

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FELIPE DUARTE SOARES BARBOSA

**UTILIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO DE OSSOS BOVINOS COMO AGENTE  
ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D (ÁCIDO  
DICLOROFENOXIACÉTICO)**

Maceió – AL

2022

FELIPE DUARTE SOARES BARBOSA

**UTILIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO DE OSSOS BOVINOS COMO AGENTE  
ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D (ÁCIDO  
DICLOROFENOXIACÉTICO)**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Sandra Helena Vieira de Carvalho

Coorientador: Prof. Dr. Rodolfo Junqueira Brandão

Maceió – AL

2022

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária Responsável: Livia Silva dos Santos CRB - 1670

B238u Barbosa, Felipe Duarte Soares.

Utilização do carvão ativado de ossos bovinos como agente adsorvente para remoção do herbicida 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético) / Felipe Duarte Soares Barbosa. – Maceió, 2023.

60 f.:il. color.

Orientadora: Sandra Helena Vieira de Carvalho.

Coorientador: Rodolfo Junqueira Brandão.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 54-60

1. Herbicida. 2. Ácido diclorofenoxiacético (2,4-D). 3. Adsorvente – Carvão ativado. 4. Agricultura - Herbicida. I. Título

CDU: 632.954

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, a minha esposa, pelo companheirismo, pelos incentivos e por sempre acreditar em mim.

A minha família, principalmente meus pais e irmão, pelo apoio incondicional de sempre.

Aos professores Sandra Helena Vieira de Carvalho, Rodolfo Junqueira Brandão e João Inácio Soletti, pela orientação, paciência e apoio.

Aos amigos do LASSOP (Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos), pelo apoio e ajuda em todas as etapas desse ciclo.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho pudesse ser possível.

Ao LASSOP e LEAP (Laboratório de Eletroquímica Aplicada), por todo o suporte para a realização dos experimentos.

A CAPES e ao CNPQ pelo financiamento.

## RESUMO

O avanço da agricultura e a necessidade da alta produtividade de alimentos tem trazido a constante preocupação com a larga utilização de herbicidas. Esses compostos tem um custo relativamente acessível e são bastante eficazes no controle de culturas infestantes. Dentre esses herbicidas podemos destacar o ácido diclorofenoxiacético (2,4-D), o segundo mais utilizado entre os herbicidas no Brasil e em Alagoas, que tem entre as suas aplicações a cana-de-açúcar, uma forte cultura da agricultura alagoana. Neste trabalho, foi realizado o estudo da viabilidade da utilização do carvão ativado de ossos bovinos como adsorvente para remoção desse herbicida. A adsorção é um método muito versátil e tem um custo relativamente baixo enquanto o carvão ativado é um material largamente utilizado nesta técnica por possuir principalmente uma alta área superficial e uma estrutura porosa bem desenvolvida. O estudo de adsorção foi realizado utilizando dois tamanhos de partículas, 0,1 mm e 0,297 mm. O processo de adsorção foi favorecido utilizando o valor de pH igual a 2, obtendo-se uma eficiência aproximadamente 25% maior em relação a segunda melhor condição com pH 3. O teste cinético apresentou uma eficiência de remoção similar para os dois tamanhos de partículas. O carvão ativado com diâmetro de 0,1 mm atingiu o equilíbrio em 30 minutos, enquanto o carvão ativado com 0,297 mm levou cerca de 120 minutos. Em relação aos modelos cinéticos foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e ambos obtiveram um excelente ajuste com altos valores de  $R^2$  e baixos valores de erro relativo médio. Os testes isotérmicos indicaram que o aumento de temperatura prejudica a eficiência de remoção do 2,4-D, sendo 30° C a melhor temperatura de trabalho dentre os valores utilizados. O modelo de Langmuir foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais. A 30° C e concentração inicial de 30 mg/L de 2,4-D foram obtidas a máxima capacidade de adsorção de 12,38 mg/g para o carvão de 0,1 mm e 11,95 mg/g para o carvão de 0,297 mm, alcançando uma remoção superior a 66% e 85% para os dois diâmetros de partícula, respectivamente. O cálculo dos parâmetros termodinâmicos confirmou que este processo de adsorção é exotérmico e que o mecanismo de adsorção consiste em fissorção junto com quimissorção, tendo concordância com o resultado dos experimentos cinéticos. A simulação do processo em leito fixo utilizando o pacote computacional *Aspen Adsorption V11* mostrou que o carvão ativado de ossos bovinos pode ser utilizado para alcançar um tratamento de remoção de 2,4-D dentro dos padrões vigentes na legislação, tendo o carvão de 0,297 mm superioridade no processo contínuo em relação ao carvão de 0,1 mm.

**Palavras-chave:** Herbicida, carvão ativado, adsorção, ácido diclorofenoxiacético.

## ABSTRACT

The advancement of agriculture and the need for high food productivity has brought constant concern about the wide use of herbicides. These compounds have a relatively affordable cost and are very effective in controlling weed crops. Among these herbicides we can highlight dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), the second most used among herbicides in Brazil and Alagoas, which has among its applications sugar cane, a strong crop of agriculture in Alagoas. In this work, a feasibility study was carried out on the use of activated carbon from bovine bones as an adsorbent for the removal of this herbicide. Adsorption is a very versatile method and has a relatively low cost, while activated carbon is a material widely used in this technique because it mainly has a high surface area and a well-developed pore structure. The adsorption study was carried out using two particle sizes, 0.1 mm and 0.297 mm. The adsorption process was favored using a pH value equal to 2, obtaining an efficiency approximately 25% higher compared to the second best condition with pH 3. The kinetic test showed a similar removal efficiency for both particle sizes. Activated carbon with a diameter of 0.1 mm reached equilibrium in 30 minutes, while activated carbon with a diameter of 0.297 mm took about 120 minutes. Regarding the kinetic models, pseudo-first order and pseudo-second order models were used and both obtained an excellent fit with high  $R^2$  values and low mean relative error values. The isothermal tests indicated that the increase in temperature impairs the efficiency of 2,4-D removal, with 30° C being the best working temperature among the values used. The Langmuir model showed the best fit to the experimental data. At 30° C and initial concentration of 30 mg/L of 2,4-D, the maximum adsorption capacity of 12.38 mg/g for 0.1 mm charcoal and 11.95 mg/g for charcoal was obtained of 0.297 mm, achieving a removal greater than 66% and 85% for the two particle diameters, respectively. The calculation of thermodynamic parameters confirmed that this adsorption process is exothermic and that the adsorption mechanism consists of physisorption together with chemisorption, in agreement with the result of kinetic experiments. The simulation of the process in a fixed bed using the *Aspen Adsorption VII* computational package showed that activated carbon from bovine bones can be used to achieve a 2,4-D removal treatment within current legislation standards, with activated carbon of 0.297 mm superiority in the continuous process compared to 0.1 mm activated carbon.

**Keywords:** Herbicide, activated carbon, adsorption, dichlorophenoxyacetic acid.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura química do 2,4-D.....	15
Figura 2 - Etapas do mecanismo de adsorção.....	19
Figura 3 - Histórico de evolução das publicações envolvendo adsorção e pesticidas (busca por “adsorption” and “herbicides” or “pesticides”). .....	21
Figura 4 - Comparativo entre os maiores países consumidores de pesticidas e o número de publicações (busca por "adsorption" and "herbicides" or "pesticides"). .....	21
Figura 5 - Número de patentes por ano nas plataformas SCOPUS e ORBIT (busca por "adsorption" AND "herbicides" OR "pesticides"). .....	22
Figura 6 - Número de patentes por país segundo a plataforma ORBIT (busca por "adsorption" AND "herbicides" OR "pesticides"). .....	23
Figura 7 - Tipos de isotermas. ....	25
Figura 8 - Diâmetros de partículas disponíveis: a) 0,1 mm; b) 0,297 mm; c) 1,975 mm.....	30
Figura 9 - Coluna de leito de fixo utilizada para a simulação da adsorção contínua. ....	33
Figura 10 - Determinação do pH de carga zero.....	35
Figura 11 - Remoção do 2,4-D em função do pH. ....	35
Figura 12 - Remoção do 2,4-D em função do tempo para o carvão ativado com diâmetro 0,1 mm.....	37
Figura 13 - Remoção do 2,4-D em função do tempo para o carvão ativado granular (0,297 mm). .....	37
Figura 14 - Modelos cinéticos aplicados aos estudos com carvão ativado com diâmetro 0,1 mm. ....	38
Figura 15 - Modelos cinéticos aplicados aos estudos com carvão ativado com diâmetro 0,297 mm.....	39
Figura 16 - Modelos de isotermas de adsorção aplicados aos experimentos utilizando o carvão com diâmetro médio de 0,1 mm. ....	41
Figura 17 - Modelos de isotermas de adsorção aplicados aos experimentos utilizando o carvão com diâmetro médio de 0,297 mm. ....	41
Figura 18 - Simulação da coluna de leito fixo com o carvão ativado de diâmetro de partícula 0,1 mm.....	48
Figura 19 - Simulação da coluna de leito fixo com o carvão ativado de diâmetro de partícula 0,297 mm.....	48

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre adsorção física e adsorção química. ....	18
Tabela 2 - Informações sobre o reagente utilizado como adsorbato (poluente). ....	29
Tabela 3 - Características do carvão ativado de ossos bovinos. ....	30
Tabela 4 - Teste preliminar de adsorção. ....	34
Tabela 5 - Seleção do segundo diâmetro de partícula. ....	36
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos obtidos. ....	39
Tabela 7 - Parâmetros isotérmicos obtidos para o carvão com diâmetro 0,1 mm. ....	43
Tabela 8 - Parâmetros isotérmicos obtidos para o carvão com diâmetro 0,297 mm. ....	44
Tabela 9 - Valores de $R_L$ para o carvão ativado com diâmetro de partícula 0,1 mm. ....	45
Tabela 10 - Valores de $R_L$ para o carvão ativado com diâmetro de partícula 0,297 mm. ....	45
Tabela 11 - Máxima capacidade de adsorção ( $Q_{Max}$ ) de diversos adsorventes para o 2,4-D....	46
Tabela 12 - Parâmetros termodinâmicos ....	47
Tabela 13 - Desempenho da coluna de leito fixo. ....	49
Tabela 14 - Simulação comparativa com o carvão ativado de Oil Palm Frond. ....	50

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1/n	Intensidade de adsorção do modelo de Freundlich
2,4-D	Ácido diclorofenoxiacético
AIC	Critério de informação de Akaike
$a_R$	Constante da isoterma de Redlich-Peterson
ARE	Erro relativo médio
$C_0$	Concentração inicial
$C_e$	Concentração no equilíbrio
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
$k_1$	Constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem
$k_2$	Constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem
$K_F$	Constante de Freundlich
$K_L$	Constante de Langmuir
$K_R$	Constante do modelo de Redlich-Peterson
$K_S$	Constante de equilíbrio de Sips
ms	Expoente do modelo de Sips
$q_e$	Quantidade adsorvida no equilíbrio
$Q_{max}$	Máxima capacidade de adsorção
$q_t$	Quantidade adsorvida em um determinado instante de tempo
$R_L$	Fator de separação de Langmuir
t	Tempo
$\beta$	Termo exponencial do modelo de Redlich-Peterson

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS.....	12
2.1 Objetivo geral.....	12
2.2 Objetivos específicos.....	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1 Herbicidas.....	13
3.2 Ácido diclorofenoxiacético.....	15
3.3 Carvão ativado.....	16
3.4 Adsorção.....	17
3.5 Cinética de adsorção.....	23
3.6 Isotermas de adsorção.....	24
3.6.1 Isoterma de Langmuir.....	26
3.6.2 Isoterma de Freundlich.....	26
3.6.3 Isoterma de Sips.....	27
3.7 Parâmetros estatísticos.....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 Materiais.....	29
4.2 Métodos.....	31
4.2.1 Estudos de adsorção.....	31
4.2.2 Teste preliminar de afinidade.....	31
4.2.3 Ponto de carga zero (PCZ).....	31
4.2.4 Influência do pH.....	32
4.2.5 Seleção do diâmetro de partícula.....	32
4.2.6 Cinética de adsorção.....	32
4.2.7 Isotermas de adsorção.....	33

4.2.8 Simulação do processo de adsorção em leito fixo.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1 Teste preliminar de afinidade .....	34
5.2 Determinação do ponto de carga zero .....	34
5.3 Influência do pH.....	35
5.4 Seleção do diâmetro de partícula.....	36
5.5 Cinética de adsorção.....	37
5.6 Isotermas de adsorção.....	40
5.7 Parâmetros termodinâmicos .....	46
5.8 Simulação do processo de adsorção em leito fixo.....	47
6. CONCLUSÕES .....	51
7. PERSPECTIVAS FUTURAS .....	53
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	54

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o quarto país do mundo que mais utiliza terras agrícolas (RADA; HELFAND; MAGALHÃES, 2019). Com clima favorável e a grande extensão territorial, o Brasil é um dos principais produtores e exportadores de vários produtos agrícolas como açúcar, soja, café e diversos outros. Para manter uma alta produtividade, o país utiliza largamente compostos agrotóxicos, tornando-se o maior importador do mundo desses produtos (GONÇALVES; DELABONA, 2022).

Em 2020, o Brasil comercializou mais de 685 milhões de toneladas de pesticidas, tendo o ácido diclorofenoxiacético, comercialmente conhecido como 2,4-D, como o segundo colocado perdendo apenas para o glifosato (GONÇALVES; DELABONA, 2022). Em virtude do uso indiscriminado, as plantas daninhas acabam desenvolvendo resistência, aumentando a quantidade de herbicida a ser utilizado. Do ponto de vista ambiental, o uso não moderado do herbicida 2,4-D é bastante preocupante pois, além de ser altamente tóxico, possui boa mobilidade, podendo atingir águas superficiais ou subterrâneas e ocasionar bioacumulação em alimentos e ambientes aquáticos (SALOMÓN et al., 2021).

Devido ao seu potencial como contaminante, vários métodos para remoção do ácido diclorofenoxiacético têm sido testados em diversos estudos, como por exemplo: oxidação química com ozônio, degradação biológica, coagulação, fotodegradação e adsorção (EL HARMOUDI et al., 2014). A adsorção tem se mostrado um método bastante interessante pelo fato de ter boa flexibilidade em relação ao material adsorvente, baixo custo, simplicidade de projeto e operação (OVA; OVEZ, 2013).

