1.146,70	0,712	2,48	H ₃ PO ₄	600
Casca de açaí	847,96	0,4927	2,32		600

Fonte: A autora (2023).

4.1.5. Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PZC})

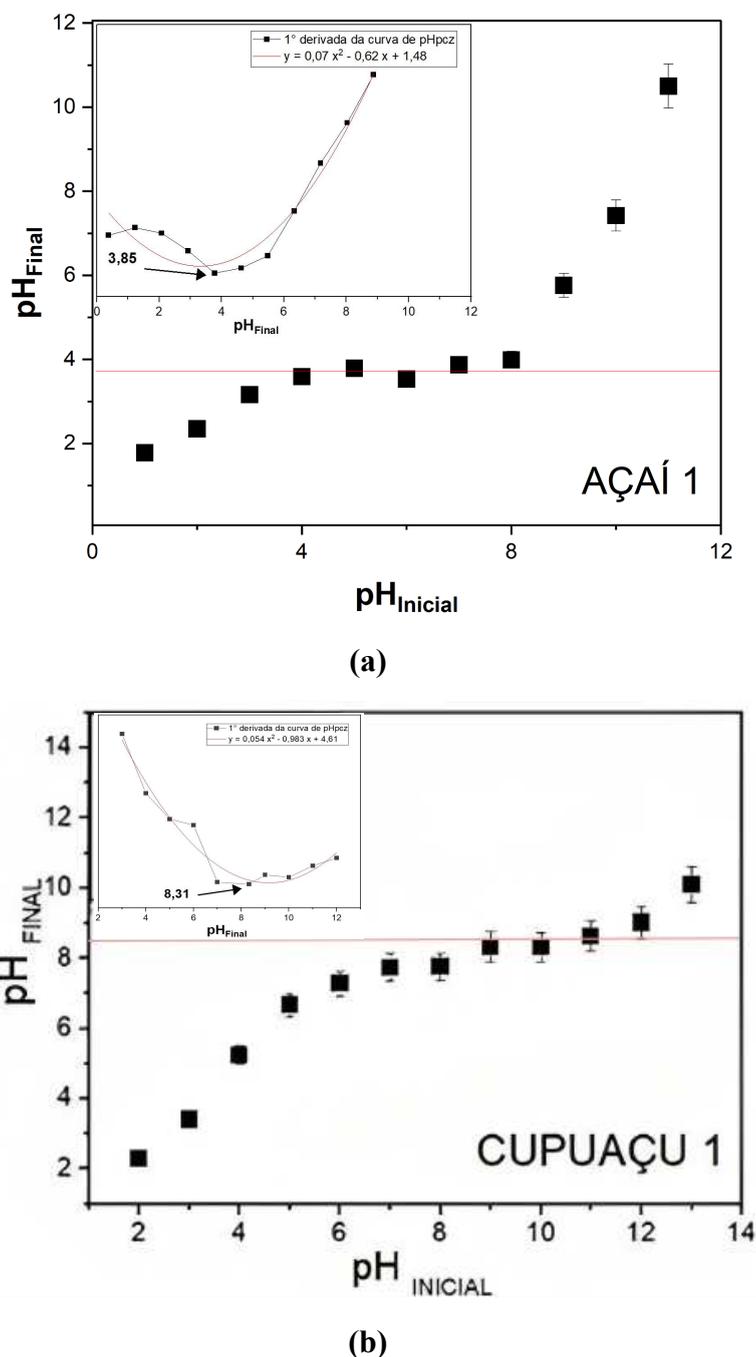
Plotando a primeira derivada das curvas da figura 21 através do *software* Origin, determinou-se o valor estimado de pH_{PZC} (ponto de mínimo da curva ou equação da 1^o derivada). Para o carvão oriundo do caroço do açaí o pH de ponto de carga zero (pH_{PZC}) foi de 3,85 e para o carvão oriundo da casca de cupuaçu, 8,31. O carvão de açaí apresentou pH_{PZC} ácido devido à formação de grupos ácidos na superfície do mesmo como resultado do ácido fosfórico usado como agente de ativação.⁴²

Em soluções com pH abaixo do ponto de carga zero a superfície do carvão ativado é protonada, favorecendo a adsorção de compostos com carga negativa, e conseqüentemente é desprotonada em pH acima do pH_{PZC} , favorecendo a adsorção de compostos com carga positiva.

Com isso, o carvão ativado de açaí sintetizado no trabalho não é indicado como adsorvente do herbicida 2,4-D, uma vez que seu pH_{PZC} é próximo do pKa do pesticida - aproximadamente 2,80 - aumentando a possibilidade erro experimental, fazendo com que a superfície do C.A. de açaí em contato com a solução do herbicida seja desprotonada, assim, desfavorecendo a adsorção da molécula que possui caráter aniônico. Uma alternativa seria a realização de lavagens sucessivas com solução básica

a fim de aumentar o pH da superfície do material. Portanto, os testes de adsorção em batelada do 2,4-D foram realizados usando o carvão proveniente da casca do cupuaçu.

Figura 21. Valores do pH inicial versus pH final obtidos na determinação do pH do ponto de carga zero para os carvões ativos de: (a) caroço de açai e (b) casca de cupuaçu.



Fonte: A autora (2023).

4.2. Estudo de Adsorção em Batelada

O estudo de adsorção em batelada é realizado a fim de determinar as características cinéticas e adsorptivas (interação adsorvente-adsorbato) do processo estudado no trabalho. O estudo da adsorção do herbicida 2,4-D em batelada foi realizado com o carvão ativado de cupuaçu, com pH 7, como adsorvente, em uma temperatura de 298 K (25 °C), a uma agitação de 140 rpm, seguida de centrifugação a 4000 rpm, e tempo de repouso de 1 minuto, condições determinadas em testes experimentais.

4.2.1. Tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio indica o tempo máximo onde as moléculas adsorvidas entram em equilíbrio na superfície no processo adsorptivo. Os dados obtidos no experimento para a determinação do tempo de equilíbrio entre o adsorvente, C.A. cupuaçu, e o adsorbato, 2,4-D, estão expostos na tabela 4. A partir dos valores de absorvância e da equação da curva de calibração, a concentração final do herbicida na solução após cada tempo foi calculada. A porcentagem de remoção de 2,4-D foi determinada com a equação 3 e capacidade adsorptiva no tempo com a equação 2.

$$q_t = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde:

q_t : capacidade adsorptiva no tempo ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

C_i : concentração inicial ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$);

C_f : concentração final ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$);

V: volume de solução do 2,4-D (L);

m: massa de carvão ativado (g).

