

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

EDERSON DIAS FERREIRA

ESTUDO DA ADSORÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA COM CARVÕES ATIVADOS
E SULFONADOS

UBERLÂNDIA

2024

EDERSON DIAS FERREIRA

ESTUDO DA ADSORÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA COM CARVÕES ATIVADOS
E SULFONADOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia- UFU, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química

Área de concentração: Química

Orientador: Doutor Daniel Pasquini

Coorientador: Luís Carlos de Moraes

UBERLÂNDIA

2024

EDERSON DIAS FERREIRA

ESTUDO DA ADSORÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA COM CARVÕES ATIVADOS
E SULFONADOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia- UFU como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química

Área de concentração: Química

Uberlândia, 26 de janeiro de 2024

Banca Examinadora:

Dr.Daniel Pasquini (UFU)

Rosana Maria Nascimento de Assunção (UFU)

Aparecido Junior de Menezes (UFSCar/USP)

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

F383 2024	<p>Ferreira, Ederson Dias, 1991- Estudo da adsorção do herbicida atrazina com carvões ativados e sulfonados [recurso eletrônico] / Ederson Dias Ferreira. - 2024.</p> <p>Orientador: Daniel Pasquini. Coorientador: Luis Carlos de Moraes. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.110 Inclui bibliografia.</p> <p>1. Química. I. Pasquini, Daniel ,1974-, (Orient.). II. Moraes, Luis Carlos de,1966-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 54</p>
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 388, PPGQUI				
Data:	Vinte e seis de janeiro de dois mil e vinte e quatro	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:30
Matrícula do Discente:	12112QMI006				
Nome do Discente:	Ederson Dias Ferreira				
Título do Trabalho:	Estudo da adsorção do herbicida atrazina com carvões ativados e sulfonados				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Química teórica e Físico-Química de Macromoléculas e coloides				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Utilização De Resíduos Lignocelulósicos para Produção de Biocombustíveis e Materiais Poliméricos de Valor Agregado				
ODS	ODS 15 - Vida terrestre: proteger, recuperar e promover o uso sustentável dos ecossistemas terrestres, gerir de forma sustentável as florestas, combater a desertificação, deter e reverter a degradação da Terra e deter a perda da biodiversidade.				

Reuniu-se, por webconferência, [link meet.google.com/fkn-eibo-txb](https://meet.google.com/fkn-eibo-txb), da Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **Rosana Maria Nascimento de Assunção**, da Universidade Federal de Uberlândia; **Aparecido Junior de Menezes**, da Universidade Federal de São Carlos e **Daniel Pasquini**, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Daniel Pasquini, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/01/2024, às 16:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rosana Maria Nascimento de Assunção, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/01/2024, às 16:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Aparecido Junior de Menezes, Usuário Externo**, em 26/01/2024, às 16:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5081965** e o código CRC **FC35AB7E**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por me proporcionar uma vitória tão grande em minha vida pessoal e profissional como esta.

Em segundo lugar deixo aqui registrado o meu agradecimento à minha esposa Rayana Heylher Gomes de Andrade Dias, que é a pessoa que mais me presta apoio, incentivo e solidariedade em todos os momentos. Diante de tantas dificuldades e até mesmo, em instantes que pensamentos de desistência me rondaram, ela sempre esteve a meu lado, com palavras que me levaram até a conclusão deste trabalho.

Agradeço ao meu Orientador Dr. Daniel Pasquini, que me prestou total apoio em meus trabalhos para que fossem realizados com sucesso. À toda equipe do LABREPOL, deixo meus agradecimentos por apoio e auxílio durante a realização do mesmo.

Este Trabalho dedico exclusivamente à minha esposa e a meu filho Emmanuel Ferreira Gomes de Andrade Dias.

“O homem erudito é um descobridor de
fatos que já existem,
mas o homem sábio é um criador de
valores que não existem e que ele faz
existir.”

Albert Einstein

RESUMO

Na busca em atender às necessidades por recursos alimentícios da população mundial, o uso de defensivos agrícolas teve um crescimento bastante acentuado e como consequência surgiram diversos problemas ambientais. A atrazina (ATZ) é um dos herbicidas mais utilizados no mundo, sendo encontrada em águas superficiais e subterrâneas. Pertencente à classe das triazinas, possui potencial carcinogênico e apresenta alta toxicidade, no qual pode-se citar um de seus agravos à saúde humana, atuando como disruptor endócrino. É caracterizada por sua abrangente aplicação na agricultura, alta persistência em diferentes ambientes aquáticos, capacidade de produzir efeitos, dentre os já citados anteriormente, nos sistemas neuroendócrino e reprodutivo. Assim, o presente trabalho, tem por finalidade o desenvolvimento de carvões ativados, a partir do bagaço de cana-de-açúcar, onde estes, sofreram ativação com hidróxido de potássio (KOH), ácido fosfórico (H_3PO_4) e cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e posteriormente sulfonação, para que assim, após feitas suas devidas caracterizações, os mesmos fossem usados no processo de adsorção do herbicida referido anteriormente, em soluções sintéticas. A capacidade do carvão ativado em remover atrazina e o mecanismo de adsorção é influenciado pela variação de diversos fatores, porém neste trabalho, foram utilizadas diferentes tipos de amostras de carvões e soluções do herbicida, assim como analisadas variações do pH das soluções. Sendo as condições de trabalho, concentrações 100, 200, 300 e 500 $mg.L^{-1}$, variação de escalas de pH 3, 6 e 9,0 e quantidade de adsorvente 0,2g em cada ensaio de adsorção. Foram obtidas isotermas com características bem semelhantes apresentando grande potencial de adsorção, removendo praticamente a totalidade da atrazina utilizada nos ensaios, chegando os resultados a 99% de eficiência. Estes resultados são satisfatórios para a obtenção de carvão ativado a partir do bagaço de cana-de-açúcar, com eficiência na remoção do herbicida, tornando-se uma alternativa viável para produção de adsorventes, abrindo caminho para novos estudos de aprimoramento e aplicação neste tema.

Palavras-chave: Adsorção do herbicida atrazina; carvões ativados e sulfonados; contaminação ambiental

ABSTRACT

In the quest to meet the needs of the world's population for food resources, the use of agricultural pesticides has grown significantly and, as a result, several environmental problems have arisen. Atrazine (ATZ) is one of the most used herbicides in the world, found in surface and groundwater. Belonging to the class of triazines, it has carcinogenic potential and presents high toxicity, which can be cited as one of its harms to human health, acting as an endocrine disruptor. It is characterized by its wide-ranging application in agriculture, high persistence in different aquatic environments, and ability to produce effects, among those already mentioned above, on the neuroendocrine and reproductive systems. Thus, the purpose of the present work is to develop activated carbons from sugar cane bagasse, where these undergo activation with potassium hydroxide (KOH), phosphoric acid (H_3PO_4) and zinc chloride ($ZnCl_2$) and subsequently sulfonation, so that, after carrying out their appropriate characterizations, they could be used in the adsorption process of the herbicide mentioned above, in synthetic solutions. The capacity of activated carbon to remove atrazine and the adsorption mechanism is influenced by the variation of several factors, however in this work, different types of carbon samples and herbicide solutions were used, as well as analyzed variations in the pH of the solutions. The working conditions were concentrations of 100, 200, 300 and 500 $mg.L^{-1}$, pH scale variation of 3, 6 and 9.0 and amount of adsorbent 0.2g in each adsorption test. Isotherms with very similar characteristics were obtained, presenting great adsorption potential, removing practically all of the atrazine used in the tests, reaching results of 99% efficiency. These results are satisfactory for obtaining activated carbon from sugarcane bagasse, with efficiency in removing the herbicide, making it a viable alternative for the production of adsorbents, paving the way for new improvement and application studies on this topic. .

Keywords: Adsorption of the herbicide atrazine; activated and sulfonated carbons;

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Fórmula Estrutural da Atrazina	18
Figura 2	Representação esquemática da adsorção na superfície de um carvão	22
Figura 3	Tipos de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC	23
Figura 4	Estruturas das lâminas estruturais dos Carvões ativados	26
Figura 5	Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões ativados	26
Figura 6	Esquema de Reação de Sulfonação	28
Figura 7	Processo de Produção de carvões ativados	30
Figura 8	Processo de Impregnação do bagaço de cana-de-açúcar com KOH	32
Figura 9	Processo de Impregnação do bagaço de cana-de-açúcar com H ₃ PO ₄	33
Figura 10	Reação de hidrólise de biomassa lignocelulósica no processo de sulfonação	33
Figura 11	Curva de calibração para adsorção do herbicida atrazina-ATZ	36
Figura 12	Caracterizações das estruturas dos ca/cas, por MEV	41
Figura 13	Análises de EDS para CA/CAS- H ₃ PO ₄	45
Figura 14	Análises de EDS para CA/CAS- KOH	45
Figura 15	Análises de EDS para CA/CAS- ZnCl ₂	46
Figura 16	Gráfico da Isoterma de Adsorção para o CA-H ₃ PO ₄	49
Figura 17	Gráfico da Isoterma de Adsorção para o CAS-H ₃ PO ₄	50
Figura 18	Gráfico da Isoterma de Adsorção para o CA-KOH	50
Figura 19	Gráfico da Isoterma de Adsorção para o CAS-KOH	51
Figura 20	Gráfico da Isoterma de Adsorção para o CA-ZnCl ₂	51
Figura 21	Gráfico da Isoterma de Adsorção para o CAS-ZnCl ₂	52
Figura 22	Curva TG para o CA- H ₃ PO ₄	53
Figura 23	Curva TG para o CAS-H ₃ PO ₄	54
Figura 24	Curva TG para o CA- KOH	55
Figura 25	Curva TG para o CAS-KOH	55
Figura 26	Curva TG para o CA-ZnCl ₂	55

Figura 27	Curva TG para o CA-ZnCl ₂	56
Figura 28	Gráfico de Adsorção de ATZ com CA- H ₃ PO ₄ /pH=3,0	59
Figura 29	Gráfico de Adsorção de ATZ com CA- H ₃ PO ₄ /pH=6,0	59
Figura 30	Gráfico de Adsorção de ATZ com CA- H ₃ PO ₄ /pH=9,0	59
Figura 31	Gráfico de Adsorção de ATZ com CAS- H ₃ PO ₄ /pH=3	60
Figura 32	Gráfico de Adsorção de ATZ com CAS- H ₃ PO ₄ /pH=6,0	60
Figura 33	Gráfico de Adsorção de ATZ com CAS- H ₃ PO ₄ /pH=9,0	60
Figura 34	Gráfico de Adsorção de ATZ com CA- KOH/pH=3	62
Figura 35	Gráfico de Adsorção de ATZ com CA- KOH/pH=6,0	62
Figura 36	Gráfico de Adsorção de ATZ com CA- KOH /pH=9,0	63
Figura 37	Gráfico de Adsorção de ATZ com CAS- KOH/pH=3	63
Figura 38	Gráfico de Adsorção de ATZ com CAS- KOH/pH=6	63
Figura 39	Gráfico de Adsorção de ATZ com CAS- KOH/pH=9	64
Figura 40	Gráfico de Adsorção de ATZ com CA- ZnCl ₂ /pH=3	65
Figura 41	Gráfico de Adsorção de ATZ com CA- ZnCl ₂ /pH=6	66
Figura 42	Gráfico de Adsorção de ATZ com CA- ZnCl ₂ /pH=9	66
Figura 43	Gráfico de Adsorção de ATZ com CAS- ZnCl ₂ /pH=3	66
Figura 44	Gráfico de Adsorção de ATZ com CAS- ZnCl ₂ /pH=6	67
Figura 45	Gráfico de Adsorção de ATZ com CAS- ZnCl ₂ /pH=9	67
Figura 46	Classificação de Giles, para as isotermas	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Propriedades Físico-Químicas da Atrazina de acordo com a CNTP	19
Tabela 2 -	Concentrações de ATZ na curva de calibração	36
Tabela 3 –	Rendimento no processo de produção e sulfonação dos CA e CAS	37
Tabela 4 –	Teores de Elementos Químicos presentes nas amostras de CA e CAS	44
Tabela 5	Análise Elementar CHNS	47
Tabela 6 –	Caracterização morfológica por ASAP	49
Tabela 7 –	Adsorção de ATZ pelos CA/CAS-H ₃ PO ₄	58
Tabela 8 –	Adsorção de ATZ pelos CA/CAS-KOH	61
Tabela 9 –	Adsorção de ATZ pelos CA/CAS-ZnCl ₂	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA	Carvão Ativado
CAS	Carvão Ativado Sulfonado
ATZ	Atrazina
BCA	Bagaço de Cana-de-açúcar
CA-H ₃ PO ₄	Carvão Ativado com Ácido Fosfórico
CAS-H ₃ PO ₄	Carvão Ativado Sulfonado com Ácido Fosfórico
CA-ZnCl ₂	Carvão Ativado com Cloreto de Zinco
CAS-ZnCl ₂	Carvão Ativado Sulfonado com Cloreto de Zinco
CA-KOH	Carvão Ativado com Hidróxido de Potássio
CAS-KOH	Carvão Ativado com Hidróxido de Potássio
TG	Análise Termogravimétrica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X
ABS	Absorbância
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
VMP	Valor Médio Permitido
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
UV	Ultravioleta
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
Ce	Concentração de equilíbrio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVO.....	15
2.1 <i>Objetivo Geral</i>	15
2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	15
3 JUSTIFICATIVA.....	16
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
4.1 <i>Contaminação Ambiental e os riscos à saúde humana</i>	17
4.2 <i>O herbicida Atrazina- ATZ</i>	18
4.3- <i>Adsorção</i>	21
4.3.1. <i>Isotermas de Adsorção</i>	23
4.4- <i>Carvão Ativado- C.A</i>	25
4.5- <i>Processos de Ativação Química</i>	27
4.6- <i>Sulfonação</i>	28
5 METODOLOGIA.....	30
5.1- <i>Produção dos carvões ativados</i>	30
5.2- <i>Produção do carvão ativado com cloreto de zinco- ZnCl₂</i>	30
5.3- <i>Produção do carvão ativado com hidróxido de potássio- KOH</i>	31
5.4- <i>Produção do carvão ativado com ácido fosfórico- H₃PO₄</i>	32
5.5- <i>Sulfonação dos Carvões Ativados</i>	33
5.6- <i>Caracterizações dos CA e CAS</i>	34
5.6.1- <i>Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV</i>	34
5.6.2- <i>Termogravimetria- TG</i>	34
5.6.3- <i>Análise de Área Superficial-BET</i>	34
5.6.4- <i>Análise Elementar- EDS</i>	35
5.7- <i>Ensaio de Adsorção</i>	36
5.7.1- <i>Preparo da Solução de ATZ</i>	36
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
6.1-Síntese dos Carvões Ativados- C.A	37
6.2- <i>Caracterizações dos Carvões Ativados</i>	40
6.2.1- <i>Microscopia Eletronica de Varredura- MEV</i>	40
6.2.2- <i>Análises de EDS</i>	44
6.2.3- <i>Análises Elementar CHNS</i>	47

<i>6.2.4- Análises de Área Superficial</i>	48
<i>6.2.3- Análises TGA</i>	53
6.3- Ensaios de Adsorção	57
<i>6.3.1- Ativante H₃PO₄</i>	57
<i>6.3.2- Ativante KOH</i>	61
<i>6.3.3- Ativante ZnCl₂</i>	64
7 CONCLUSÃO	69
REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

A rápida urbanização e a industrialização causaram sérios problemas ambientais, especialmente a contaminação da água, nas últimas décadas. Isso resultou em uma diminuição na qualidade da água, principalmente devido a poluentes emergentes, como micropoluentes orgânicos e íons de metais pesados orgânicos. Estima-se que cerca de 300 milhões de toneladas de micropoluentes, incluindo produtos farmacêuticos, hormônios, produtos químicos industriais, pesticidas, herbicidas e retardadores de chama são liberados na água natural por meio de descargas de águas residuais a cada ano. (ACEVEDO-GARCIA *et al.* 2020)

A contaminação química da água a partir de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como metais potencialmente tóxicos, Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX), Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's), ânions, entre outros poluentes, desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos. Essas substâncias, encontradas em quantidades traço, geralmente, oferecem resistência a métodos de degradação biológica ou não são removidos efetivamente por métodos de tratamento físico-químicos. (NASCIMENTO *et.al.*2020)

A Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) número 420 (2009) define contaminação (Art. 6º – V) como existência de substâncias no solo, água e ar (devido às atividades humanas) em concentrações que venham a limitar o uso deste recurso natural. (BRASIL, 2009).

O Brasil apresenta uma ampla área territorial onde se observam cenários conflitantes, tanto socioeconômicos quanto ambientais. De um lado, o Brasil está entre as dez maiores economias do mundo, de acordo com o Fundo Monetário Internacional, com elevado grau de consumo, o que reflete em problemas ambientais que outros países de economias mais desenvolvidas também enfrentam, como a presença de inúmeras novas substâncias no ambiente. Por outro lado, ainda existe um sério problema de saneamento básico em diversas regiões do país, o que faz com que o Brasil também apresente problemas ambientais típicos de países menos desenvolvidos, como as epidemias de dengue e outras doenças de veiculação hídrica, por exemplo. Somado a isso, trata-se do maior consumidor de pesticidas do mundo com uma extensa área cultivada e cerca de 500.000 toneladas de ingredientes ativos comercializados anualmente, de acordo com o Ministério do Meio Ambiente. Dentre muitos existentes e comercializados nos mercados, pode-se citar a atrazina.

A Atrazina [2-cloro-4-(etilamino)-6-isopropilamino-s-triazina], representa um agroquímico da classe das s-triazinas, no Brasil é muito utilizada no controle de ervas daninhas, especialmente em culturas de milho, sorgo, cana-de-açúcar, abacaxi, nozes de macadâmia e soja, devido ao seu mecanismo de ação na inibição do crescimento destas plantas pela interferência no funcionamento normal da fotossíntese, e caracteriza-se como um composto com potencial carcinogênico e apresenta um teor de toxicidade, no qual pode-se citar um de seus agravos à saúde humana, atuando como disruptor endócrino.. (COELHO, 2002; GHOSH; PHILIP, 2006)

A atrazina é um suspeito de ser um desregulador endócrino (EDC), e seu uso intensivo e baixa biodegradabilidade levaram ao acúmulo desse composto no meio ambiente, contaminando águas superficiais e subterrâneas (SCHLEDER et al., 2017).

A necessidade de reduzir os efeitos negativos da atrazina tanto na saúde humana, quanto ao meio ambiente vem se tornando cada dia preocupante e mais constante, a partir dos anos 1960 e 1970, para o desenvolvimento agrícola e industrial foi necessária uma maior produção e uso de novas substâncias químicas, dentre eles, agrotóxicos, implicando necessidade de desenvolvimento e emprego de técnicas de tratamento mais específicas e complexas. Dessa forma, as tecnologias convencionais de tratamento de água foram se aprimorando através da incorporação de novas técnicas ou variantes. Conseqüentemente, o desafio da remoção de substâncias químicas e micro contaminantes, impôs o desenvolvimento e emprego de outras técnicas de tratamento, como carvão ativado, oxidação, precipitação química e volatilização, além de processos de separação por membrana.

Existem vários métodos que podem ser utilizados em tratamentos de águas/efluentes contendo agrotóxicos, tais como, adsorção em carvões ativados, tratamento biológico, processos oxidativos (Ozônio, Peróxido de Hidrogênio, Cloro, Irradiação Ultravioleta) e processos oxidativos avançados [Fotocatálise, Reagente Fenton (é composto de uma solução de peróxido de hidrogênio e um sal de ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) em meio ácido, produzindo radicais hidroxila com grande poder oxidante na degradação de contaminantes tóxicos), Sistemas combinados $O_3/H_2O_2/UV$]. (MUDHOO e GARG, 2011).

A capacidade do carvão ativado (CA) em remover atrazina e o mecanismo de adsorção é influenciado pela variação da qualidade das matrizes de soluções gerando isotermas com características distintas (COELHO, VAZZOLER e LEAL, 2012).

A adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas e águas residuárias, sendo empregado nas indústrias a fim de reduzir os níveis de compostos tóxicos ao

meio ambiente dos seus efluentes (SANTANA *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2020; MOREIRA *et al.*, 2016).

Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. Para o mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, os quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos preferencialmente a outros compostos.

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. As moléculas do fluido aderem-se à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida. O calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação. Na adsorção química, há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, ocorrendo a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do sólido. Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação (MEZZARI, 2002).

Existem muitos problemas de saúde pública que podem ser causados pela presença de ATZ na água potável; além disso, o tratamento convencional da água é limitado e não é capaz de remover esses tipos de contaminantes. Assim o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de reduzir a concentração de ATZ em soluções aquosas sintéticas utilizando uma alternativa ativada. O CA e CAS foram produzidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar provenientes de indústrias alimentícias, onde eram descartados em grande escala.

2 OBJETIVO

2.1 Ojetivo Geral

O presente trabalho objetiva-se, a partir de uma análise experimental, estudar a adsorção do herbicida Atrazina (ATZ), utilizando como adsorventes diferentes tipos de carvões ativados preparados a partir de bagaço de cana-de-açúcar empregando diferentes processos de ativação, e também submetidos ao processo de sulfonação.

2.2. Objetivos Específicos

- ✓ prepararações de diferentes carvões ativados a partir de bagaço de cana-de-açúcar;
- ✓ realizar a ativação destes, com $ZnCl_2$, KOH e H_3PO_4 ;
- ✓ submetê-los ao processo de sulfonação;
- ✓ caracterizar suas estruturas antes e após o processo de sulfonação;
- ✓ realizar os estudos de adsorção de ATZ em soluções sintéticas empregando os diferentes CA produzidos;
- ✓ avaliar o desempenho destes, frente aos demais adsorventes de outros estudos e comerciais.

3 JUSTIFICATIVA

Um forte aumento na demanda por alimentos observada globalmente nos últimos anos, associada ao rápido desenvolvimento do setor agrícola, leva à busca de formas mais eficazes de controlar as plantas daninhas que comprometem a produção de alimentos. Essas ervas daninhas são cada vez mais resistentes e requerem maiores concentrações de herbicidas. A atrazina é um herbicida da classe das triazinas, amplamente utilizado nas lavouras de milho e cana-de-açúcar devido à sua alta eficiência no controle de plantas daninhas e gramíneas folhosas.

Devido à ampla utilização da atrazina no país e possíveis efeitos adversos à saúde, que sua ingestão pode acarretar, é importante realizar uma avaliação do risco de contaminação da água destinada ao consumo humano, sendo o composto classificado pela ANVISA como classe III de toxicidade, na qual se enquadram os compostos medianamente tóxicos (BRASIL, 2018c). A ingestão do composto em concentrações acima do VMP por muitos anos pode acarretar problemas cardiovasculares e dificuldades reprodutivas (USEPA, 2018a). A exposição ao agrotóxico pode ter efeitos como irritação da pele, falta de ar, espasmos musculares e problemas genéticos (USEPA, 2018).

A busca por métodos para a remoção desse tipo de contaminante do ambiente, tem crescido bastante e um dos métodos mais conhecido no mundo é a adsorção, uma vez que é de baixo custo inicial para implementação, altamente eficiente e simples projeto operacional. Estudos evidenciaram que a aplicação de diferentes adsorventes, como carvão ativado (CA), biochars modificados (BCs), nanoadsorventes (nanotubos de carbono e grafeno), adsorventes compostos e outros estão sendo usados para a remoção desses contaminantes dos recursos hídricos (MONTAGNER, VIDAL, ACAYABA, 2017).

