



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Laís Bisi Maú

Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D por carvão ativado em pó e quitosana

Vitória - ES

2022

Laís Bisi Maú

Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D por carvão ativado em pó e quitosana

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof^a Dr^a. Edumar Ramos Cabral Coelho

Vitória - ES

2022

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

M447a Maú, Laís Bisi, 1992-
Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D por carvão ativado em pó e quitosana / Laís Bisi Maú. - 2022.
103 f. : il.

Orientadora: Edumar Ramos Cabral Coelho .
Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) -
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Produtos químicos agrícolas. 2. Ácido diclorofenoxiacético. 3. Adsorção. 4. Carbono ativado. 5. Biopolímeros. I. , Edumar Ramos Cabral Coelho. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 628



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D POR CARVÃO ATIVADO EM PÓ E QUITOSANA

Laís Bisi Maú

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Edumar Ramos Cabral Coelho
Orientadora - PPGEA/CT/UFES

Prof. Dr. Ricardo Franci Gonçalves
Examinador Interno – PPGEA/CT/UFES

Prof. Dr. Gilberto Maia de Brito
Examinador Externo – FAESA

ELISA VALENTIM GOULART
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

Vitória/ES, 24 de agosto de 2022

Av. Fernando Ferrari, 514 Campus Universitário, Goiabeiras - Vitória - ES - CEP 29075-910 - Tel. (27) 3335 2324 - Ramal *9510.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
RICARDO FRANCI GONCALVES - SIAPE 1176053
Departamento de Engenharia Ambiental - DEA/CT
Em 29/08/2022 às 08:26

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/550258?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
EDUMAR RAMOS CABRAL COELHO - SIAPE 1172695
Departamento de Engenharia Ambiental - DEA/CT
Em 30/08/2022 às 00:45

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/551311?tipoArquivo=O>

“Dedico à minha mãe que sempre se esforçou ao máximo pela minha formação”.

AGRADECIMENTO

Primeiramente agradeço a Deus por tudo o que tens feito em minha vida.

À minha mãe Delma e minha irmã Letícia por serem meus alicerces.

Ao Gustavo por me apoiar, me dar forças e incentivar minhas conquistas.

À professora Dra. Edumar Ramos Cabral Coelho por ter me proporcionado a oportunidade de realizar este mestrado e por ter me orientado.

Às minhas colegas de pesquisa, Lorena e Samara, por terem me ajudado em inúmeros aspectos, desde compartilhamento de aprendizado, apoio nas análises e motivação.

Às minhas colegas de mestrado, Tânia e Tamiris, por toda troca de experiências e auxílio.

À minha colega Mariana e ao Daniel que me auxiliaram e viabilizaram as análises de caracterização dos materiais no LMC.

Aos colegas e técnicos do LABSAN por toda a ajuda concedida.

Ao Dr. Rodrigo Oss pela doação de amostras de carvão ativado.

Ao professor Dr. Eloi Alves da Silva Filho e ao Labpol pela doação de amostras de quitosana.

Ao professor Dr. Ricardo Franci Gonçalves e ao Dr. Gilberto Maia de Brito por terem aceitado a participar da banca de mestrado.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

Ao laboratório LabPetro pela realização das análises de FTIR.

Ao laboratório LMC pela realização das análises de BET, TG e RMN.

Ao laboratório LUCCAR pela realização das análises de MEV.

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar e comparar a adsorção do herbicida 2,4-D em água por carvão ativado em pó e quitosana através de análises de cinética e isotermas de adsorção. Foram utilizados quatro adsorventes: a) carvão ativado comercial de casca de coco (CAC), b) carvão ativado produzido em laboratório derivado de microalgas de estação de tratamento de esgoto (CAM), c) quitosana comercial de fibras de crustáceos (QUIC) e d) quitosana produzida em laboratório proveniente da carapaça de caranguejo (QUIU). Os adsorventes foram caracterizados por meio das técnicas de área superficial específica, termogravimetria, infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-x e ressonância magnética nuclear. Os valores de área superficial específica encontrados para as amostras de carvão ativado foram iguais a $625,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para a amostra de CAC e $621,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para a amostra de CAM, enquanto para as amostras de quitosana foram iguais a $3,11 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para a amostra de QUIC e $0,66 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para a amostra de QUIU. Foram aplicados os modelos de cinética de Pseudo-primeira ordem, de Pseudo-segunda ordem e de Elovich, a fim de se estudar o efeito do tempo de contato entre o adsorvente-adsorvato durante a adsorção. Observou-se que o atingimento do equilíbrio de adsorção do 2,4-D com as amostras de quitosana ocorreu mais rapidamente do que com as amostras de carvão ativado, sendo notado o equilíbrio de adsorção por volta de 1 hora com QUIC, por volta de 2 horas com QUIU e por volta de 4 horas com CAC e CAM. Para a avaliação da capacidade de adsorção de cada amostra foram aplicados os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich e comparados entre si. Todos os materiais adsorventes estudados apresentam boa capacidade de adsorção do herbicida 2,4-D em meio aquoso, sendo a ordem dos materiais adsorventes que apresentaram melhores resultados de eficiência de remoção, capacidade de adsorção e área superficial específica igual a: CAC > CAM > QUIC > QUIU.