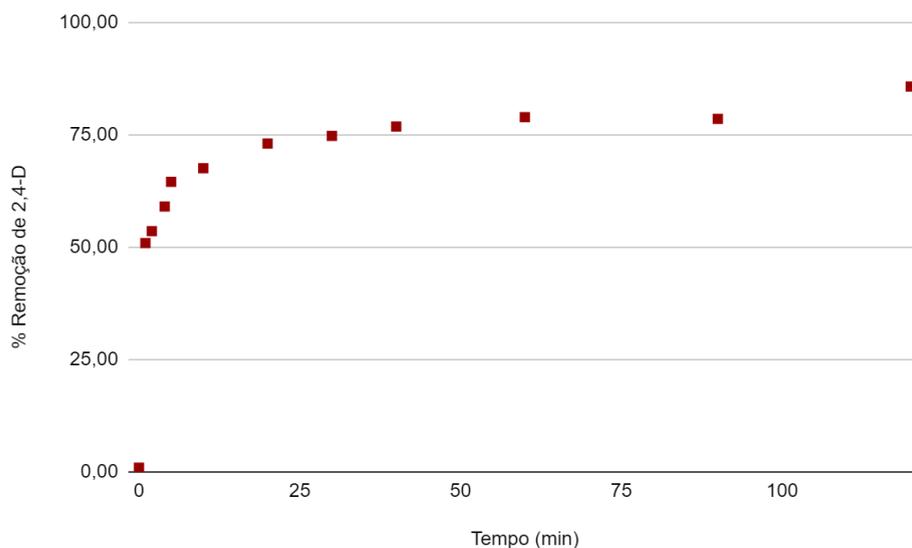
Tabela 4. Dados obtidos no procedimento do tempo de equilíbrio ($\lambda = 294$ nm).

Erlenmeyer	Absorbância	[] 2,4-D (mmol.L ⁻¹)	Tempo (min)	Remoção de 2,4-D (%)	Capacidade adsorptiva no tempo (q _t) (mg.g ⁻¹)
1	0,523	0,594	0	0,95	4,19
2	0,259	0,294	1	50,95	225,23
3	0,245	0,278	2	53,60	236,95
4	0,216	0,245	4	59,09	261,23
5	0,187	0,213	5	64,58	285,51
6	0,171	0,194	10	67,61	298,91
7	0,142	0,161	20	73,11	323,19
8	0,133	0,151	30	74,81	330,72
9	0,122	0,139	40	76,89	339,93
10	0,111	0,126	60	78,98	349,14
11	0,113	0,128	90	78,60	347,47
12	0,075	0,085	120	85,80	379,28

Fonte: A autora (2023).

$$\% \text{ Remoção do 2, 4D} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{(Equação 3)}$$

Figura 22. Gráfico tempo (min) em função da % de remoção de 2,4-D pelo C.A. de cupuaçu com pH=7.



Fonte: A autora (2023).

No tempo zero, a transferência do 2,4-D é mínima uma vez que a alíquota é retirada de forma imediata. A remoção do 2,4-D aumenta rapidamente durante os estágios iniciais da adsorção devido aos sítios ativos disponíveis para a sorção na superfície. No entanto, com o aumento da cobertura superficial, o número de sítios de ligação remanescentes diminui, resultando numa diminuição das forças repulsivas entre as moléculas adsorvidas e aquelas livres, levando ao estado de equilíbrio (Yu et al., 2016). O tempo de equilíbrio entre o C.A. de cupuaçu e a solução do herbicida 2,4-D foi de 40 minutos. Uma vez que, após esse tempo o número de sítios ativos livres para o processo de adsorção teve uma diminuição significativa, fazendo com que a adsorção após 40 minutos atingisse o equilíbrio de acordo com o experimento realizado, conforme observado na figura 22.

A partir dos dados obtidos pelo experimento do tempo de equilíbrio, é possível estudar a cinética da adsorção ocorrida, a fim de investigar seu mecanismo. Para isso, os dados obtidos sofreram ajustes aos modelos lineares chamados de modelo de Pseudo-Primeira Ordem (Eq. 4) e Pseudo-Segunda Ordem (Eq. 5) (Nascimento et al., 2020).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad \text{(Equação 4)}$$

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

q_e e q_t : quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$).

O modelo cinético de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem (equação de Lagergren) afirma que a velocidade de reação é decorrente da concentração dos sítios livres, descrevendo uma adsorção do tipo física.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 + q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{(Equação 5)}$$

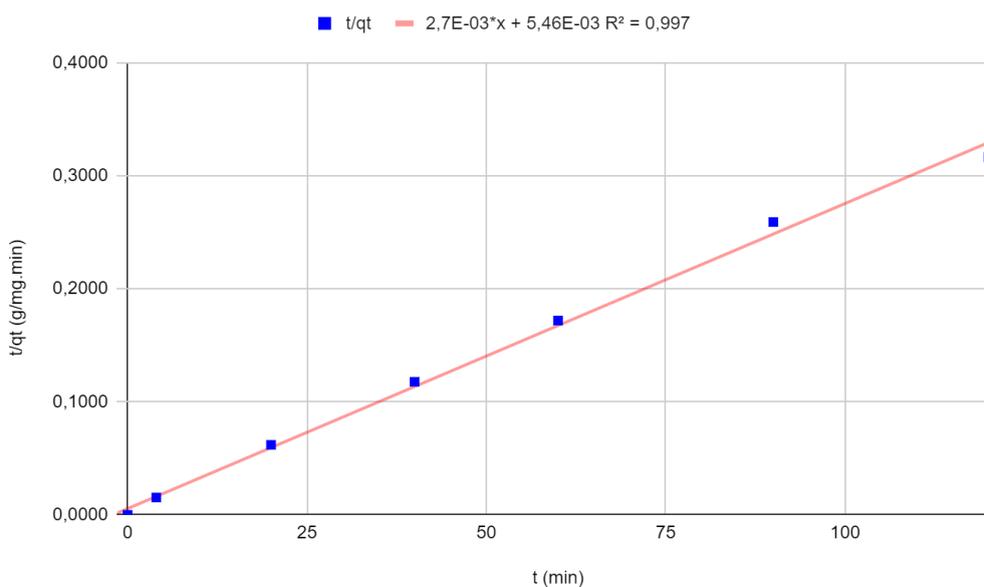
k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Os valores de q_e e k_2 podem ser determinados a partir dos coeficientes linear e angular do gráfico t vs. t/q_t .

t : tempo (min).

Neste modelo de Pseudo-Segunda Ordem, a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. A taxa de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios de adsorção desocupados.

Figura 23. Gráfico da curva da equação de pseudo-segunda ordem (tempo (min) em função do tempo por capacidade adsorptiva no tempo (q_t)) do 2,4-D pelo C.A. cupuaçu em $\text{pH}=7$.



Fonte: A autora (2023).

A equação da reta e sua relação com a equação de pseudo-segunda ordem está exposta na tabela 5.

Tabela 5. Relação equação da reta com a equação de pseudo-segunda ordem.

A	B	R ²
$\frac{1}{q_e}$	$\frac{1}{k_2+q_e^2}$	-
$2,7 \times 10^{-3}$	$5,46 \times 10^{-3}$	0,997

Fonte: A autora (2023).