Dentre os materiais utilizados como adsorventes, o carvão ativado é comumente aplicado devido a sua boa capacidade de adsorção, alta área superficial, estrutura porosa e estabilidade térmica (SONI; BHARDWAJ; SHUKLA, 2020). Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção do 2,4-D através de adsorção utilizando o carvão ativado de ossos bovinos produzido pela empresa Bonechar. O osso bovino é um material de baixo custo e largamente presente no Brasil, que é o segundo maior produtor de carne bovina do mundo (STATISTA, 2021). Alagoas é o maior produtor de cana-de-açúcar da região nordeste do Brasil com aproximadamente 19,2 milhões de toneladas de cana-de-açúcar produzidas na safra 2021/2022 e 307,7 mil hectares de área colhida (CONAB, 2022), sendo o 2,4-D o segundo herbicida mais comercializado em Alagoas (IBAMA, 2020) e que é largamente utilizado no cultivo da cana-de-açúcar.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Analisar a viabilidade da utilização do carvão ativado comercial produzido a partir de ossos bovinos como adsorvente para remoção do herbicida ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) em solução aquosa.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Analisar a influência do pH no processo de adsorção;
- Realizar o estudo cinético e avaliar os resultados através de modelos matemáticos;
- Realizar o estudo das isotermas de adsorção e avaliar os resultados por meio de modelos matemáticos;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos.
- Realizar a simulação do processo contínuo em leito fixo utilizando o pacote computacional *Aspen Adsorption VII*.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os conceitos teóricos pertinentes ao tema abordado neste trabalho, realizando um paralelo com publicações recentes na literatura, bem como avaliar o atual cenário quanto a preocupação que cerca à larga utilização de defensivos agrícolas.

#### 3.1 Herbicidas

Os herbicidas são compostos químicos pertencentes a uma ampla classe de pesticidas destinados a reduzir a quantidade de vegetação indesejada, como gramíneas e ervas daninhas, e permitir o crescimento e rendimento das culturas desejadas. A grande maioria desses compostos foram formulados na tentativa de diminuir a toxicidade para a população humana, afetando apenas componentes celulares específicos encontrados apenas em plantas (CAUDLE, 2015).

A classificação dos herbicidas pode ser feita considerando diversas características, sendo as principais: espectro de ação, seletividade, época de aplicação, translocação e mecanismo de ação. Quanto ao espectro de ação:

- a) Graminícidas: herbicidas que atuam predominantemente em plantas de folhas estreitas.
- b) Graminícidas exclusivos: matam plantas exclusivamente de folhas estreitas, sendo assim seletivos para folhas largas.
- c) Latifolícidas: matam predominantemente plantas de folhas largas.
- d) Latifolícidas exclusivos: herbicidas que atuam matando exclusivamente plantas de folhas largas, sendo seletivos para folhas estreitas.
- e) Amplo espectro: Atuam em plantas daninhas tanto de folhas estreitas como de folhas largas.

Quanto à seletividade, temos as seguintes classificações:

- a) Seletivo: eliminam as culturas indesejadas sem causar danos consideráveis as espécies de interesse. Dentro dessa categoria, ainda podemos citar:
  - a. Seletividade genuína – a cultura de interesse tem boa tolerância à exposição ao herbicida, metabolizando-o em substâncias pouco ou não tóxicas.
  - b. Seletividade adquirida (transgenia) – culturas geneticamente modificadas para ter boa tolerância a determinado herbicida.

- c. Seletividade toponômica (de posição) – a aplicação do herbicida ocorre diretamente nas camadas superficiais do solo onde ficam a maioria das sementes das plantas daninhas, de forma que o produto tóxico não entre em contato direto com a cultura de interesse, pois as sementes desta ficam fora do raio de ação do herbicida. A aplicação ocorre após a realização do plantio.
- b) Não-seletivos: Podem, além de atingir as plantas daninhas, causar danos severos a cultura de interesse.

Quanto à época de aplicação, as classificações são as seguintes:

- a) Pré-plantio: herbicidas aplicados antes do plantio da cultura de interesse e após a emergência das plantas daninhas, podendo ser classificados também como pós-emergentes. Utilizados, por exemplo, na remoção de coberturas vegetais ou culturas infestantes.
- b) Pré-plantio incorporado: tipo de herbicidas que é aplicado diretamente no solo e precisam de incorporação através de movimentação mecânica ou irrigação. É utilizado no pré-plantio da cultura principal e pré-emergência das plantas daninhas.
- c) Pré-emergência: herbicidas utilizados após o plantio da cultura de interesse e aplicados na pré-emergência das plantas daninhas.
- d) Pós-emergência: tipo de herbicida aplicado diretamente nas folhas das plantas, sendo utilizado após o plantio da cultura de interesse e após a emergência das plantas daninhas. Assim, é importante que a cultura principal apresente resistência a aplicação direta do herbicida.

Quanto à translocação, a classificação ocorre da seguinte forma:

- a) Tópicos (de contato): atuam no local ou próximo ao local da aplicação do herbicida, ou seja, não ocorre deslocamento do herbicida ao longo da planta.
- b) Sistêmicos: Possuem a capacidade de se deslocar após serem absorvidos pela planta, podendo agir perto ou longe do local de aplicação.

Quanto ao mecanismo, temos as seguintes classificações:

- a) Enzimático: o herbicida age sobre determinada enzima do metabolismo da planta. Exemplos: inibidores da acetil coenzima A carboxilase (ACCase), inibidores acetolactato sintase (ALS), inibidores da biossíntese de carotenoides, entre outros.

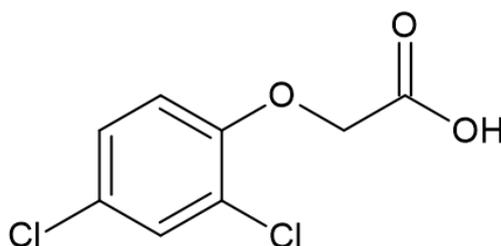
- b) Não-enzimáticos: a ação do herbicida ocorre sobre um determinado evento metabólico. Exemplos: inibidores de auxina (hormônio), inibidores da biossíntese de lipídeos (não-ACCase), inibidores da divisão celular, entre outros (CARVALHO, 2013).

Diante da modernização da agricultura e larga utilização de defensivos agrícolas, surge a preocupação em relação a contaminação de corpos hídricos por essas substâncias. Os herbicidas podem ser adsorvidos e desorvidos do solo, sofrer lixiviação e conseqüentemente alcançar águas subterrâneas ou superficiais (SANCHES et al., 2003).

### 3.2 Ácido diclorofenoxiacético

O ácido diclorofenoxiacético ou ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Figura 1), mais conhecido comercialmente como “2,4-D”, é uma substância utilizada como herbicida para controle de plantas dicotiledôneas (ou seja, possuem dois cotilédones, as folhas primordiais dos embriões da plantas com semente); plantas daninhas de folhas largas pertencem a essa classe (CLARK; PAZDERNIK, 2016). Esse composto funciona como uma auxina sintética, um hormônio de crescimento vegetal, fazendo com que os tecidos da planta cresçam de maneira descontrolada e não sustentada, resultando na morte da cultura alvo (COSTA; ASCHNER, 2014). Para a cana-de-açúcar, que é largamente cultivada na agricultura alagoana, os fabricantes desse herbicida recomendam a utilização na pós-emergência das culturas infestantes e da cultura principal.

**Figura 1** - Estrutura química do 2,4-D.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

O 2,4-D tem um nível de toxicidade considerado baixo/moderado, porém uma exposição acima de 300 mg/kg em indivíduos humanos pode causar intoxicações agudas, envolvendo vômitos, ardor na boca, dor abdominal, hipotensão, entre outros (COSTA; ASCHNER, 2014).

A portaria n° 888 do Ministério da Saúde de 04 de maio de 2021 estabelece dentre os padrões de potabilidade da água para consumo humano, um limite máximo de 30 µg/L de 2,4-D. Em relação a sua periculosidade ambiental, o 2,4-D é classificado como nível III, sendo considerado perigoso ao meio ambiente.

Por ser um país com grande produção agrícola, o Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo (PIGNATI et al., 2017). Segundo informações de 2020 do IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, o 2,4-D é o segundo defensivo agrícola mais comercializado no Brasil com 57.597,57 toneladas vendidas, e também o segundo mais utilizado em Alagoas com 351,16 toneladas comercializadas, perdendo apenas para o glifosato em ambos os casos (IBAMA, 2020). Diante desses fatos, a preocupação em torno de contaminações e intoxicações por defensivos agrícolas se torna cada vez mais presente.

### **3.3 Carvão ativado**

O biocarvão ou biochar é o produto sólido da pirólise (BASU, 2018), que é um processo termoquímico de decomposição da biomassa com temperatura normalmente igual ou inferior a 700 °C na ausência ou baixa concentração de oxigênio, gerando um material rico em carbono. As características do biocarvão são determinadas pelo tipo de biomassa utilizada e pelos parâmetros usados no processo de pirólise. Normalmente a biomassa utilizada para produção de biocarvão é de baixo custo e ecologicamente sustentável (JAMALUDIN; RASHID; TAN, 2019), como por exemplo palha e resíduos de agricultura, estrume animal, caroços de frutas, galhos (MUHAMMAD; MUHAMMAD, 2021) e ossos bovinos, sendo este último a matéria-prima do carvão utilizado neste trabalho.

O biocarvão tem como característica uma grande área de superfície de poros e devido a isso pode ser utilizados em diversas áreas como a adsorção para tratamento de água e armazenamento de carbono no solo, muito além do utilização clássica como combustível (BASU, 2018).

Para melhorar o desempenho do biocarvão enquanto adsorvente, alguns métodos como ativação física e ativação química são utilizados para que ocorra uma maior reatividade de superfície (XU et al., 2021). A ativação física consiste no desenvolvimento da porosidade por gaseificação com agentes oxidantes (comumente são utilizados vapor de água ou CO<sub>2</sub>, ou

mesmo a combinação de ambos) em altas temperaturas (AZARGOHAR; DALAI, 2008). Já na ativação química, o carvão é impregnado com substâncias químicas ativadoras como  $H_3PO_4$ , KOH ou  $ZnCl_2$ . Após a impregnação, o carvão é submetido a uma carbonização em temperaturas moderadas (em torno de 550 °C) e por fim é lavado para remoção de quaisquer resquícios das substâncias químicas ativadoras. Em escala industrial, o mais comum é a utilização da ativação física pois permite a otimização da etapa de pirólise e elimina a utilização de produtos químicos, controlando melhor o desenvolvimento das microporosidades e possibilitando a redução de custos e resíduos químicos (PALLARÉS; GONZÁLEZ-CENCERRADO; ARAUZO, 2018).

Algumas vantagens facilmente notáveis do carvão ativado são: alta área superficial, estruturas porosas altamente desenvolvidas e boa estabilidade mecânica (TEHRANI-BAGHA; BALCHI, 2018). Em tratamento de água, o carvão ativado normalmente é utilizado na remoção de sabor, odor, compostos orgânicos naturais e produtos químicos orgânicos sintéticos (JOHNSON, 2014).

Georgin e colaboradores (2022) utilizaram a biomassa da mandioca (*Manihot esculenta*), um material residual de baixo custo, para produzir carvão ativado e realizar o estudo da remoção do herbicida tóxico Diuron em meio aquoso. O carvão ativado produzido apresentou alta área superficial (613,7 m<sup>2</sup>/g) e uma remoção de 68% das soluções contaminadas com o herbicida, resultando em uma capacidade de adsorção de 222,2 mg por grama de adsorvente.

McGinley e colaboradores (2022) realizaram um estudo comparativo entre carvão ativado granular (GAC) e alguns materiais sem grande valor agregado (como fibras e cinzas) para o tratamento de soluções aquosas contaminadas com herbicidas (2,4-D, MCPA, fluroxypyr, triclopyr, mecoprop-P). Nesse estudo, o melhor adsorvente foi o carvão ativado granular, obtendo uma remoção superior a 95% para os herbicidas estudados.

### 3.4 Adsorção

A adsorção consiste em um processo de transferência de massa em que ocorre o acúmulo de substâncias na interface de duas fases (DE GISI et al., 2016). Nesse processo, temos a acumulação de gás, líquido ou substâncias dissolvidas na superfície de um sólido (HAVLÍK,

2008). A substância que está sendo adsorvida é chamada de adsorbato enquanto o sólido é chamado de agente adsorvente. (DE GISI et al., 2016).

O processo de adsorção é normalmente caracterizado de duas formas quanto à sua natureza: se a interação entre a superfície sólida e as moléculas adsorvidas for de natureza física, o processo é chamado de fisissorção ou adsorção física. A adsorção física é produzida pela interação de forças moleculares (Forças de Van der Waals), e como são fracas, temos processos reversíveis (DE GISI et al., 2016). Em virtude desse fraco efeito de atração, a estrutura das moléculas do adsorbato dificilmente muda e aliado a uma baixa energia de adsorção, a substância adsorvida pode ser facilmente separada novamente (HU; XU, 2020). A adsorção física tem por característica uma diminuição da energia livre e da entropia do sistema de adsorção e dessa forma, é um processo exotérmico. Se o processo de adsorção envolver formação ou destruição de ligações químicas, o processo é chamado de adsorção química ou quimissorção. Na adsorção química, a absorção ou liberação de calor de adsorção é maior e as substâncias adsorvidas dificilmente são removidas. Ambos os processos não ocorrem de forma isolada e sob condições favoráveis podem acontecer simultaneamente ou alternadamente (DE GISI et al., 2016). A comparação entre as principais diferenças da adsorção física e adsorção química estão na Tabela 1.

**Tabela 1** - Comparação entre adsorção física e adsorção química.

<b>Característica</b>	<b>Tipo de adsorção</b>	
	<b>Adsorção física</b>	<b>Adsorção química</b>
Força de atração	Forças de Van de Waals	Ligações químicas
Seletividade	Não seletivo	Seletivo
Tipo de camada	Mono ou multicamada	monocamada
Entalpia de adsorção	Baixa	Alta
Velocidade	Rápido	Lento
Estabilidade	Instável	Estável

Fonte: Adaptado de HU e XU, 2020.