Na última década, um esforço significativo foi dedicado às aplicações e sínteses de materiais porosos, a fim de empregá-los tanto no tratamento de água como de outros materiais contaminados pelo uso excessivo de defensivos agrícolas e outros contaminantes. Diante do exposto, este trabalho visa contribuir na preservação ambiental, podendo ser uma alternativa no tratamento de águas contaminadas pelo herbicida atrazina. Os benefícios econômicos, ambientais e tecnológicos dessa abordagem são evidentes e justificam plenamente a realização desta pesquisa. Além disso, os resultados obtidos podem ter implicações significativas no contexto da temática, uma vez, que o estudo é realizado com três carvões distintos.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1- Contaminação Ambiental e os riscos à saúde humana

A contaminação ambiental tem sido um fator de grande preocupação mundial, sobretudo pode-se citar a aplicação de agrotóxicos na agricultura, que tem gerado grandes complicações como por exemplo, a contaminação de mananciais destinados ao abastecimento público. Quando acumulados no corpo humano, mesmo em doses relativamente pequenas, os agrotóxicos podem produzir sérios efeitos sobre a saúde. Sendo assim, a produção de água potável requer o uso de tecnologias que proporcionem diminuição de matéria orgânica e microcontaminantes para enquadramento ao padrão de potabilidade. (COELHO, VAZZOLER, LEAL; 2012)

O Brasil detém uma expressiva produção de commodities agrícolas, sendo o terceiro maior exportador do mundo (FAO, 2018). O patamar alcançado deve-se ao incremento de novas técnicas e tecnologias que a agricultura nacional recebeu ao longo dos últimos anos. Dentre as mudanças, o uso intensivo de inúmeros pesticidas, dentre os quais pode-se citar os herbicidas 2,4-D e atrazina.

Os agrotóxicos aparecem no Brasil, na década de 1960-1970, como a solução científica para o controle das pragas que atingiam lavouras e rebanhos (Peres et al., 2003). Tal visão, reforçada pela forte e crescente atuação da indústria química no país, passou a legitimar o uso indiscriminado de agrotóxicos no meio rural e, ao mesmo tempo em que este saber se fazia dominante e dominador, não eram oferecidas alternativas à grande massa de trabalhadores que, ano a ano, se expunha cada vez mais aos efeitos nocivos destas substâncias.

A saúde humana pode ser afetada pelos agrotóxicos diretamente, através do contato com estas substâncias ou através do contato com produtos e/ou ambientes por estes contaminados e, indiretamente, através da contaminação da biota de áreas próximas a plantações agrícolas, que acaba por desequilibrar os ecossistemas locais, trazendo uma série de injúrias aos habitantes dessas regiões. As formas de exposição responsáveis pelos impactos destes agentes sobre o homem são razoavelmente conhecidas. Os processos através dos quais as populações humanas estão expostas, entretanto, constituem-se, ainda hoje, verdadeiros mistérios, dada a multiplicidade de fatores que estão envolvidos.

Os riscos da contaminação, mais que entidades físicas independentes, estão intimamente relacionados às formas através das quais estas populações se relacionam com os perigos existentes, processos estes fortemente viesados por determinantes de ordens social, cultural

e econômica. O conhecimento destes determinantes é essencial ao entendimento do problema, responsável pela morte de milhares de pessoas e o adoecimento de milhões em todo o mundo, razão pela qual o objeto do estudo da contaminação humana e ambiental por agrotóxicos é extremamente complexo.

4.2 O herbicida Atrazina- ATZ

O Brasil apresenta uma ampla área territorial onde se observam cenários conflitantes, tanto socioeconômicos quanto ambientais. De um lado, o país está entre as dez maiores economias do mundo, de acordo com o Fundo Monetário Internacional, com elevado grau de consumo, o que reflete em problemas ambientais que outros países de economias mais desenvolvidas também enfrentam, como a presença de inúmeras novas substâncias no ambiente. (Montagner *et al.* 2017)

A atrazina ([6-cloro-4-N-etil-2-N-propan-2-il-1,3,5-triazina-2,4-diamina]) é um herbicida pertencente ao grupo das triazinas. Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 1. Ela foi introduzida em 1950, e desde então possui ampla aplicação na agricultura. No Brasil, a atrazina é empregada principalmente nas culturas de cana-de-açúcar e de milho, porém são utilizadas também em culturas de abacaxi, milheto, pinus, seringueira, sisal e sorgo (ÁVILA *et al.*, 2009; STEINBERG; SPIESER, 1995; IBAMA, 2019).

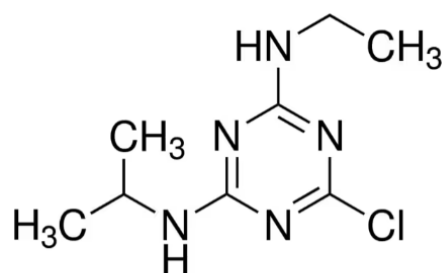


Figura 1- Fórmula Estrutural da Atrazina

Na tabela 1, são dispostas algumas propriedades físico-químicas da atrazina nas condições normais de temperatura e pressão e seus respectivos valores de referência:

Propriedades	Valores de referência
Solubilidade em água (mg L^{-1})	33,00
Ponto de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	175,0
Ponto de Ebulição ($^{\circ}\text{C}$)	200,0
Massa Molar (g mol^{-1})	215,68
Fórmula Molecular	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$
Densidade (g mL^{-1})	1,19
CAS	1912-24-9
VMP no Brasil ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,0

Tabela 1: Propriedades físico-químicas da ATZ / Fonte: (CHEMISTRY, 2019; LADÓ et al., 2015).

A atrazina é um herbicida amplamente utilizado no mundo, sendo o consumo mundial estimado entre 70.000 e 90.000 toneladas por ano. Por conta das características deste herbicida como solubilidade, alta probabilidade de lixiviação quando presente no solo, mobilidade superficial e estabilidade química, a presença da atrazina é frequentemente detectada em águas superficiais e no solo. Sendo o mesmo utilizado em controle de gramíneas e ervas daninhas em culturas de milho, cana-de-açúcar, abacaxi, sorgo, banana, pastagens, entre outros, pois interfere na função das mesmas através da realização da fotossíntese. Ultimamente, uma preocupação tem surgido em relação a sua persistência no ambiente, principalmente em clima seco e de pH estável. Essa persistência, concentrada em águas superficiais e subterrâneas se deve a capacidade dessa substância se armazenar no solo em altas concentrações, porém, esta permanência depende do tipo de solo, porcentagem de matéria orgânica, quantidade de argila, pH e estrutura do solo (GRAYMORE; STAGNITI; ALLINSON, 2011).

Além disso, é atribuída a atrazina malefícios como a interrupção do desenvolvimento sexual de animais, alteração no sistema imunológico, indutora de tumores em glândulas mamárias e câncer, e é classificado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA) como potencial composto carcinogênico (SIVARAJASEKAR et al., 2017).

A Atrazina é classificada pela ANVISA como classe III de toxicidade, na qual se enquadram os compostos medianamente tóxicos. Segundo Carmo et al. (2013, apud DIAS et al., 2018), o herbicida pode possuir toxicidade crônica sobretudo nos sistemas hormonal e reprodutor, apesar de não apresentar potencial carcinogênico ao ser humano.

A ingestão do composto em concentrações acima do VMP por muitos anos pode acarretar problemas cardiovasculares e dificuldades reprodutivas, além de ter efeitos como

irritação da pele, falta de ar, espasmos musculares e problemas genéticos (USEPA, 2019).

No Brasil os parâmetros de qualidade da água potável são estabelecidos pela Portaria da Consolidação N° 5 do Ministério da Saúde, 28 de setembro de 2017 (BRASIL, 2017). Esta Portaria estabelece os padrões mínimos de qualidade que a água indicada para consumo humano deve atender, sendo tais padrões de características física, química e microbiológica.

O anexo XX do documento mencionado traz as seguintes definições:

- Água para consumo humano: água potável destinada à ingestão, preparação e produção de alimentos e à higiene pessoal, independentemente da sua origem (Cap 2, Art 5, item I);

- Água potável: água que atenda ao padrão de potabilidade estabelecido e que não ofereça riscos à saúde (Cap 2, Art 5, item II);

- Padrão de potabilidade: conjunto de valores permitidos como parâmetro da qualidade da água para consumo humano (Cap 2, Art 5, item III); 26

- Água tratada: água submetida a processos físicos, químicos ou combinação destes, visando atender ao padrão de potabilidade (Cap 2, Art 5, item V).

No anexo 7 do Anexo XX, a Portaria da Consolidação N°5 estabelece que o valor máximo de atrazina permitido, ou seja, que é abaixo de sua faixa de toxicidade é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2017).

Dias et al. (2018) realizaram uma revisão sistemática em relação à ocorrência de Atrazina em águas no Brasil e demonstraram que em águas superficiais nota-se que pelo menos 75% dos dados reportados pela literatura apresentam concentrações abaixo de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Porém, há estudos que relatam concentrações acima do VMP, chegando inclusive a um máximo de $10,4 \mu\text{g L}^{-1}$ no estado de São Paulo. Em águas subterrâneas os dados de concentração avaliados apresentaram maior amplitude comparativamente aos dados para águas superficiais variando entre $1.10^{-6} \mu\text{g L}^{-1}$ a $42,8 \mu\text{g L}^{-1}$. Neste caso, ressalta-se ainda que, mais de 40% do total de dados considerados apresentou concentrações superiores ao VMP.

A necessidade de reduzir os efeitos negativos da atrazina ao meio ambiente vem se tornando cada dia preocupante e mais constante, a partir dos anos 1960 e 1970, para o desenvolvimento agrícola e industrial foi necessária maior produção e uso de novas substâncias químicas, dentre eles, agrotóxicos, implicando necessidade de desenvolvimento e emprego de técnicas de tratamento mais específicas e complexas. Dessa forma, as tecnologias convencionais de tratamento de água foram se aprimorando através da incorporação de novas técnicas ou variantes. Conseqüentemente, o desafio da remoção de substâncias químicas e micro contaminantes, impôs o desenvolvimento e emprego de outras técnicas de tratamento,

como carvão ativado, oxidação, precipitação química e volatilização, além de processos de separação por membrana.

A capacidade do carvão ativado em remover atrazina e o mecanismo de adsorção é influenciado pela variação da qualidade das soluções gerando isotermas com características distintas (COELHO, VAZZOLER e LEAL, 2012).

4.3- Adsorção

ALABA (2018) afirma que os processos como adsorção, dessalinização, oxidação avançada e micro extração em fase sólida constituem novas estratégias para remoção de toxinas, antibióticos, amostras de matriz complexa e metais. Entre as várias técnicas existentes, a adsorção pode se apresentar como uma alternativa eficiente na remoção de micro poluentes das águas residuais, devido que apresenta um alto grau de purificação para contaminantes em baixas concentrações, bem como baixo custo, facilidade de operação e a não geração de compostos tóxico (DEMBOGURSKI, 2019)

A adsorção é uma operação unitária que está em crescimento na indústria por ser considerado um notório processo para separação e purificação de misturas químicas. É um processo de transferência de fase, onde um fluido, chamado de adsorvato, se adere e é retido à superfície de uma substância sólida, que recebe o nome de adsorvente. Essa interação entre adsorvente e adsorvato pode ocorrer por meio de natureza física ou química e as interfaces podem ocorrer de diferentes maneiras, como líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido e sólido-líquido (DEMBOGURSKI, 2019). A adsorção pode ser química (também chamada de quimissorção) ou física (também chamada de fisissorção)

A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao carvão. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. A energia produzida quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa. A fisissorção corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas.

Entretanto, a quimissorção, corresponde a uma interação de tipo químico, na qual os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais

respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química. Mas nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido dos enlaces químicos comuns, covalentes ou iônicos; pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais (DROGUETT, 2013).

Para fins didáticos, é possível afirmar que o processo de adsorção ocorre em três etapas comumente relatadas na literatura (GEANKOPLIS, 1998; TRAN, HAI NGUYEN et al., 2017):

1. O adsorvato presente na fase fluida se difunde pela camada limite em torno na superfície do material adsorvente;
2. Após realizar a difusão conforme a primeira etapa, o adsorvato se difunde nos poros do material adsorvente;
3. Por fim, ao ocorrer a interação adsorvato - adsorvente o material fica adsorvido na superfície do sólido.

Dentre os processos de separação e tratamento existentes, a adsorção é um processo amplamente vantajoso, pois, pode ser aplicada a remoção de poluentes orgânicos, inorgânicos e biológicos, solúveis ou insolúveis. Dentre as inúmeras vantagens do processo de adsorção citados por autores estão: fácil operação e controle, baixo custo de operação e alta eficiência (SANTHOSH et al., 2016).

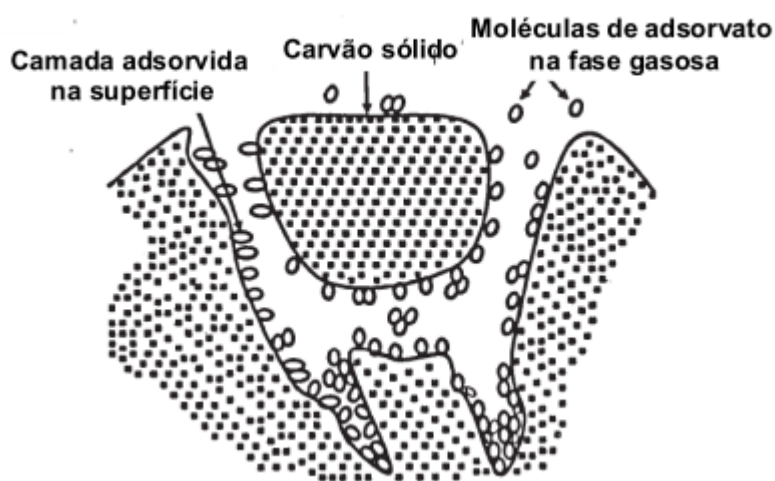


Figura 2: Representação esquemática da adsorção na superfície de um carvão (MANOCHA, 2013).

Entretanto, o processo de adsorção possui algumas limitações, tais como, a carência da variedade de materiais adsorventes disponíveis para fins comerciais e que possuam altas capacidades de adsorção, além disso, a aplicação desse processo é limitada pelo tempo de vida útil dos adsorventes em colunas industriais. Ademais, há a dificuldade de um único adsorvente remover uma grande variedade de contaminantes, pois, há limitações químicas existentes pela

interação química entre adsorvato – adsorvente sendo um fator determinante para a eficiência do processo de adsorção. Contudo, apesar das limitações existentes, a adsorção tem se mostrado um processo viável para remoção de contaminantes da água em um futuro próximo (SANTHOSH et al., 2016).

4.3.1. Isotermas de Adsorção

Uma isoterma de adsorção relaciona a quantidade de gás adsorvido num adsorvente (sólido) com pressão de equilíbrio a uma temperatura constante, para padronizar a análise de diferentes pares de adsorção.

Os tipos mais comuns de isotermas de adsorção, segundo a classificação da IUPAC (Araújo et al., 2018), encontram-se na Figura 3.

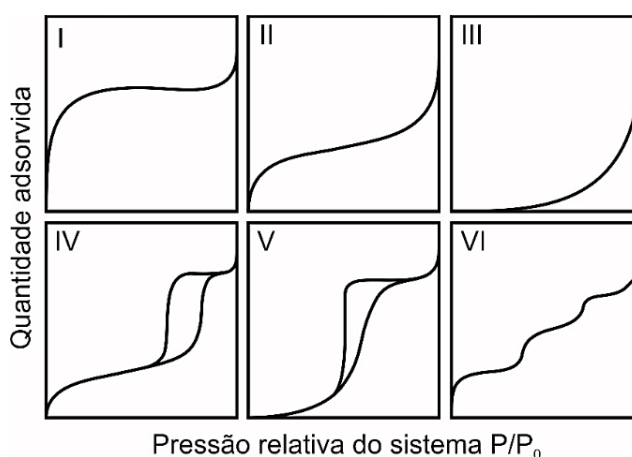


Figura 3 – Tipos de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC. Fonte: Araújo et al., 2018.

De acordo com Muttakin et al. (2018) a isoterma do tipo I é caracterizada por adsorção em monocamada. A adsorção mostra um rápido aumento com a pressão até atingir um platô a uma pressão suficientemente alta. Este reversível tipo isotérmico pode ser obtido para sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. O limite de captação depende do volume de microporos acessíveis.

A isoterma do tipo II exibe adsorção de multicamadas e, portanto, o platô de captação observado na isoterma do tipo I está ausente. A adsorção continua a aumentar mesmo quando a pressão relativa está perto da unidade. Este tipo também é reversível e tipicamente macroporoso.

A Isoterma III, este também é um tipo reversível de isoterma e a curva de captação é convexa à razão de pressão em toda a faixa. A forma característica da isoterma mostra baixos

teores de umidade em atividades de baixa água e a absorção aumenta acentuadamente em atividades de alta água.

A isoterma do tipo IV é caracterizada por seu ciclo de histerese que é atribuída ao enchimento / desocupação dos mesoporos por condensação capilar. O ramo inferior do loop de histerese representa medição por adição progressiva de gás do adsorvente e o ramo superior representa a medição por retirada progressiva. Este tipo pode ser considerado uma combinação de isotermas de adsorção de Tipo I e Tipo II. A isoterma tipo V apresenta um laço de histerese que aparece quando as curvas de adsorção e desorção não coincidem e são típicas de materiais mesoporosos, com preenchimento em multicamadas, os quais apresentam desorção numa pressão menor do que a respectiva adsorção. Por fim, a isoterma tipo VI apresenta uma adsorção multicamada passo a passo em um substrato não poroso onde a nitidez dos passos depende do sistema e da temperatura. (REIS, 2013). A aceitação aumenta bastante com pressão dentro da região de baixa pressão e então sofre adsorção de monocamada a multicamadas. A condensação no mesoporo domina quando a pressão se aproxima da saturação pressão.

As isotermas de adsorção auxiliam na predição do mecanismo de adsorção e nas interações entre o adsorvente e o adsorbato durante o processo de adsorção, a temperatura constante e pH específico da solução. A quantidade de substância adsorvida no adsorvente é calculada com base na concentração restante (principalmente em mg/g) na solução (Ray, 2020). Desta forma, a equação geral da capacidade máxima de adsorção é dada pela equação (1):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{equação 1}$$

onde, q_e = capacidade de adsorção;

C_o = concentração inicial;

C_e = concentração final;

V = volume; e M = massa do adsorvente.

Segundo Ray (2020), cada isoterma de adsorção possui equações matemáticas para calcular os outros parâmetros, como capacidade de adsorção, e para prever o mecanismo. Com base na concentração inicial (C_o), no tempo t e na concentração final no equilíbrio (C_e) do adsorbato na solução, os valores são colocados nas respectivas equações matemáticas e o modelo mais adequado fornece informações sobre o mecanismo de adsorção e propriedades da superfície do material adsorvente. Ainda segundo o mesmo autor, vários modelos de adsorção, incluindo as isotermas Henry, Langmuir, Dubinin Radus keovich, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson, Koble Corrigan, Jovanovic e Halsey, foram desenvolvidos para ajustar dados

experimentais para prever o mecanismo de adsorção (monocamada / multicamadas ou homogêneos / heterogêneos).

4.4-Carvão Ativado- CA

Carvão Ativado é um composto carbônico obtido através de um processo denominado de processo de ativação, onde se utilizam variedades de materiais carbônicos como fontes de materiais precursores. As propriedades finais destes materiais também são diferentes, pois depende da natureza da matéria-prima utilizada, além da natureza do agente de ativação, carbonização e condições dos processos aplicados. (GOLIN, 2007)

Dentre os vários tipos de materiais adsorventes frequentemente utilizados, o CA é o mais popular e tem sido tradicionalmente usado na remoção de odor, gosto e cor, causados pela presença de traços de poluentes em misturas gasosas ou líquidas. Esta alta capacidade de adsorção e versatilidade no uso tem expandido sua aplicação para o tratamento de efluentes em geral (NOLL et al.,1992; CHOY et al., 1999; PUZIY et al., 2004; KOBYA et al., 2005 apud OLIVEIRA, 2014).

A característica incomparável do carvão é a larga superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção tomará lugar e cujo tamanho e forma dos poros também influenciam na seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular (RODRIGUEZREINOSO e SABIO-MOLINA, 1998).

A maioria dos autores define que a estrutura de um CA pode ser representada como lâminas de anéis aromáticos (*Figura 4*) com espaços entre as mesmas, que são poros formados durante o processo de produção. Possuem pequenas quantidades de heteroátomo ligados aos átomos de carbono, como hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio, bem como vários outros compostos, originados dos materiais utilizados em sua produção ou gerados em sua manufatura. (CLAUDINO 2003;apud PEREIRA,2010).

As lâminas então se arranjam de forma randomizada e desorganizada, o que permite que resíduos orgânicos se alojem nos interstícios da estrutura do produto final. Tais resíduos são então retirados e liberam a porosidade, o que justifica o grande caráter adsorvente do carvão ativado.

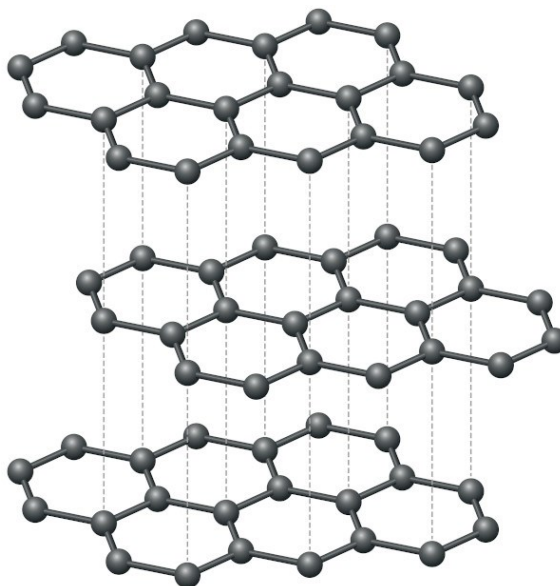


Figura 4: Estrutura das lâminas dos carvões ativados (PEREIRA,2010)

A relação da presença de heteroátomos na superfície dos CA pode ser devido ao precursor utilizado, ao método de ativação ou até mesmo a funcionalização (introdução de grupos químicos na superfície) posterior ao processo de fabricação. A temperatura influencia a forma de ligação, como por exemplo, a interação CA-molécula se realiza. Se a temperatura for aumentada, a quimissorção de oxigênio aumenta, as moléculas se dissociam, e esses átomos reagem com os átomos de carbono, formando os grupos de oxigênio (FORTUNATO 2018). Os principais grupos de superfície em um CA são representados na Figura 5.

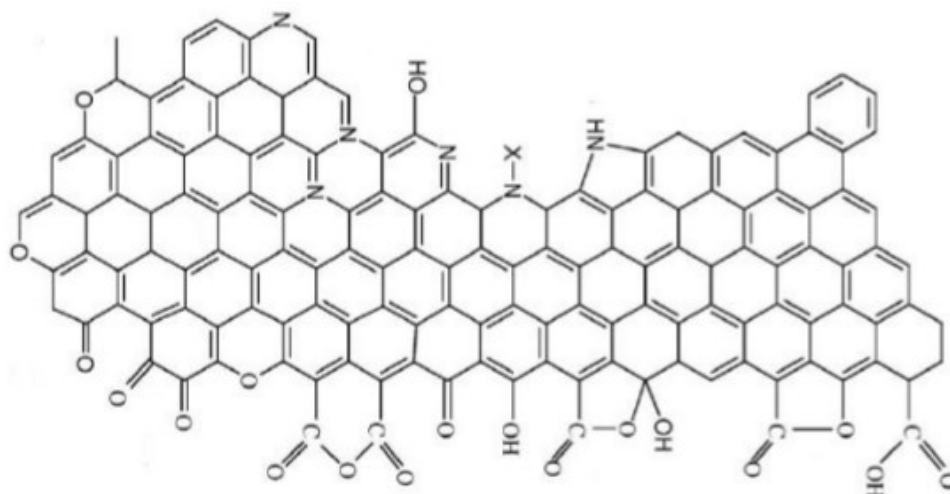


Figura 5: Grupos funcionais encontrados na superfície do CA.(FORTUNATO 2018)

Os poros do CA podem ser classificados em função do diâmetro, sendo: microporos (< 2 nm), mesoporos (2-50 nm) e macroporos (>50 nm). Os microporos são responsáveis por

cerca de 95% da área superficial, por grande volume de poros e pela capacidade de adsorção do CA, desde que o tamanho molecular e acesso a este poro não sejam empecilhos para que isto ocorra. Os mesoporos são responsáveis por cerca de 5% do total da área superficial do CA, são preenchidos com pressão relativamente maior com a ocorrência de condensação capilar (BANSAL E GOYAL,2015). Já os macroporos, são considerados sem importância para o fenômeno da adsorção, possuindo a função de servir como via de transporte para as moléculas atingirem os outros tipos de poros (COUTINHO et al., 2015).