Utilizando o resultado do coeficiente angular A para determinar o valor da capacidade adsorviva no equilíbrio, se tem:

$$q_e = \frac{1}{A}$$

$$q_e = 370,37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$$

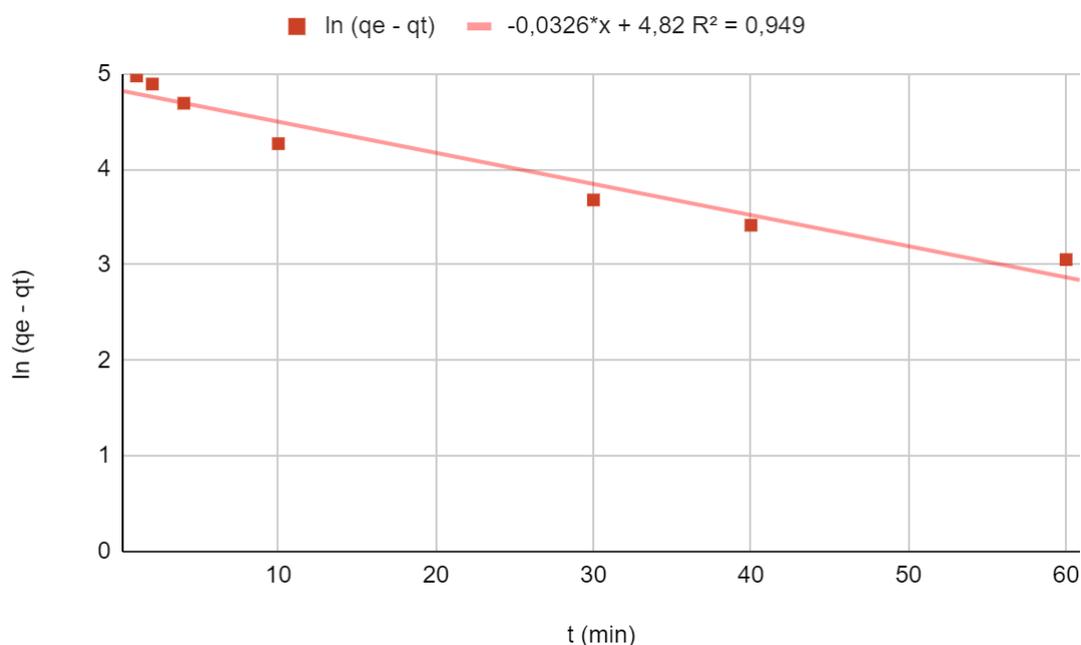
Aplicando o valor de q_e na parte da equação de pseudo-segunda ordem que corresponde ao coeficiente linear B para determinar a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem:

$$B = \frac{1}{k_2+q_e^2}$$

$$k_2 = 5,453 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Substituindo o valor de q_e calculado na equação de pseudo-primeira ordem (Eq.4) a fim de plotar o gráfico t vs. ln ($q_e - q_t$) (fig. 24).

Figura 24. Gráfico ajustado da curva da equação de pseudo-primeira ordem (tempo (min) em função do logaritmo natural da diferença entre capacidade adsorviva no equilíbrio (q_e) e no tempo (q_t)) do 2,4-D pelo C.A. cupuaçu em pH=7.



Fonte: A autora (2023).

Observando os gráficos das figuras 23 e 24 e avaliando os valores de R^2 , conclui-se que o mecanismo da adsorção do 2,4-D $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ se ajusta ao modelo de pseudo-segunda ordem, uma vez que o coeficiente de correlação da reta ($R^2 = 0,997$), mais próximo de 1 e maior que o valor da reta de pseudo-primeira ordem ($R^2 = 0,949$). Neste caso, a taxa de adsorção global do experimento é igual ao quadrado da diferença entre a concentração da fase sólida no equilíbrio e a concentração da fase sólida em qualquer tempo (Andia, 2009).

4.2.2. Isotermas de adsorção

Os valores obtidos no experimento de determinação das isotermas de adsorção estão expostos na tabela 6. A partir da diferença entre as concentrações iniciais e concentrações finais, foi-se calculada a capacidade adsortiva da adsorção do herbicida pelo carvão ativado de cupuaçu em temperatura igual a 298 K.

Tabela 6. Resultados do experimento da determinação dos isotermas de adsorção para 298 K.

Temperatura (K)	Concentração Inicial (mg.L ⁻¹)	Concentração Final (mg.L ⁻¹)	Concentração no Equilíbrio (C _e) (mg.L ⁻¹)	Capacidade adsorviva no equilíbrio (q _e) (mg.g ⁻¹)
298	44,208	6,531	37,677	12,531
	88,416	86,407	2,009	0,663
	132,624	59,028	73,596	24,510
	154,728	146,941	7,787	40,650
	176,832	28,635	148,197	49,020
	221,040	27,379	193,661	64,103

Fonte: A autora (2023).

A fim de definir o tipo de adsorção presente no experimento (química ou física) e a quantidade do defensivo agrícola adsorvido por grama de C.A., foi analisado, baseado nos modelos de Langmuir (quimissorção) e Freundlich (fisissorção), os dados experimentais obtidos da variação de quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg.g⁻¹) em função de quantidade de soluto adsorvido na fase fluida (mg.L⁻¹).

Para a construção da curva de Langmuir utilizou-se a linearização da equação 6, a fim de determinar a constante de interação adsorbato-adsorvente (k_L) e a capacidade máxima de adsorção (q_{máx}) (Itodo et al., 2010):

$$q_e = \frac{q_{máx} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad \text{(Equação 6)}$$

Linearização da eq. 6:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_L \cdot q_{máx} \cdot C_e} + \frac{1}{q_{máx}} \quad \text{(Equação 7)}$$

Onde:

q_e: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹);

q_{máx}: quantidade máxima do soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg.g⁻¹);

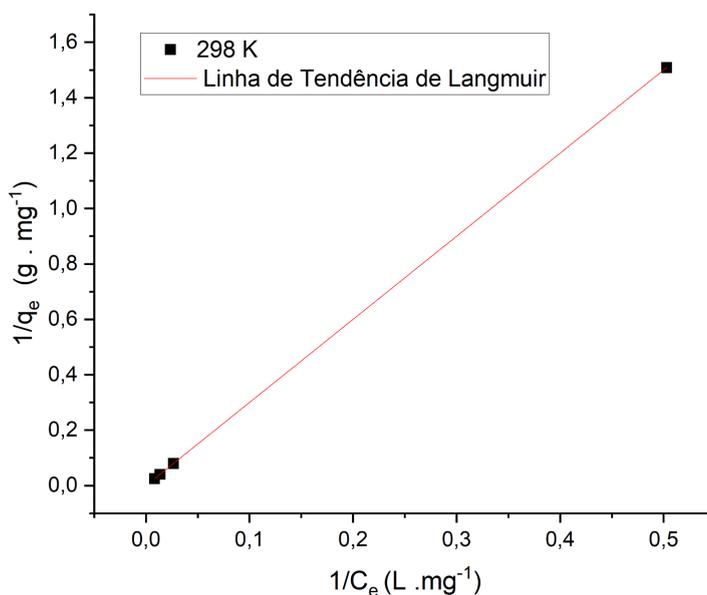
k_L: constante de interação adsorbato-adsorvente (constante de Langmuir) (L.mg⁻¹);

C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

A afinidade entre o adsorbato e o adsorvente é indicada pela constante k_L , que está associada à energia de ativação.