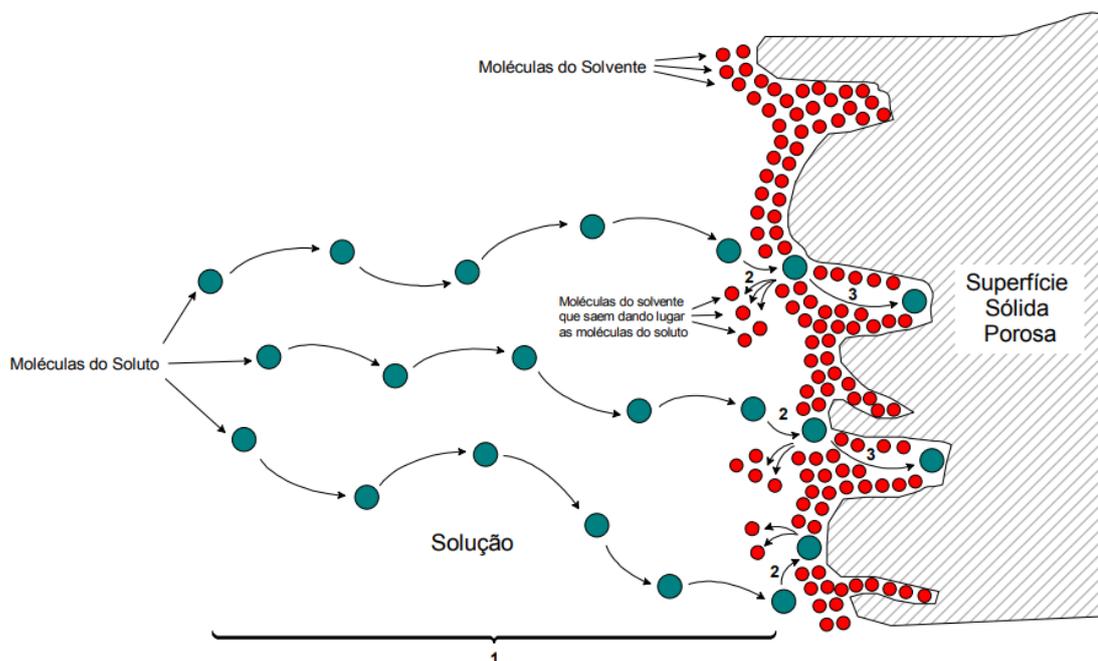
O processo de adsorção é comumente conduzido de duas formas. A primeira e mais relatada na literatura é a adsorção descontínua ou adsorção em batelada. Nesse modo de operação, o adsorvente é colocado no recipiente contendo o fluido a ser tratado e a mistura é

agitada até que seja atingida a capacidade de adsorção de equilíbrio (capacidade máxima de adsorção). Por fim, o sólido e fluido são separados e o resultado é uma fase sólida carregada com o contaminante e uma fase fluida descontaminada. O método de adsorção em batelada é bastante útil para determinação e otimização de parâmetros como pH, temperatura, dosagem de adsorvente, tempo de contato, concentração do contaminante, entre outros. Por outro lado, não é eficiente para o tratamento de grandes volumes de fluido (DOTTO; MCKAY, 2020).

Para operação em larga escala, a adsorção em leito fixo se mostra bastante viável. Nessa forma de conduzir a adsorção, o adsorvente é acondicionado em uma coluna por onde o fluido a ser tratado é bombeado. A operação segue até que ocorra a saturação da coluna, momento em que a concentração de contaminante na entrada é igual a concentração na saída. São então avaliados altura do leito e vazão, e um possível aumento de escala no processo de adsorção (DOTTO; MCKAY, 2020).

Segundo Miranda (2010), o mecanismo da adsorção ocorre basicamente em três etapas. Inicialmente o adsorvato é transportado até a fronteira; após isso, atravessa a superfície e interagirá com os sítios disponíveis para adsorção. Por fim, quando a segunda etapa obtiver saturação, temos a difusão nos poros do adsorvente até o estágio de equilíbrio. Essas etapas do mecanismo podem ser observadas no esquema apresentado na Figura 2.

**Figura 2** - Etapas do mecanismo de adsorção.



Fonte: Adaptado de MIRANDA (2010).

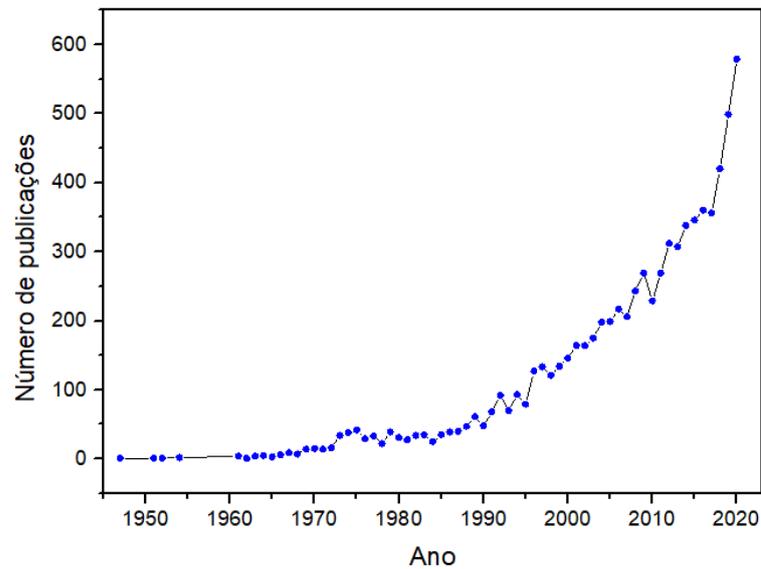
Dotto e McKay (2020) apontam ainda que atividade industrial e agrícola geram uma série de efluentes com os mais diversos tipos de contaminantes, dentre eles metais pesados, pesticidas, fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios e vários outros. Dessa forma, a adsorção tem sido muito utilizada atualmente no tratamento de água devido as seguintes vantagens: baixo custo, alta eficiência, operação simplificada, fácil implementação e a possibilidade de usar diversos tipos de materiais adsorventes e possibilidade de recuperação tanto do adsorvente, quanto do adsorvato.

Em 2019, Quintela utilizou casca de sururu (*Mytella falcata*) como material adsorvente para remoção de diversos corantes (fucsina ácida, fucsina básica, verde malaquita, violeta cristal, auramina). A casca de sururu é um material que não possui valor comercial e está muito presente em Alagoas devido a grande extração e utilização desse molusco na gastronomia desse estado. Para o corante verde malaquita, a adsorção atingiu um percentual de remoção de 85%, obtendo uma capacidade de adsorção de 539,24 mg por grama de adsorvente.

Em um trabalho utilizando o compósito MgAl/HDL-biocarvão, Santos (2019) estudou a remoção de poluente emergentes (como cafeína e diclofenaco sódico, compostos que não são regulamentados de acordo com os padrões de qualidade da água) em meio aquoso por adsorção. Os hidróxidos duplo lamelares (HDLs) apresentam alta área superficial específica, importante estabilidade química e mecânica e boa capacidade de troca iônica. HDLs suportados em biocarvão tem tido resultados promissores como adsorventes. Nesse trabalho, esse adsorvente obteve 168 mg/g na capacidade máxima de adsorção e 70% de remoção desse poluente.

Como a adsorção se mostrou uma alternativa bastante viável para tratamento de efluentes aquosos, uma busca na plataforma SCOPUS foi realizada mostrando que o interesse nessa área relacionado aos pesticidas é bastante expressivo e pode ser observado na Figura 3.

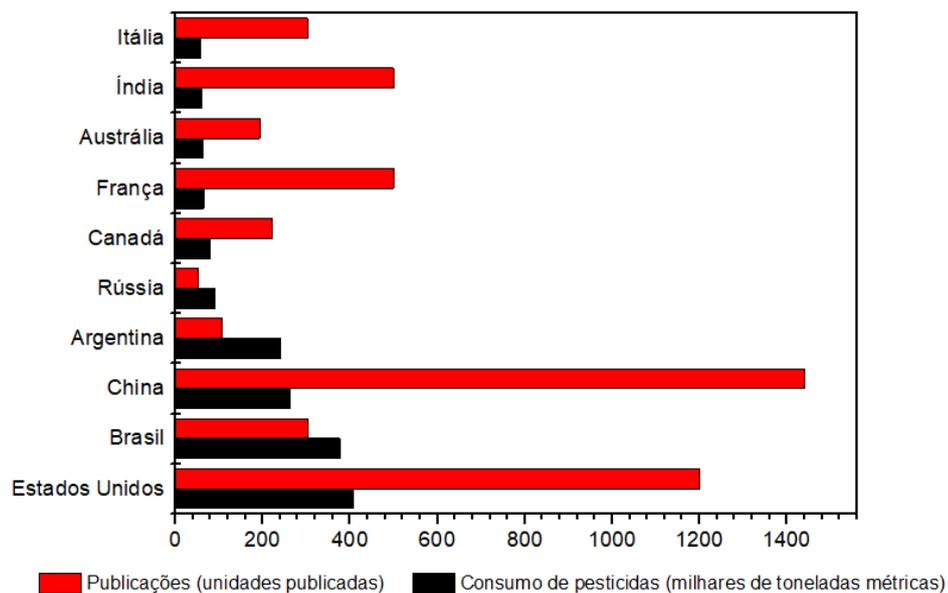
**Figura 3** - Histórico de evolução das publicações envolvendo adsorção e pesticidas (busca por “adsorption” and “herbicides” or “pesticides”).



Fonte: Autor, 2022.

Avaliando os locais das publicações e confrontando esses dados com os maiores países consumidores de pesticidas segundo o portal Statista (2022), temos um panorama da situação global até o ano de 2020 (Figura 4).

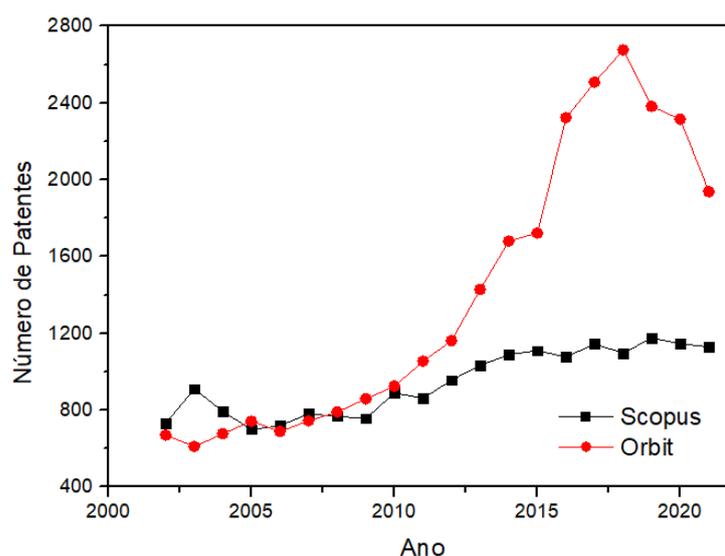
**Figura 4** - Comparativo entre os maiores países consumidores de pesticidas e o número de publicações (busca por “adsorption” and “herbicides” or “pesticides”).



Fonte: Autor, 2022.

Através do comparativo realizado na Figura 4, é possível observar que a lista de publicações é liderada por países com grandes extensões territoriais que consequentemente tem um forte e propício desenvolvimento agrícola em virtude desse fator (PAULINO, 2014). Outro ponto importante a ser avaliado é a quantidade de patentes produzidas ao longo dos anos. Nesse caso, além do SCOPUS, também é possível verificar o banco de dados da plataforma ORBIT e obter uma pesquisa mais completa. A Figura 5 apresenta o comparativo entre esses bancos de dados para a produção de patentes de 2002 até 2021.

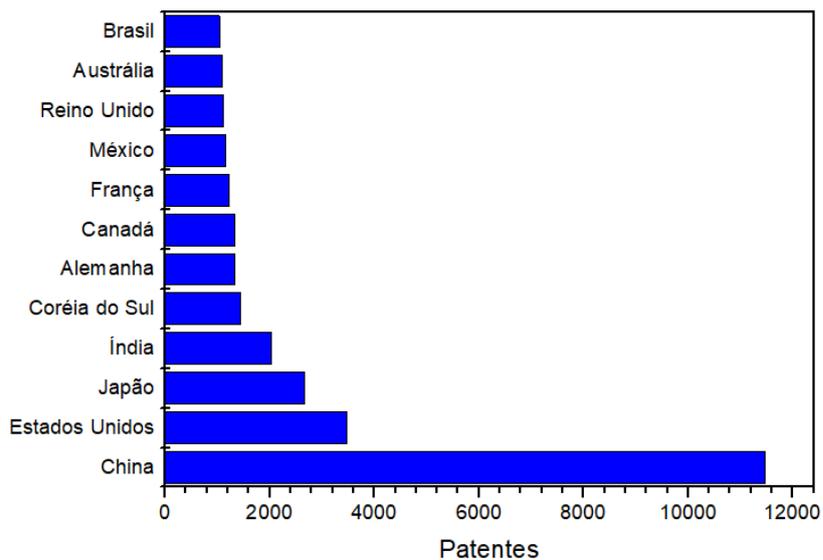
**Figura 5** - Número de patentes por ano nas plataformas SCOPUS e ORBIT (busca por "adsorption" AND "herbicides" OR "pesticides").



Fonte: Autor, 2022.

Avaliando novamente onde essas publicações foram realizadas (Figura 6), a China novamente encontra-se no topo da lista enquanto o Brasil, que também apresenta elevado consumo de pesticidas, ocupa apenas o décimo segundo lugar. O fato de a China ocupar a ponta tanto de publicações quanto de patentes muito provavelmente se deve ao fato desse país ser o mais populoso do mundo segundo a Organização das Nações Unidas (2022).

**Figura 6** - Número de patentes por país segundo a plataforma ORBIT (busca por "adsorption" AND "herbicides" OR "pesticides").



Fonte: Autor, 2022.

Dentre as patentes listadas na plataforma ORBIT podemos destacar o documento WO96/38039 de 1996 que trata sobre uma patente de tratamento de efluentes aquosos utilizando carvão ativado para tratamento primário na remoção de pesticidas, herbicidas e fungicidas, mostrando que a combinação de adsorção com carvão ativado é um processo eficaz há bastante tempo.

### 3.5 Cinética de adsorção

De forma geral, o equilíbrio de adsorção não é estabelecido instantaneamente para adsorventes porosos. A resistência a transferência de massa em direção à superfície externa do adsorvente e da solução para os sítios de adsorção dentro das partículas adsorventes determina a quantidade de tempo necessária para atingir o estado de equilíbrio. O progresso em relação ao tempo no processo de adsorção é definido como cinética de adsorção. O estudo da cinética de adsorção é extremamente necessário para esclarecer os mecanismos de transferência de massa limitantes e determinar os parâmetros característicos desse fenômeno (WORCH, 2012). Para isso, os modelos de cinética de adsorção, como os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, são largamente aplicados aos experimentos de adsorção (KECILI; HUSSAIN, 2018).

O modelo de pseudo-primeira ordem foi desenvolvido por Lagergren e considera que a etapa limitante da velocidade envolve o processo de difusão e a velocidade de reação não depende das concentrações de ambos os reagentes (adsorbato e solvente), mas apenas da concentração do adsorbato considerando um sistema com adsorbato único. Portanto, esse modelo cinético é considerado como controlado pela adsorção física. Já o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresenta uma melhor correlação de dados experimentais para o mecanismo de adsorção quando a etapa determinante da velocidade é considerada como a reação química entre o adsorvente e o adsorbato, sendo dessa forma frequentemente usado para descrever a adsorção química. As equações matemáticas 1 e 2 representam os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em suas formas não-linear, respectivamente (AGBOVI; WILSON, 2021).