Devido ao seu tamanho reduzido, as forças de atração exercidas pelas paredes dos microporos se sobrepõem, com isso neste tipo de poro a adsorção ocorre muito mais fortemente do que em poros de dimensões maiores. De fato, o preenchimento de microporos é um fenômeno primário nos processos de adsorção.

A ativação química é mais comumente utilizada quando o precursor orgânico é de origem lignocelulósica. O material finamente moído é impregnado com uma solução concentrada de agentes desidrogenantes, geralmente ácido fosfórico (H_3PO_4) ou cloreto de zinco ($ZnCl_2$), produzindo a degradação do material celulósico. Após a secagem, a mistura é tratada a quente, em temperaturas entre 400 e 700 °C.

A ativação química produz um material mais rico em carbono que a ativação física, além de não necessitar de carbonatação prévia e precisar de menores temperaturas para ativação dos poros.

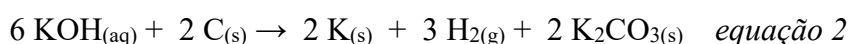
4.5- Processos de Ativação Química

São vários os tipos de ativantes existentes, chamados de agentes de ativação, em geral estes são compostos que elevam a área superficial do carvão através de reações localizadas em volta de toda a superfície do material.

O processo de ativação química se baseia na impregnação prévia do material precursor com agentes químicos que agem na abertura dos poros do carvão aumentando sua área superficial, podem ser usados nesta etapa: ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de zinco ($ZnCl_2$), hidróxidos de metais alcalinos como o hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH), ou ácido sulfúrico (H_2SO_4); com posterior carbonização em altas temperaturas e atmosfera inerte. Entre as vantagens na utilização da ativação química ao invés da física, estão economia de energia, maior rendimento de CA, e maior e melhor desenvolvimento da área superficial porosa (SANTOS, 2018).

Segundo Mapoung (2015) o KOH é muito seletivo no processo de ativação, causando mais reações localizadas e é mais efetivo para materiais com estrutura ordenada.

Fortunato (2018) relatou em seu trabalho que agente ativante, hidróxido de potássio (KOH), utilizado na impregnação, é encontrado no estado sólido, possui coloração branca, pH 14 e alto ponto de ebulição e fusão, possuindo baixa temperatura de ativação e rendimento elevado, favorecendo a formação de estrutura microporosa e elevada área superficial. A reação que ocorre com o material carbonoso, segue abaixo:



Jaguaribe *et.al* (2015) obtiveram carvões com elevadas áreas superficiais utilizando H_3PO_4 , como ativante. O H_3PO_4 inflige modificação física e química por penetração na estrutura, dissolução parcial da biomassa (ALHAMED E NAKAGAWA *et. al.*, *apud* WANG *et. al.* 2010.).

4.6-Sulfonação

A Sulfonação é uma reação orgânica de substituição em que um ou mais átomos de hidrogênio do composto orgânico são substituídos por um grupo sulfônico do ácido sulfúrico. Nessas reações um ou mais átomos de hidrogênio ligados a um dos carbonos da cadeia carbônica ou do anel aromático são substituídos por um ou mais grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) do ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), conforme a (figura 6).

Os compostos sulfonados e sulfatados são similares, apresentam diferenças importantes. Trióxido de enxofre (SO_3) é introduzido em um composto orgânico através da formação de ligação carbono-enxofre, o que ocorre no processo de sulfonação. Sua principal característica é a formação de compostos estáveis de ácidos alquil-sulfônicos: (BARCZA 2017)

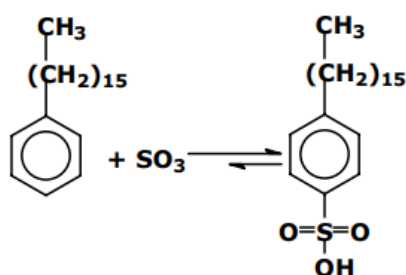


Figura 6: Reação de Sulfonação

Lathiya, Bhatt e Maheria (2018) estudaram a preparação de carvão sulfonado oriundo de resíduos de casca de laranja, nas condições de sulfonação de 1:20 m/v de carvão para H₂SO₄ e 24 h de reação à 200 °C, obtendo 91,68% de conversão na reação de esterificação de óleo ácido de milho. Já Zhou, Niu e Li (2016), produziram carvão derivado de bambu, com sulfonação à 105 °C e 2 h de duração, cuja resposta catalítica foi 98,4% de conversão na esterificação etanólica do ácido oleico. Enquanto que Bora et al. (2018) sintetizaram catalisador de carvão ativado sulfonado proveniente de casca de resíduos, sob condição de sulfonação de 1:8 m/v de carvão para H₂SO₄, à 120 °C por 10 h; em que a conversão máxima para o óleo estudado foi de 95,57%.

Hara et al, (2004), publicaram um trabalho que se tornou referência para os pesquisadores que buscavam a obtenção de sólidos ácidos pela sulfonação de materiais carbonáceos. Neste trabalho foi realizada a sulfonação concomitante com a carbonização a 250°C de naftalen o e ácido sulfúrico na relação de 10ml/g por 15h. O composto resultante apresentou formulação CH_{0.35}O_{0.35}S_{0.14}. Segundo os autores a primeira etapa de reação é a sulfonação criando um composto aromático sulfonado, em seguida ocorre uma carbonização incompleta que dá origem a pequenos agrupamentos de folhas de anéis aromáticos com grupos sulfônicos na superfície. O sólido produzido mostrou excelente atividade para reações de esterificação, hidrólise e hidratação. Segundo os autores o método de sulfonação e carbonização concomitante do precursor permitiu a incorporação de uma quantidade superior de sítios ácidos, em comparação com a sulfonação de materiais carbonáceos já tratados termicamente.

Hara e Okamura et al, (2006), estudaram a influência da temperatura de carbonização de glicose nas propriedades do carvão sulfonado, os autores sugeriram que a introdução de grupos sulfônicos é realizada nas bordas das folhas aromáticas que compõem o carbonizado, e portanto, materiais com folhas aromáticas maiores e mais organizadas possuem menos bordas e quinas disponíveis para a sulfonação, o que explicaria a menor quantidade de sítios SO₃H presentes no material carbonizado a 600°C. Já a amostra carbonizada a 300 °C apresentou uma carbonização muito reduzida, possuindo em sua composição produtos de degradação da glicose, o que os autores correlacionaram com o menor número de grupos SO₃H inserido nesta matriz.

5 METODOLOGIA

5.1- Produção dos carvões ativados

O carvão utilizado foi preparado através do bagaço da cana-de açúcar-(BCA) utilizado como matéria-prima, que foi previamente triturado e peneirado em peneiras com diferentes granulometrias, 8, 16 e 20 meshes, sendo o bagaço utilizado com espessuras de 1mm e 0,5mm os quais foram submetidos ao processo de ativação física, que durante tal processo foram utilizados 10 gramas *in natura* para em seguida serem adicionados os ativantes. O esquema do processo de produção pode ser descrito na figura 7.

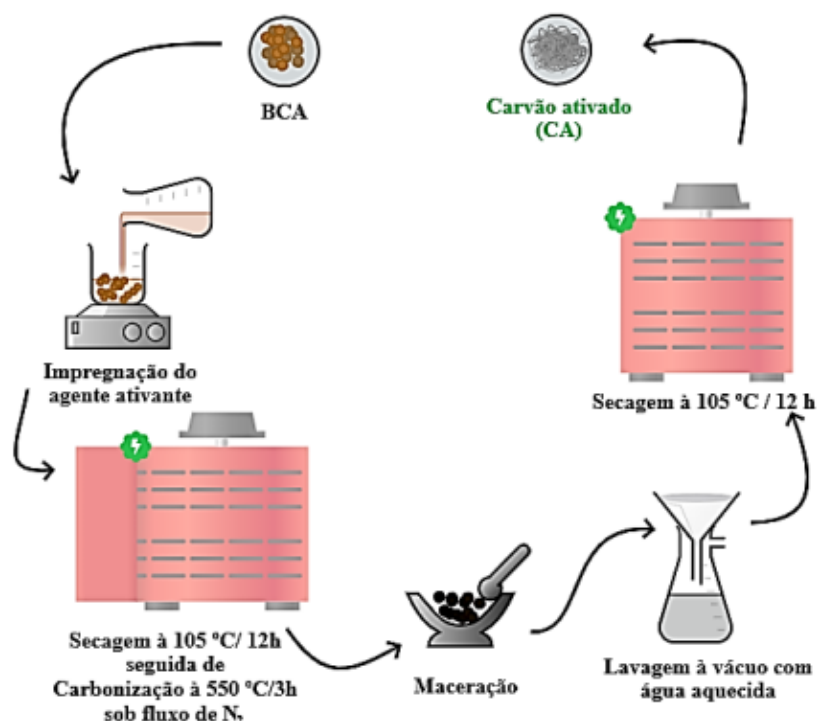


Figura 7: Processo de Produção do CA

5.2- Produção do carvão ativado com cloreto de zinco- ZnCl₂

Para preparação dos CA, 10,0 g (base seca) do material precursor (BCA), com granulometria 0,5 e 1,00 mm, foi impregnado com 150 mL de solução aquosa de cloreto de zinco, 0,5 mol.L⁻¹, em seguida foi disposto na chapa de aquecimento à temperatura de 200°C sob agitação para remoção do excesso de água e por fim seco em estufa de circulação de ar a 105°C por 12h. Após o processo de impregnação e secagem o material precursor foi pirolisado em forno tubular com tubo de quartzo a uma temperatura de 550°C por 3h, sob fluxo de nitrogênio. O material resultante do processo de carbonização (carvão ativado), foi macerado,

lavado com água destilada, para desobstrução dos poros e seco em estufa de circulação de ar a 105°C por 12h, conforme visto na figura 6.

O rendimento gravimétrico do processo de produção do carvão ativado foi calculado pela equação 3.

$$R_p = \frac{M_{CA}}{M_p} \times 100 \quad \text{equação 3}$$

Onde RP representa o rendimento da produção do carvão ativado, MCA a massa (base seca) do carvão ativado após carbonização e Mp a massa (base seca) do material precursor utilizada para carbonização.

5.3- Produção do carvão ativado com hidróxido de potássio- KOH

Para preparação dos Carvões ativados, 10,0 g (base seca) do material precursor (BCA), com granulometria 0,5 e 1,00 mm, foi impregnado com 100 mL de solução aquosa de hidróxido de potássio 0,5 mol.L⁻¹, em seguida foi disposto na chapa de aquecimento à temperatura de 200°C, sob agitação para remoção do excesso de água e por fim seco em estufa de circulação de ar a 105°C por 12h (Figura 8). Após o processo de impregnação e secagem o material precursor foi pirolisado em forno tubular com tubo de quartzo a uma temperatura de 550°C por 3h, sob fluxo de nitrogênio. O material resultante do processo de carbonização (carvão ativado), foi macerado, lavado com água destilada, e solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹, para remoção dos resíduos de potássio, para desobstrução dos poros e seco em estufa de circulação de ar a 105°C por 12h.

O rendimento gravimétrico do processo de produção do carvão ativado foi calculado seguindo o mesmo critério dos carvões produzidos anteriormente.

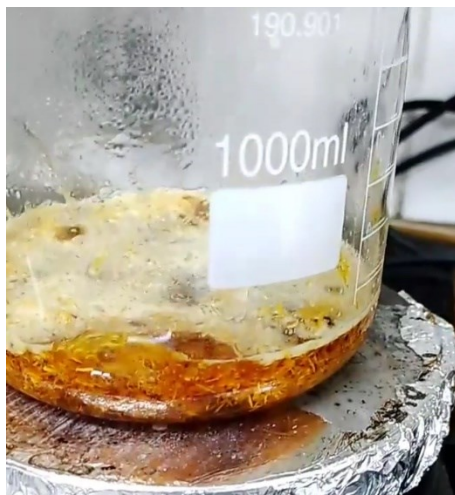


Figura 8: Processo de Impregnação de BCA com KOH

5.4- Produção do carvão ativado com ácido fosfórico- H_3PO_4

A produção usando o agente ácido fosfórico, usa-se o método de ativação com uma proporção fixa de material líquido de 1:10 (v:v). O bagaço de cana-de-açúcar, foi misturado à solução de H_3PO_4 como demonstrado na (figura 9). Para preparação dos Carvões ativados, 10,0 g (base seca) do material precursor (BCA), com granulometria 0,5 e 1,00 mm, foi impregnado com 100 mL de solução de H_3PO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), em seguida foi disposto na chapa de aquecimento à temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação para remoção do excesso de água e por fim seco em estufa de circulação de ar a 105°C por 12h. Após o processo de impregnação e secagem o material precursor foi pirolisado em forno tubular com tubo de quartzo a uma temperatura de 550°C por 3h, sob fluxo de nitrogênio. O CA resultante do processo de carbonização, foi macerado, lavado com água destilada, para desobstrução dos poros e seco em estufa de circulação de ar a 105°C por 12h.

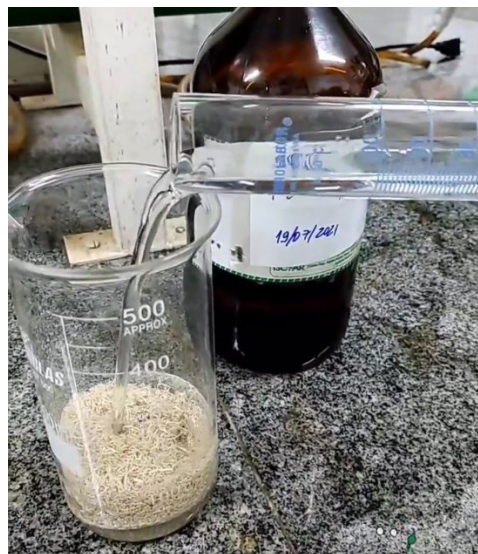


Figura 9: Impregnação do BCA com H_3PO_4

5.5- Sulfonação dos Carvões Ativados

A preparação de carvões ativados sulfonados para aplicação, também, em reações de hidrólise de biomassa lignocelulósica envolve duas etapas, conforme representado na Figura 10. A primeira etapa consiste na produção da matriz carbônica, e a segunda na inserção de grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$), por meio do processo de sulfonação (FRAGA, 2013).

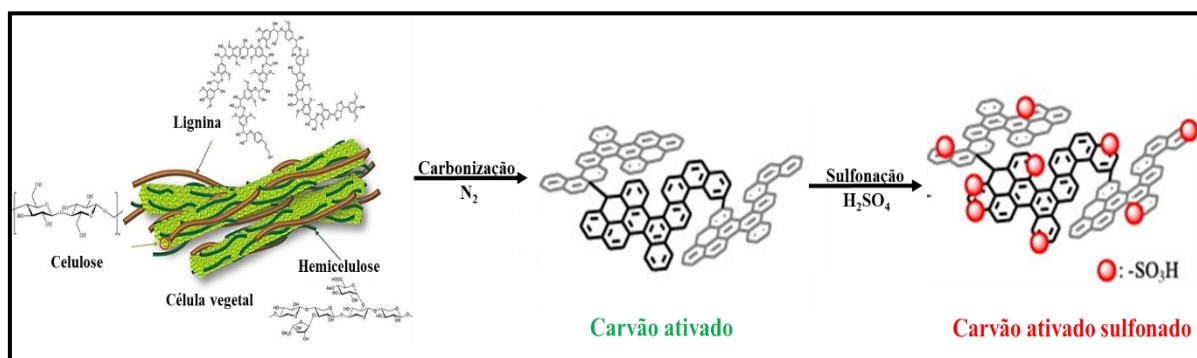


Figura 10- Processo de Sulfonação/ Fonte: Adaptado de Aldana-Pérez et al. (2012); Jensen et al. (2017).

A sulfonação dos carvões ativados foi realizada por meio da reação direta, em balão de fundo chato, com ácido sulfúrico concentrado (98%) em uma razão sólido/líquido de 1:10 (m/v), temperatura de 160°C , em manta de aquecimento sob agitação e tempo de reação de 2h, sob circulação de ar (exaustor em capela). Após o tempo reacional o CA foi lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa de circulação de ar a 105°C por 12h, sendo denominado Carvão ativado sulfonado CAS.

5.6- Caracterizações dos CA e CAS

5.6.1- Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV/EDS

A morfologia dos CA e CAS foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo de Carl Zeiss EVO 10 MA, com ampliação de 1.00 KX e 5.00 KX e tensão de aceleração de 20 kV. A microscopia eletrônica de varredura é empregada para produzir imagens de alta resolução e amplificação da superfície de uma amostra. As amostras foram fixadas em suportes metálicos com fita de carbono dupla face e metalizadas com uma camada de ouro de 75 nm. Devido ao procedimento, formam imagens que tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra.

O EDX (energy dispersive x-ray detector, ou EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Ele permite determinar quais os elementos químicos estão presentes em um determinado ponto do material e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado.

Um elétron da camada externa de energia mais alta passa então a preencher seu lugar, liberando a diferença de energia como um raio X que possui um espectro característico baseado em seu átomo de origem. Isto permite a análise da composição de um determinado volume de amostra que foi excitado pela fonte de energia. A posição dos picos no espectro identifica o elemento, enquanto a intensidade do sinal corresponde à concentração do elemento

5.6.2-TERMOGRAVIMETRIA- TG

A análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura.

A avaliação da estabilidade térmica dos CA e CAS antes e após a sulfonação foi realizada em um equipamento TA, modelo SDT650, seguindo as condições de 10°C/min, com variação de temperatura de 25 - 900°C sob fluxo de nitrogênio 50 mL/min. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal - Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia (ICENP/UFU).

5.6.3- Análise de Área Superficial-BET

O ensaio de Área Superficial (BET) onde a sigla foi escolhida em homenagem às iniciais dos pesquisadores Brunauer, Emmett e Teller é utilizado para mensurar a área de superfície específica das amostras. Esta técnica baseia-se na adsorção de gases, para medir a área superficial específica da amostra em análise. A adsorção física, consiste na atração física entre as moléculas individuais dos gases e os átomos presentes na composição da amostra. Desta forma, ao expor a amostra à presença de um gás, é possível, através da determinação da quantidade de gás adsorvida, obter a área superficial da amostra, por meio desta técnica.

Através da medida da área superficial é possível estabelecer uma correlação direta com algumas propriedades físicas, como por exemplo o tamanho das partículas, energia superficial, uniformidade do material, principalmente porque esta técnica permite mensurar a quantidade de poros presentes na estrutura das amostras.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a -196°C foram obtidas em um equipamento ASAP da Micromeritics, modelo ASAP2020PLUS no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal - Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia (ICENP/UFU).

5.6.4- Análise Elementar

A Análise Elementar CHNS trata-se de uma técnica de análise química qualitativa e quantitativa dos elementos Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N), Enxofre (S) em uma amostra, sendo realizada geralmente para materiais orgânicos. Também conhecida como “Microanálise Elementar” ou “Análise Orgânica Elementar”, a Análise Elementar CHNS pode ser realizada para amostras sólidas, líquidas, viscosas e voláteis. Sua importância se deve principalmente devido à alta precisão dos resultados, além da rápida determinação dos elementos, de forma simples e econômica em relação a outras análises. Os conteúdos de Carbono (C), Hidrogênio (H) e Enxofre (S) das amostras de CA antes e após a sulfonação foram determinados por Análise Elementar (CHNS) em equipamento 2400 Series II CHNS/O (Perkin Elmer).

5.7- Ensaio de Adsorção

5.7.1- Preparo da Solução de ATZ

Inicialmente foi preparada uma solução de 1000 mL na concentração 500 mg L^{-1} . Para o preparo foram utilizados 500 mg de Atrazina, esta foi diluída em 800 mL de água e 200 mL de metanol 25% (v/v). O acréscimo de metanol à solução, justifica-se pelo fato de que a ATZ é insolúvel em água pura. As demais soluções, foram obtidas partindo-se da solução preparada inicialmente.

Após o preparo das soluções, foi então obtida a curva de calibração para a quantificação de adsorção do herbicida em análise, a leitura foi realizada sob comprimento de onda de 220 nm, no qual obteve-se a absorbância média e seu comportamento é verificado analisando a figura 11, obtida a partir dos dados apresentados na tabela 2.

Atrazina (mg.L^{-1})	ABS. MÉDIA
0,002	0,01
0,02	0,10
0,1	0,66
0,2	1,37
0,3	2,14

Tabela 2: Concentrações de ATZ para Curva de calibração
Fonte: O Autor

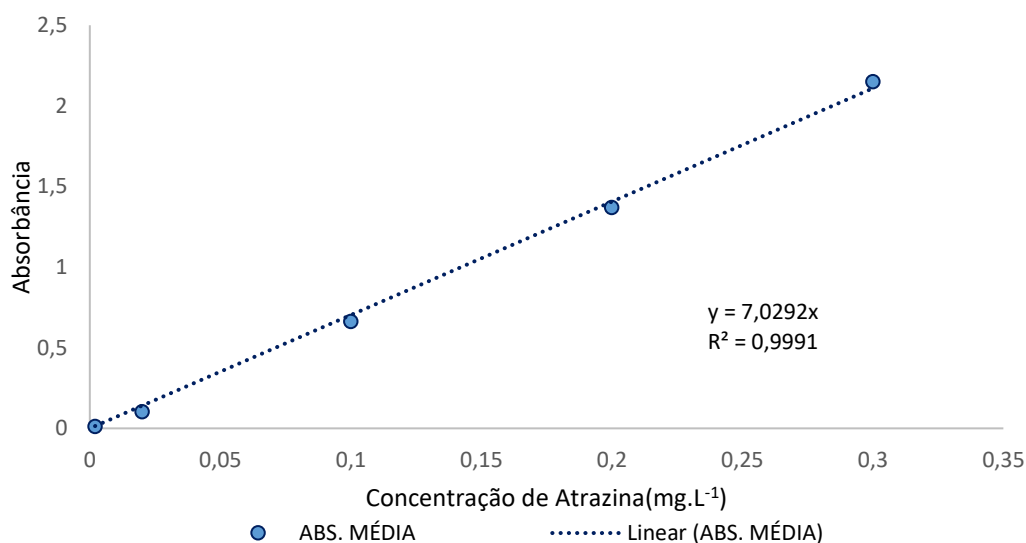


Figura 11: Curva de calibração para a Adsorção do Herbicida ATZ

O estudo da Capacidade Adsorviva é importante, pois nele é determinado a quantidade em miligramas de adsorvato que foi adsorvida em gramas de adsorvente. Para a realização dos ensaios de adsorção, foram utilizados em cada análise 25 mL de solução de ATZ em suas diferentes concentrações, e 0,2 g de CA e CAS, com variação de pH da solução. Sendo os valores de pH utilizados, 3,0; 6,0 e 9,0. Estes valores foram ajustados com solução aquosa de KOH, 0,1 mol.L⁻¹ e solução de HCl, 0,1 mol.L⁻¹. Os testes de adsorção foram realizados com tempo de contato entre adsorvente e adsorvato foi de 2h, sob sistema de agitação constante em mesa agitadora à temperatura de 25°C. Após o decorrido tempo, as amostras foram devidamente filtradas, sendo o filtrado levado para leitura de suas capacidades de absorvância em espectrofotômetro-UV/Vis, sob comprimento de onda na faixa de 220 nm.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1-Síntese dos Carvões Ativados- CA

O material precursor foi levado para carbonização em forno (mufla) a 550°C por um tempo de 3h, em seguida, passou por funcionalização utilizando ácido sulfúrico concentrado. Essa etapa é fundamental para a criação de sítios ativos na estrutura dos carvões, os quais são definidos aqui como grupos sulfônicos. Para a otimização do desempenho catalítico dos materiais, é essencial explorar diversas temperaturas e tempos de sulfonação, uma vez que tais condições exercem uma influência significativa na ancoragem dos grupos -SO₃H. Em termos de rendimento observa-se, em média cerca de 45% para ambos os processos de preparo de carvões ativados efetuados, como pode ser observado na tabela 3:

Amostra	Rp(%)	Amostra	RS (%)
CA/ZnCl₂	24,93	CA-S/ZnCl₂	72,17
CA/H₃PO₄	52,65	CA/H₃PO₄	84,3
CA/KOH	8,75	CA/KOH	23,4

Tabela 3: Rendimentos dos processos de produção e sulfonação do carvão ativado

FONTE: O autor

Antes do processo de sulfonação, a média fica abaixo dos 30%, levando em consideração os três CA produzidos. O resultado aparenta-se relativamente adequado, levando

em consideração os precursores de ativação, KOH, H₃PO₄ e ZnCl₂, cujos rendimentos disponíveis na literatura, aproximam-se ou ultrapassam 30%. Morali et al., (2018) também produziu carvão ativo usando farelo de girassol como material precursor, empregado com ZnCl₂, usando o processamento térmico em forno convencional (mufla) e obteve rendimentos que variaram de 12,6 a 27,6%. Hsing e Paula (2011) produziram carvão ativado a partir de bambu utilizando NaOH obtendo rendimentos entre 25,00% e 30,00%. No estudo de El-Hendawy et al., (2009) obtiveram rendimentos entre 20 e 27% para carvão ativado obtidos a partir da ativação de hastes de algodão com H₃PO₄.