A fim de determinar k_L e $q_{\text{máx}}$, construiu-se um gráfico $1/C_e$ vs. $1/q_e$ (fig. 24), após transformar a unidade da capacidade adsortiva para mg.L^{-1} , onde pela regressão linear determina-se os coeficientes e calcula-se os valores de constante de interação adsorbato-adsorvente e capacidade máxima de adsorção.

Figura 25. Gráfico ajustado de $1/C_e$ vs. $1/q_e$ a 298 K da adsorção do 2,4-D pelo C.A. cupuaçu em $\text{pH}=7$ e tempo de equilíbrio=40 min.



Fonte: A autora (2023).

Para a construção da curva de Freundlich, fez-se a linearização da equação 8, a fim de determinar as constantes de n , intensidade de adsorção, e k_F , capacidade de adsorção de Freundlich.

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{(Equação 8)}$$

Linearização da eq.8:

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e) \quad \text{(Equação 9)}$$

Onde:

q_e : quantidade do soluto adsorvido (mg.g^{-1});

k_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)}(\text{g}^{-1})\text{L}^{1/n}$);

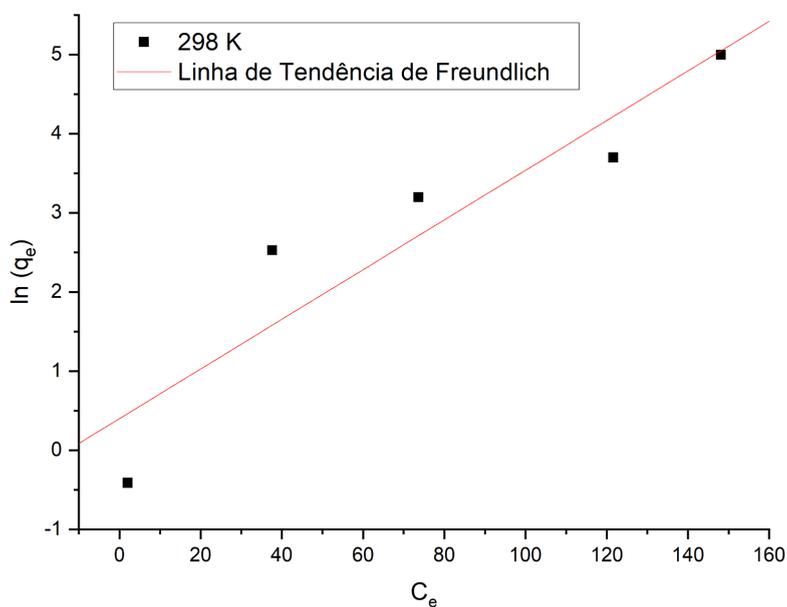
n : constante relacionada à intensidade da adsorção (adimensional);

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg.L^{-1}).

Com isso, plota-se um gráfico de $\ln(C_e)$ vs. $\ln(q_e)$ (fig. 26), onde o coeficiente angular determina a constante n e coeficiente linear determina a constante de Freundlich.

Figura 26. Gráfico ajustado de $\ln(C_e)$ vs. $\ln(q_e)$ a 298 K da adsorção do 2,4-D pelo C.A. cupuaçu em $\text{pH}=7$ e tempo de equilíbrio=40 min.



Fonte: A autora (2023).

Os parâmetros obtidos para cada isoterma estão na tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich a 298 K.

Langmuir			Freundlich		
A	B	R ²	A	B	R ²
2,9998	3,8330 x 10 ⁻⁵	1	0,3999	0,0314	0,9306

Fonte: A autora (2023).

Ao comparar o coeficiente de correlação das duas retas, nota-se que a isoterma de Langmuir descreve a adsorção do 2,4-D pelo C.A. de cupuaçu a 298 K, uma vez que seu R² é 1, indicando um ajuste ideal. Com isso, conclui-se que o tipo de adsorção que ocorre no trabalho é a quimissorção, uma adsorção praticamente irreversível em monocamada, com um número definido de sítios ativos (Nascimento, 2020).

O maior valor de capacidade adsortiva no experimento foi de 64,103 mg.g⁻¹ em pH 7 e 40 minutos de tempo de equilíbrio a 298 K. Comparando-se este valor com os resultados de capacidade adsortiva obtidos no grupo LAETE no processo de adsorção do 2,4-D, Rosa (2023) obteve 18,86 mg.g⁻¹ utilizando C.A. comercial e 24,40 mg.g⁻¹ para o HDL[Ni-Al-NO₃] como adsorvente (a 294,15 K e pH=3,5). Já Calisto (2020) obteve 27,17 mg g⁻¹ para HDL[Co-Al-Cl] (a 308 K e pH=5). Na literatura, Raszl (2021) obteve 88,0 mg.g⁻¹, Rimoli (2018) 4,89 mg.g⁻¹ e Coelho e Rosário (2019) 7,4 mg.g⁻¹ utilizando o carvão ativado como adsorvente.

Substituindo o valor de $q_{m\acute{a}x}$ no fator correspondente ao coeficiente angular:

$$A = \frac{1}{k_L \cdot q_{m\acute{a}x}}$$

$$k_L = 1,28 \times 10^{-5} \text{ L. mg}^{-1}$$

Com isso, se obtém a constante de Langmuir, que é a constante de interação adsorbato-adsorvente. Ou seja, o valor obtido indica uma baixa energia de ligação entre o 2,4-D e o C.A. de cupuaçu (Oliveira et al., 2022) quando comparado com outros trabalhos que investigaram a adsorção do herbicida, como Raszl (2021) obteve $K_L=0,00241 \text{ mg}^{-1}$ e Legocka et al (2022) obtiveram K_L igual a 4,621; 2,622 e 4,061 L.mmol⁻¹ utilizando três tipos de carvão ativados diferentes.

Uma característica fundamental da isoterma de Langmuir é o parâmetro de equilíbrio (RL). Esse parâmetro é o grau de desenvolvimento do processo de adsorção,

ele indica se a adsorção ocorrida é favorável ou desfavorável. O RL da adsorção do 2,4-D pelo carvão ativado de cupuaçu foi obtida pela equação 10.

$$RL = \frac{1}{[1+(1 \cdot K_L \cdot C_i)]} \quad \text{(Equação 10)}$$

Onde C_i é a maior concentração inicial (mg.L^{-1}).