Palavras-chave: Carvão ativado, Quitosana, Microalgas, herbicida 2,4-D, Cinética de adsorção, Isoterma de adsorção.

ABSTRACT

The purpose of this study was to evaluate and compare the adsorption of the 2,4-D herbicide in water by powder activated carbon and chitosan between kinetics and isotherms adsorption analysis. There were used four adsorbents: a) commercial activated carbon from coconut shell (CAC), b) laboratory produced activated carbon from microalgae origin from wastewater treatment plant (CAM), c) commercial chitosan from crustacean fibers (QUIC) and d) laboratory produced chitosan from crab shell (QUIU). The adsorbents were characterized by specific superficial area, thermal gravimetric analysis, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and nuclear magnetic resonance techniques. The values of specific superficial area found for the activated carbon samples were 625,5 m².g⁻¹ for the CAC sample and 621,2 m².g⁻¹ for the CAM sample, while for the chitosan samples were 3,11 m².g⁻¹ for the QUIC sample and 0,66 m².g⁻¹ for the QUIU sample. Pseudo-first order, Pseudo-second order and Elovich Kinect models were applied in order to study the effect of contact time between adsorbent-adsorbate during adsorption. It was observed that reaching the adsorption equilibrium of 2,4-D with chitosan samples occurred faster than with activated carbon samples, with adsorption equilibrium being noted at around 1 hour with QUIC, around 2 hours with QUIU and around 4 hours with CAC and CAM. For the evaluation of the adsorption capacity of each sample there were applied Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherm models and compared to each other. All the adsorbent materials studied showed good adsorption capacity of the 2,4-D herbicide in aqueous media, and the order of the adsorbent materials that presented the best results in terms of removal efficiency, adsorption capacity and specific surface area was equal to: CAC > CAM > QUIC > QUIU.

Key-words: Activated carbon, Chitosan, Microalgae, 2,4-D herbicide, Adsorption kinetic, Adsorption isotherm

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

2,4-D – Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

2,4-DCP – 2,4-diclorofenol

Å – Ångström (10^{-10}m)

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASTM – American Society for Testing and Materials

AWA – Australian Water Association

BET – Brunauer, Emmett e Teller

CA – Carvão ativado

CAC – Carvão ativado em pó comercial

CAG – Carvão ativado granular

CAM – Carvão ativado em pó de microalga

CAP – Carvão ativado em pó

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CE – Comissão Europeia

CO₂ – Dióxido de carbono

D-R – Dubinin-Radushkevich

ETA – Estação de tratamento de água

EUA – Estados Unidos da América

FTIR – Fourier Transform Infrared

HC – Health Canada

HNO₃ – Ácido nítrico

IARC – International Agency for Research on Cancer

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

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

KOH – Hidróxido de Potássio

LabPetro – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos da UFES

Labpol – Laboratório de Polímeros

LABSAN – Laboratório de Saneamento Ambiental

LMC – Laboratório de Materiais Carbonosos

LUCCAR – Laboratório de Ultra Estrutura Celular Carlos Alberto Redins

MCE – *Mixed cellulose esters*

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

pKa – Constante de ionização

QUIC – quitosana em pó comercial

QUIU – quitosana em pó produzida na UFES

QSDFT – *Quenched Solid Density Functional Theory*

R² – Coeficiente de determinação

TG – Termogravimetria

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

USEPA – United States Environmental Protection Agency

WHO – World Health Organization

ZnCl₂ – Cloreto de zinco

LISTA DE IMAGENS

Figura 1 - Representação da estrutura molecular da Quitosana	30
Figura 2 - Amostra do CAC	42
Figura 3 - Amostra do CAM.....	43
Figura 4 - Amostra da QUIC.....	43
Figura 5 - Amostra da QUIU.....	44
Figura 6 - Frascos Erlenmeyer com as concentrações de 2,4-D analisadas	49
Figura 7 - Análise termogravimétrica (TG) das amostras CAC, CAM, QUIC e QUIU	52
Figura 8 - Análise de FTIR dos carvões CAC e CAM.....	56
Figura 9 - Análise de FTIR das quitosanas QUIC e QUIU	57
Figura 10 - Análise de DRX dos adsorventes QUIU, QUIC, CAM e CAC	58
Figura 11 - Análise de RMN dos carvões CAM e CAC	60
Figura 12 - Análise de RMN das quitosanas QUIC e QUIU	61
Figura 13 - Imagens de MEV do CAC.....	62
Figura 14 - Imagens de MEV do CAM.....	63
Figura 15 - Imagens de MEV da QUIC.....	64
Figura 16 - Imagens de MEV da QUIU.....	65
Figura 17 - Eficiência de adsorção das amostras de CAC, CAM, QUIC e QUIU em remover o 2,4-D em meio aquoso	66
Figura 18 - Gráficos resultantes da aplicação dos modelos de cinética Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich nos dados dos carvões ativados	68