Porém o fator determinante, para uma média de rendimento baixo, o fato do carvão ativado com KOH, ter apresentado um rendimento muito baixo, menos de 10%, considerando a proporção de produto final/ massa de produto ativado inicialmente.

Foi observado que durante a síntese do CA, houve perda de massa em relação à quantidade inicial do bagaço de cana-de-açúcar, isso deve-se ao processo de pirólise, que decompõe o precursor em carvão, gases volatiles e outros. Devido à formação de subprodutos durante a produção de carvão, os processos de lavagem são de grande importância, pois nessa etapa o material com os poros obstruídos, sendo por cinzas, óleo ou até mesmo por apresentar alguma estrutura fraca do próprio material, são retiradas, aumentando assim o espaço disponível, volume dos poros, para os processos de adsorção.

Ao estudar a utilização de novos sais alcalinos na produção de carvões ativados mesoporosos, Gao, Yuen, Xu e Gao (2015) destacaram que um dos fatores que podem influenciar o rendimento é o agente ativante escolhido, quanto maior for o potencial de desidratação e despolimerização da matriz carbonácea, maiores serão as perdas de massa do material precursor.

Desta maneira, o KOH utilizado neste estudo sendo uma das bases mais fortes conhecidas, promoveu uma desidratação muito grande no material, resultando em um rendimento inferior se comparado a outros agente ativantes que podem ser utilizados. O uso de uma base forte como agente ativante também foi avaliada por Boligon (2015), ao produzir um carvão ativado a partir da borra de café solúvel, com ativação por hidróxido de potássio (KOH), carbonato de potássio (K₂CO₃) e uma mistura de cloreto de ferro (FeCl₃) com cloreto de zinco (ZnCl₂). Foi obtido um rendimento médio de 13,63 % sendo que menor rendimento foi obtido nas etapas de ativação e tratamento térmico ao utilizar o hidróxido de potássio, resultando em um carvão ativado com maior área superficial, volume total de poros e microporos; além de uma maior eficiência nos ensaios de adsorção do iodo e azul de metileno.

O carvão ativado com $ZnCl_2$ apresentou um rendimento de aproximadamente 25%, este rendimento pode estar relacionado ao fato de a etapa de lavagem não ter sido executada com êxito, restando ainda muito do material ativante no carvão ativado obtido. A coloração com tonalidade cinza é um indicador de que exista a presença do sal ativante no produto final, este não foi removido totalmente no processo de lavagem por alguma falha no controle da temperatura, tempo, ou ainda na quantidade e estágios de troca da água de lavagem. O rendimento para carvões obtidos através do cloreto de zinco é relativamente alto ao comparar com materiais ativados com agentes desidratantes fortes como o KOH e NaOH, ficando acima dos 25% (HEYLMANN, 2015).

Heylmann (2015) obteve 25,96% de rendimento ao produzir um carvão ativado a partir de carroço de pêssigo com ativação por $ZnCl_2$, já Boligon (2015) verificou que o rendimento na etapa de carbonização com este agente ativante apresentou um rendimento de 89,25%, e obteve uma variação do rendimento total de 11,37 a 16,11%. O rendimento na produção de um carvão ativado está relacionado com a escolha do material ativante, sua razão ativante/carvão, a natureza do material precursor escolhido, e também; dos parâmetros de processos, como a temperatura em cada uma das etapas, tempo de carbonização e ativação, fluxo do gás inerte e controle da etapa de pirólise (VARGAS, 2010; BOLIGON, 2015).

A produção do CA e CAS de H_3PO_4 apresentou como o de maior rendimento, comparado aos demais CA e CAS produzidos. Brandão (2020) produziu carvões ativados a base da casca de pequi, e sob as mesmas condições e promoveu a ativação com ácido fosfórico e hidróxido de potássio e ao final, obteve que o ácido apresentou maior rendimento do que o ativado com hidróxido de sódio. Isto, provavelmente, se deve ao efeito do agente ativante utilizado, já que quanto mais drástica a desidratação e despolimerização, menor será o rendimento, dada a maior perda de massa do precursor. Segundo Gao et al. (2015), bases fortes, como o NaOH, causam alterações mais drásticas no material, resultando em um menor rendimento frente ao obtido no processo que utiliza ácido fosfórico.

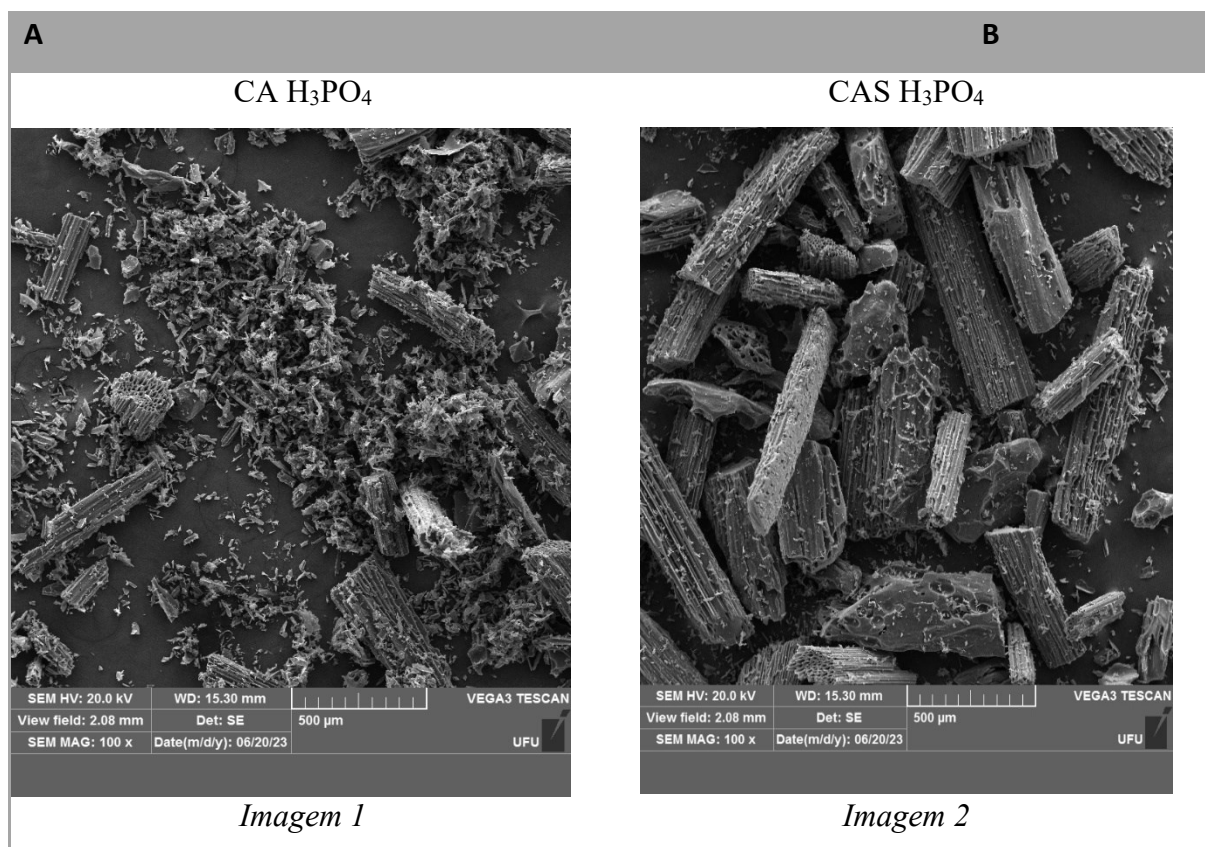
Barbosa (2015) obteve rendimentos na ordem de 47,45% e 17%, respectivamente na produção de carvões ativados com H_3PO_4 e NaOH utilizando sementes de nabo como matéria-prima. Linhares et al. (2016), produzindo carvão ativado à partir de casca da acácia negra, obteve um rendimento de 37,2% utilizando como agente ativante H_3PO_4 .

6.2- Caracterizações dos Carvões Ativados

6.2.1- Microscopia Eletronica de Varredura- MEV

A morfologia dos CAs foi determinada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo de Carl Zeiss EVO 10 MA, com ampliação de 5.00 KX e tensão de aceleração de 20 kV.

Na Figura 12, podemos analisar as imagens as quais representam as estruturas obtidas dos CA ativado quimicamente (*lado A*) e posteriormente as amostras sulfonadas (*lado B*)



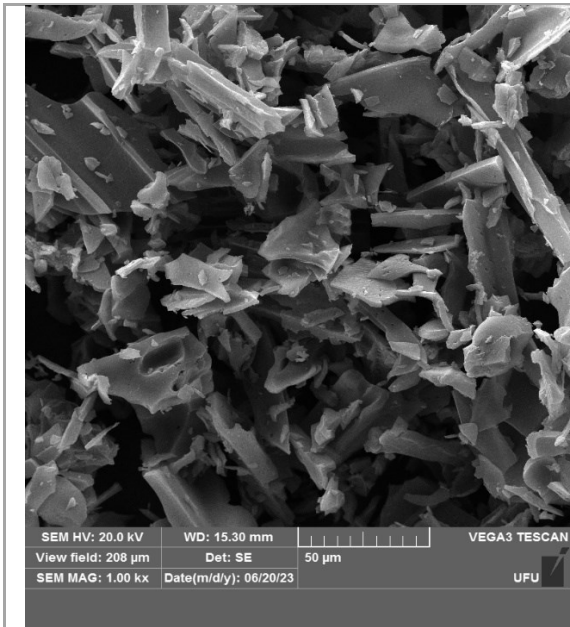


Imagem 3

CA KOH

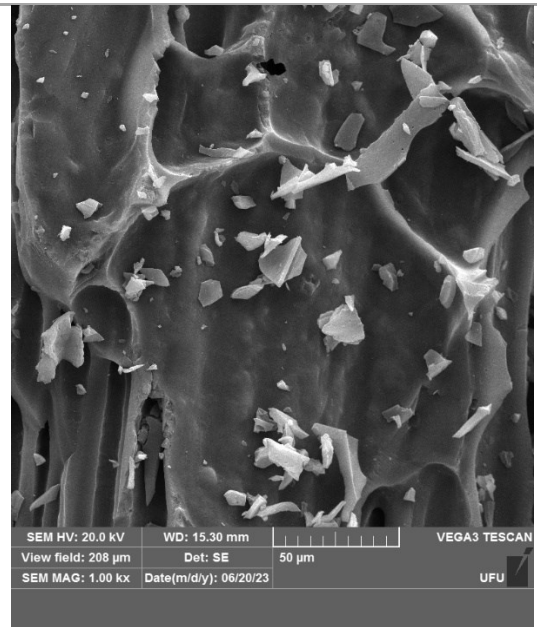


Imagem 4

CAS KOH

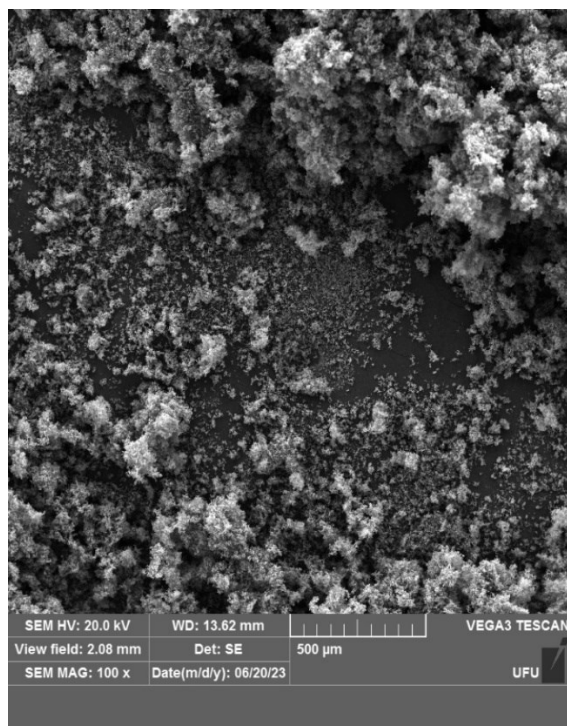


Imagem 5

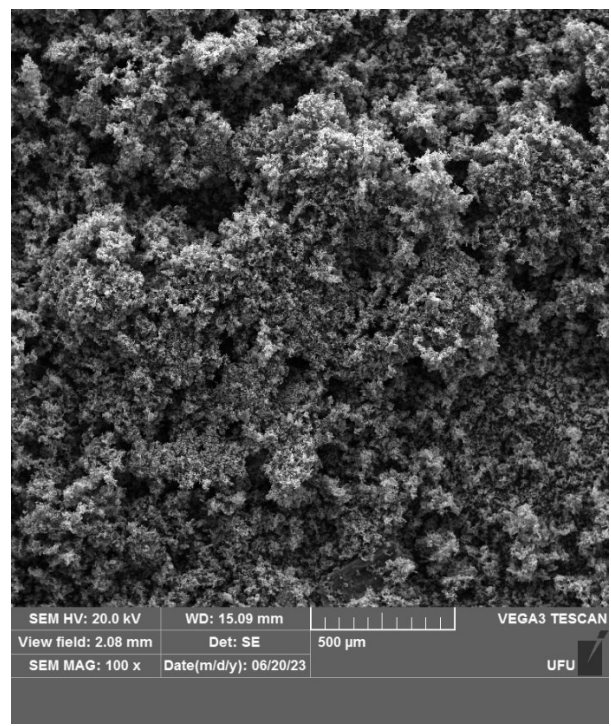


Imagem 6

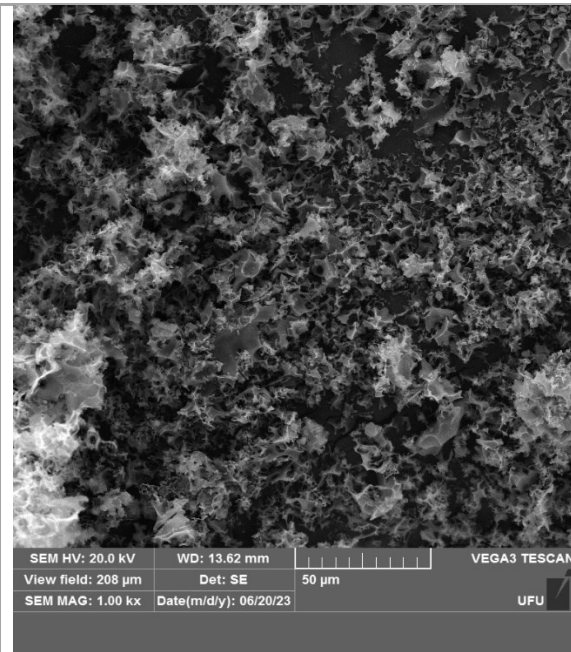


Imagem 7

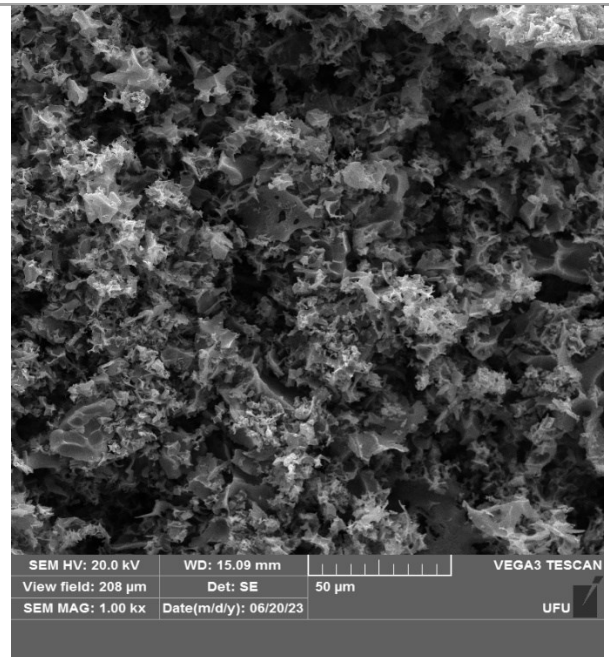
CA ZnCl₂

Imagem 8

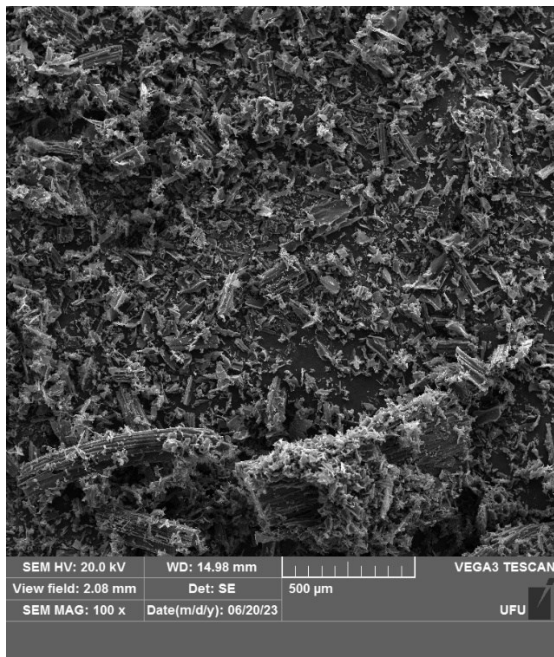
CAS- ZnCl₂

Imagem 9

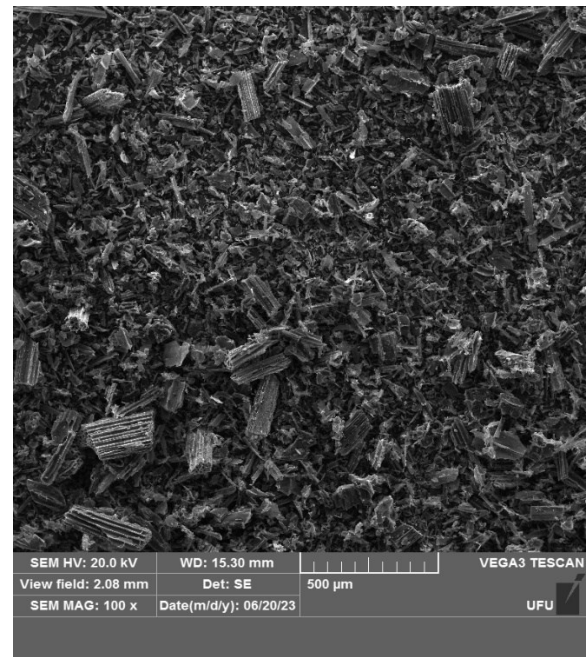


Imagem 10

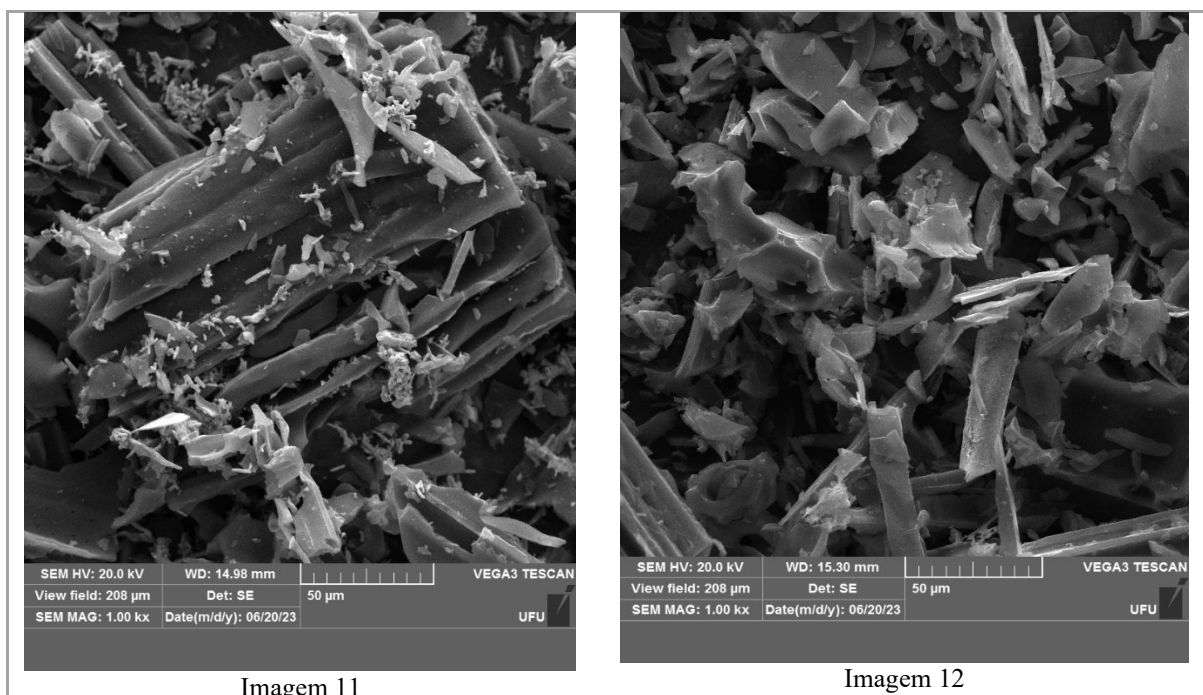


Figura 12: Caracterizações das estruturas dos CA e CAS, obtidas pelo MEV

A partir da análise das micrografias apresentadas na figura 12, pode-se verificar que há uma certa diferença na morfologia de cada uma das amostras de carvão ativado obtido. O carvão ativado produzido através da ativação com KOH (*imagens 5,6,7 e 8*) apresentou uma estrutura onde se nota uma concentração maior de poros, com formatos levemente irregulares mas com tamanhos semelhantes entre si, com poucas áreas de superfície lisa; enquanto o carvão ativado com $ZnCl_2$ e H_3PO_4 apresentaram estruturas que se percebe uma baixa quantidade de poros, sendo estes de tamanhos e formatos irregulares com muitas obstruções em seus poros, também pode ser observado formatos cristalinos na estrutura do material. Martini 2023, em seu trabalho onde realizou a obtenção de carvão ativado a partir da tripa de celulose proveniente da produção de salsicha, a autora realizou a ativação do carvão com H_3PO_4 e os ensaios morfológicos do carvão ativado, através da análise de MEV apresentou estrutura homogênea, rugosa e irregular. O mesmo pode ser observado na figura 12, (*imagens 1,2, 3 e 4*).