O parâmetro de equilíbrio obtido foi $RL = 0,9972$. Quando RL está entre 0 e 1, o processo de adsorção é favorável, e quando $RL > 1$, a adsorção é desfavorável (Leandro-Silva et al., 2020). O RL obtido no neste trabalho está entre 0 e 1, indicando uma excelente afinidade do adsorbato pela fase sólida à fase líquida, ou seja, a adsorção do herbicida 2,4-D pelo carvão ativado de cupuaçu é favorável.

5. CONCLUSÕES

5.1. Conclusões Gerais

A partir dos resultados obtidos pelas técnicas de caracterização estrutural por DRX e IV, pode-se concluir que as sínteses dos biocarvões ativados de açaí e cupuaçu foram bem-sucedidas. Nas imagens de MEV, o carvão ativado vegetal apresentou uma morfologia mais irregular, possuindo aglomerados com tamanhos irregulares e com a presença de partes lisas. Os biocarvões ativados de açaí e cupuaçu sintetizados apresentaram alta área superficial, e, volume e diâmetro dos poros, determinados pelo BET. A morfologia porosa do material adsorvente favorece um maior intumescimento pelo adsorbato, intensificando as possíveis interações entre o adsorbato e a superfície do adsorvente e garantindo uma maior porcentagem de remoção.

Com a determinação do pH do ponto de carga zero foi possível identificar que o carvão ativado oriundo do caroço de açaí não é o adsorvente ideal para o herbicida 2,4-D, uma vez que seu pH_{pcz} é próximo do pKa do pesticida. Entretanto, o carvão ativado oriundo de cupuaçu apresentou $\text{pH}_{\text{pcz}} = 8,31$, um pH básico e acima do pKa do 2,4-D, permitindo que a adsorção seja realizada em meio neutro, uma característica desejável em processos industriais de grande escala.

O tempo de equilíbrio ideal determinado para a adsorção acontecer de forma efetiva foi um tempo razoável (40 minutos), não tornando o processo longo. O estudo da cinética da adsorção do herbicida pelo carvão ativado de cupuaçu mostrou que seu mecanismo de adsorção se ajustou melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo que a concentração do 2,4-D adsorvido e a concentração do mesmo em equilíbrio com a parcela não adsorvida, influencia diretamente na velocidade de adsorção. A determinação da isoterma de adsorção indicou que o tipo de adsorção estudada foi a de Langmuir, sugerindo a ocorrência da quimissorção, que é caracterizada por sua irreversibilidade (exceto com o gasto de altas energias), pela superfície homogênea do adsorvente com sítios ativos semelhantes fazendo com que a adsorção aconteça somente em monocamada e pela ausência de interação entre as moléculas adsorvidas. A maior capacidade adsorptiva observada foi de $64,103 \text{ mg.g}^{-1}$, nas condições em que o experimento foi realizado, $\text{pH}=7$ e 40 minutos de tempo de equilíbrio a 298 K. A constante de Langmuir (K_L) encontrada indicou uma baixa energia de ligação entre o adsorbato e o adsorvente e o parâmetro de evolução de equilíbrio (RL) mostrou que a adsorção do defensivo agrícola ácido 2,4-diclorofenoxiacético pelo carvão ativado oriundo de casca de cupuaçu é favorável.

5.1. Atividades futuras

- Realizar a caracterização térmica dos biocarvões através da análise termogravimétrica (TGA).
- Repetir o experimento da determinação das isotermas de adsorção para diferentes temperaturas.
- Construir, comparar e comentar os gráficos de C_e versus q_e (não linearizados) das isotermas com os valores dos pontos experimentais e a curva dos modelos utilizados (Langmuir, Freundlich, pseudos 1ª e 2ª ordens).
- Determinar os parâmetros termodinâmicos utilizando os dados da isoterma de adsorção que melhor se comportou aos dados experimentais, a isoterma de Langmuir. Através dos parâmetros termodinâmicos será possível avaliar a orientação e a viabilidade da reação de adsorção.
- Realizar o estudo da adsorção do 2,4-D pelos carvões ativados em coluna de leito-fixo.

6. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 14725:2023 - Produtos químicos - Informações sobre segurança, saúde e meio ambiente — Aspectos gerais do Sistema Globalmente Harmonizado (GHS), classificação, FDS e rotulagem de produtos químicos. 2023. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

AGROADVANCE (Brasil). Defensivos agrícolas: 5 moléculas mais comercializadas no Brasil em 2020. 2022. Disponível em: [https://agroadvance.com.br/blog-defensivos-agricolas-mais-comercializados/#:~:text=Refer%C3%A2ncias-,Defensivos%20agr%C3%ADcolas%20mais%20utilizados%20no%20Brasil,volume%20aplicado%20\(Figura%202\)](https://agroadvance.com.br/blog-defensivos-agricolas-mais-comercializados/#:~:text=Refer%C3%A2ncias-,Defensivos%20agr%C3%ADcolas%20mais%20utilizados%20no%20Brasil,volume%20aplicado%20(Figura%202).). Acesso em: 14 out. 2023.

ANDIA, Javier Paul Montalvo. REMOÇÃO DE BORO DE ÁGUAS E EFLUENTES DE PETRÓLEO POR ADSORÇÃO. 2009. 138 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Puc-Rio, Rio de Janeiro, 2009. Cap. 4. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=14605@1>. Acesso em: 23 nov. 2023.

BBC NEWS BRASIL (Brasil). Brasil é principal mercado de agrotóxicos 'altamente perigosos', diz ONG. 2020. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/geral-51597054>. Acesso em: 14 out. 2023.

BECKNER, Matthew; DAILLY, Anne. Adsorption Enthalpy Calculations of Hydrogen Adsorption at Ambient Temperature and Pressures Exceeding 300 bar. American Journal Of Analytical Chemistry, London, v. 04, n. 10, p. 8-16, out. 2013. Scientific Research Publishing, Inc.. <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2013.410a3002>. Disponível em: [https://www.scirp.org/\(S\(lz5mqp453edsnp55rrgjt55\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=985881](https://www.scirp.org/(S(lz5mqp453edsnp55rrgjt55))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=985881). Acesso em: 25 out. 2023.

BENTES, V. L. I. Preparação e caracterização de compósitos a base de fosfatos de ferro suportados em carvões ativados de resíduos de caroços de açaí e do endocarpo de tucumã para aplicação ambiental. 2017. Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas, 137 p.

BOUDOU, JEAN-PAUL. DAVYDOV VA, RAKHNANINA AV, AGAFONOV V, NARYMBETOV B, BOUDOU JP, SZWARC H. Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons to graphite and diamond at high pressures. 2004. Carbon 2004;42(2):261-269.

BRASIL. Portaria GM/MS nº 888, de 7 de maio de 2021. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União. Brasília, DF, ed. 85, Seção 1, p. 127.

BRASIL. INCA - INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER. (org.). Agrotóxico: segundo a organização mundial da saúde (oms) são registradas 20 mil mortes por ano devido o consumo de agrotóxicos. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) são registradas 20 mil mortes por ano devido o consumo de agrotóxicos. 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/inca/pt-br/assuntos/causas-e-prevencao-do-cancer/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxico>. Acesso em: 25 out. 2023.