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

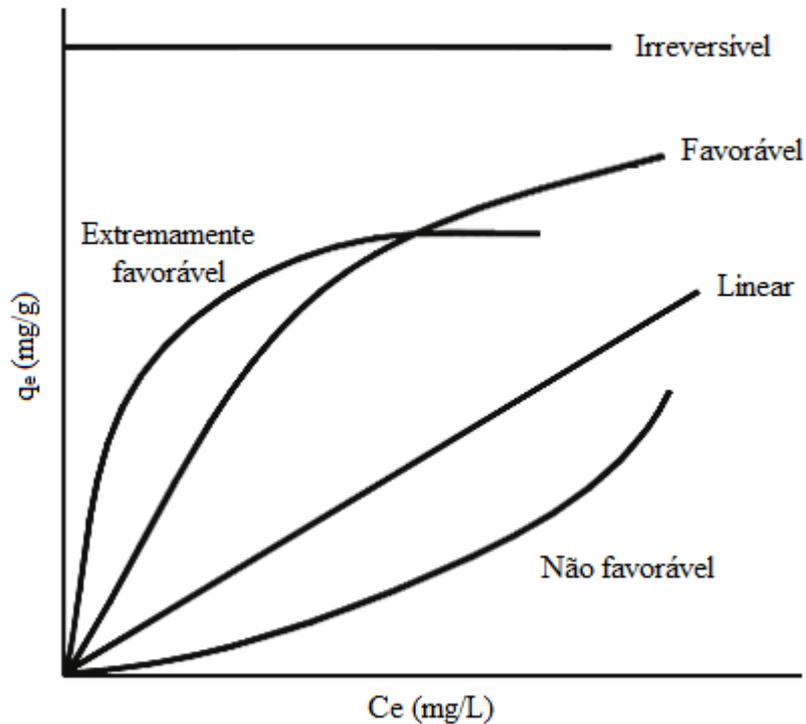
$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2)$$

onde  $q_t$  (mg/g) é a quantidade adsorvida em um determinado instante de tempo,  $q_e$  (mg/g) é a quantidade adsorvida no equilíbrio,  $t$  (min) é o tempo,  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes de velocidade dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

### 3.6 Isotermas de adsorção

Isoterma de adsorção trata-se de uma relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas do adsorvente em uma determinada temperatura (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Para avaliar o processo de adsorção, a quantidade de espécies adsorvidas é medida a partir da quantificação da diminuição de sua concentração após sua adsorção pelo sólido. A isoterma de adsorção é então plotada com a quantidade adsorvida ( $q_e$ ) contra a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) (Figura 7). O valor real da quantidade adsorvida pode ser avaliado somente quando o equilíbrio é atingido e portanto, é necessário realizar o estudo cinético de adsorção para definir o tempo de contato necessário (SAHOO; PRELOT, 2020).

**Figura 7** - Tipos de isotermas.



Fonte: Adaptado de MCCABE (1993).

Na isoterma linear a quantidade adsorvida é diretamente proporcional à concentração de adsorvente no fluido. Isotermas que são convexas são chamadas favoráveis porque uma alta quantidade adsorvida pode ser obtida com baixa concentração de adsorvente no fluido. O caso limite de uma isoterma extremamente favorável é a adsorção irreversível, onde a quantidade adsorvida é independente da concentração até valores muito baixos. As isotermas que são côncavas são chamadas de não favoráveis porque baixas quantidades adsorvidas são obtidas resultando em longas zonas de transferência de massa no leito. As isotermas ditas não favoráveis são raras, mas seu estudo é importante para a compreensão do processo de regeneração, pois, considerando uma isoterma de adsorção favorável, a transferência de massa do retorno do sólido para a fase fluída possui boa similaridade com a adsorção de características não favoráveis (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

### 3.6.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é talvez a equação mais amplamente aplicada para explicar o equilíbrio de adsorção (AZIZIAN; ERIS, 2021). O desenvolvimento matemático é baseado na simplicidade física dos mecanismos em relação a vários pressupostos:

- Superfície homogênea, sendo todos os sítios energeticamente equivalentes;
- A adsorção ocorre em monocamada e cada sítio pode adsorver apenas uma molécula de adsorvato;
- Não há interação entre as moléculas adsorvidas;
- A adsorção é reversível.

A equação do modelo Langmuir está apresentada na Equação 3 a seguir:

$$q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

onde  $Q_{max}$  (mg/g) é a máxima capacidade de adsorção,  $C_e$  (mg/L ou mol/L) é a concentração no equilíbrio,  $q_e$  (mg/g) é a quantidade adsorvida no equilíbrio e  $K_L$  (L/g ou L/mol) é a constante de Langmuir.

As características de adsorção da isoterma de Langmuir podem ser explicadas em termos de uma constante adimensional  $R_L$  (também chamado de fator de separação), que é definido através da Equação 4:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

O valor de  $R_L$  indica se o processo de adsorção é ou não favorável. Se estiver entre 0 e 1, a adsorção é considerada favorável. É irreversível se  $R_L$  for igual a zero; não favorável se for maior que 1, e a adsorção é linear quando  $R_L$  é igual a 1 (SAHOO; PRELOT, 2020).

### 3.6.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é normalmente adequada para o processo de adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, assumindo que há um grande número de diferentes sítios

disponíveis atuando simultaneamente, cada um com uma energia livre diferente (MU; SUN, 2019). O modelo de Freundlich é expresso pela Equação 5.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

onde  $q_e$  (mg/g) é a quantidade adsorvida no equilíbrio,  $C_e$  (mg/L ou mol/L) é a concentração no equilíbrio,  $K_F$  e  $1/n$  são as constantes de Freundlich, representando a capacidade e a intensidade de adsorção, respectivamente (SAHOO; PRELOT, 2020). Em geral, um processo de adsorção favorável tende a apresentar o valor da constante  $n$  entre 1 e 10 (FEBRIANTO et al., 2009).

### 3.6.3 Isoterma de Sips

O modelo de Sips é o resultado de uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo proposto para prever a heterogeneidade dos sistemas de adsorção, bem como para contornar as limitações do modelo de Freundlich em relação ao aumento das concentrações do adsorbato. Dessa forma, a expressão tem um limite finito em altas concentrações (AL-GHOUDI; DA'ANA, 2020). O modelo matemático de Sips está representado na Equação 6.

$$q_e = \frac{q_{max} K_S C_e^{ms}}{1 + K_S C_e^{ms}} \quad (6)$$

onde  $C_e$  (mg/L) é a concentração no equilíbrio,  $q_e$  (mg/g) é quantidade adsorvida no equilíbrio,  $q_{max}$  (mg/g) é a máxima capacidade de adsorção do modelo de Sips,  $K_S$  (L/mg) é a constante de equilíbrio de Sips e  $ms$  é o expoente do modelo de Sips (SARUCHI; KUMAR, 2019). O termo  $ms$  é considerado o parâmetro que caracteriza a heterogeneidade do sistema; se  $ms$  for igual a 1, a equação se torna semelhante a isoterma de Langmuir (FEBRIANTO et al., 2009).

### 3.6.4 Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é um modelo híbrido com três parâmetros que combina os modelos de Freundlich e Langmuir. Nesse modelo, o mecanismo de adsorção não segue uma adsorção ideal monocamada e apresenta boa versatilidade para aplicação em sistemas heterogêneos ou homogêneos (AL-GHOUDI; DA'ANA, 2020). Além disso, o modelo de

Redlich-Peterson é capaz de representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentração (FEBRIANTO et al., 2009). A isoterma é descrita na Equação 7.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (7)$$

onde  $C_e$  (mg/L) é a concentração no equilíbrio,  $q_e$  (mg/g) é quantidade adsorvida no equilíbrio,  $K_R$  (L/mg) é a constante do modelo de Redlich-Peterson,  $a_R$  é a constante da isoterma de Redlich-Peterson (L/mg) <sup>$\beta$</sup>  e  $\beta$  é o termo exponencial do modelo ( $0 \leq \beta \leq 1$ ).

### 3.7 Parâmetros estatísticos

Para avaliar os resultados após aplicação dos modelos cinéticos e isotérmicos, além do valor do coeficiente de correlação ( $R^2$  e  $R^2_{ajustado}$ ), também foram calculados o erro relativo médio (ARE) e o Critério de Informação de Akaike (AIC), sendo este último muito interessante em termos de comparação pois leva em consideração o número de pontos experimentais e o grau de liberdade do modelo. As equações do erro relativo médio, coeficiente de correlação ajustado e do Critério de Informação de Akaike estão descritas nas Equações 8, 9 e 10, respectivamente (SANTOS, 2019).

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{i,exp} - y_{i,mod}}{y_{i,exp}} \right| \quad (8)$$

$$R^2_{ajustado} = 1 - \frac{(1 - R^2)(n - 1)}{n - n_p - 1} \quad (9)$$

$$AIC = n \cdot \ln\left(\frac{SSE}{n}\right) + 2n_p + \frac{2n_p(n_p + 1)}{n - (n_p + 1)} \quad (10)$$

sendo,

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2$$

onde  $y_{exp}$  é o valor obtido de forma experimental,  $y_{mod}$  é o valor obtido através do ajuste do modelo,  $n_p$  é o número de parâmetros do modelo e  $n$  é o número de pontos experimentais.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos utilizados para a realização do estudo de adsorção do herbicida, bem como as características do adsorvente e do adsorbato utilizado, além do processo de simulação visando à aplicação em um processo contínuo.

### 4.1 Materiais

O adsorbato utilizado neste estudo foi o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). Alguns dados do 2,4-D podem ser visualizados na Tabela 2.

**Tabela 2** - Informações sobre o reagente utilizado como adsorbato (poluente).

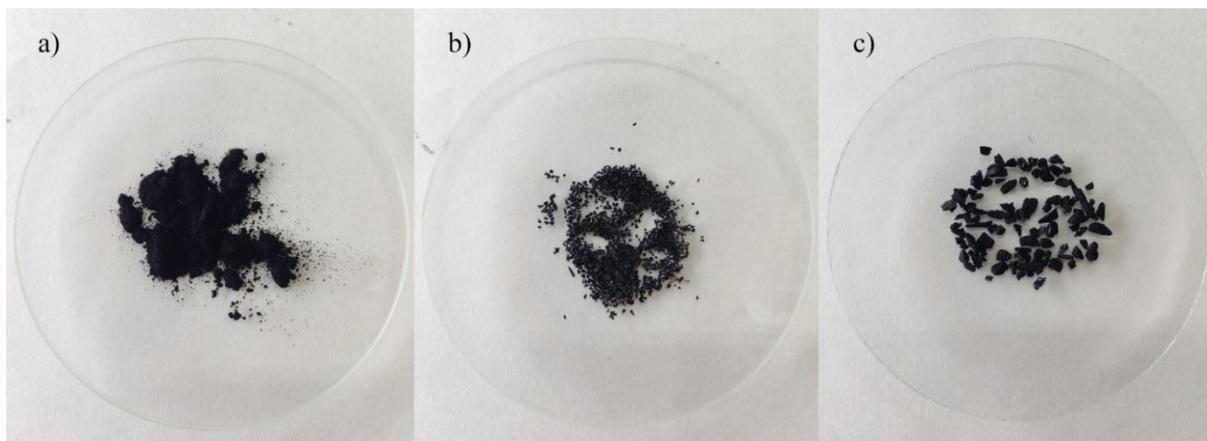
Reagente	Fórmula molecular	Marca	Pureza
Ácido diclorofenoxiacético	$C_8H_6Cl_2O_3$	Sumitomo Chemical	83,126%

Fonte: Autor, 2022.

Para construção da curva analítica foram preparadas soluções de 2,4-D em água destilada nas concentrações de 5, 8, 10, 15, 30, 60, 100, 200 e 300 mg/L. O espectrofotômetro utilizado foi o Shimadzu UV-1800 e o comprimento de onda utilizado foi 283 nm, determinado após realização da varredura.

Foi utilizado como adsorvente o carvão ativado comercial produzido a partir de ossos bovinos pela empresa Bonechar, disponível em três tamanhos de partícula (Figura 8): 0,1 mm (tamanho médio de partícula entre 115 e 200 mesh), 0,297 mm (tamanho médio de partícula entre 20 e 50 mesh) e 1,975 mm (tamanho médio de partícula entre 6 e 30 mesh). As características do carvão ativado foram disponibilizadas no site da empresa encontram-se na Tabela 3.

**Figura 8** - Diâmetros de partículas disponíveis: a) 0,1 mm; b) 0,297 mm; c) 1,975 mm.



Fonte: Autor, 2022.

**Tabela 3** - Características do carvão ativado de ossos bovinos.

<b>Propriedade</b>	<b>Especificação</b>
Carbono	9 – 11%
Cinza solúvel em ácido	< 3%
Cinza insolúvel	0,70%
Fosfato tricálcico	70 – 76%
Carbonato de cálcio	7 – 9%
Sulfato de cálcio	0,1 – 0,2%
pH	8,5 – 9,5
Área superficial específica total (BET N <sup>2</sup> )	120 m <sup>2</sup> /g
Área superficial do carbono	50 m <sup>2</sup> /g
Tamanho de poro	7,5 – 60000 nm
Volume de poro	0,225 cm <sup>3</sup> /g
Umidade	< 5%
Densidade aparente	0,60 – 0,70 g/cm <sup>3</sup>

Fonte: BONECHAR, 2022.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Estudos de adsorção

O estudo da viabilidade da utilização do carvão ativado de ossos bovinos como adsorvente para remoção do herbicida 2,4-D foi realizado através de experimentos de banho finito em uma incubadora SHAKER SL 222 da marca SOLAB. Os experimentos tiveram por base trabalhos anteriormente realizados no LASSOP/UFAL (LINS, 2018; SANTOS, 2019): 0,1 g de adsorvente, 25 mL de solução do herbicida e velocidade de agitação de 140 rpm. Finalizado a etapa de adsorção, as amostras foram centrifugadas por 5 minutos a 3000 RPM em uma centrífuga Petrotest, sendo a concentração final dos pontos experimentais determinada através da leitura da absorbância no espectrofotômetro Shimadzu UV-1800.