Dutra 2021, em seu trabalho na produção de carvão ativado com hidróxido de sódio (NaOH) e cloreto de zinco ($ZnCl_2$) a partir da casca de eucalipto branco, afirmou que através das microscopias obtidas, pode-se verificar que o carvão ativado com NaOH possui um volume de poros que cobre quase toda a superfície do carvão obtido, e ainda; estes poros possuem diâmetros relativamente pequenos e com certa regularidade nos tamanhos. Já o carvão ativado com $ZnCl_2$, apresentou poros eventualmente dispersos pela superfície do carvão, com diâmetros grandes e ampla variação de tamanhos entre si, além de apresentarem obstruções parciais e

também completas por partículas que podem ser resquícios do material ativante utilizado. Segundo o mesmo autor, esta variação que ocorre entre a porosidade dos dois carvões ativados obtidos pode ser atribuída aos diferentes tipos de ativação empregados, fica evidenciado um melhor resultado para porosidade no carvão ativado com NaOH em relação a ativação com $ZnCl_2$, levando em conta volume, regularidade e clareza dos poros. O que pode ser avaliado também nestas análises da *figura 12*, onde nota-se também uma maior concentração de poros no CA, ativado pela base, quando comparado aos ativados pelo ácido e pelo sal inorgânico.

Esta variação na morfologia dos materiais pode estar associada aos ativantes escolhidos, além dos métodos utilizados e falhas durante o processo de síntese do carvão ativado. A ativação com KOH facilita a decomposição do material precursor, por se tratar de uma base forte com um potencial desidratante muito forte, o que faz com que reações de desidratação e de eliminação causem o rompimento de ligações C-O-C e C-C. Quanto maior for a decomposição do material precursor, maior será o volume de poros e menor será o rendimento do carvão ativado obtido (VARGAS, 2010). O $ZnCl_2$ também é considerado um agente desidratante, durante a decomposição pirolítica do material na mufla, ele bloqueia a formação de piche na entrada dos poros; formando um material com uma boa estrutura porosa e um ataque desidratante mais baixo (DE SALES; BERTOLI; PINTO; MAGRIOTIS, 2015).

6.2.2- Análises de EDS

Os conteúdos de Carbono (C), Oxigênio (O), Fósforo (P), Potássio(K), Zinco (Zn), Alumínio (Al), Enxofre(S) e Silício (Si) dos CA e CAS foram determinados por Análise de Energia dispersiva (EDS) em equipamento 2400 Series II CHNS/O (Perkin Elmer). Sendo os resultados expostos na *tabela 4*, conforme segue:

AMOSTRA	%C	%O	%P	%k	%Zn	%S
H ₃ PO ₄	82	12	6	-	-	-
H ₃ PO ₄ .CAS	83	8,3	8,7	-	-	-
KOH	85	14	—	-	-	-
KOH.CAS	80	17	--	3	-	2
ZnCl ₂	82	11	-	-	7	-
ZnCl ₂ .CAS	78	21	-	-	-	-

Tabela 4: Teores de Elementos Químicos presentes nas amostras de CA e CAS

Os compostos Carbono (C), Fósforo (P) e Oxigênio (O), determinados acima nas amostras dos CA e CAS- H_3PO_4 apresentam os seguintes aspectos, demonstrados respectivamente *a, b, c*, na figura 13:

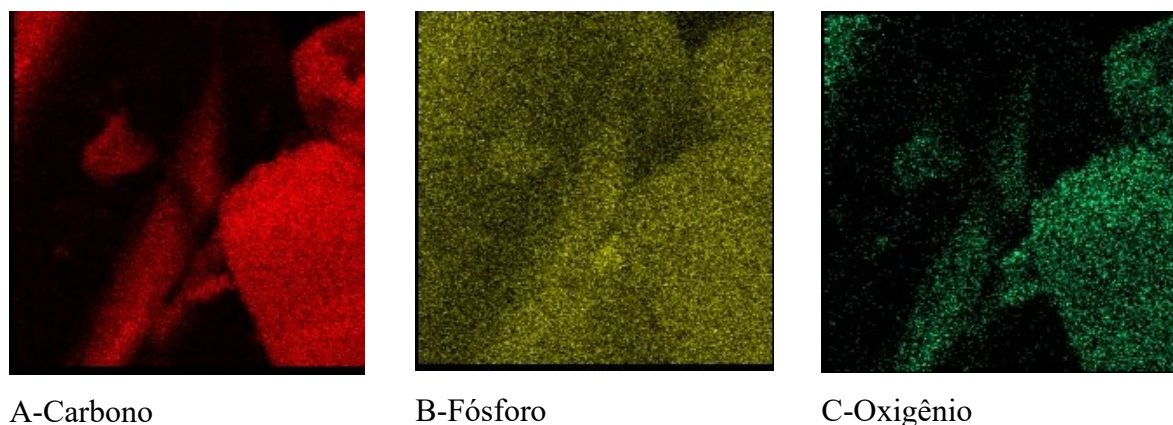


Figura 13: Compostos determinados por EDS nas amostras CA e CAS- H_3PO_4

Já as amostras dos CA e CAS do ativante KOH, como mencionados na tabela 6, apresentou a composição dos elementos, Carbono (C), Oxigênio (O), Potássio (K) e Enxofre (S), que são apresentados, respectivamente (*a, b, c, d*) os aspectos na figura 14:

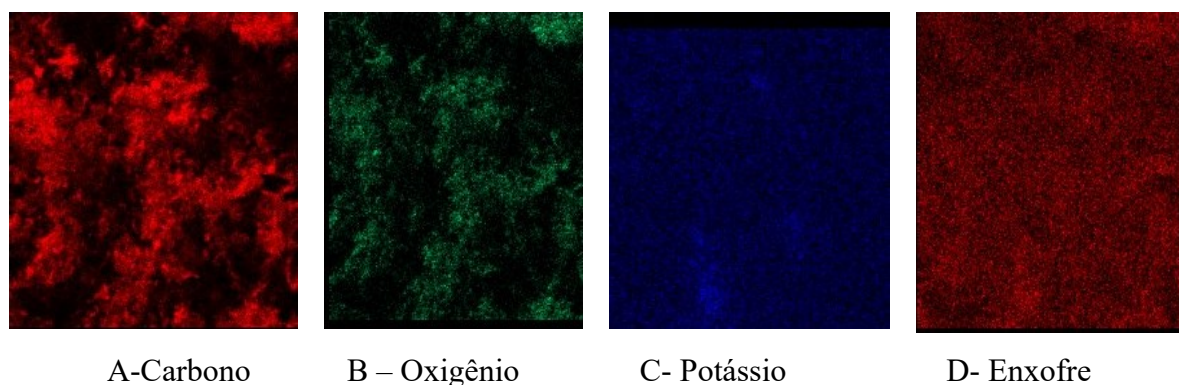


Figura 14: Compostos determinados por EDS nas amostras CA e CAS- KOH

Nas amostras dos CA e CAS do ativante ZnCl_2 , como mencionados na tabela 6, foram determinados os seguintes elementos, Carbono (C), Oxigênio (O), Zinco (Zn) e Enxofre (S), que são apresentados respectivamente, (*a, b, c, d*) na figura 15.

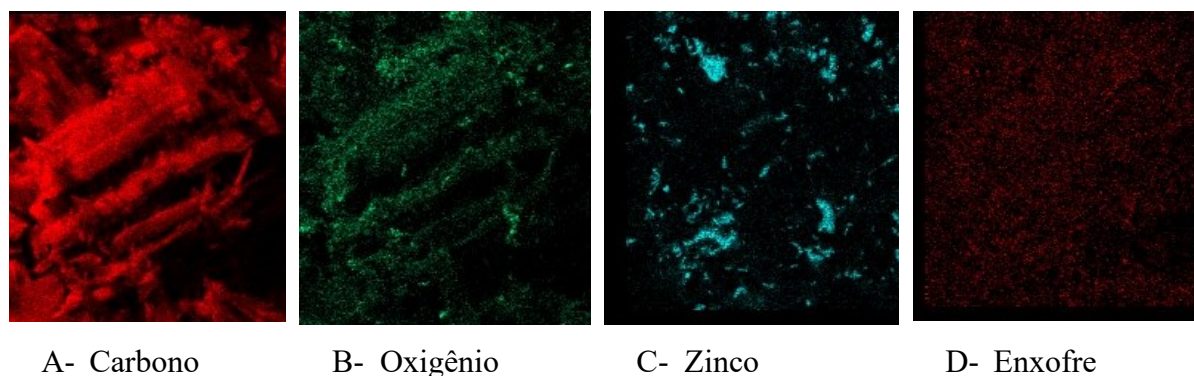


Figura 15: Compostos determinados por EDS nas amostras CA e CAS- $ZnCl_2$

A partir de dados obtidos na tabela 4, pode-se observar que ambos os carvões produzidos apresentaram a composição em teores de carbono (C) e oxigênio (O) em quantidades aproximadas, apesar de apresentarem certas diferenças em seus rendimentos como já foram discutidas neste trabalho anteriormente.

Como mencionado, em todas as amostras observa-se uma quantidade alta de carbono orgânico, o carvão obtido por ativação com KOH foi o que apresentou maior quantidade; o que pode estar associada a sua maior porosidade, causada pelo efeito de desidratação forte do hidróxido, que faz com que ocorra um maior ingresso de oxigênio na matriz carbonácea. Este oxigênio é responsável pela formação de grupos funcionais que são encontrados na superfície dos carvões produzidos a partir de precursores lignocelulósicos, juntamente com compostos inorgânicos. Na base destas estruturas são encontrados carbonos insaturados, com pares de elétrons sobrando que exercem uma forte atração por átomos de oxigênio que é muito eletronegativo, influenciando na superfície do carvão ativado através da formação de grupos que atuam diretamente na capacidade de adsorção do carvão. Os grupos podem estar dispostos nas mais diversas formas, como: grupos carboxílicos, fenólicos, anidridos carboxílicos, éteres, cetonas, carbonilas, lactonas, quinonas, aldeídos, entre outros (SCHETINO et al., 2007; LIMA, 2010; CARVALHO, 2013; MORAIS 2014; SANTANA 2020; LELIS; PAES, 2014; ROVANI, 2015).

Linhares 2016, em seu trabalho, produziu carvões e realizou o processo de ativação com ácido fosfórico, e os mesmos apresentaram um teor elevado de carbono na sua matriz, próximo de 60 % para o CA/ H_3PO_4 e 70 % para o mesmo, quando foi realizado o processo de ativação. Segundo a mesma autora, o carvão ativado comercial (CAC) ainda assim apresentou maior quantidade percentual de carbono em superfície (75,7 %) em relação às demais amostras analisadas.

6.2.3- Análise Elementar- CHNS

Neste ensaio que foi realizado após o processamento de ativação e sulfonação, na *tabela 5*, são fornecidos os percentuais mássicos dos elementos, carbono “C”, hidrogênio “H”, oxigênio “O”, nitrogênio “N”, enxofre “S”, contidos nas amostras dos CA e CAS.

AMOSTRA	%C	%H	%N	%S
CA-H ₃ PO ₄	52	1,04	0,2	0,0
H ₃ PO ₄ .CAS	55,4	1,1	0,2	0,1
CA-KOH	56,9	0,9	0,2	0,06
KOH.CAS	64	1,7	0,9	2,5
CA-ZnCl ₂	57,1	0,8	0,2	0,08
ZnCl ₂ .CAS	77,9	1,1	0,9	0,7

Tabela 5: Análise Elementar CHNS

Os dados obtidos estão de acordo com os disponíveis na literatura, todas as amostras de CA e CAS possuem elevado teor de carbono e baixos teores dos demais elementos analisados. Carvões que são produzidos com posterior ativação, acabam adquirindo teores de carbono elevados, por vezes dobrando em relação aos valores do material *in natura*, indicando assim que o carvão ativado que foi produzido, pode possuir área de superfície maior e bons volumes de poros se utilizar destes estudos para a produção de carvões ativados (TEIXEIRA,2020). É esperado que aumento da temperatura de pirolise e ativação seguida do processo de sulfonação, venha a provocar aumento nos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio (JIM et al., 2013). Em estudos similares são observados, que teores de hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre são menores nos carvões ativados, podendo ser atribuído devido à formação e liberação de substâncias voláteis durante a ativação com ácidos, resultando na eliminação desses elementos (CHEN et al., 2015).

O aumento no teor de enxofre e hidrogênio após a sulfonação indica que a sulfonação foi eficaz na introdução de grupos sulfônicos (-SO₃H) na estrutura do material, uma vez que esses grupos, contêm átomos de enxofre e hidrogênio. Portanto, o aumento no teor de enxofre e hidrogênio após a sulfonação é um indicativo de que a funcionalização do carvão ativado foi bem-sucedida, resultando em um material com as propriedades desejadas para aplicações específicas, nas quais a presença de grupos sulfônicos e a modificação da acidez são importantes (NAHAVANDI et al., 2019); MATEO et al., (2020).

Segundo Mengstie; Habtu (2020), quando os teores de carbono e nitrogênio do carvão ativado sofreram oscilações após a sulfonação, quando comparados com o carvão apenas impregnados, isso pode indicar que a sulfonação provocou mudanças adicionais na estrutura e na composição química do material em comparação com o estado inicial. O que se nota facilmente, quando avaliados os indicativos da *tabela 7*, apenas o CAS- H_3PO_4 , se manteve com o percentual de Nitrogênio estável, os demais apresentaram mudanças significativas nos teores, principalmente na porcentagem de carbono, que aumentou aproximadamente 20% no CAS- $ZnCl_2$, quando comparado com o mesmo ativante, porém sem o processo de sulfonação.

Niu et al., (2018) relata, que o aumento de carbono observado após o processo, pode estar associado à alta porosidade causada pelo efeito da desidratação. A sulfonação envolve a utilização de agentes sulfonantes que podem causar a desidratação do carvão ativado, removendo átomos de oxigênio da estrutura. Isso pode aumentar a concentração relativa de carbono no material. Além disso, a desidratação induzida pode resultar em mudanças na estrutura de poros, podendo levar a uma maior abertura ou ao aumento da porosidade, o que, por sua vez, pode afetar a composição superficial do carvão.

6.2.4- Análises de Área Superficial

A área superficial específica, o tamanho e volume médio dos poros dos CA antes e após funcionalização com H_2SO_4 foram determinadas aplicando, respectivamente, os métodos de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) e de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H). Os isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a $-196^\circ C$ serão obtidas em um equipamento ASAP da Micromeritics, modelo ASAP2020PLUS no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal - Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia (ICENP/UFU).

Segundo Thue et al., (2017) vários estudos têm demonstrado que a aplicação de carvão ativado é dependente da distribuição de poros para os adsorventes. As características texturais do adsorvente que envolvem a área superficial BET, áreas de superfície externa, área de microporos, volume total de poros e o diâmetro dos poros, podem dar um indício se um determinado adsorvente tem potencial para ser empregado com sucesso em processos de adsorção. Estas características texturais são importantes porque estão estreitamente relacionadas com a capacidade de adsorção (PUCHANA et al., 2019).

Os resultados obtidos para as análises de área superficial (BET) e volume de poro dos carvões produzidos, em ambas as amostras tanto o CA, quanto aos CAS, estão apresentados na Tabela 6.

Amostra	Área Superficial (m ² /g)	Vol. Poros (cm ³ /g)	Diâmetro dos poros (nm)
CA H ₃ PO ₄	896.79	0,52	2,3
CAS-H ₃ PO ₄	1.023,81	0,59	2,1
CA KOH	637.25	0,37	2,3
CAS-KOH	141.59	0,10	2,1
CA ZnCl ₂	1.009,11	0,58	1,9
CAS-ZnCl ₂	1.021,29	0,61	2,0

Tabela 6: Caracterização morfológica por ASAP

FONTE: O Autor

As amostras dos carvões com ativação e sulfonação de ácido fosfórico e cloreto de zinco apresentaram uma maior área, o que não aconteceu com o carvão ativado com hidróxido de potássio, o que pode ter sido afetado por apresentar um rendimento menor desde a sua produção, comparado aos demais tipos de carvões produzidos.

As figuras a seguir são demonstrados a capacidade de adsorção em isotermas de adsorção/dessorção produzidas durante as análises de BET, para os CA e CAS à base de ácido fosfórico, demonstrados nas *figuras 16.e 17*, respectivamente.

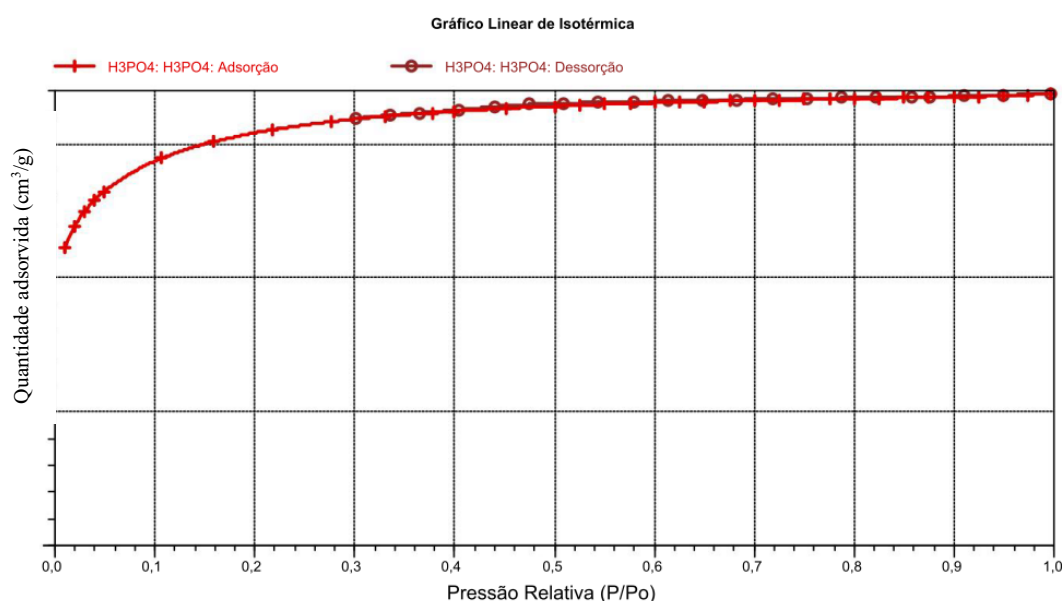


Figura 16: Isoterma de adsorção e dessorção CA H₃PO₄

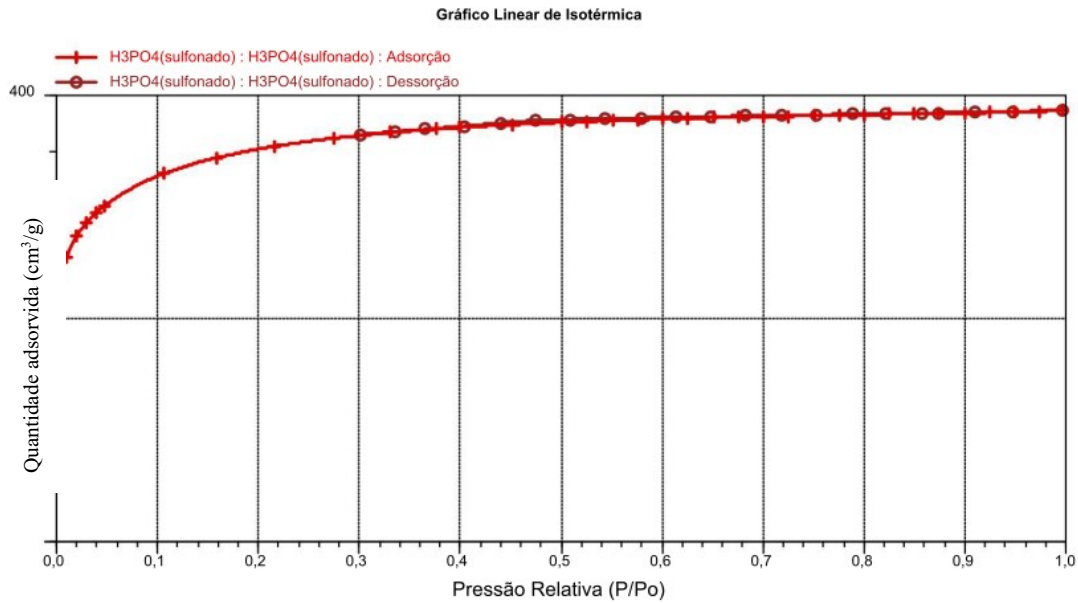


Figura 17: Isoterma de adsorção CAS H₃PO₄

Nas figuras, 18 e 19 que seguem, são demonstrados a capacidade de adsorção em isotermas de adsorção/dessorção produzidas durante as análises de BET, para os CA e CAS à base de hidróxido de potássio.

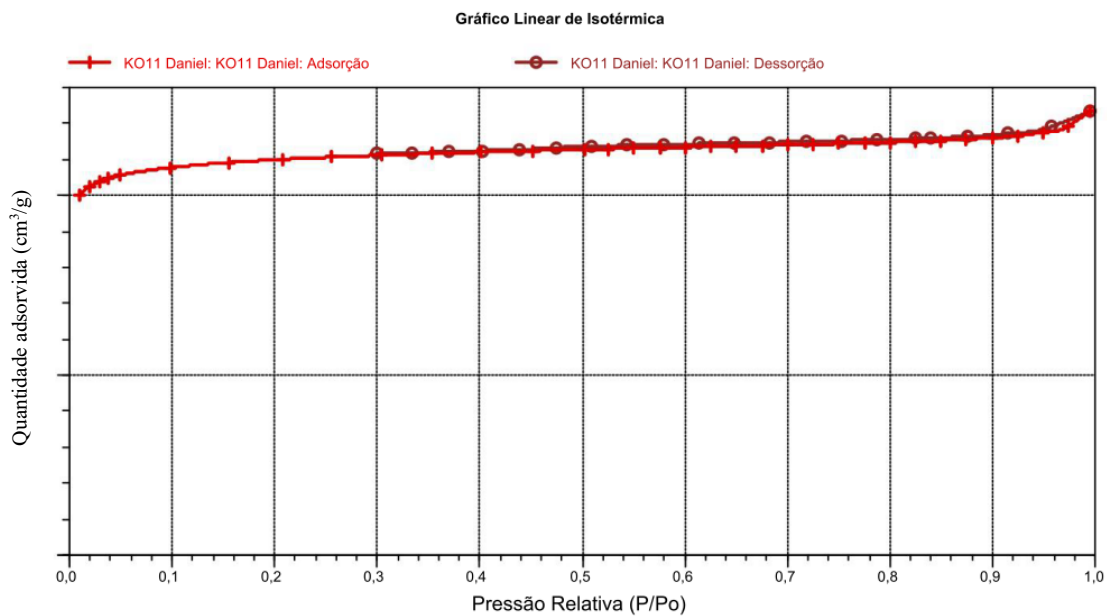


Figura 18: Isoterma de adsorção/dessorção CA-KOH

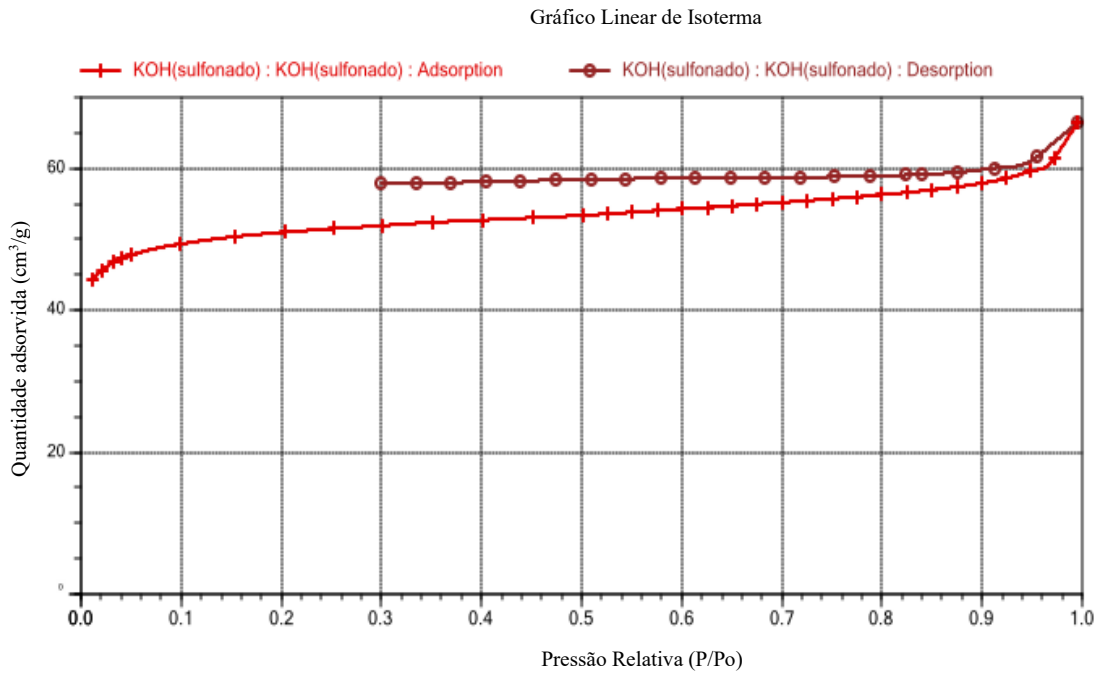


Figura 19: Isoterma de adsorção/dessorção CAS-KOH

As amostras com ativação de cloreto de zinco apresentaram os seguintes comportamentos de adsorção/dessorção, conforme nas imagens 18 e 19.