BRASIL. MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA. (org.) . Brasil alcança 150 novos mercados externos para produtos agropecuários. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/brasil-alcanca-150-novos-mercados-externos-para-produtos-agropecuarios>. Acesso em: 20 out. 2023.

BRASIL EM 50 ALIMENTOS. Brasília: Embrapa, 2023. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1153294/brasil-em-50-alimentos>. Acesso em: 20 out. 2023.

BRITO, M.J.P. Imobilização de lipase em carvão ativado produzido a partir do caroço de cajá. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Bahia. p. 69.

CALISTO, Josiane de Souza. Adsorção dos herbicidas 2,4-diclorofenoxiacetato de sódio (2,4 - D) e 6-cloro, 4-N-etila-2-N-propan-2-ila-1-1,3,5-triazina-2,4-diamina de sódio (atrazina) em Hidróxidos Duplos Lamelares [Co-Al-Cl]. 2020. 75 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.3631>. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/29379>. Acesso em: 18 nov. 2023.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; PINTO; R. B.; ALENCAR, W. S.; PEREIRA, S. F. P. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, 92:1237-1247. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.12.010>. Acesso em: 20 out. 2023.

CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., & VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. 1991. *Catalysis Today*, 11(2), 173–301. doi:10.1016/0920-5861(91)80068-k.

CEPEA - CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA (Piracicaba) (org.). PIB DO AGRONEGÓCIO BRASILEIRO. 2023. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx#:~:text=No%20segundo%20trimestre%20deste%20ano,2%2C63%20trilh%C3%B5es%20em%202023>. Acesso em: 20 out. 2023.

CHEN, Q., ZHENG, J., YANG, Q., DANG, Z. e ZHANG, L. Insights into the glyphosate adsorption behavior and mechanism by a MnFe₂O₄@cellulose-activated carbon magnetic hybrid. 2019. *ACS Appl Mater Interfaces*.

COELHO, E. R. C., e ROZÁRIO, A. do. Remoção do 2,4-D em amostras de águas pela adsorção em leitos fixos de carvão ativado granular em escala reduzida. 2019. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 24(3), 453–462. doi:10.1590/s1413-41522019182897.

CORDEIRO, Noéle Khristinne et al. GESTÃO DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS COMO FORMA DE REDUÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS. *Revista de Ciências Ambientais*, [S.L.], v. 14, n. 2, p. 23, 24 ago. 2020. Centro Universitario La Salle - UNILASALLE. <http://dx.doi.org/10.18316/rca.v14i2.5593>.

COSTA, Marilene Bezerra da. O uso sustentável de embalagem a partir da reciclagem da casca do cupuaçu. 2017. 40 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Gestão de Produção, Engenharia de Produção, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

CRUZ, Daniele Bonfim et al. Avaliação preliminar do reaproveitamento da biomassa de fruta para produção de bioetanol. 2017. Revista Eletrônica Teccen, vol. 10, n. 1. Universidade Severino Sombra, Rio de Janeiro. <https://doi.org/10.21727/teccen.v10i1.869>. Disponível em: <http://editora.universidadedevassouras.edu.br/index.php/TECCEN/article/view/869>. Acesso em: 17 nov. 2023.

DIAS, Poliana dos Santos. Caracterização dos carvões ativados obtidos a partir da casca do cupuaçu e do caroço do pequi e avaliação do processo de adsorção de azul de metileno em meio aquoso. 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Área de Concentração em Meio Ambiente e Desenvolvimento., Ciências Ambientais, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2013. Disponível em: <http://www2.uesb.br/ppg/ppgca/wp-content/uploads/2017/11/DISSERTACAO-21-06-2013.pdf>. Acesso em: 25 out. 2023.

ECHA - European Chemicals Agency. 2,4-D. 2023. Disponível em: https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.002.147?_disssubinfo_WAR_disssubinfoportlet_backURL=https%3A%2F%2Fecha.europa.eu%2Fhome%3Fp_p_id%3Ddisssimplesearchhomepage_WAR_dissearchportlet%26p_p_lifecycle%3D0%26p_p_state%3Dnormal%26p_p_mode%3Dview%26_disssimplesearchhomepage_WAR_dissearchportlet_sessionCriteriaId%3D. Acesso em: 25 out. 2023.

FERREIRA, Lucélio Mendes. Caracterização do bioadsorvente produzido a partir da torta de mamona (*Ricinus communis* L.) . 2019. 77f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Escola Agrícola de Jundiá, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/27029>. Acesso em: 16 nov. 2023.

GALLI, A. et al.. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. Química Nova, v. 29, n. 1, p. 105–112, jan. 2006. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/ZwrXypmQDFRnkmPtGN3DFPq/#ModalHowcite>. Acesso em: 17 nov. 2023.

GEREMIAS, R. et al.. Chromium adsorption studies using brewer's spent grain biochar: kinetics, isotherm and thermodynamics. *Ciência Rural*, v. 53, n. 10, p. e20210914, 2023. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cr/a/9DqPXcmY4LrSsbTgV34KYvs/#>. Acesso em: 18 nov. 2023.

GOMEZ-SERRANO, V., PIRIZ-ALMEIDA, F., DURAN-VALLE, C. J. & PASTOR-VILLEGAS, J. Formation of oxygen structures by air activation. 1999. A study by FT-IR spectroscopy, v. 37, p. 1517–1528.

HERATH, G.A.D., POH, L.S., NG, W.J. Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology. 2019. *Chemosphere* 227:533–540.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. 2020. Ibama/Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto 4.074/2002. Disponível em: https://www.ibama.gov.br/phocadownload/qualidadeambiental/relatorios/2019/grafico_do_historico_de_comercializacao_2000-2019.pdf. Acesso em: 14 out. 2023.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção de Açaí (cultivo). 2022. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/acai-cultivo/br>. Acesso em: 20 out. 2023.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção de Cupuaçu. 2017. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/cupuacu/br>. Acesso em: 20 out. 2023.

IGHALO, J.O., AJALA, O.J., ADENIYI, A.G. et al. Ecotoxicology of glyphosate and recent advances in its mitigation by adsorption. 2021. *Environ Sci Pollut Res* 28, 2655–2668.

IGNAT, M., VAN OERS, C. J., VERNIMMEN, J., MERTENS, M., POTGIETER-VERMAAK, S., MEYNEN, V., ... COOL, P. Textural property tuning of ordered mesoporous carbon obtained by glycerol conversion using SBA-15 silica as template. 2010. *Carbon*, 48(5), 1609–1618. doi:10.1016/j.carbon.2009.12.062.

ITODO, A., ABDULRAHMAN, F., HASSAN, L., MAIGANDI, S. and ITODO, H. Application of Methylene Blue and Iodine Adsorption in the Measurement of Specific

Surface Area by Four Acid and Salt Treated Activated Carbons. 2010. New York Science Journal, 3, 25-33. Disponível em: http://www.sciencepub.net/newyork/ny0305/05_2343_surface_ny0305_25_33.pdf.