Os parâmetros calculados após o testes de adsorção foram a quantidade adsorvida ( $q_t$ ) em mg/g, a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) e a eficiência de remoção em porcentagem (R, %), conforme as equações 11 a 13 (MEILI et al., 2017).  $C_0$ ,  $C_t$  e  $C_e$  são as concentrações inicial, no tempo e no equilíbrio, em mg/L, respectivamente;  $m$  é a massa do adsorvente em gramas e  $V$  é o volume da solução em litros.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad (11)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (12)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (13)$$

### 4.2.2 Teste preliminar de afinidade

Para ter uma base do comportamento adsorptivo do carvão ativado de ossos bovinos, foi utilizado 0,1 g de cada tamanho de partícula disponível e concentração inicial de 100 mg/L do herbicida em agitação por uma hora. Nesta etapa, não houve qualquer ajuste de pH e o teste foi realizado em duplicata.

### 4.2.3 Ponto de carga zero (PCZ)

O experimento para determinação o do pH de carga zero foi adaptado de Regalbuto e colaboradores (2004) onde soluções de 30 mL de NaCl 0,1 mol/L ajustadas do pH 2 até o pH 12 e foram colocadas em contato com 30 mg de carvão ativado por 24 horas (LIU et al., 2015).

O experimento foi realizado em duplicata, sob agitação em uma incubadora SHAKER SL 222 da marca SOLAB na velocidade de 140 rpm e temperatura de 30 °C. O pH das soluções de NaCl foram ajustados utilizando HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol/L.

#### **4.2.4 Influência do pH**

Para determinação do melhor pH para os experimentos de adsorção já partindo das informações obtidas no experimento de carga zero, foram ajustadas em duplicata soluções de 100 mg/L de 2,4-D do pH 2 até o pH 7 e colocadas em contato com 0,1 g de carvão ativado sob agitação na velocidade de 140 rpm durante 1 hora e na temperatura de 30 °C.

#### **4.2.5 Seleção do diâmetro de partícula**

Para verificar a viabilidade de um segundo diâmetro de partícula maior que 0,1 mm principalmente para aplicação na simulação de um processo contínuo, o segundo diâmetro de partícula a ser estudado seria o carvão ativado de 0,297 mm ou 1,975 mm. Para escolher qual seria utilizado foi realizado um experimento de 1 hora utilizando 0,1 g de cada adsorvente mencionado em 25 mL de uma solução de 100 mg/L de 2,4-D com o pH ajustado conforme o experimento anterior.

#### **4.2.6 Cinética de adsorção**

O estudo das cinéticas de adsorção foi realizado utilizando 0,1 g de adsorvente, 25 mL de solução de 2,4-D nas concentrações de 30, 50 e 100 mg/L e pH ajustado conforme o teste de pH. A velocidade de agitação das amostras na incubadora foi de 140 rpm e a temperatura foi de 30 °C. Para o carvão em pó, os tempos de contato utilizados foram 1, 3, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos; para o segundo tamanho de partícula, as alíquotas foram retiradas da incubadora nos tempos de 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos. Os dados coletados foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 1) e pseudo-segunda ordem (Equação 2) para que o comportamento fosse corretamente descrito.

#### 4.2.7 Isotermas de adsorção

A determinação das isotermas de adsorção ocorreu de forma similar ao estudo cinético. Foi utilizado 0,1 g de adsorvente e 25 ml de solução de 2,4-D nas concentrações de 30, 50, 75, 100 e 150 mg/L. O pH foi ajustado para a melhor condição de adsorção e tempo de contato conforme os experimentos de cinética de adsorção de cada tamanho de partícula. As temperaturas utilizadas foram 30, 40 e 50 °C. Os dados obtidos foram ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir (Equação 3), Freundlich (Equação 5), Sips (Equação 6) e Redlich-Peterson (Equação 7).

#### 4.2.8 Simulação do processo de adsorção em leito fixo

O processo de simulação da adsorção contínua em leito fixo foi realizado utilizando o pacote computacional *Aspen Adsorption VII*. A metodologia utilizada para implementação no software foi adaptada de Wood e colaboradores (2018) adequando para um sistema com corrente líquida. A coluna utilizada para realização da simulação foi a mesma já utilizada em outros experimentos do laboratório LASSOP/UFAL que possui altura de 8,89 cm e diâmetro interno de 1,93 cm (Figura 9). As condições de contorno consideradas na simulação foram as melhores obtidas nos experimentos anteriores.

**Figura 9** - Coluna de leito de fixo utilizada para a simulação da adsorção contínua.



Fonte: Autor, 2022.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados do estudo da adsorção do 2,4-D utilizando o carvão ativado de ossos bovinos como agente adsorvente. A compreensão dos mecanismos envolvidos é fundamental para avaliar o potencial desse material como adsorvente.

### 5.1 Teste preliminar de afinidade

A fim de avaliar a afinidade adsorptiva entre o carvão ativado de ossos bovinos e o herbicida 2,4-D, foi realizado um teste inicial sem ajuste de pH utilizando os três tamanhos de partícula disponíveis e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 4.

**Tabela 4** - Teste preliminar de adsorção.

<b>Tamanho de partícula (mm)</b>	<b>Remoção (%)</b>
0,1	40,55
0,297	20,32
1,975	13,69

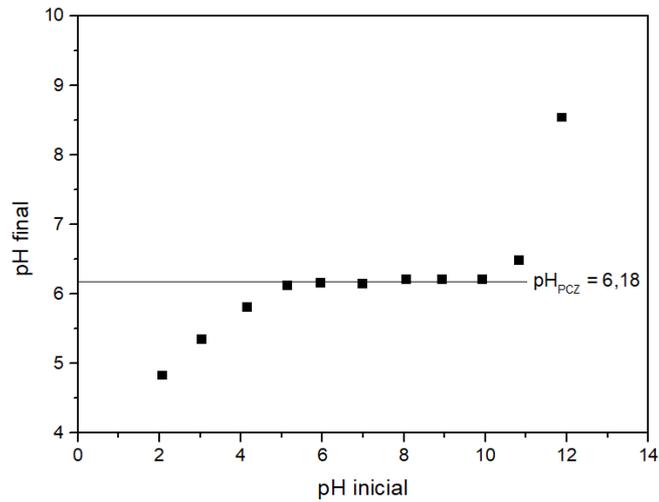
Fonte: Autor, 2022.

O carvão ativado de ossos bovinos apresentou um maior percentual de remoção do herbicida para o tamanho 0,1 mm em relação aos demais tamanhos de partícula. Possivelmente isso ocorreu em virtude da maior área superficial do carvão com menor diâmetro quando comparado com os outros tamanhos de partícula, ocasionando uma melhor remoção.

### 5.2 Determinação do ponto de carga zero

O pH de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) corresponde ao pH em que a superfície do carvão é eletricamente nula, tendo o número de cargas positivas iguais ao número de cargas negativas. Quando o pH é ajustado acima do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície do carvão fica carregada negativamente enquanto que se for ajustado abaixo do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície do carvão ficará carregada positivamente (DEOLIN et al., 2013). Para o carvão de ossos bovinos, os resultados podem ser observados na Figura 10.

**Figura 10** - Determinação do pH de carga zero.



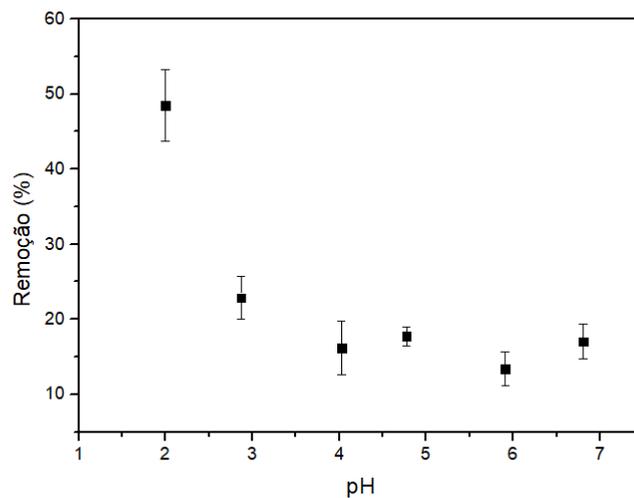
Fonte: Autor, 2022.

O cálculo do pH de carga zero foi realizado através da média aritmética dos pontos constantes em relação ao pH final. Para um pH maior que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , teremos o favorecimento da adsorção de cátions e para um pH menor que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , teremos uma melhor adsorção de ânions.

### 5.3 Influência do pH

Partindo das informações da determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  e sabendo que o 2,4-D tem caráter aniônico ( $\text{pK}_a = 2,8$ ), os experimentos para determinação do melhor pH para adsorção foram feitos entre o pH 2 e o pH 7 tendo como resultados os valores exibidos na Figura 11.

**Figura 11** - Remoção do 2,4-D em função do pH.



Fonte: Autor, 2022.

É possível observar que a remoção do adsorbato aumenta à medida que ocorre a diminuição do pH, sendo o pH 2 aquele que apresentou a melhor condição de remoção do herbicida. O 2,4-D apresenta-se majoritariamente em sua forma aniônica quando o pH é maior que o pKa (pH maior que 2,8), então o esperado seria que a melhor faixa de remoção ocorresse entre o pH 3 e o pH 6. Esse comportamento também foi observado por Bahrami e colaboradores (2018), onde o autor encontra resultado similar e atribui isso ao fato que o 2,4-D também existe em sua forma aniônica em valores de pH abaixo do valor de pKa, favorecendo a sua adsorção por meio da atração eletrostática com a superfície do carvão ativado carregada positivamente ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ ).

#### 5.4 Seleção do diâmetro de partícula

O segundo tamanho de partícula (0,297 mm ou 1,975 mm) foi escolhido a partir de um experimento com duração de 1 hora utilizando a melhor condição de pH. Apenas para confirmação de resultados, o teste também foi realizado sem ajuste de pH. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.

**Tabela 5** - Seleção do segundo diâmetro de partícula.

<b>Tamanho de partícula</b>	<b>pH</b>	<b>Remoção (%)</b>
1,975 mm	6,2	13,70
	2,0	26,62
0,297 mm	6,2	20,32
	2,0	43,42

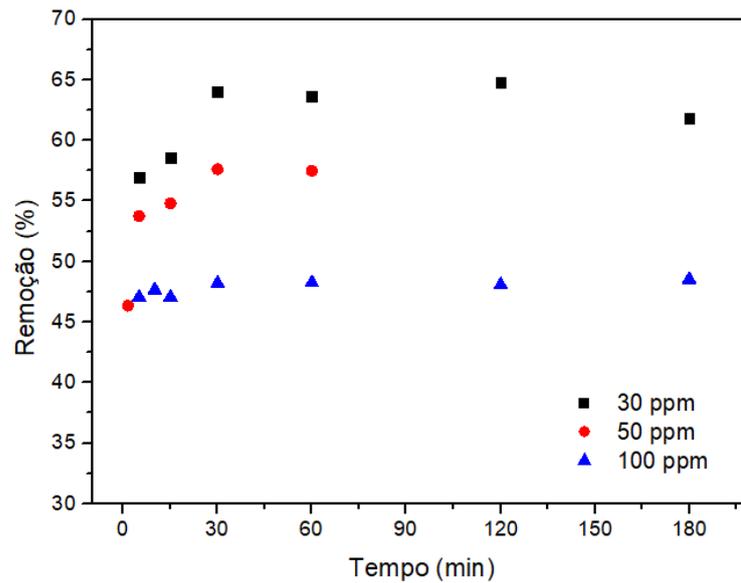
Fonte: Autor, 2022.

Após a realização deste experimento foi verificado que o carvão com diâmetro de partícula de 0,297 mm apresentou uma taxa de remoção consideravelmente melhor em relação ao carvão com diâmetro de partícula de 1,975 mm. O carvão de 0,297 mm era visivelmente um sólido mais fino e mais uniforme, o que provavelmente promoveu uma maior superfície de contato e conseqüentemente uma melhor adsorção, sendo esse o tamanho de partícula selecionado para comparação com o tamanho de 0,297 mm.

### 5.5 Cinética de adsorção

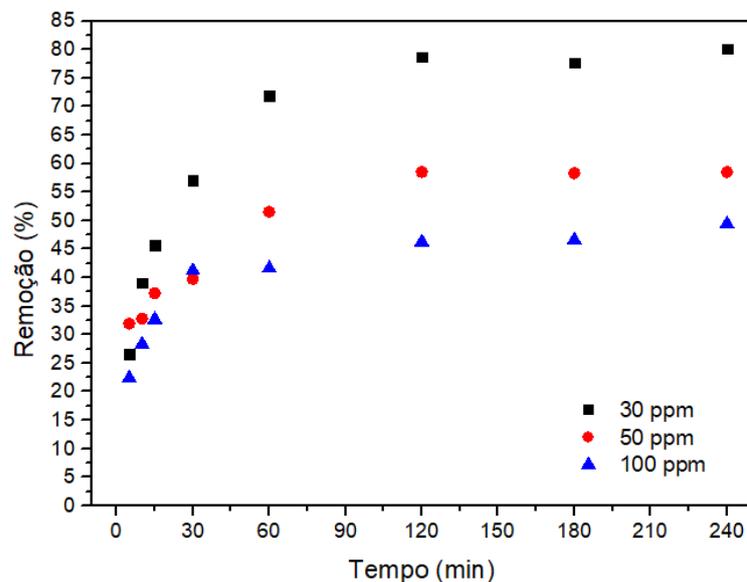
A determinação da cinética é primordial para o estudo de adsorção a fim de determinar o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido, além da possibilidade de obtenção de informações a respeito dos prováveis mecanismos envolvidos. Nas Figuras 12 e 13 é possível observar a eficiência de remoção em relação ao tempo para os dois diâmetros de partículas selecionados.

**Figura 12** - Remoção do 2,4-D em função do tempo para o carvão ativado com diâmetro 0,1 mm.



Fonte: Autor, 2022.