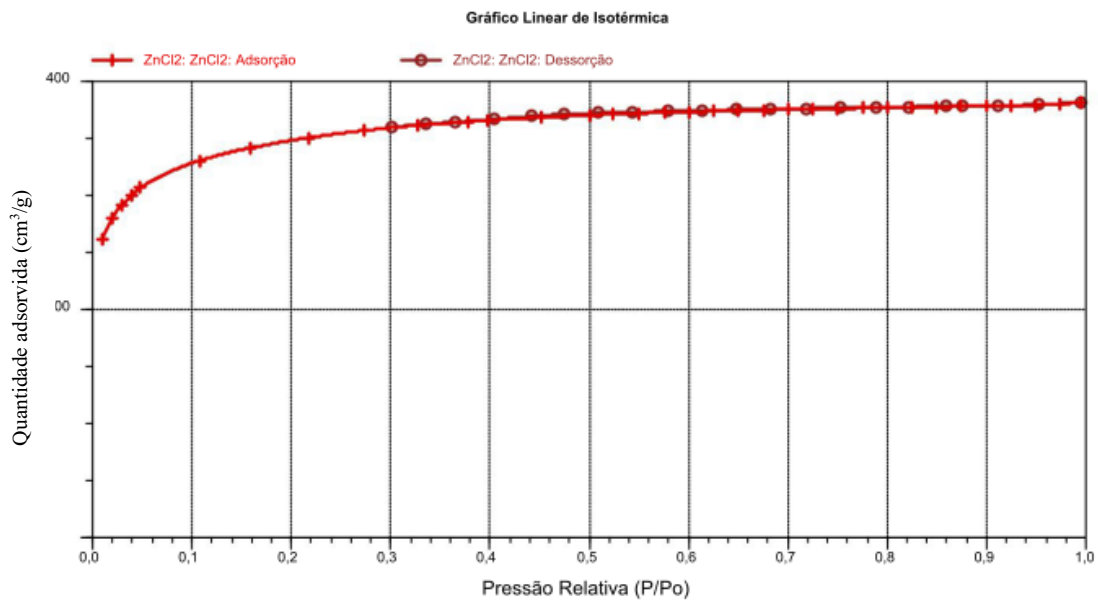


Figura 20: Isoterma de adsorção/dessorção CA-ZnCl₂

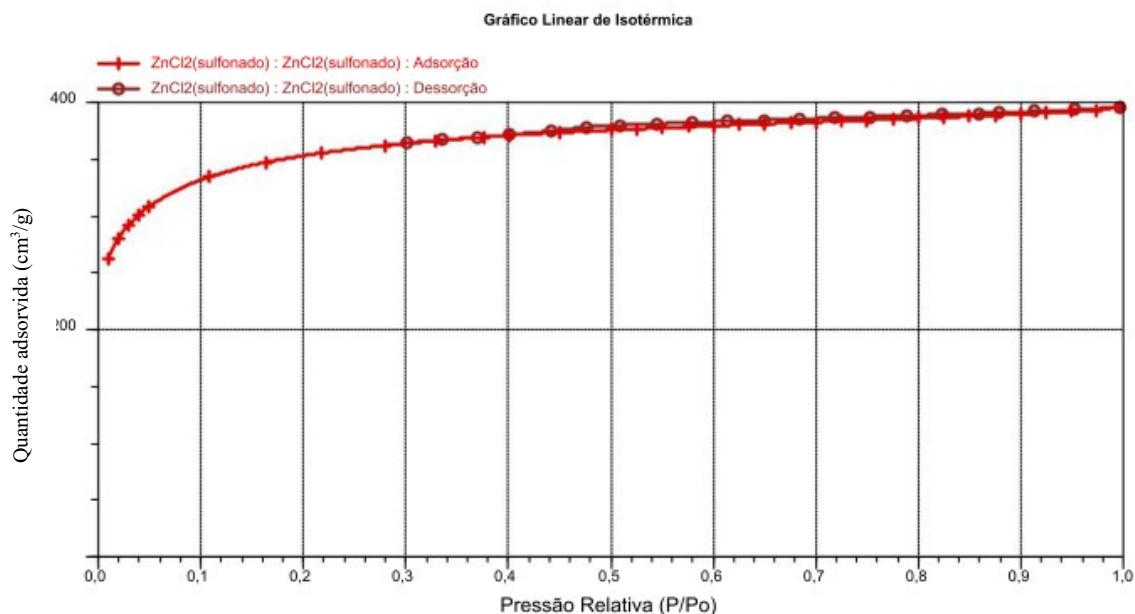


Figura 21: Isoterma de adsorção/dessorção CAS-ZnCl₂

O controle da distribuição do tamanho dos poros e a afinidade superficial do carvão ativado são importantes aspectos na sua preparação. Carvões ativados são, geralmente, microporosos, mas devem conter também macro e mesoporos, que são muito importantes na acessibilidade das moléculas de adsorbato para o interior das partículas, especialmente nas aplicações em fase líquida (GAUDINO 2003).

Nas figuras 14 a 19, foram obtidas as isotermas para análises da capacidade de adsorção dos carvões produzidos, podendo ser notadas as formações de isotermas que caracterizam materiais com porosidade próximas a 2nm, classificados como microporosos (< 2nm) e mesoporosos (> 2 nm). Segundo preceitos estabelecidos pela IUPAC, materiais que apresentam este tipo de porosidade, são importantes para a adsorção de moléculas pequenas em sistemas sólido/gás e de moléculas maiores em sistema sólido/líquido tais como corantes e herbicidas, proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos (GAUDINO, 2003), podendo ser avaliados pelo comportamento em suas curvas de adsorção/dessorção.

Quando se compara o poder de adsorção entre o CA e CAS, produzidos do mesmo ativante, nota-se que os CAS apresentam um maior desempenho em suas adsorções, isso se deve ao fato de se inserir o grupo sulfônico na estrutura, gerando uma alteração na carga superficial da estrutura primária dos CA e CAS. Também pode ser justificativa a alteração no pH de suas superfícies, contribuindo assim para mudanças em suas características adsorptivas. Com o aumento do pH, os grupos básicos e ácidos da superfície do carvão, vão se tornando

ionizados e ficam disponíveis para formar complexos do tipo doador-receptor com o carvão. (GUILARDUCI, *et.al.* 2006)

Fraga 2013, realizou a preparação de carvões ativados e sulfonados a partir de amido de milho e obteve um melhor desempenho com a espécie sulfonada. O autor afirma, que a melhor performance do carvão sulfonado foi correlacionada as suas maiores superfície específica, tamanho e volume de poros, além de levar em análise o efeito da temperatura e tempo de carbonização e temperatura e tempo de sulfonação frente a reação de esterificação.

Carvões ativados com diâmetro de poros menores que 2 nm foram obtidos em vários trabalhos (SCHETINO *et al.*, 2007; BRUM *et al.*, 2008; LIMA, 2010; NOBRE; MOTTA; CASTRO; BIANCHI, 2015; SCHNEIDER, 2017; GOMES; CECHINEL, 2018; MORAIS *et al.*, 2019). De acordo com Heylmann (2015) os microporos são os que fornecem uma alta capacidade de adsorção para moléculas pequenas como gases e solventes de baixo peso molecular; contribuindo com grande parte da área superficial específica do material.

6.2.5- Análises de TG

As curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera inerte e utilizadas para estudar a estabilidade térmica dos diferentes carvões ativados antes e após o processo de sulfonação com H_2SO_4 , estão exibidas nas figuras que se seguem .

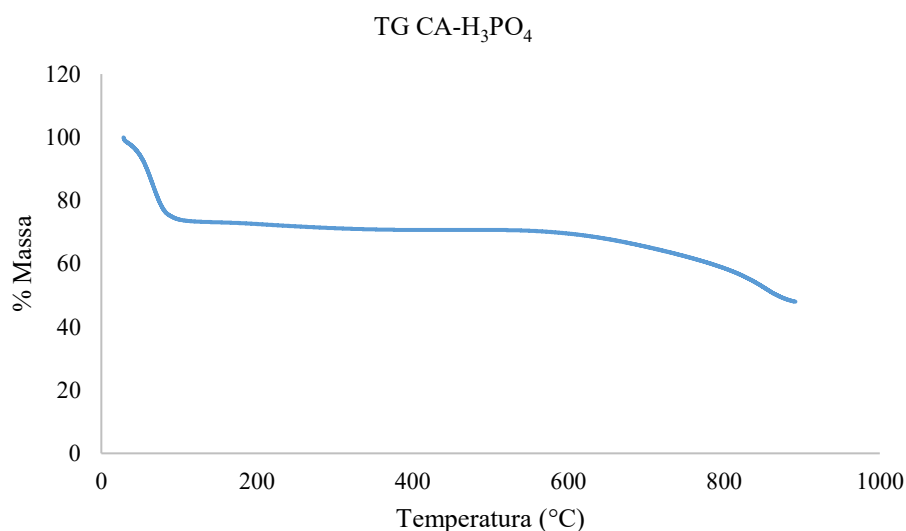


Figura 22: Curva de TG para o CA- H_3PO_4

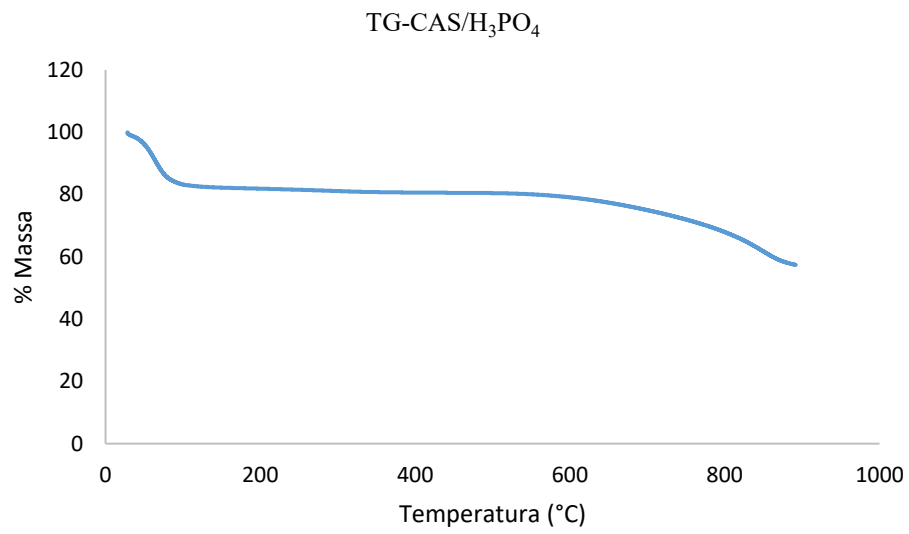
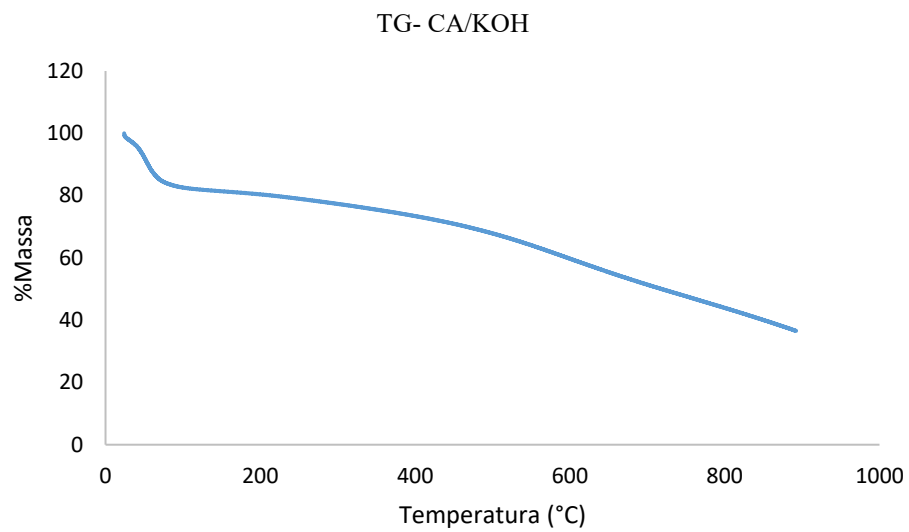
Figura 23: Curva de TG para o CAS-H₃PO₄

Figura 24: Curva de TG para o CA-KOH

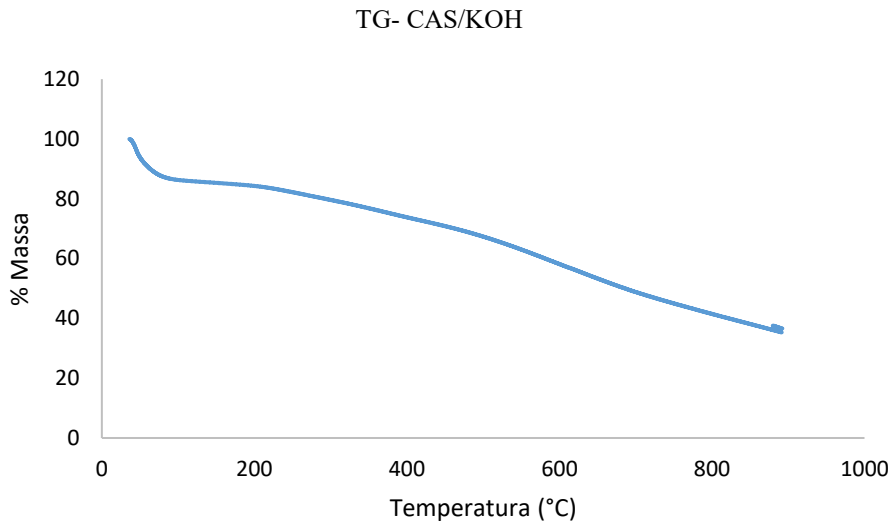
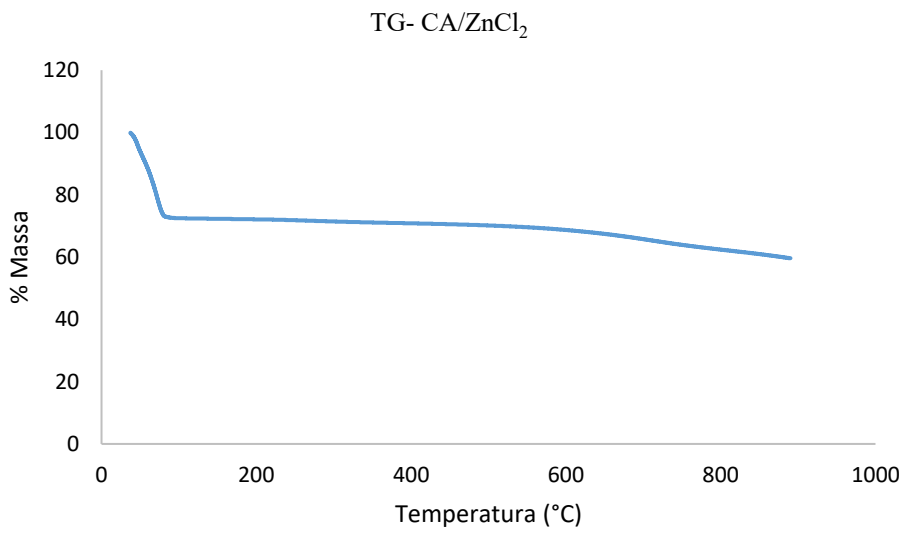


Figura 25: Curva de TG para o CAS-KOH

Figura 26: Curva de TG para o CA-ZnCl₂

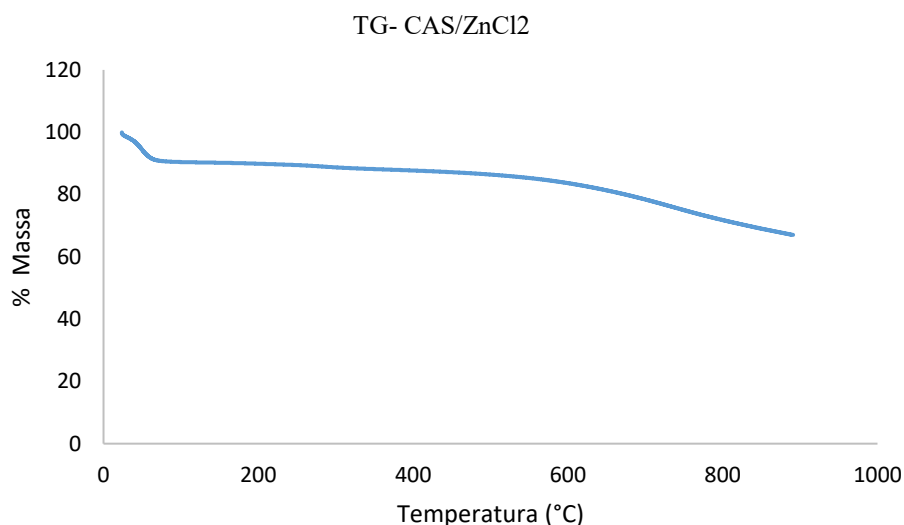


Figura 27: Curva de TG para o CAS-ZnCl₂

Analisando as curvas TG (*Figuras, 20 à 25*), observa-se que os CA e CAS apresentam uma perda de massa mais acentuada nos primeiros 100°C, isso pode ser relacionado com a perda de umidade e alguns compostos voláteis de baixo peso molecular como dióxido de nitrogênio (NO₂), dióxido de carbono (CO₂), gás hidrogênio (H₂) e dióxido de enxofre (SO₂). A partir desta temperatura, a perda de massa do CA e CAS ocorre com taxa de perda de massa praticamente constante, com excessão dos carvões produzidos pelo hidróxido.

Os CA e CAS ativados com KOH, foram os que apresentaram a maior perda de massa, apresentando curvas com declínio maior em relação ao aumento da temperatura. Dutra 2021, em seu trabalho que produziu CA e CAS com ativantes NaOH e ZnCl₂ observou em suas amostras que ambas, apresentaram uma boa estabilidade térmica, com pequenas perdas de massa, entre 35 e 52,5% em massa. Segundo o referido autor, a amostra ativada com NaOH apresenta três pontos de perda de massa bem definidos, sendo que estas ocorrem de uma forma contínua proporcional ao aumento da temperatura, indicando que a presença de contaminantes ou compostos específicos é inexistente, visto que não há quedas bruscas na análise. Utilizando-se destes dados disponíveis, analisando as *figuras 22 e 23*, que se referem à perda de massa do hidróxido de potássio, que possui propriedades semelhantes ao hidróxido de sódio usado pelo autor, nota-se que ambas apresentam comportamento próximos, com uma perda acentuada.

Os CA e CAS ativados com o sal inorgânico ZnCl₂, observa-se um comportamento diferente nos primeiros 100°C de aquecimento, em que o carvão sem sulfonação perde uma maior porcentagem de massa em relação ao composto sulfonado. Como mencionado anteriormente, isso deve-se à quantidade de umidade na amostra. Apesar dessa diferença

relativa no início da perda de massa, os materiais apresentaram estabilidade térmica similar, com temperatura de decomposição entre 295-550 °C. É interessante observar também que ocorreu uma maior perda de massa a partir de 550 °C, mostrando claramente que não houve a formação de cinzas, evidenciando que o carvão ativado obtido possui elevado teor de carbono, o que é desejável para carvões a serem aplicados como adsorventes.

Comparando os CA e CAS, podem -se observar em ambos os comportamentos, uma leve redução da estabilidade térmica observada após sulfonação, pode ser ocasionada pelo enfraquecimento da estrutura carbônica resultante da formação de ligações cruzadas, que são mais propensas a degradação térmica (XIONG, et al., 2018). O aumento do percentual de água adsorvida é resultante da inserção de grupos $-SO_3H$, os quais elevam a hidrofiliabilidade do CA (ROCHA; OLIVEIRA, FRANCA, 2019).

A perda de estabilidade térmica de um composto pode, de fato, resultar em uma degradação mais rápida e em uma maior quantidade de produtos de degradação. A estabilidade térmica de um composto refere-se à sua capacidade de resistir a altas temperaturas sem sofrer decomposição ou degradação significativa. Quando um composto perde estabilidade térmica, torna-se mais suscetível à degradação sob a influência do calor. A sulfonação também, em muitos casos, pode diminuir a estabilidade térmica do material resultante. A sulfonação envolve a introdução de grupos sulfônicos ($-SO_3H$) nas estruturas moleculares do carvão ou em outras substâncias carbonosas. Esses grupos sulfônicos são altamente polares e reativos, o que pode afetar a estabilidade térmica do material (NAHAVANDI et al., 2019).

6.3- Estudos de Adsorção

6.3.1- Ativante H_3PO_4

Para a capacidade de absorção de todos os CA e CAS produzidos, foram analisadas suas capacidades absorptivas diante o herbicida ATZ , no qual foram preparadas em diferentes concentrações (tabela 6) e valores diferentes de pH. Sendo os valores de concentrações estudados, 100, 200, 300 e 500 $mg.L^{-1}$ e temperatura de $25\pm 1^\circ C$.