Acesso em: 01 nov. 2023.

JOTE, Chali Abate. A Review of 2,4-D Environmental Fate, Persistence and Toxicity Effects on Living Organisms. Organic & Medicinal Chemistry International Journal, Nekemte, v. 9, n. 1, p. 22-30, 13 nov. 2019. Juniper Publishers. <http://dx.doi.org/10.19080/omcij.2019.09.555755>. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/365787858_A_Review_of_24-D_Environmental_Fate_Persistence_and_Toxicity_Effects_on_Living_Organisms. Acesso em: 14 out. 2023.

JÚNIOR, Sílvio V. Aproveitamento de resíduos agroindustriais: uma abordagem sustentável. Embrapa. Brasília, p. 26. ago 2020. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1126255>. Acesso em: 20 out. 2023.

KORZENOWSKI, Christa et al. Reaproveitamento de cascas de cupuaçu para a produção de energia através da sua transformação em briquetes. International Seven Journal Of Multidisciplinary. São José dos Pinhais, p. 189-220. abr. 2023. Disponível em: <https://sevenpublicacoes.com.br/index.php/ISJM/article/download/1603/2171>. Acesso em: 20 out. 2023.

KRÜGER, Giovana Carolina; FÁVARO, Yuri Barros. Degradação do herbicida 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético) via radiação UV. 2018. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa. Disponível em: https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/16454/1/PG_COENQ_2018_2_10.pdf. Acesso em: 25 out. 2023.

LEANDRO-SILVA, Emerson et al. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso. Matéria (Rio de Janeiro), Bauru, v. 25, n. 2, p. 1-12, jan. 2020. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620200002.1056>. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/rmat/a/MP7WGSHLyydJzGBpTNR77Rp/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 25 nov. 2023.

LEGOCKA, Izabella; KUŚMIEREK, Krzysztof; ŚWIĄTKOWSKI, Andrzej; WIERZBICKA, Ewa. Adsorption of 2,4-D and MCPA Herbicides on Carbon Black Modified with Hydrogen Peroxide and Aminopropyltriethoxysilane. *Materials*, [S.L.], v. 15, n. 23, p. 8433-8449, 26 nov. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma15238433>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/23/8433>. Acesso em: 26 nov. 2023.

LIPOVSKÝ, Maroš Sirotiak-Marek. Sorption of Commercial Herbicide “Fondo” Containing Glyphosate by Various Carbon Materials. 2015. *Journal of Environmental Protection, Safety, Education and Management*, number 5, volume 3.

LOPES, Camila Narumi Yano et al. Comparação do processo de adsorção em batelada e em leito fixo do ácido naftênico 1,4-ciclohexanodicarboxílico em carvão ativado de osso de boi. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, Goiânia, v. 27, n. 4, p. 663-672, ago. 2022. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-415220210190>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/46qGpNSNPHDWFjwkYJkpgGg/?format=pdf#:~:text=Enquanto%20o%20emprego%20dos%20sistemas,et%20al.%2C%202014>. Acesso em: 20 out. 2023.

MACEDO NETO, Daniel et al. Avaliação do transporte do ácido 2,4-diclorofenoxiacético através de um lisímetro. *Química Nova*, Curitiba, v. 35, n. 9, p. 1809-1813, ago. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422012000900020>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/LbyqVqVmtBgwXFTgZYRPGnQ/#>. Acesso em: 25 out. 2023.

MARINHO, Eduardo Ribeiro. Estudo da adsorção do herbicida glifosato pelos carvões ativados formados por resíduos de biomassa amazônica em coluna de leito fixo. Tese em andamento (doutorado em química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2023.

MENDES, Fabiana M. T. et al. Um olhar sobre as possibilidades e gargalos para o desenvolvimento do mercado de carvão ativado brasileiro: Aspectos científicos e tecnológicos para o uso da biomassa residual como matéria-prima. *Inovativa: Carvão Ativado*, [S. L.], v. 4, n. 18, p. 6-8, jan. 2017. Disponível em: <https://www.gov.br/int/pt-br/assuntos/revista-inovativa/edicoes/inovativa-18-2017/inovativa-18-completa.pdf>. Acesso em: 25 out. 2023.

MILHOMEM, Mateus Pereira de Sousa. Estudos de isoterma no processo de adsorção – revisão. 2018. 38 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Ambiental, Universidade Federal do Tocantins, Gurupi, 2018. Disponível em: <https://repositorio.uft.edu.br/bitstream/11612/3124/1/Mateus%20Pereira%20de%20Sousa%20Milhomem..pdf>, Acesso em: 25 out. 2023.

MOHAMMAD-KHAH, Ali; ANSARI, Reza. Activated Charcoal: Preparation, characterization and Applications : A review article. *International Journal Of Chemtech Research*, Rasht, v. 1, n. 4, p. 859-864, out. 2009. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/238694753_Activated_Charcoal_Preparation_characterization_and_Applications_A_review_article. Acesso em: 25 out. 2023.

MORAES, Sibéria Caroline Gomes de. Avaliação da capacidade adsorptiva da cinza do bagaço de cana-de-açúcar para remoção de H₂S oriundo da gaseificação de biomassas. 2017. 182 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/26311>. Acesso em: 06 dez. 2023.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 25 out. 2023.

OLIVEIRA, Samuel Lopes et al. avaliação de modelos de equilíbrio de adsorção utilizando um polímero para remoção de poluentes da água. XII Jornada Científica e Tecnológica. 2022. Universidade Federal da Fronteira Sul. Disponível em: <https://portaleventos.uffs.edu.br/index.php/JORNADA/article/view/16894>. Acesso em: 25 nov. 2023.

PAIVA, J. M. de; FILHO, R. dos S. F. Reaproveitamento de resíduo agroindustrial do beneficiamento da castanha de caju em processos de geração de calor . Brazilian Journal of Development, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 3010–3023, 2023. DOI: 10.34117/bjdv9n1-209. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/56328>. Acesso em: 17 nov. 2023.

PAULA SALATI (Brasil). G1. Bolsonaro liberou 2.182 agrotóxicos em 4 anos, recorde para um governo desde 2003. 2023. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2023/02/04/bolsonaro-liberou-2182-agrotoxicos-em-4-anos-recorde-para-um-governo-desde-2003.ghtml>. Acesso em: 14 out. 2023.

PEREZ PEREZ, Jorge L. et al. Efecto del ácido 2,4-diclorofenoxiacético en la respuesta embriogénica de soya cultivar INCASoy-27. 2013. cultrop, La Habana , v. 34, n. 3, p. 40-44. ISSN 1819-4087. Disponível em: http://scielo.sld.cu/scielo.php?pid=S0258-59362013000300006&script=sci_abstract&lng=en. Acesso em: 25 out. 2023.

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 Environmental Management, [S.L.], v. 270, p. 110868, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110868>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301479720307982?via%3Dihub>. Acesso em: 14 out. 2023.