**Figura 13** - Remoção do 2,4-D em função do tempo para o carvão ativado granular (0,297 mm).



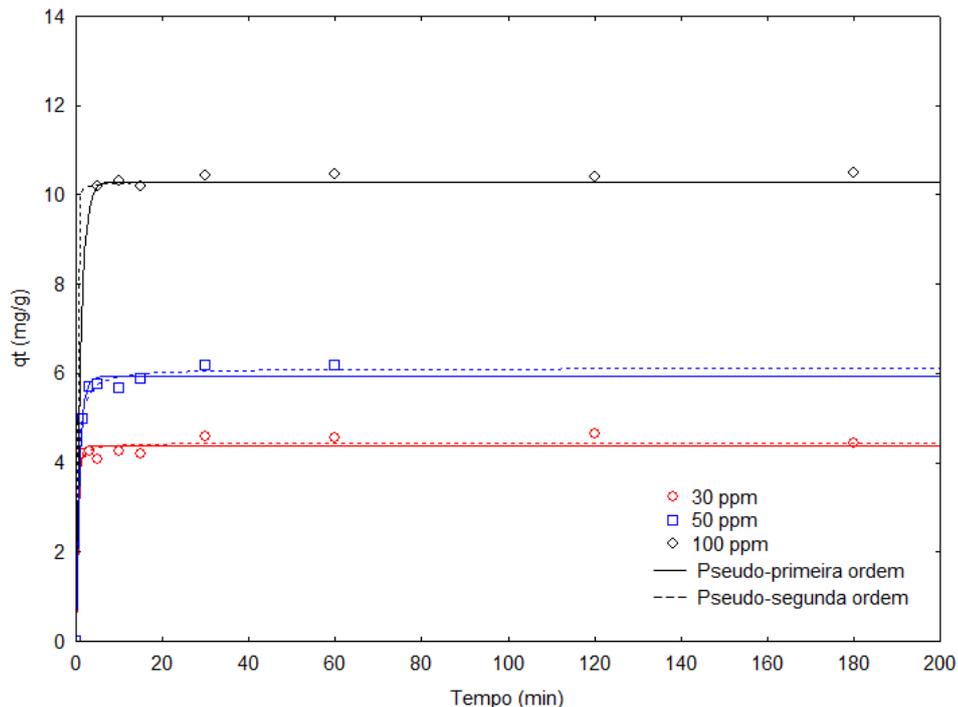
Fonte: Autor, 2022.

Podemos avaliar que numa comparação entre os tamanhos de partícula que o equilíbrio é estabelecido rapidamente para o carvão de 0,1 mm e se mantém sem alterações significativas ao longo do tempo. Para o tamanho de partícula de 0,1 mm foram necessários cerca de 30 minutos para que a remoção fosse estabilizada enquanto para o carvão de 0,297 mm esse tempo se estendeu para cerca de 2 horas. Esse comportamento já era esperado pois uma vantagem do menor tamanho de partícula é a sua maior superfície de contato, proporcionando uma transferência de massa mais eficaz.

Nas concentrações de 100 e 50 mg/L o comportamento dos dois diâmetros de partícula foram similares e obtiveram porcentagens de remoção muito próximas. Porém, para a concentração de 30 mg/L podemos observar que o carvão de 0,297 mm obteve um desempenho superior ao carvão de 0,1 mm, tendo cerca de 15% de acréscimo na remoção do herbicida. Esse comportamento não era esperado, mas essa diferença muito provavelmente deve ter ocorrido em virtude da baixa concentração de herbicida, onde pequenas oscilações na remoção podem acabar inferindo uma alta variação na porcentagem.

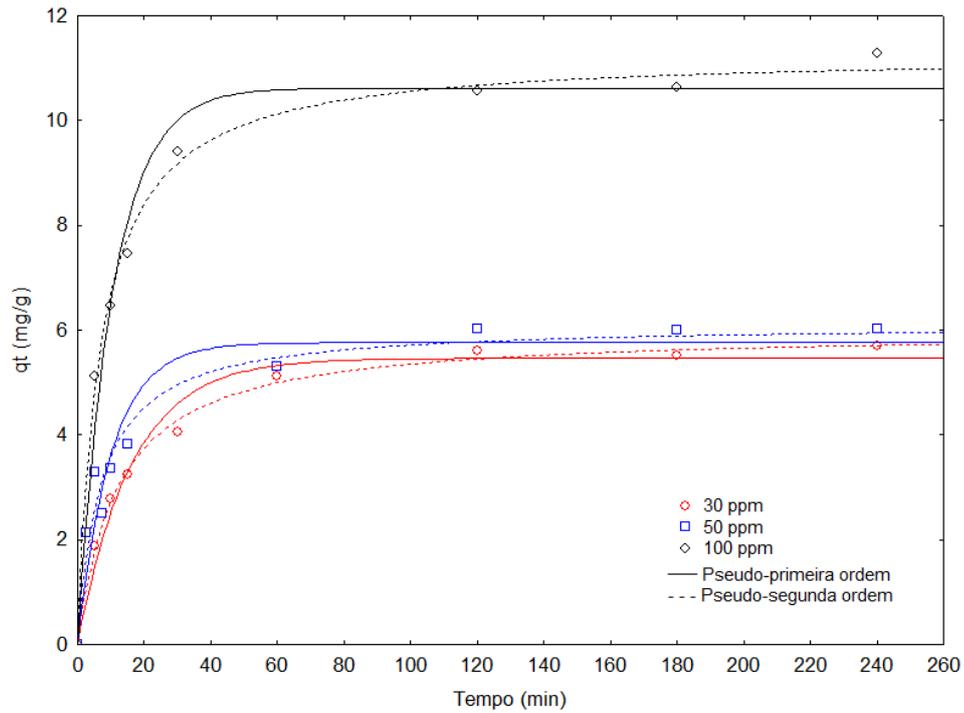
Os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram aplicados aos dados experimentais utilizando e os resultados podem ser observados nas Figuras 14 e 15.

**Figura 14** - Modelos cinéticos aplicados aos estudos com carvão ativado com diâmetro 0,1 mm.



Fonte: Autor, 2022.

**Figura 15** - Modelos cinéticos aplicados aos estudos com carvão ativado com diâmetro 0,297 mm.



Fonte: Autor, 2022.

O pacote computacional utilizado para aplicação dos modelos foi o *STATISTICA 7.0* e os parâmetros calculados estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6** - Parâmetros cinéticos obtidos.

Diâmetro de partícula	Concentração (mg/L)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		$q_e$ (mg/g)	$R^2$	ARE (%)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	ARE (%)
0,1 mm	30	4,384	0,9830	3,63	4,450	0,9873	3,14
	50	5,935	0,9926	2,55	6,121	0,9955	2,07
	100	10,288	0,9949	1,72	10,291	0,9948	1,79
0,297 mm	30	5,463	0,9779	7,45	5,999	0,9962	2,91
	50	5,763	0,9192	15,22	6,122	0,9581	10,98
	100	10,621	0,9764	6,17	11,281	0,9952	3,24

Fonte: Autor, 2022.

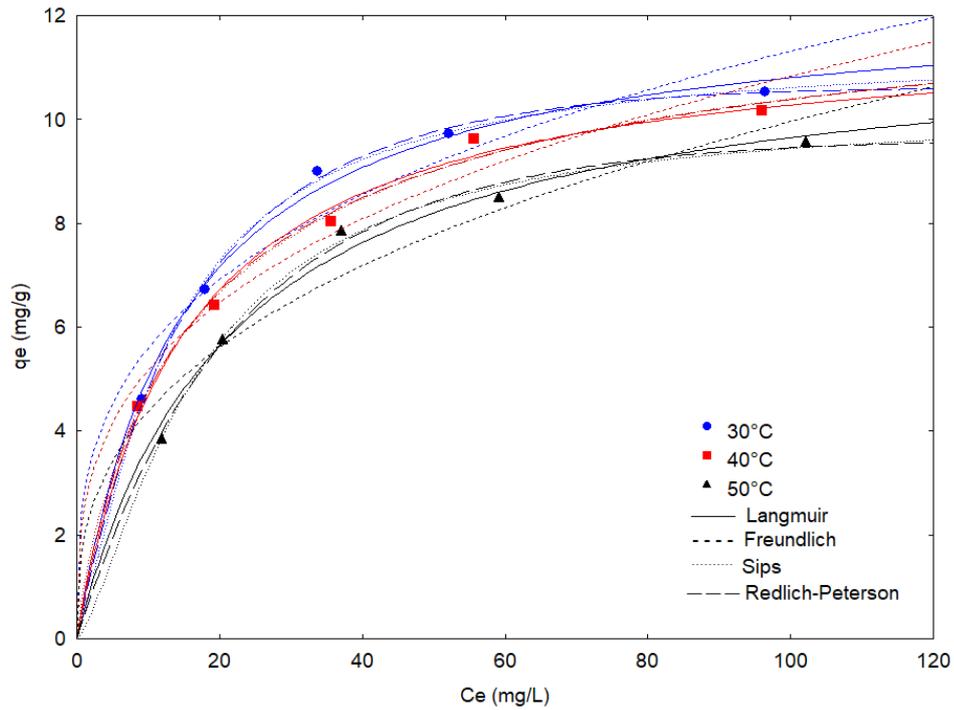
Apesar do que foi descrito anteriormente em relação a concentração de 30 mg/L, aqui podemos ver que as quantidades adsorvidas no equilíbrio foram bastante próximas para ambos os tamanhos de partículas. Em relação ao ajuste, ambos modelos apresentaram altos valores e valores muito próximos de  $R^2$ , sendo que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou uma leve vantagem para o carvão de 0,297 mm. É possível observar também que maiores valores de quantidades adsorvidas são obtidas com maiores valores de concentração inicial, fato que ocorre em virtude de que em maiores concentrações iniciais temos mais moléculas disponíveis para ocupar os sítios livres para adsorção (GEORGIN et al., 2019).

Devido aos valores de  $R^2$  e ARE estarem muito próximos, não é possível determinar completamente o mecanismo envolvido nesse processo, sendo necessário a realização dos estudos isotérmicos e termodinâmicos.

## **5.6 Isotermas de adsorção**

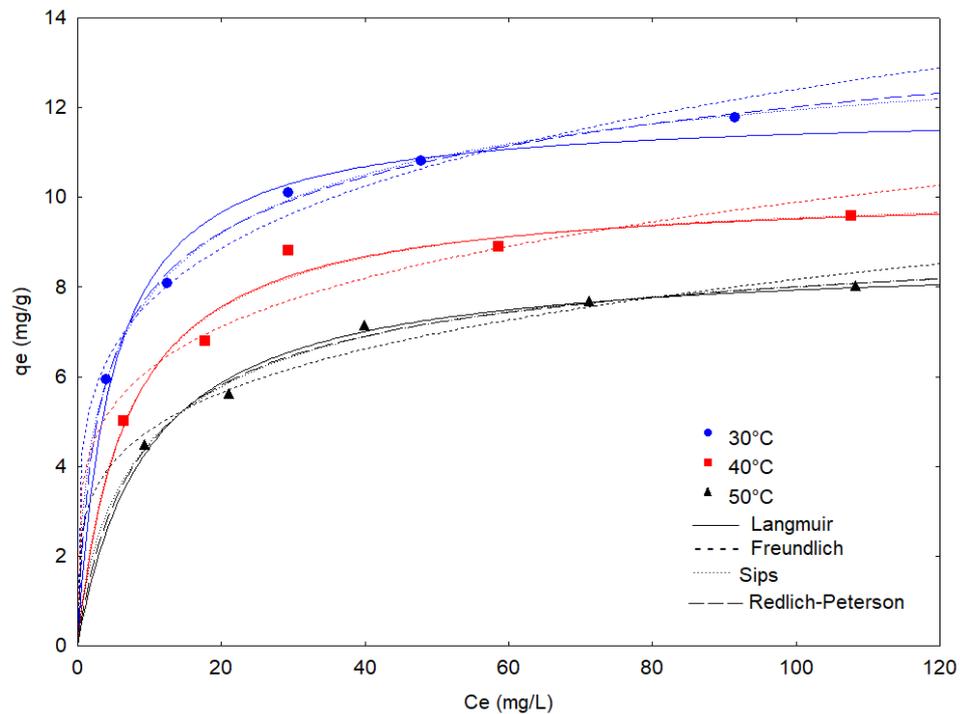
O estudo isotérmico é essencial para se obter informações a respeito da interação entre o adsorbato e o adsorvente no processo de adsorção. As isotermas foram realizadas utilizando as concentrações de 30, 50, 75, 100 e 150 mg/L de 2,4-D nas temperaturas de 30°, 40° e 50° C. Os dados experimentais obtidos e os ajustes realizados utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson estão apresentados nas Figuras 16 e 17.

**Figura 16** - Modelos de isotermas de adsorção aplicados aos experimentos utilizando o carvão com diâmetro médio de 0,1 mm.



Fonte: Autor, 2022.

**Figura 17** - Modelos de isotermas de adsorção aplicados aos experimentos utilizando o carvão com diâmetro médio de 0,297 mm.



Fonte: Autor, 2022.

Em ambos os casos podemos observar que as isotermas tem formas favoráveis de acordo com McCabe e colaboradores (1993) e que o aumento de temperatura afeta de maneira desfavorável o processo de adsorção, sugerindo que este seja um processo exotérmico. Na Tabela 7 e 8 estão apresentados os parâmetros obtidos por meio dos modelos isotérmicos bem como o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o erro relativo médio (ARE) e o critério de informação de Akaike (AIC) para cada modelo.

Para o carvão com diâmetro de partícula 0,1 mm os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais com maiores valores de  $R^2$  e valores semelhantes de erro relativo médio, sendo que Langmuir teve melhores valores do AIC. Para o segundo diâmetro de partícula os dados obtiveram melhor ajuste com o modelo Langmuir que apresentou maiores coeficientes de determinação, menores valores de AIC e valores de ARE similares aos demais modelos.

O modelo de Langmuir assume que todas as moléculas de adsorbato tem afinidade igual com os sítios do adsorvente; que não interação lateral entre as moléculas adsorvidas e que a adsorção ocorre em monocamada (TRIVEDI; KHARKAR; MANDAVGANE, 2016). Já o modelo de Redlich-Peterson que também teve um bom ajuste para o diâmetro 0,1 mm combina as características dos modelos de Langmuir e Freundlich (SINGH; BALOMAJUMDER, 2017), podendo ser utilizada em uma ampla faixa de concentração, em sistemas homogêneos e heterogêneos (PICCIN; DOTTO; PINTO, 2011).

Dessa forma, considerando o modelo de Langmuir como o que melhor se ajustou aos dados experimentais, temos que a capacidade máxima de adsorção do 2,4-D foi de 12,38 mg/g para o diâmetro de partícula 0,1 mm e 11,95 para o diâmetro de partícula 0,297 mm, ambos na temperatura de 30° C. Observando os valores do fator de separação ( $R_L$ ) do modelo de Langmuir que estão apresentados nas Tabelas 9 e 10, é possível observar que o processo de adsorção pode ser considerado favorável ( $0 < R_L < 1$ ).