Tabela 7: Adsorção de ATZ pelos CA/CAS-H₃PO₄

Amostra	Concentração Inicial (mg.L ⁻¹)	PH	Ce Concentração de ATZ (mg.L ⁻¹)	Remoção de ATZ (%)	q Remoção de ATZ pela massa de carvão (mg.g ⁻¹)
CA-H ₃ PO ₄	100	3	0,127610539	99,87239	12,48
	200	3	0,131309395	99,93435	24,98
	300	3	0,134012405	99,95533	37,48
	500	3	0,136004097	99,9728	62,48
	100	6	0,175268878	99,82473	12,48
	200	6	0,177118306	99,91144	24,98
	300	6	0,181813009	99,9394	37,48
	500	6	0,186365447	99,96273	62,48
	100	9	0,20030729	99,79969	12,47
	200	9	0,202156718	99,89892	24,97
	300	9	0,209981221	99,93001	37,47
	500	9	0,215814033	99,95684	62,47
CAS-H ₃ PO ₄	100	3	0,090621977	99,90938	12,49
	200	3	0,092755932	99,95362	24,99
	300	3	0,091333295	99,96956	37,49
	500	3	0,103852501	99,97923	62,49
	100	6	0,133158823	99,86684	12,48
	200	6	0,13458146	99,93271	24,98
	300	6	0,136146361	99,95462	37,48
	500	6	0,137426734	99,97251	62,48
	100	9	0,134154669	99,86585	12,48
	200	9	0,136146361	99,93193	24,98
	300	9	0,13728447	99,95424	37,48
	500	9	0,141979173	99,9716	62,48

FONTE: O autor

As isotermas de adsorções, foram construídas de acordo com as diferentes concentrações e valores de pH. Para cada amostra foi construída uma isoterma diferente, usando como parâmetros os índices de quantidade removida de ATZ (q) e a concentração final em mg.L⁻¹ (C_e) do herbicida.

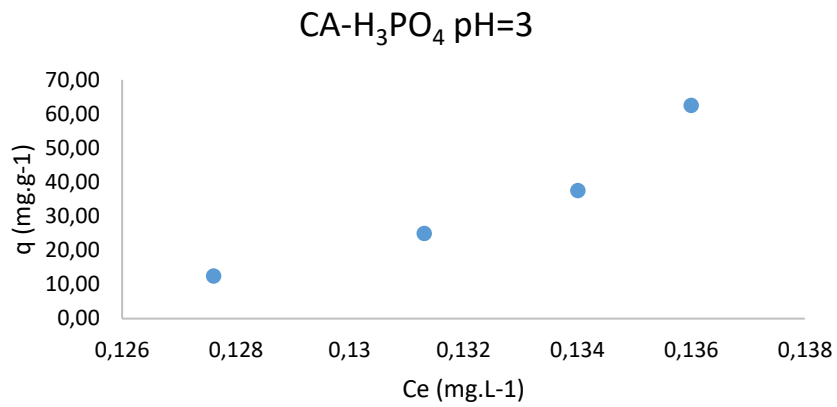


Figura 28: Curva de Adsorção de ATZ por CA-H₃PO₄/pH=3,0

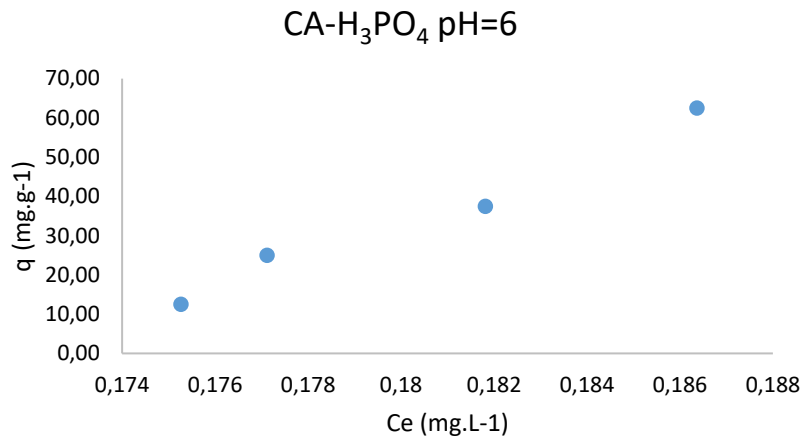


Figura 29: Curva de Adsorção de ATZ por CA-H₃PO₄/pH=6

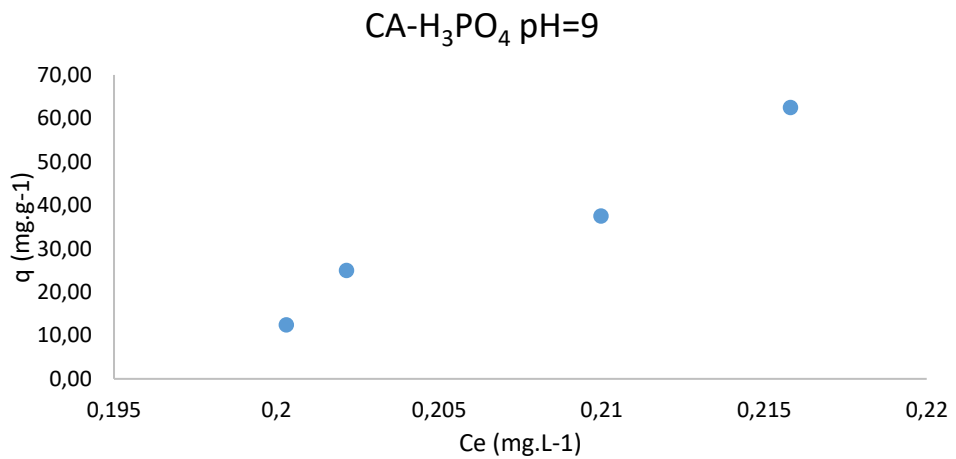


Figura 30: Curva de Adsorção de ATZ por CA-H₃PO₄/pH=9

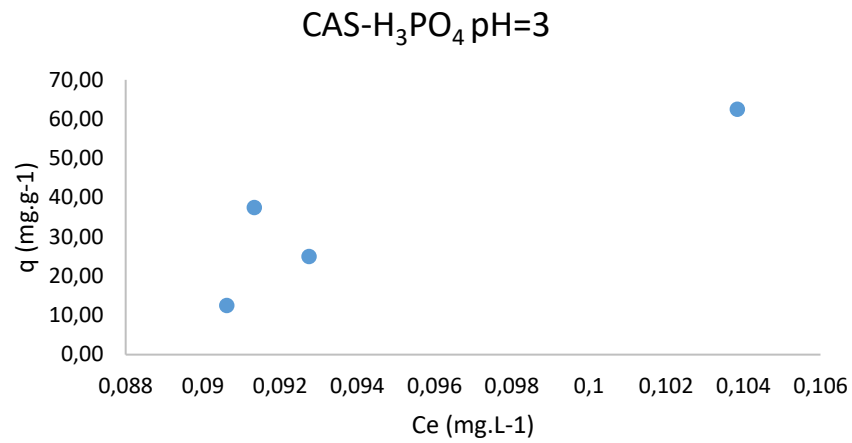


Figura 31: Curva de Adsorção de ATZ por CAS-H₃PO₄/pH=3

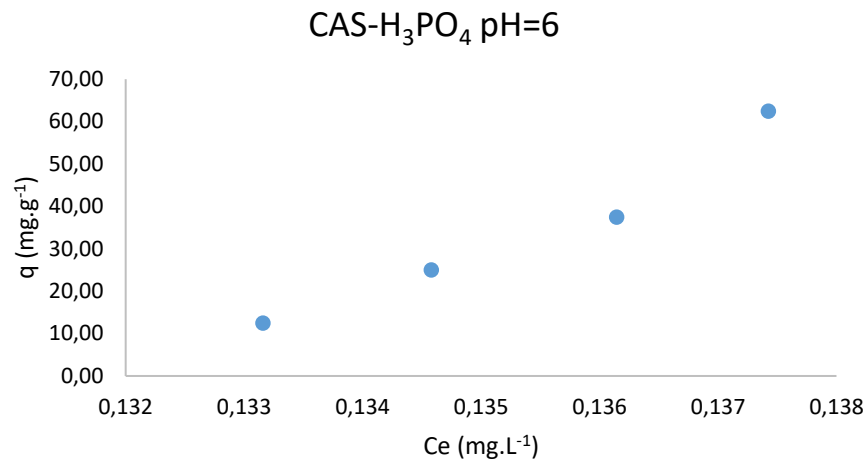


Figura 32: Curva de Adsorção de ATZ por CAS-H₃PO₄/pH=6

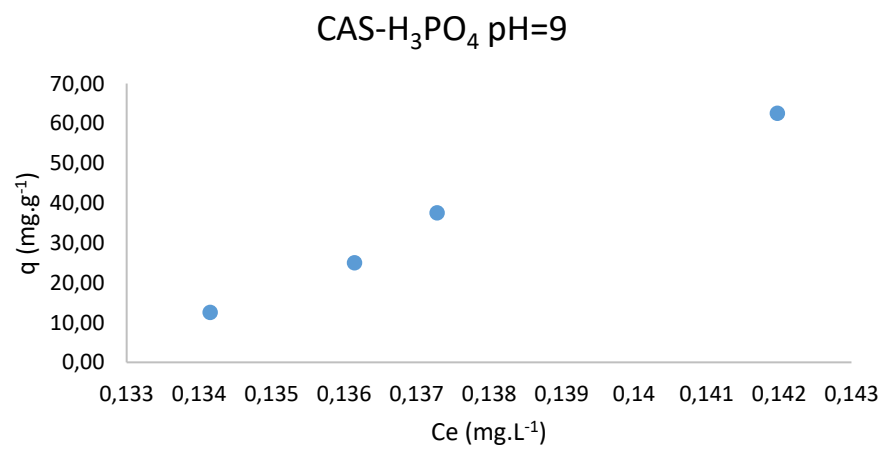


Figura 33: Curva de Adsorção de ATZ por CAS-H₃PO₄/pH=9

6.3.2- Ativante KOH

Assim como nos carvões ativados à base do ácido fosfórico, o hidróxido de potássio demonstra ter potencial de adsorção em todos os CA e CAS produzidos, foram analisadas suas capacidades adsorptivas diante o herbicida ATZ , no qual foram preparadas em diferentes concentrações (tabela 7) e valores diferentes de pH. Sendo os valores de concentrações estudados, 100, 200, 300 e 500 mg.L⁻¹ e temperatura de 25±1°C

Tabela 8: Adsorção de ATZ pelos CA/CAS-KOH

Amostra	Concentração Inicial (mg.L ⁻¹)	PH	Ce Concentração de ATZ (mg.L ⁻¹)	Remoção de ATZ (%)	q Remoção de ATZ pela massa de carvão (mg.g ⁻¹)
CA-KOH	100	3	0,341148353	99,65885	12,46
	200	3	0,345985318	99,82701	24,96
	300	3	0,350110966	99,8833	37,46
	500	3	0,360211688	99,92796	62,45
	100	6	0,338018551	99,66198	12,46
	200	6	0,344420418	99,82779	24,96
	300	6	0,347550219	99,88415	37,46
	500	6	0,350964548	99,92981	62,46
	100	9	0,241421499	99,75858	12,47
	200	9	0,2429864	99,87851	24,97
	300	9	0,245120355	99,91829	37,47
	500	9	0,260342571	99,94793	62,47
CAS-KOH	100	3	0,27414215	99,72586	12,47
	200	3	0,279263643	99,86037	24,97
	300	3	0,281113071	99,9063	37,46
	500	3	0,287372674	99,94253	62,46
	100	6	0,254082968	99,74592	12,47
	200	6	0,2637569	99,86812	24,97
	300	6	0,266744437	99,91109	37,47
	500	6	0,272292722	99,94554	62,47
	100	9	0,350964548	99,64904	12,46
	200	9	0,366471291	99,81676	24,95
	300	9	0,370312411	99,87656	37,45
	500	9	0,373015421	99,9254	62,45

Fonte: O autor

As isotermas de adsorções, foram construídas de acordo com as diferentes concentrações e valores de pH. Para cada amostra foi construída uma isoterma diferente, usando como parâmetros os índices de quantidade removida de ATZ (q) e a concentração final em mg.L^{-1} (C_e) do herbicida

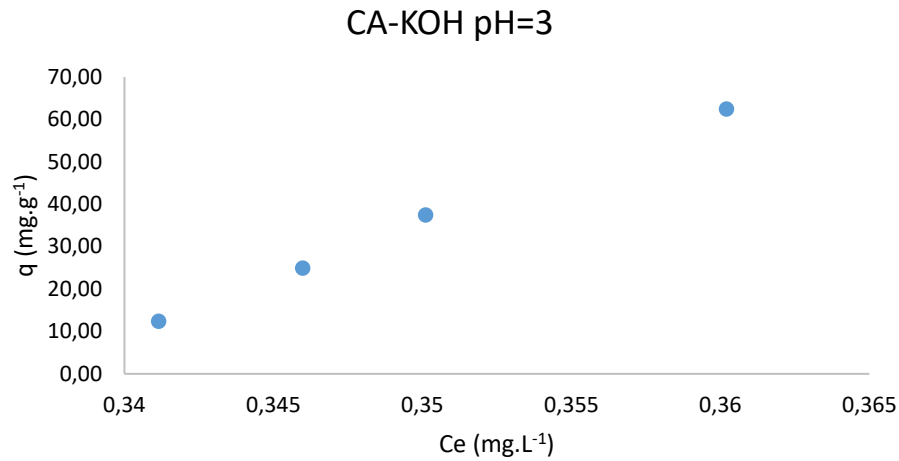


Figura 34: Curva de Adsorção de ATZ por CA-KOH/pH=3

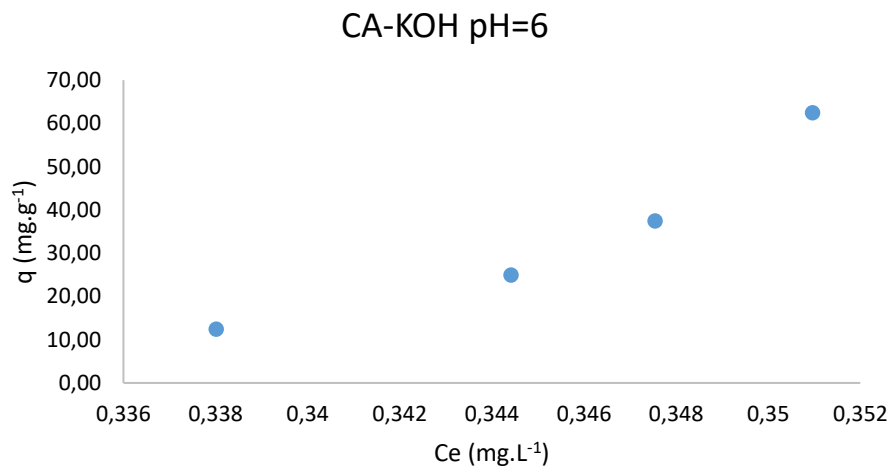


Figura 35: Curva de Adsorção de ATZ por CA-KOH/pH=6

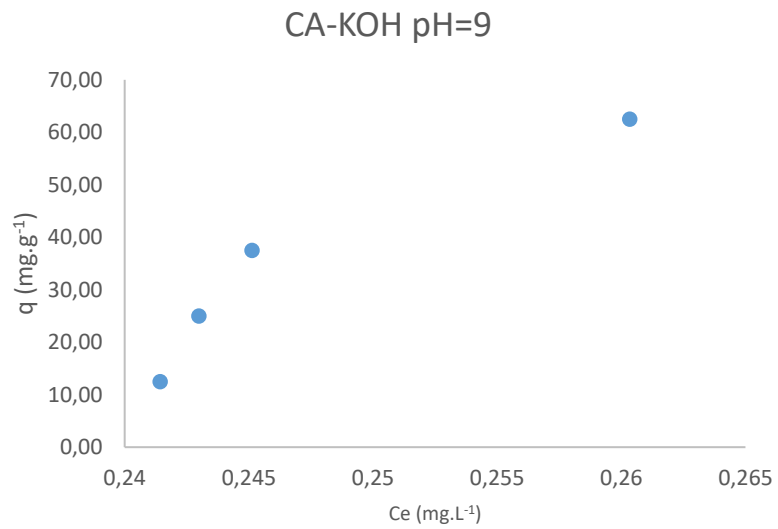


Figura 36: Curva de Adsorção de ATZ por CA-KOH/pH=9

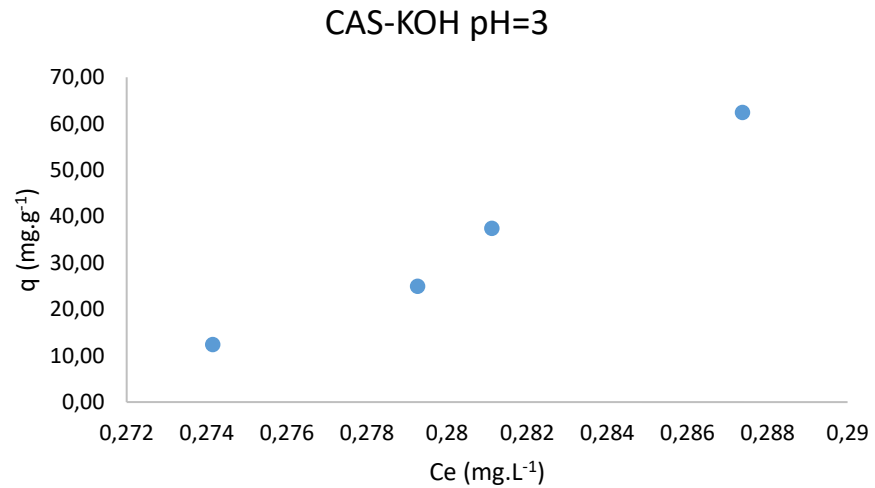


Figura 37: Curva de Adsorção de ATZ por CAS-KOH/pH=3

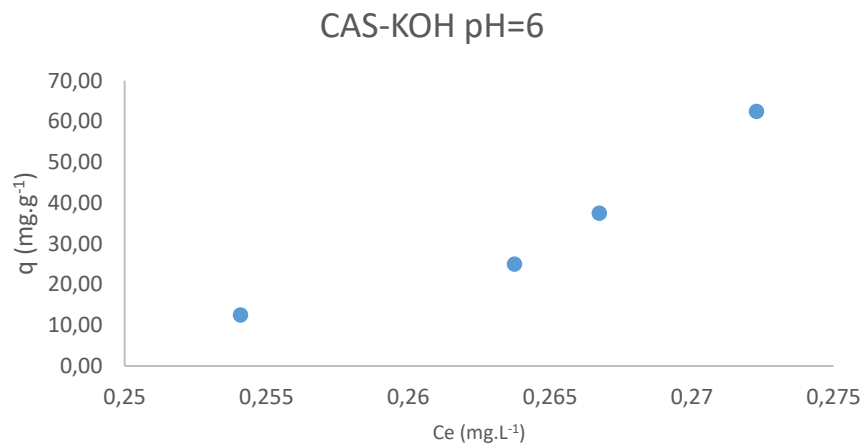


Figura 38: Curva de Adsorção de ATZ por CAS-KOH/pH=6

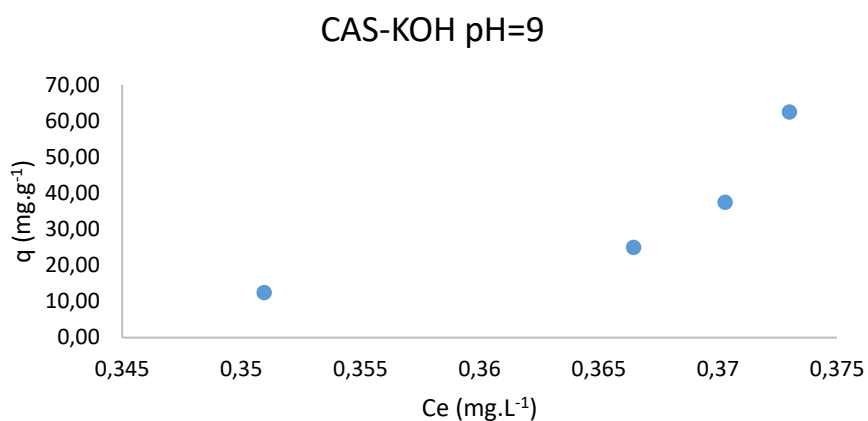


Figura 39: Curva de Adsorção de ATZ por CAS-KOH/pH=9

6.3.3- Ativante ZnCl₂

Assim como nos carvões ativados à base do ácido fosfórico e hidróxido de potássio o cloreto de zinco, na literatura é um dos mais estudados demonstrando ter grande potencial de adsorção em todos os CA e CAS produzidos, foram analisadas suas capacidades adsorptivas diante o herbicida ATZ, no qual foram preparadas em diferentes concentrações (tabela 9) e valores diferentes de pH. Sendo os valores de concentrações estudados, 100, 200, 300 e 500 mg.L⁻¹ e temperatura de 25±1°C

Tabela 9: Adsorção de ATZ pelos CA/CAS-ZnCl₂

Amostra	Concentração Inicial (mg.L ⁻¹)	PH	Ce Concentração de ATZ (mg.L ⁻¹)	Remoção de ATZ (%)	q Remoção de ATZ pela massa de carvão (mg.g ⁻¹)
CA-ZnCl ₂	100	3	0,052779833	99,94722	12,49
	200	3	0,056620953	99,97169	24,99
	300	3	0,058185853	99,9806	37,49
	500	3	0,059181699	99,98816	62,49
	100	6	0,055056052	99,94494	12,49
	200	6	0,060177545	99,96991	24,99
	300	6	0,070847323	99,97638	37,49
	500	6	0,076253343	99,98475	62,49
	100	9	0,077249189	99,92275	12,49
	200	9	0,084931429	99,95753	24,99
	300	9	0,089910658	99,97003	37,49
	500	9	0,098873271	99,98023	62,49

CAS- ZnCl ₂	100	3	0,042821374	99,95718	12,49
	200	3	0,046804757	99,9766	24,99
	300	3	0,050503613	99,98317	37,49
	500	3	0,051783987	99,98964	62,49
	100	6	0,05306436	99,94694	12,49
	200	6	0,059893018	99,97005	24,99
	300	6	0,069282422	99,97691	37,49
	500	6	0,07383486	99,98523	62,49
	100	9	0,102998919	99,897	12,49
	200	9	0,115518124	99,94224	24,99
	300	9	0,12419621	99,9586	37,48
	500	9	0,137426734	99,97251	62,48

Fonte: O autor

As isotermas de adsorções, foram construídas de acordo com as diferentes concentrações e valores de pH. Para cada amostra foi construída uma isoterma diferente, usando como parâmetros os índices de quantidade removida de ATZ (q) e a concentração final em mg.L^{-1} (C_e) do herbicida