RAMBO, M.K.D., SCHMIDT, F.L. e FERREIRA, M.M.C. Análise dos componentes lignocelulósicos de resíduos de biomassa para oportunidades de biorrefinaria. 2015. Talanta; 144:696-703.

RASZL, Regina Célia Modesto. Estudo da adsorção de herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético em processo contínuo e descontínuo utilizando-se de carvão ativo granular. Ciências Ambientais. 2021. Universidade Estadual Paulista (Unesp). Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/204725>. Acesso em 25 out. 2023.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. 2004. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. University of Illinois: Chicago. Acesso em 28 nov. 2023. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/The-Engineering-of-Pt-Carbon-Catalyst-Preparation-Robles-Regalbuto/a9cb1f45144f84e189da762bf8700cc35fea0eeb>.

RIMOLI, Michelle Ferreira da Silva. Carvão ativado do ouriço da castanha-do-brasil: caracterização e adsorção do herbicida ácido diclorofenoxiacético (2,4-D). 2018. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade Federal de Mato Grosso, Campus Universitário de Sinop, Instituto de Ciências Naturais, Humanas e Sociais, Sinop.

ROSA, Naila Gleycy Collins. Estudo do processo de adsorção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 - D) pelo Hidróxido Duplo Lamelar do sistema [Ni-Al-NO₃] em coluna de leito fixo. 2023. Dissertação (mestrado em química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. DOI <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2023.253>. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/38025>. Acesso em: 18 nov. 2023.

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, [S.L.], v. 174, n. 1, p. 33-40, out. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.024>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894711009697>. Acesso em: 25 out. 2023.

SANTOS, Cristiane Mota dos. Estudo do carvão ativado da casca de cupuaçu como suporte na catálise heterogênea, 2014. 72. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus.

SANTOS, Patricio Rinaldo dos et al. PRODUÇÃO DE ARTEFATOS A PARTIR DO APROVEITAMENTO DE BIOMASSA RESIDUAL NO SEMIÁRIDO DE PERNAMBUCO. 2020. Revista de Empreendedorismo e Inovação Sustentáveis, vol. 5, n. 3, set. a dez. 2020. Cátedra Ozires Silva. Pernambuco. Disponível em: <http://revista.isaebrasil.com.br/index.php/EGS/article/view/77>. Acesso em: 17 nov. 2023.

SAZALI, N.; HARUN, Z.; SAZALI, N. A Review on Batch and Column Adsorption of Various Adsorbent Towards the Removal of Heavy Metal. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, v. 67, p. 66-88. 2020. ISSN 2289-7879. Disponível em: <http://eprints.uthm.edu.my/6542/>. Acesso em: 20 out. 2023.

SCHONS, Elenice. Aula 5 - Adsorção, isothermas e filmes monomoleculares. Fenômenos Interfaciais. Universidade Federal de Goiás, Samambaia. Disponível em: https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/596/o/fen_int_5.pdf. Acesso em: 06 dez. 2023.

SEN, K., DATTA, J.K., MONDAL, N.K. Glyphosate adsorption by Eucalyptus camaldulensis bark-mediated char and optimization through response surface modeling. 2019. *Appl Water Sci* 9:162.

SILVA, Aline Aparecida Dos Santos et al. REAPROVEITAMENTO DE BIOMASSA AGRÍCOLA PARA SÍNTESE DE BIOCÁRVÃO PARA USO NO TRATAMENTO TERCIÁRIO DE ESGOTO DOMÉSTICO. In: ANAIS DO XL CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 2022, Uberlândia. Anais eletrônicos... Campinas, Galoá, 2022. Disponível em: <https://proceedings.science/enemp/enemp-2022/trabalhos/reaproveitamento-de-biomassa-agricola-para-sintese-de-biocarvao-para-uso-no-trat?lang=pt-br>. Acesso em: 17 nov. 2023.

SILVA, A. C. da. Reaproveitamento da casca de coco verde. *Revista Monografias Ambientais*, [S. l.], v. 13, n. 5, p. 4077–4086, 2014. DOI: 10.5902/2236130815186. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/remoa/article/view/15186>. Acesso em: 25 out. 2023.

SILVA, S. P. da; AKASAKI, J. L.; SANCHES, A. O. Reaproveitamento do resíduo da madeira de eucalipto (RME) para a produção de energia sustentável. *Revista Científica ANAP Brasil*, [S. l.], v. 13, n. 28, 2020. DOI: 10.17271/19843240132820202251. Disponível em: https://publicacoes.amigosdanatureza.org.br/index.php/anap_brasil/article/view/2251. Acesso em: 17 nov. 2023.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7. ed. 2007. Rio de Janeiro: Editora LTC.

TRAN, Hai Nguyen; YOU, Sheng-Jie; CHAO, Huan-Ping. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: a comparison study. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, [S.L.], v. 4, n. 3, p. 2671-2682, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343716301786>. Acesso em: 01 nov. 2023.

VASCONCELOS, Esleane Vilela; BELO, Francilene da Luz; MONTEIRO, Sérgio Neves; SILVA, Alisson Clay Rios da; CANDIDO, Verônica Scarpini. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO ENDOCARPO DO AÇAÍ, p. 310-315. In: 74o Congresso Anual da ABM, São Paulo, 2019. ISSN: 2594-5327, DOI 10.5151/2594-5327-33179.

YELEBE, Zekieni; YELEBE, Blessing e SAMUEL, Revelation. 68 Design of fixed bed column for the removal of metal contaminants from industrial wastewater. *Journal of Engineering and Applied Sciences*. 5. Jan. 2013. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/301556570_68_DESIGN_OF_FIXED_BED_COLUMN_FOR_THE_REMOVAL_OF_METAL_CONTAMINANTS_FROM_INDUSTRIAL_WASTEWATER. Acesso em: 25 out. 2023.

YU, Jun-Xia et al. Removal of Congo red from aqueous solution by adsorption onto different amine compounds modified sugarcane bagasse. *Clean Technologies And Environmental Policy*, [S.L.], v. 19, n. 2, p. 517-525, 8 jul. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10098-016-1243-7>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10098-016-1243-7#citeas>. Acesso em: 12 dez. 2023.

WERLANG, E. B.; DE SOUZA SCHNEIDER, R. DE C.; LAWISCH RODRIGUEZ, A.; NIEDERSBERG, C. PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS VEGETAIS. *Revista Jovens Pesquisadores*, v. 3, n. 1, 16 jul. 2013. Disponível em: <https://online.unisc.br/seer/index.php/jovenspesquisadores/article/view/3600>. Acesso em: 16 nov. 2023.

ZUANAZZI, Natana Raquel; GHISI, Nédia de Castilhos; OLIVEIRA, Elton Celton. Analysis of global trends and gaps for studies about 2,4-D herbicide toxicity: a

scientometric review. *Chemosphere*, Dois Vizinhos, v. 241, p. 1-12, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125016>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653519322556?via%3Dihub>. Acesso em: 20 out. 2023.