**Tabela 7** - Parâmetros isotérmicos obtidos para o carvão com diâmetro 0,1 mm.

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>30°C</b>	<b>40°C</b>	<b>50°</b>
<b>Langmuir</b>	$q_{\max}$ (mg/g)	12,3802	11,8454	11,7303
	$K_L$ (L/mg)	0,0686	0,0657	0,0464
	$R^2$	0,9903	0,9875	0,9847
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,9806	0,9749	0,9694
	ARE (%)	2,38	3,12	3,38
	AIC	-5,45	-4,50	-3,75
	<b>Freundlich</b>	$K_F [(mg/L)(L/g)^{1/n}]$	28,1056	17,1169
n		3,2734	3,1243	2,8055
$R^2$		0,9086	0,9564	0,9193
$R^2_{\text{ajustado}}$		0,8171	0,9128	0,8386
ARE (%)		7,88	5,06	8,24
AIC		5,76	1,73	4,56
<b>Sips</b>		$q_{\max}$ (mg/g)	11,3951	12,8795
	$K_S$ (L/mg)	0,04	0,0841	0,0184
	ms	1,2657	0,8491	1,4131
	$R^2$	0,9964	0,99	0,9537
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,9858	0,96	0,8148
	ARE (%)	1,49	2,31	1,36
	AIC	9,54	14,37	10,27
<b>Redlich-Peterson</b>	$K_R$ (L/mg)	0,6755	0,8948	0,4281
	$a_R$ (L/mg) $^{\beta}$	0,0289	0,0999	0,0147
	$\beta$	1,1363	0,9411	1,1896
	$R^2$	0,9975	0,9888	0,9925
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,9901	0,9551	0,9701
	ARE (%)	1,24	2,64	2,18
	AIC	7,70	14,94	12,67

Fonte: Autor, 2022.

**Tabela 8** - Parâmetros isotérmicos obtidos para o carvão com diâmetro 0,297 mm.

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>30°C</b>	<b>40°C</b>	<b>50°</b>
<b>Langmuir</b>	$q_{\max}$ (mg/g)	11,9470	10,1788	8,7025
	$K_L$ (L/mg)	0,2122	0,1448	0,1035
	$R^2$	0,9637	0,9544	0,9787
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,9273	0,9089	0,9575
	ARE (%)	4,29	3,80	2,66
	AIC	0,82	-0,23	-6,39
<b>Freundlich</b>	$K_F$ [(mg/L)(L/g) <sup>1/n</sup> ]	1725,67	722,1078	92,4107
	n	4,7878	4,8813	4,3465
	$R^2$	0,9732	0,8690	0,9494
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,9464	0,7381	0,8988
	ARE (%)	3,42	6,44	3,96
	AIC	-0,70	5,05	-2,06
<b>Sips</b>	$q_{\max}$ (mg/g)	15,0849	10,2973	9,4958
	$K_S$ (L/mg)	0,2990	0,1559	0,1533
	ms	0,5532	0,9558	0,7741
	$R^2$	0,9975	0,9547	0,9845
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,9899	0,8188	0,9378
	ARE (%)	0,97	3,62	2,20
	AIC	7,47	19,74	12,05
<b>Redlich-Peterson</b>	$K_R$ (L/mg)	4,9441	1,4759	1,1346
	$a_R$ (L/mg) <sup><math>\beta</math></sup>	0,6945	0,1452	0,1741
	$\beta$	0,8809	0,9997	0,9393
	$R^2$	0,9954	0,9544	0,9824
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,9816	0,8178	0,9295
	ARE (%)	1,39	3,79	2,42
	AIC	10,48	19,77	12,67

Fonte: Autor, 2022.

**Tabela 9** - Valores de  $R_L$  para o carvão ativado com diâmetro de partícula 0,1 mm.

Concentração (mg/L)	Temperatura		
	30° C	40° C	50°C
30	0,345084	0,365806	0,440878
50	0,245397	0,253074	0,330906
75	0,172964	0,18352	0,239113
100	0,138062	0,139109	0,187751
150	0,095183	0,100281	0,133012

Fonte: Autor, 2022.

**Tabela 10** - Valores de  $R_L$  para o carvão ativado com diâmetro de partícula 0,297 mm.

Concentração (mg/L)	Temperatura		
	30° C	40° C	50°C
30	0,145558	0,207297	0,261234
50	0,095137	0,133157	0,181524
75	0,063333	0,09248	0,12352
100	0,049236	0,068259	0,093923
150	0,032892	0,048101	0,064371

Fonte: Autor, 2022.

Avaliando este estudo com trabalhos que utilizaram outros adsorventes para a remoção do 2,4-D (Tabela 11), é possível observar que o carvão ativado de ossos bovinos apresenta uma boa remoção e capacidade máxima de adsorção compatível com os demais trabalhos encontrados na literatura, sendo superior a quitina, quitosana e carvão ativado granular modificado, o que mostra que este material é interessante para a remoção do 2,4-D por adsorção.

**Tabela 11** - Máxima capacidade de adsorção ( $Q_{Max}$ ) de diversos adsorventes para o 2,4-D.

Adsorvente	$Q_{Max}$ (mg/g)	Referência
Carvão ativado granular F300	181,82	Salman; Hameed, 2010
Carvão ativado do Oil Palm Frond	352,9	Salman; Njoku; Hameed, 2011
Quitina	6,07	El Harmoudi et al., 2014
Quitosana	11,16	El Harmoudi et al., 2014
Carvão ativado granular modificado	0,644	Dehghani; Nasser; Karamimanesh, 2014
Carvão ativado do Switchgrass ( <i>Panicum virgatum</i> )	134	Essandoh et al., 2017
Carvão ativado da espiga de milho	37,4	Binh; Nguyen, 2020
Casca de trigo modificada por tratamento com ácido sulfúrico	161,1	Franco et al., 2021
Carvão ativado de ossos bovinos	12,38	Este estudo

Fonte: Autor, 2022.

### 5.7 Parâmetros termodinâmicos

Para calcular os parâmetros termodinâmicos apresentados na Tabela 12, foi considerado o modelo de Langmuir e utilizado o parâmetro  $K_L$  (L/mg). Segundo Tran e colaboradores (2016), o cálculo da constante de equilíbrio baseada na constante de Langmuir depende da unidade de  $K_L$ . Dessa forma, as equações utilizadas foram:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (14)$$

$$K_C = \text{Massa molar do adsorbato} \cdot 55,5 \cdot 1000 \cdot K_L \quad (15)$$

$$\ln K_C = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (16)$$

Através do gráfico de  $\ln K_C$  versus  $1/T$  é possível calcular os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  e por fim calcular o valor de  $\Delta G^\circ$  para cada temperatura. Os valores negativos de  $\Delta H^\circ$  indicam que o processo é exotérmico, os valores positivos de  $\Delta S^\circ$  apontam aleatoriedade na interface sólido/solução no processo de adsorção. Os valores de  $\Delta G^\circ$  ficaram entre -20 e -80 kJ/mol, o que indica que temos um fissorção junto com quimissorção. Em geral, para valores de  $\Delta G^\circ$  entre -20 e 0 kJ/mol temos o processo de fissorção e para valores entre -80 e -400 kJ/mol o processo predominante é a quimissorção (GÜLEN; ASLAN, 2020).

**Tabela 12** - Parâmetros termodinâmicos

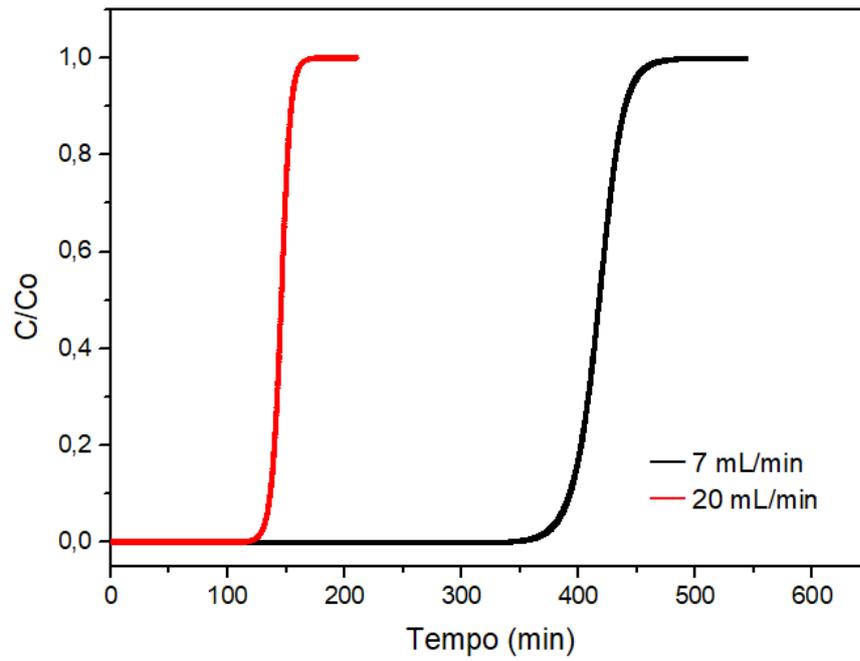
Tamanho de partícula	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol)
	303,15 K	313,15 K	323,15 K		
0,1 mm	-34,51	-35,13	-35,75	-15,78	61,78
0,297 mm	-37,22	-37,49	-37,75	-29,24	26,3

Fonte: Autor, 2022.

### 5.8 Simulação do processo de adsorção em leito fixo

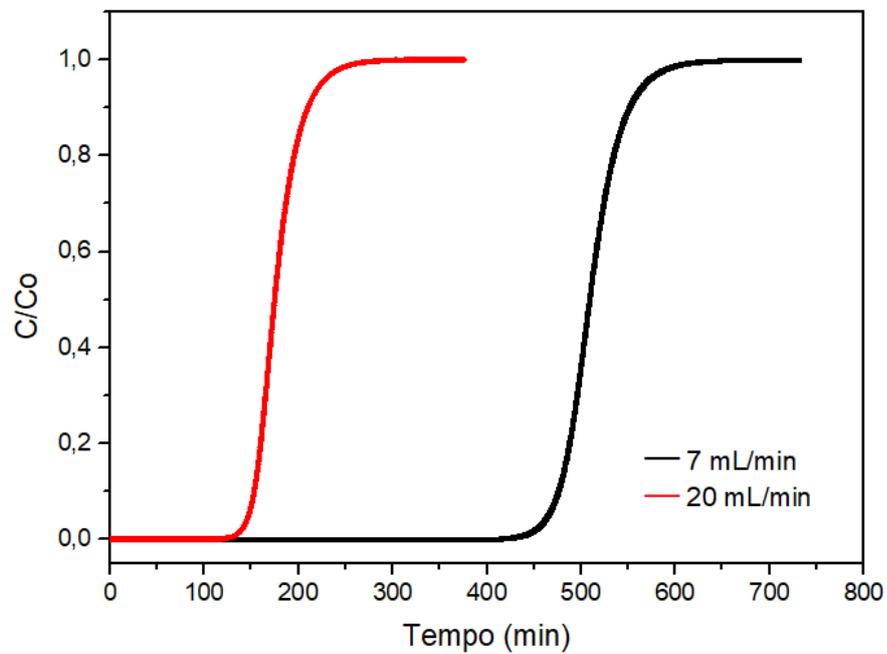
Para simular o desempenho do carvão ativado de ossos bovinos em uma coluna de leito fixo foi utilizado o pacote computacional *Aspen Adsorption VII* para verificar o comportamento dos dois tamanhos de partículas utilizados ao longo deste trabalho. Para essa simulação foi considerada uma coluna que é utilizada em diversos experimentos do LASSOP/UFAL, com altura de 8,89 cm e diâmetro interno de 1,93 cm. As condições de contorno implementadas no software foram as melhores obtidas nos experimentos de adsorção em batelada: modelo de Langmuir, concentração de 30 mg/L, temperatura de 30° C, além das especificações do carvão ativado de ossos bovinos (Tabela 3). Em relação a cinética de adsorção, em razão de ambos os modelos utilizados terem apresentado bons ajustes, a cinética de pseudo-primeira ordem foi considerada para simplificar o processo de simulação. As vazões de alimentação, 7 e 20 mL/min, também foram escolhidas com base em experimentos anteriores do laboratório. Os dados obtidos foram tratados no software *Origin Lab* e estão apresentados nas Figuras 18 e 19.

**Figura 18** - Simulação da coluna de leito fixo com o carvão ativado de diâmetro de partícula 0,1 mm.



Fonte: Autor, 2022.

**Figura 19** - Simulação da coluna de leito fixo com o carvão ativado de diâmetro de partícula 0,297 mm.



Fonte: Autor, 2022.

**Tabela 13** - Desempenho da coluna de leito fixo.

<b>Tamanho de partícula (mm)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Tempo de operação (min)</b>	<b>Volume tratado (L)</b>
0,1	7	333,75	2,34
0,1	20	114,92	2,3
0,297	7	440,4	3,08
0,297	20	117,03	2,34

Fonte: Autor, 2022.

Observando a Tabela 13 é possível avaliar que o carvão ativado de ossos bovinos tem boa capacidade de adsorção para ser utilizado em um processo contínuo, tendo em vista que o tempo de operação mostrado na Tabela 13 refere-se ao tempo em que o efluente tratado apresenta concentração de saída inferior a 30 µg/L de 2,4-D, valor esse estabelecido pelo Ministério da Saúde nos padrões de potabilidade de água para o consumo humano. Além do maior volume de efluente tratado, o carvão ativado com maior diâmetro de partícula (0,297 mm) tem a vantagem de simplificar a operação de uma coluna de leito fixo, uma vez que materiais muito particulados tendem a causar facilmente o entupimento por compactação e conseqüentemente vazamentos, e além disso proporcionar menor possibilidade de arrasto do material adsorvente na corrente de saída.

Salman e colaboradores (2011) além da realização do estudo de remoção do 2,4-D por adsorção em batelada utilizando o carvão ativado de Oil Palm Frond, realizaram também o estudo de adsorção em leito fixo. Devido a isso, foi possível realizar uma simulação utilizando as condições de contorno do trabalho de Salman e colaboradores (2011) - coluna com 1,2 cm de diâmetro interno, altura do leito adsorvente de 3 cm, concentração de 50 mg/L de 2,4-D, vazão de alimentação de 10 mL/min - aplicando o material adsorvente deste trabalho. Os resultados estão apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14** - Simulação comparativa com o carvão ativado de Oil Palm Frond.

Adsorvente	Tempo de ruptura (min)	Tempo de exaustão (min)
	$C/C_0 = 0,05$	$C/C_0 = 0,95$
Carvão ativado do Oil Palm Frond ( $d_p = 0,5 - 2,0$ mm)	560	680
Carvão ativado de ossos bovinos ( $d_p = 0,297$ mm)	15,17	52,7

Fonte: Autor, 2022.

A diferença considerável nos tempos de ruptura e de exaustão apontados na Tabela 14 já era um resultado esperado tendo em vista a grande diferença na capacidade máxima de adsorção entre esses materiais, dados esses que já tinham sido apresentados na Tabela 11. Dessa forma, pode-se concluir que o *Aspen Adsorption VII* apresenta resultados condizentes com a realidade e pode ser utilizado para avaliar o desempenho dos materiais adsorventes em processos contínuos.