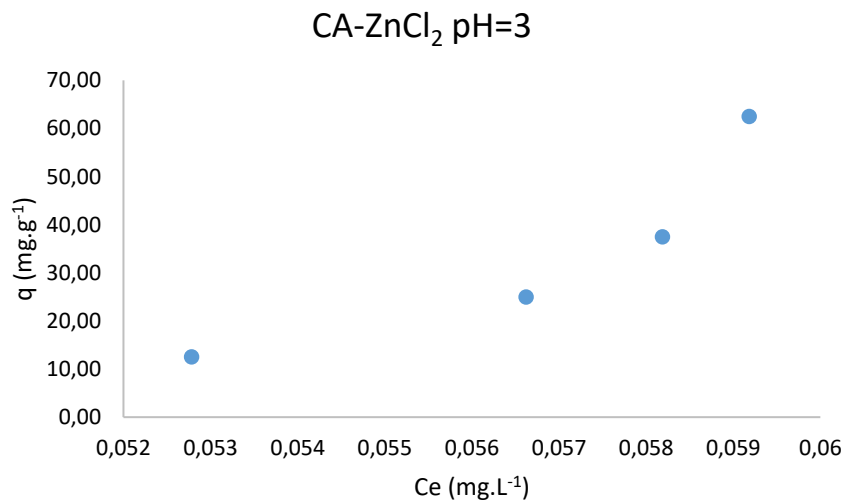


Figura 40: Curva de Adsorção de ATZ por CA/ZnCl₂/pH=3

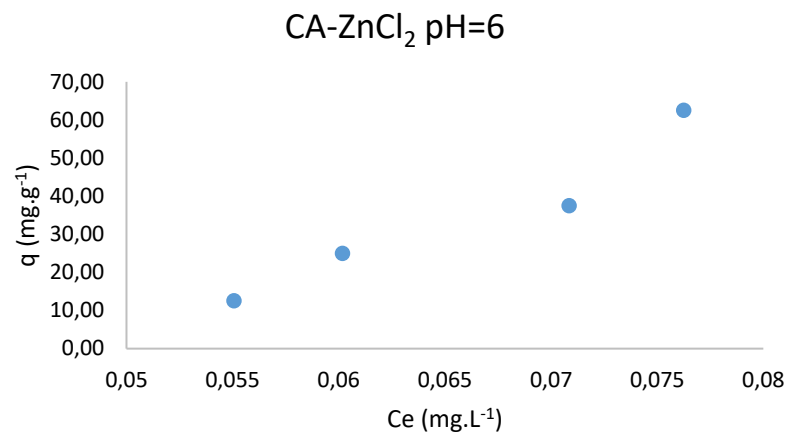


Figura 41: Curva de Adsorção de ATZ por CA/ZnCl₂/pH=6

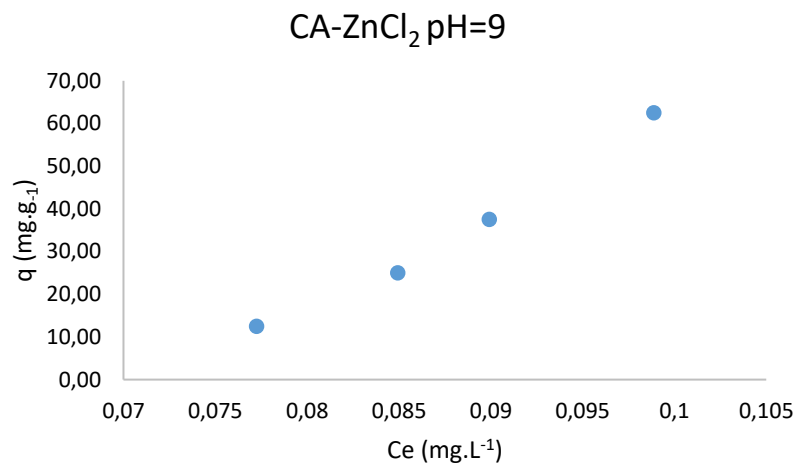


Figura 42: Curva de Adsorção de ATZ por CA/ZnCl₂/pH=9

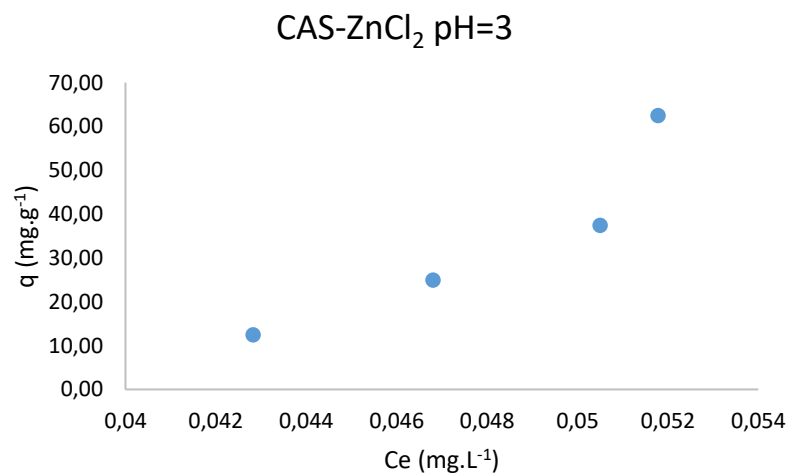


Figura 43: Curva de Adsorção de ATZ por CAS/ZnCl₂/pH=3

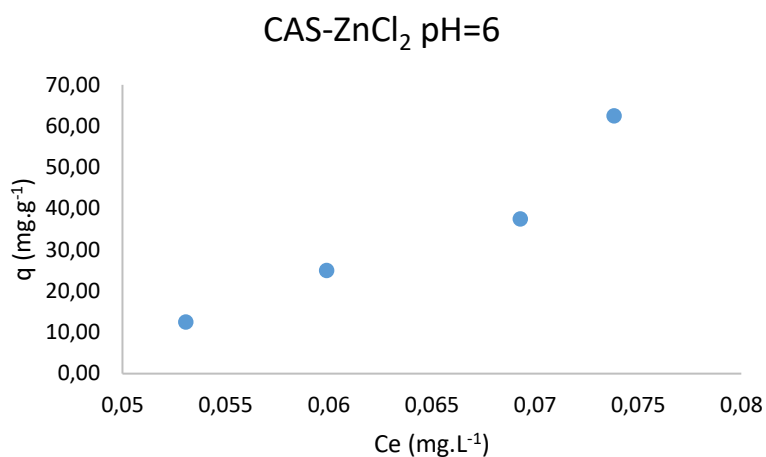


Figura 44: Curva de Adsorção de ATZ por CAS/ZnCl₂/pH=6

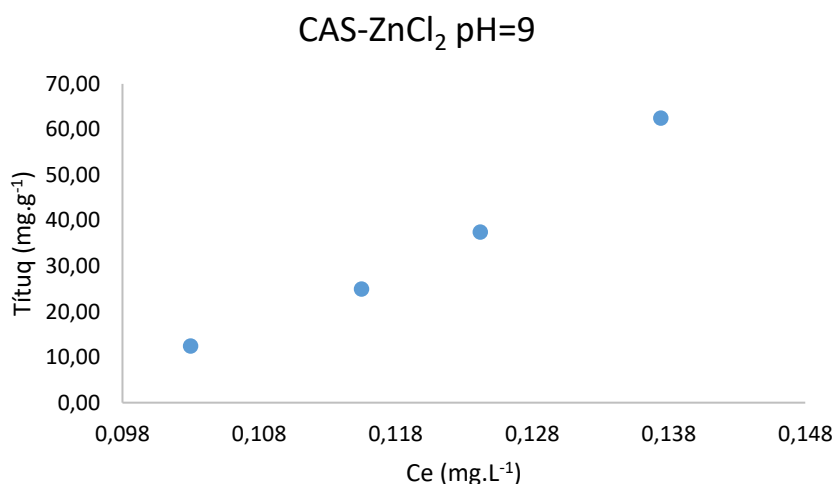


Figura 45: Curva de Adsorção de ATZ por CAS/ZnCl₂/pH=9

Os carvões apresentaram comportamento de adsorções praticamente iguais, com grande capacidade adsortiva, removendo praticamente 100%, da quantidade de herbicida adicionado para os testes. Isso pode ser relacionado às condições adotadas para os testes, como quantidade de adsorvente utilizada e o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato.

As características das isotermas obtidas se classificam com aspecto S; De acordo com Smith *et.al.* 1958, as isotermas para adsorção de solutos orgânicos são divididas em quatro principais classes (Classificação de Giles), (*figura 43*) de acordo com a natureza da inclinação da porção inicial da curva, e posteriormente em subgrupos. As principais classes são: (I) Curvas S, indicativas da orientação vertical de moléculas adsorvidas na superfície. (II) Curvas L, as normais ou “Langmuir” isotermas, geralmente indicativas de moléculas adsorvidas planas na

superfície, ou, às vezes, de íons adsorvidos orientados verticalmente com propriedades particularmente fortes, atração intermolecular. (III) Curvas H (“I alta afinidade”) (começando em um valor positivo no eixo “concentração no sólido”), muitas vezes dado por solutos adsorvidos como micelas iônicas e por troca de íons de alta afinidade com íons de baixa afinidade. (IV) Curvas C (“partição constante”), curvas lineares, dadas por solutos que penetram no sólido mais facilmente do que o solvente.

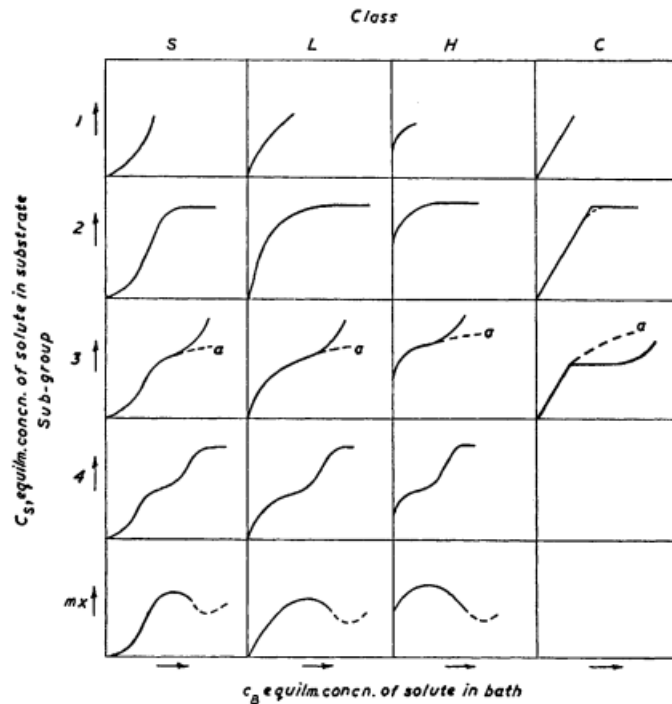


Figura 46: Classificações de Giles, para as isotermas

Nas curvas tipo S, aplica-se a condição de que quanto mais soluto já estiver adsorvido, mais fácil será a fixação de montantes adicionais. Isto implica em uma chamada associação lateral entre moléculas adsorvidas, ajudando a mantê-las na superfície. A esse tipo de adsorção dá-se o nome de “adsorção cooperativa” (SUBRAMANIAN, 1952). As isotermas obtidas se comportam de acordo com o subgrupo 4, indicando a formação de camadas múltiplas de adsorbato adsorvido. Este fato pode justificar a alta porcentagem de adsorção do herbicida em todos os testes realizados.

Na literatura são encontrados várias publicações à cerca de adsorção de ATZ e com isotermas dos tipos I e II, como Lazarotto, *et.al.*2022, que realizaram a adsorção do herbicida com carvão ativado com $ZnCl_2$, porém obtiveram resultados com pH em escala de neutralidade e com uma concentração do herbicida apenas na faixa de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$. Já Schmidt, *et.al.* 2022, realizou a adsorção do mesmo herbicida com carvão proveniente da casca de milho e foi ativado com H_3PO_4 . As isotermas obtidas foram classificadas como tipo I, porém as concentrações de

ATZ em seus testes foram de 0,05 a 0,5 mg.L⁻¹ e com PH em torno da neutralidade. Vale ressaltar que nenhum dos trabalhos mencionados anteriormente usou a técnica de sulfonação em seus estudos.

O comportamento das curvas podem ter sido obtidos devido a vários fatores, como concentrações do adsorbato, quantidade utilizada do adsorvente, bem como o tempo de contato entre os CA/CAS e o herbicida, ou até mesmo a variância de pH.

7 CONCLUSÃO

Este trabalho foram obtidos dados experimentais para a adsorção do herbicida atrazina (ATZ), utilizando os carvões ativados como adsorvente. A partir dos resultados alcançados, podem-se fazer as seguintes considerações:

Os carbonos sulfonados ácidos podem ser preparados por meio de tratamento com ácido sulfúrico. No entanto, esse tratamento modifica as propriedades texturais dos carbonos originais. Pode-se observar que, carbonos com poros menores sofrem um certo aumento em seus diâmetros após tratamento com ácido. Além disso, o tratamento tornando o meio ácido altera o pH da superfície dos carbonos. Mesmo os carbonos que apresentam superfícies básicas, como o produzido à base de KOH, tornam-se mais ácidos após o tratamento com ácido sulfúrico. Essa acidez ocorre porque novos grupos sulfônicos são gerados na superfície durante o tratamento.

O processo de adsorção utilizando os carvões produzidos se mostrou favorável com relação as soluções de atrazina em diferentes concentrações e em diferentes valores de pH. Ambos os carvões que apresentaram altas capacidades adsorptivas, sendo as isotermas obtidas tendo comportamento semelhantes entre si, sendo classificadas como tipo S, indicando a adsorção em multicamadas, resultando em uma remoção de praticamente 100% do herbicida adicionado. Porém deve-se levar em consideração o tempo de contato entre adsorvente adsorbato, que foi relativamente alto. Outros fatores que podem ser destacados é a quantidade de adsorvente utilizada e as concentrações das soluções do herbicida, que pode ter eventualmente interferido nos processos de remoções, pois observa-se que quanto maior a concentração, maior a adsorção.

A este respeito, para trabalhos futuros, podem ser utilizados e estudados, as variações no tempo de contato entre os CA/CAS e as soluções de ATZ, bem como a quantidade de adsorvente utilizada neste tempo de contato. Assim como analisar a interferência da temperatura e até mesmo a fixação na escala de pH.

8 REFERÊNCIAS

ALABA, P. A. et al. Insight into wastewater decontamination using polymeric adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 2, p. 1651–1672, 2018

ALDANA-PÉREZ, A.; LARTUNDO-ROJAS, L.; GÓMEZ, R.; NIÑO-GÓMEZ, M. E. Sulfonic groups anchored.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. – *Activated Carbon Adsorption*. Taylor e Francis Group – Boca Raton-Flórida – USA-2005. BRASIL. Portaria nº 2914 de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. 2011.

BARBOSA, T. M. Avaliação Comparativa de Tratamentos Térmicos e Químicos na preparação de Carvão Ativado a partir de Torta Prensada de *Raphanus Sativus* para remoção de Azul de Metileno. 159 f. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

BOLIGON, J. Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel. 2015, 87f. Dissertação - (Mestrado em Profissional em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, PR, 2015. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/1386>. Acesso em: 02 jan. 2024.

BRANDÃO, A. C. T., QUEIROZ, V., SILVA, R. G. C. "Síntese E Caracterização De Carvão Ativado Quimicamente Com H_3PO_4 E Naoh À Partir Da Casca De Pequi (*Caryocar Brasiliense*)", *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 8, p. 60945–60962, 2020. DOI: 10.34117/bjdv6n8-493. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/index.php/BRJD/article/download/15444/12713> Acesso em: 05.jan.2024

CARVALHO, Dayane S. de. Estudo da dessorção seletiva do corante reativo em carvão ativado. 2013, 121 f. Dissertação - (Mestrado de desenvolvimento de Processos) - Universidade Estadual de Maringá, Paraná, PR, 2013. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/3741>. Acesso em: 04 jan. 2024.

CASSIANA C. MONTAGNER CRISTIANE VIDALRAP HAEL D. ACAYABA;
Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos,
eco toxicológicos e regulatórios Quím. Nova 40 (9) • Nov 2017

CHEN, C. X., HUANG, B., LI, T., WU, G. F., “Preparation of phosphoric acid activated carbon
from sugarcane bagasse by mechanochemical process.” 2012.

CHIAVELLI, A.C. GODOY, R. DA SILVEIRA, P.D.S. SANTOS, T.A.M. LOPES, O.O.
SANTOS, J.V. Visentainer Optimization of milk sample cleanup using response surface
methodology Food Analytical Methods, 13 (2019), pp. 166-175, 10.1007/s12161-019-01567-8

COELHO, E. R. C. Influência da pré-oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio na
remoção de atrazina em filtros lentos de areia e carvão ativado granular para tratamento de
águas de abastecimento. 2002. 230 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Escola de
Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

COUTINHO, A. R. et al., Preparação e caracterização de carvões ativados produzidos a
partir da borracha de pneus usados. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em
Iniciação Científica, 2005

DE SALES, Priscila. F.; BERTOLI, Alexandre C.; PINTO, Felipe M.; MAGRIOTIS, Zuy
Maria. Produção, caracterização e aplicação do carvão ativado obtido a partir do sabugo de
milho: a busca pelo reaproveitamento de um resíduo agroindustrial. Revista Virtual de Química,
Niterói, RJ, v.7, n.4, 21 jan. 2015. ISSN 1984-6835. Disponível em: [http://rvq-
sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/831](http://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/831). Acesso em: 04 jan. 2024

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in
wastewater: a review of the literature. International Journal of Hygiene and Environmental
Health 2011, 214, 442.

DEMOGURSKI, L. DA S. Remoção dos poluentes emergentes paracetamol e diclofenaco
sódico por adsorção em carvão ativado em pó. p. 63, 2019.

Disponível em:
<http://bvsmis.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>.

DROGUETT, S.E., Elementos de Catalisis Heterogenea. Secretaria General de la Organization de los Estados Americanos, Washington, 1983

DUTRA, D. K. R.; Obtenção de carvão ativado a partir do resíduo de casca do eucalipto branco. 2021. Monografia (Graduação em Química Industrial) – Universidade do Vale do Taquari - Univates, Lajeado, 06 jul. 2021. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10737/3250>. Acesso em: 11 de janeiro de 2024

EC. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the council. Official Journal of the European Union, 2008.

EL-HENDAWI, A.A.; ALEXANDER, A.J.; ANDREWS, R.J.; FORREST, G., Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 82: 272, 2008,

FORTUNATO, A. B. "Produção de carvão ativado a partir de biomassa: petróleo de buriti", Universidade Federal da Grande Dourados p. 50, 2018.

FRAGA, A. C. Valorização de matérias primas residuais: geração de adsorventes e catalisadores. 2013.119p. Dissertação (Mestrado profissional em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

GHOSH, P. K.; PHILIP, L. Environmental significance of atrazine in aqueous systems and its removal by biological processes: an overview. Global NEST Journal, Guwahati, v.8, n.2, p.159-178, 2006.

GRAYMORE, M.; STAGNITI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. Environment International, Victoria, v.26, p.483-495. 2001.

HEYLMANN, K. K. A. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêssego no tratamento de efluente têxtil. 2015, 74f. Monografia (Graduação) - Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015. Disponível em: <https://wp.ufpel.edu.br/esa/files/2016/03/TCC-KellyHeylmann-1.pdf>. Acesso em: 02 jan. 2024 http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151_eng.pdf >.

JENSEN, C. U.; RODRIGUEZ-GUERRERO, J. K.; KARATZOS, S.; OLOFSSON, G.; IVERSEN, S. B. Fundamentals of Hydrofaction™ : renewable crude oil from woody biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v.7, p. 495–509, 2017.

LIMA, R. B. Processo para a produção de carvão ativado a partir do subproduto resultante da lixívia alcalina da cinza da casca de arroz. 2010, 11f.. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/94292>. Acesso em: 04 jan.2024

LIMONS, R. S. Avaliação do potencial de utilização da macrófita aquática seca *Salvinia* sp. no tratamento de efluentes de fecularia. 2008. 101. Dissertação - Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Toledo, 2008.

LINHARES, F. de A.; MARCÍLIO, N. R., MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. *Scientia cum Industria*. 4. 74-79, 2016. DOI:10.18226/23185279.v4iss2p74

LOUREIRO, L. F. Avaliação da Adsorção do Herbicida 2,4-D em Carvão Ativado em Pó e Granular Por Meio de Análises de Isotermas de Adsorção Utilizando Diferentes Qualidades de Água. 2012. Dissertação (Mestre em Engenharia Ambiental)- Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, [S. l.], 2012.

MARECICK, R.; KROLICZAK, P.; CZACZYK, K.; BIALAS, W.; OLEJNIK, A.; CYPLIK, P. Atrazine degradation by aerobic microorganisms isolated from the rhizosphere of sweet flag (*Acorus calamus* L.). *Biodegradation*, Poznan, v.19, p.293-301, 2008.

MARTINI, A. S. "Obtenção de carvão ativado a partir da tripa de celulose proveniente da produção de salsicha", 2023. .

MATTSON, JAMES, S. E. MARK, HARRY B. – Activated Carbon –Maecell Decker INC, New York, 1971.

MEZZARI, I. A. Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

modified forms of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 415, p. 127-132, 2014.

MONTAGNER, CASSIANA C.; VIDAL, CRISTIANE; ACAYABA, RAPHAEL D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, v. 40, p. 1094-1110, 2017.

MOPOUNG, S. Chemical composition and hysical properties of charcoal and activated charcoal from peel and bunch of banana. *NU Sci.J.*2008, 2(1), 107-119

MOPOUNG, S., MOONSRI, P., PALAS, W., et al. "Characterization and Properties of Activated Carbon Prepared from Tamarind Seeds by KOH Activation for Fe(III) Adsorption from Aqueous Solution", *Scientific World Journal*, v. 2015, 2015. DOI: 10.1155/2015/415961.

MORAIS, E. D. de. Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo do cocode-baía (cocosnuciferalinn) utilizando H₃PO₄, CH₃COONa e KOH como ativantes. 2014. 70f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, jun. 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/22732>. Acesso em: 05 jan. 2024.

MOREIRA, S. de A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1717-1722, 2016

OMS. Guidelines for drinking-water quality - 4th ed., 2011. Disponível em: <
on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid. *Fuel*, v.100, p. 128-138, 2012

PARK, Y.; SUN, Z.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Removal of herbicides from aqueous solutions by modified forms of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 415, p. 127-132, 2014.

RAY, S. S.; GUSAIN, R; KUMA, N. Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics. Elsevier. 2020

ROVANI, Suzimara. Preparo e caracterização de carvão e carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais e aplicação na remoção de estrogênios. 2015, 153f. Tese (Doutorado) – Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, ago. 2015. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/131683/000981338.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 05 jan. 2024.

SANTANA, Gregório Mateus; TRUGUILHO, Paulo Fernando; BORGES, Willian Miguel da Silva; BIANCHI, Maria Lúcia; PAES, Juares Benigno; NOBRE, João Rodrigo Coimbra; MORAIS, Rayssa de Medeiros. Carvão ativado a partir de resíduos de bambu (*Bambusa vulgaris*) utilizando CO₂ como agente ativante para adsorção de azul de metileno e fenol. *Ciência Florestal*, Santa Maria, RS, v. 29, n. 2, p. 769-778, abr./jun. 2019. ISSN 1980-5098. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/cflo/v29n2/1980-5098-cflo-29-02-769.pdf>. Acesso em: 04 jan. 2024.

SANTOS, Mateus P. F. Carvão ativado: influência das características químicas do precursor de carbono nas suas propriedades e aplicação na imobilização da pepsina. 2018, 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB, Itapetinga, BA, fev. 2018. Disponível em: <http://www2.uesb.br/ppg/ppgecal/wpcontent/uploads/2018/04/MATEUS-PEREIRA-FLORES-SANTOS.pdf>. Acesso em: 05.janeiro de2024

SCHETTINO Jr., Miguel A. FREITAS, Jair C. C.; CUNHA, Alfredo G.; EMMERICH, Francisco G.; SOARES, Ana B.; SILVA, Paulo R. N. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. *Química Nova*, São Paulo, SP, v.30, n.7, 2007. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000700031&script=sci_arttext. Acesso em: 05 jan. 2024.

SMITH,N.; MACEWAN,G.; AREAS, S.S.; Studies in Adsorption. Part XI.* A System"3973 786. v. 846, 1958.

SUBRAMANIAN, J.; GILES, MEHTA, STEWART,, 1954, 4360. Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity," Butterworths, London, 1951, p. 162.

_____ West, Carroll, and Whitcomb, J . Phys. Chem., 1952, 56, 1054;

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. The Incorporation of Water Treatment Effects on Pesticide Removal and Transformations in Food Quality Protection Act (FQPA) Drinking Water Assessments. 2001

_____. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY.

Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/vd/a/WhZsdm7kht9JRrq9w8VNxYn/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: em 21 de dezembro de 2023. (a)

VARGAS, A. M. M. Preparação e caracterização de carvões ativados obtidos a partir de vagens de Flamboyant (*Delonix regia*) mediante ativação química com NaOH. 2010, 88f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2010. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/3900/1/000183931.pdf>. Acesso em: 04 Jan. 2024

VIERA VALENCIA, L. F., GARCIA GIRALDO, D Remoção dos corantes têxteis Índigo Carmim e Azul de Metileno pelo processo de adsorção utilizando pirita, *Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951–952., v. 2, 2019.

WANG, J., WU, F. A., WANG, M., et al. "Preparation of activated carbon from a renewable agricultural residue of pruning mulberry shoot", *African Journal of Biotechnology*, v. 9, n. 19, p. 2762–2767, 2010. DOI: 10.5897/AJB09.1421. .