## 6. CONCLUSÕES

Realizando testes preliminares de adsorção do 2,4-D utilizando carvão ativado de ossos bovinos foi possível verificar que o pH de trabalho interfere diretamente na eficiência de remoção desse composto, chegando a variar de aproximadamente 15% de eficiência na pior condição para uma remoção superior a 85% de 2,4-D na melhor condição (pH = 2, concentração inicial de 30 mg/L, temperatura de 30° C, carvão com diâmetro de partícula de 0,297 mm).

O estudo cinético indicou um tempo de 30 minutos para que seja alcançado o equilíbrio no caso do carvão ativado com diâmetro de partícula de 0,1 mm e 120 minutos para o carvão ativado com 0,297 mm. Ambos modelos cinéticos (pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem) apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais. Os experimentos isotérmicos mostraram que o aumento da temperatura influencia negativamente a adsorção, indicando que este seria um processo exotérmico. No geral, o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste para os dois tamanhos de partícula, indicando que a adsorção ocorre em monocamadas, alcançando uma capacidade máxima de adsorção de 12,38 mg de adsorbato por grama de adsorvente para o carvão de 0,1 mm e 11,95 mg/g para o diâmetro de partícula de 0,297 mm, ambos na condição de 30° C de temperatura e concentração inicial de 30 mg/L de 2,4-D.

O cálculo e análise dos parâmetros termodinâmicos confirmou que se trata de um processo de adsorção exotérmico em virtude do valor negativo da variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ). Também foi possível constatar através da variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) que temos um processo de adsorção envolvendo fissorção juntamente com quimissorção, fato esse que corrobora com o bom ajuste de ambos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aplicados a este estudo.

A simulação do processo em leito fixo no *Aspen Adsorption VII* mostrou que esse estudo é de grande utilidade para prever a eficácia do adsorvente em um processo contínuo. Comparando o carvão ativado de ossos bovinos nas condições de um outro trabalho contido na literatura, o simulador apresentou resultados compatíveis com a realidade. Simulando uma coluna utilizada em outros estudos de adsorção no LASSOP, o carvão de ossos bovinos conseguiu realizar um tratamento satisfatório de um efluente contaminado com 2,4-D, removendo esse herbicida a níveis abaixo do permitido na legislação vigente (30  $\mu\text{g/L}$ ), tratando mais de 3 litros de efluente com apenas cerca de 20 g de carvão ativado.

Também foi possível perceber na simulação do processo contínuo que o carvão de 0,297 mm apresenta uma pequena vantagem em relação ao carvão de 0,1 mm quanto a capacidade

máxima de adsorção, sendo esse um fato bastante interessante tendo em vista que um carvão ativado com diâmetro de partícula intermediário apresenta um manuseio mais simplificado na realização do processo em leito fixo, não exigindo outro tipo de separação sólido-líquido (centrifugação ou filtração, por exemplo) pois dificilmente ocorrerá arrasto do material adsorvente na corrente de saída, além de minimizar problemas como entupimento por excesso de compactação e perda de carga considerável.

## **7. PERSPECTIVAS FUTURAS**

- Realizar o estudo prático do processo em leito fixo.
- Realizar ensaios de dessorção e regeneração dos adsorventes de modo a verificar a estabilidade mecânica dos materiais.
- Aplicar o carvão ativado de ossos bovinos a outros herbicidas utilizados no Brasil e em Alagoas.
- Estudar o processo de adsorção contendo mais de um contaminante.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGBOVI, H. K.; WILSON, L. D. Adsorption processes in biopolymer systems: fundamentals to practical applications. **Natural Polymers-Based Green Adsorbents for Water Treatment**, p. 1–51, 1 jan. 2021.

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 5 jul. 2020.

AZARGOHAR, R.; DALAI, A. K. Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, n. 2–3, p. 413–421, 2008.

AZIZIAN, S.; ERIS, S. Adsorption isotherms and kinetics. **Interface Science and Technology**, v. 33, p. 445–509, 1 jan. 2021.

BAHRAMI, M.; AMIRI, M. J.; BEIGZADEH, B. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using rice husk biochar, granular activated carbon, and multi-walled carbon nanotubes in a fixed bed column system. **Water Science and Technology**, v. 78, n. 8, p. 1812–1821, 2018.

BASU, P. Pyrolysis. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory**, p. 155–187, 1 jan. 2018.

BINH, Q. A.; NGUYEN, H. H. Investigation the isotherm and kinetics of adsorption mechanism of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) on corn cob biochar. **Bioresource Technology Reports**, v. 11, n. August, p. 100520, 2020.

BONECHAR. **Carvão ativado**. Disponível em: <<https://www.bonechar.com.br/carvao-ativado>>. Acesso em: 24 maio. 2022.

CARVALHO, L. B. **Herbicidas**. Lages - SC: Editado pelo autor, 2013.

CAUDLE, W. M. **Occupational exposures and parkinsonism**. 1. ed. [s.l.] Elsevier B.V., 2015. v. 131

CLARK, D. P.; PAZDERNIK, N. J. **Transgenic Plants and Plant Biotechnology**. [s.l.: s.n.].

CONAB. **Safra Brasileira de Cana-de-Açúcar**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>>. Acesso em: 9 jun. 2022.

COSTA, L. G.; ASCHNER, M. Toxicology of Pesticides. **Reference Module in Biomedical Sciences**, 1 jan. 2014.

DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10–40, 1 set. 2016.

DEGHANI, M.; NASSERI, S.; KARAMIMANESH, M. Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) herbicide in the aqueous phase using modified granular activated carbon. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 12, n. 1, p. 1–10, 2014.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. Obtenção do Ponto de Carga zero de Materiais Adsorventes. **VIII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar**, p. 2–5, 2013.

DOTTO, G. L.; MCKAY, G. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103988, 2020.

EL HARMOUDI, H.; EL GAINI, L.; DAOUDI, E.; RHAZI, M.; BOUGHALEB, Y.; EL MHAMMEDI, M. A.; MIGALSKA-ZALAS, A.; BAKASSE, M. Removal of 2,4-D from aqueous solutions by adsorption processes using two biopolymers: Chitin and chitosan and their optical properties. **Optical Materials**, v. 36, n. 9, p. 1471–1477, 2014.

ESSANDOH, M.; WOLGEMUTH, D.; PITTMAN JR., C. U.; MOHAN, D.; MLSNA, T. **Phenoxy herbicide removal from aqueous solutions using fast pyrolysis switchgrass biochar**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2017. v. 174

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 15 mar. 2009.

FRANCO, D.; SILVA, L. F. O.; MARTINELLO, K. B.; DIEI, J. C.; GEORGIN, J.; NETTO, M. S.; PEREIRA, H. A.; LIMA, E. C.; DOTTO, G. L. Transforming agricultural waste into adsorbent: application of *Fagopyrum esculentum* wheat husks treated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to adsorption of the 2,4-D herbicide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106872, 1 dez. 2021.

GEORGIN, J.; FRANCO, D. S. P.; GRASSI, P.; TONATO, D.; PICCILLI, D. G. A.; MEILI, L.; DOTTO, G. L. Potential of *Cedrella fissilis* bark as an adsorbent for the removal of red 97 dye from aqueous effluents. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 19207–19219, 2019.

GEORGIN, J.; PINTO, D.; FRANCO, D. S. P.; NETTO, M. S.; LAZAROTTO, J. S.; ALLASIA, D. G.; TASSI, R.; SILVA, L. F. O.; DOTTO, G. L. Improved Adsorption of the Toxic Herbicide Diuron Using Activated Carbon Obtained from Residual Cassava Biomass (*Manihot esculenta*). **Molecules**, v. 27, n. 21, p. 7574, 2022.

GONÇALVES, C. R.; DELABONA, P. DA S. Strategies for bioremediation of pesticides: challenges and perspectives of the Brazilian scenario for global application – A review. **Environmental Advances**, v. 8, n. April, 2022.

GÜLEN, J.; ASLAN, S. Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid from Aqueous Solution Using Carbonized Chest Nut as Low Cost Adsorbent: Kinetic and Thermodynamic. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 234, n. 3, p. 461–484, 2020.

HAVLÍK, T. Kinetics of Heterogeneous Reactions of Leaching Processes. **Hydrometallurgy**, p. 184–241, 1 jan. 2008.

HU, H.; XU, K. Physicochemical technologies for HRP and risk control. **High-Risk Pollutants in Wastewater**, p. 169–207, 1 jan. 2020.

IBAMA. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Disponível em: <<http://ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 3 jun. 2022.

JAMALUDIN, N.; RASHID, S. A.; TAN, T. Natural Biomass as Carbon Sources for the Synthesis of Photoluminescent Carbon Dots. **Synthesis, Technology and Applications of Carbon Nanomaterials**, p. 109–134, 1 jan. 2019.

JOHNSON, C. Advances in Pretreatment and Clarification Technologies. **Comprehensive Water Quality and Purification**, v. 2, p. 60–74, 1 jan. 2014.

KECIL, R.; HUSSAIN, C. M. **Mechanism of adsorption on nanomaterials**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.

LINS, P. V. S. **Síntese de compósito MgAl-HDL/biocarvão de osso bovino para aplicação como agente adsorvente**. Dissertação de Mestrado—Maceió: Universidade Federal de Alagoas - UFAL, 2018.

LIU, N.; CHARRUA, A. B.; WENG, C.; YUAN, X.; DING, F. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 55–62, 2015.

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

MCGINLEY, J.; HEALY, M. G.; RYAN, P. C.; MELLANDER, P. -E.; MORRISON, L.; HARMON O'DRISCOLL, J.; SIGGINS, A. Batch adsorption of herbicides from aqueous solution onto diverse reusable materials and granulated activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 323, n. April, p. 116102, 2022.

MEILI, L.; SILVA, T. S.; HENRIQUE, D. C.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; FONSECA, E. J. S.; ALMEIDA, A. R. F.; DOTTO, G. L. Ouricuri (*Syagrus coronata*) fiber: A novel biosorbent to remove methylene blue from aqueous solutions. **Water Science and Technology**, v. 75, n. 1, p. 106–114, 2017.

MIRANDA, P. R. B. **Interação de naftoquinonas biologicamente ativas em superfícies de quitosana: mecanismo, cinética de adsorção e liberação controlada**. Tese de Doutorado—Maceió: Universidade Federal de Alagoas - UFAL, 2010.

MU, T.-H.; SUN, H.-N. Sweet Potato Leaf Polyphenols: Preparation, Individual Phenolic Compound Composition and Antioxidant Activity. **Polyphenols in Plants**, p. 365–380, 1 jan. 2019.

MUHAMMAD, S.; MUHAMMAD, A. Biochar as a sorbent for organic and inorganic pollutants. **Sorbents Materials for Controlling Environmental Pollution: Current State and Trends**, p. 189–208, 1 jan. 2021.

ONU. **World Population Prospects 2022: Summary of Results**. Disponível em: <[https://www.un.org/development/desa/pd/sites/www.un.org.development.desa.pd/files/wpp2022\\_summary\\_of\\_results.pdf](https://www.un.org/development/desa/pd/sites/www.un.org.development.desa.pd/files/wpp2022_summary_of_results.pdf)>. Acesso em: 30 nov. 2022.

OVA, D.; OVEZ, B. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid removal from aqueous solutions via adsorption in the presence of biological contamination. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 813–821, 2013.

PALLARÉS, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO, A.; ARAUZO, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. **Biomass and Bioenergy**, v. 115, p. 64–73, 1 ago. 2018.

PAULINO, E. T. The agricultural, environmental and socio-political repercussions of Brazil's land governance system. **Land Use Policy**, v. 36, p. 134–144, 2014.

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C RED N° 40 Binding by chitosan. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 2, p. 295–304, 2011.

PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. S.; LARA, S. S.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. C.; PIGNATTI, M. G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: Uma ferramenta para a vigilância em saúde. **Ciencia e Saude Coletiva**, v. 22, n. 10, p. 3281–3293, 2017.

QUINTELA, D. U. **Utilização da concha de sururu (*Mytella falcata*) na remoção de corantes de solução aquosa**. Dissertação de Mestrado—Maceió: Universidade Federal de Alagoas - UFAL, 2019.

RADA, N.; HELFAND, S.; MAGALHÃES, M. Agricultural productivity growth in Brazil: Large and small farms excel. **Food Policy**, v. 84, n. April 2018, p. 176–185, 2019.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. **University of Illinois, Chicago**, p. 13 p., 2004.

SAHOO, T. R.; PRELOT, B. **Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: The perspective role of nanomaterials and nanotechnology**. [s.l.] Elsevier Inc., 2020.

SALMAN, J. M.; HAMEED, B. H. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. **DES**, v. 256, n. 1–3, p. 129–135, 2010.

SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 33–40, 2011.

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

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 53–58, 2003.

SANTOS, G. E. S. **Síntese de compósitos MgAl/HDL-biocarvão de ouricuri para aplicação na remoção de poluentes emergentes**. Dissertação de Mestrado—Maceió: Universidade Federal de Alagoas - UFAL, 2019.

SARUCHI; KUMAR, V. Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 316–329, 1 mar. 2019.

SINGH, N.; BALOMAJUMDER, C. Equilibrium isotherm and kinetic studies for the simultaneous removal of phenol and cyanide by use of *S. odorifera* (MTCC 5700) immobilized on coconut shell activated carbon. **Applied Water Science**, v. 7, n. 6, p. 3241–3255, 2017.

SONI, R.; BHARDWAJ, S.; SHUKLA, D. P. **Various water-treatment technologies for inorganic contaminants: current status and future aspects**. [s.l.] INC, 2020.

STATISTA. **The Biggest Producers of Beef in the World**. Disponível em: <<https://www.statista.com/chart/19127/biggest-producers-of-beef/>>. Acesso em: 12 out. 2022.

STATISTA. **Leading countries in agricultural consumption of pesticides worldwide in 2020**. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/1263069/global-pesticide-use-by-country/>>. Acesso em: 25 nov. 2022.

TEHRANI-BAGHA, A. R.; BALCHI, T. Catalytic Wet Peroxide Oxidation. **Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology**, p. 375–402, 2018.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671–2682, 2016.

TRIVEDI, N. S.; KHARKAR, R. A.; MANDAVGANE, S. A. Utilization of cotton plant ash and char for removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. **Resource-Efficient Technologies**, v. 2, p. S39–S46, 2016.

WOOD, K. R.; LIU, Y. A.; YU, Y. Simulation of Adsorption Processes. **Design, Simulation and Optimization of Adsorptive and Chromatographic Separations**, p. 1–153, 2018.

WORCH, E. **Adsorption kinetics**. Berlin: De Gruyter, 2012.

XU, Z.; HE, M.; XU, X.; CAO, X.; TSANG, D. C. W. Impacts of different activation processes on the carbon stability of biochar for oxidation resistance. **Bioresource Technology**, v. 338, p. 125555, 1 out. 2021.