Figura 19 - Gráficos resultantes da aplicação dos modelos de cinética Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich nos dados das quitosanas	68
Figura 20 - Isotermas de Langmuir para a adsorção do 2,4-D nos adsorventes.....	71
Figura 21 - Isotermas de Freundlich para a adsorção do 2,4-D nos adsorventes	72
Figura 22 - Isotermas de Temkin para a adsorção do 2,4-D nos adsorventes.....	75
Figura 23 - Isoterma não-linear do modelo de Dubinin Radushkevich	76

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Curva analítica para quantificação do herbicida 2,4-D	103
---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do 2,4-D	24
Tabela 2 - Agentes Classificados pelas Monografias da IARC Volumes 1–125	26
Tabela 3 - Concentrações máximas permitidas de 2,4-D por diferentes órgãos mundiais	27
Tabela 4 - Estudos em que foram utilizadas quitosanas como adsorventes na remoção de herbicidas	32
Tabela 5 - Etapas de pesquisa atreladas aos objetivos específicos	41
Tabela 6 - Especificação dos adsorventes	42
Tabela 7 - Ensaio para caracterização dos adsorventes	44
Tabela 8 - ASE dos adsorventes analisados.....	50
Tabela 9 - Volume do poros dos carvões ativados analisados	51
Tabela 10 - Valores de teor de umidade, teor de materiais voláteis, teor de carbono fixo e teor de cinzas dos adsorventes analisados.	53
Tabela 11 - Remoções máximas e mínimas de 2,4-D e as ASE dos adsorventes analisados	67
Tabela 12 - Resultados da aplicação dos modelos de cinética nos adsorventes analisados	69
Tabela 13 - Parâmetros de adsorção obtidos a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	73
Tabela 14 - Parâmetros de adsorção de 2,4-D através do modelo de Temkin	75
Tabela 15 - Parâmetros de adsorção de 2,4-D através do modelo de Dubinin Radushkevich.....	76

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivo Geral	22
2.2. Objetivos Específicos	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1. Agrotóxicos	23
3.2. 2,4-D	24
3.2.1. Legislações	26
3.3. Adsorção	27
3.4. Carvão Ativado.....	29
3.5. Quitosana.....	30
3.6. Caracterização dos adsorventes	33
3.6.1. Área superficial e distribuição de tamanho dos poros	33
3.6.2. Termogravimetria – TG	33
3.6.3. Espectroscopia de Infra-vermelho.....	33
3.6.4. Difração de Raio-X – DRX	34
3.6.5. Ressonância Magnética Nuclear ¹³ C – RMN	34
3.6.6. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	35
3.7. Cinética de adsorção.....	35
3.7.1. Modelo cinético de Pseudo-primeira ordem	35

3.7.2.	Modelo cinético de Pseudo-segunda ordem	36
3.7.3.	Modelo cinético de Elovich	36
3.8.	Isotermas de adsorção	37
3.8.1.	Isoterma de Langmuir	37
3.8.2.	Isoterma de Freundlich.....	38
3.8.3.	Isoterma de Temkin.....	39
3.8.4.	Isoterma de Dubinin-Radushkevich	39
4.	METODOLOGIA	41
4.1.	Etapas da pesquisa.....	41
4.2.	Adsorventes	42
4.3.	Caracterização dos Adsorventes	44
4.3.1.	Área superficial e volume dos poros	45
4.3.2.	Termogravimetria – TG	45
4.3.3.	Espectroscopia – FTIR.....	45
4.3.4.	Difração de Raios-X – DRX.....	45
4.3.5.	Ressonância Magnética Nuclear ¹³ C – RMN	45
4.3.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	46
4.4.	Ensaio de adsorção.....	46
4.4.1.	Ensaio de cinética	48
4.4.2.	Ensaio de isoterma.....	48
4.5.	Avaliação dos resultados	49

5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1.	Caracterização dos adsorventes	50
5.1.1.	Área Superficial Específica (ASE)	50
5.1.2.	Volume dos Poros	51
5.1.3.	Termogravimetria – TG	52
5.1.4.	Espectroscopia – FTIR	55
5.1.5.	Difração de Raio-X – DRX	58
5.1.6.	Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear ¹³ C – RMN	59
5.1.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	61
5.2.	Ensaio de adsorção	65
5.2.1.	Eficiência de remoção do 2,4-D	65
5.2.2.	Cinética de adsorção	68
5.2.3.	Isoterma de adsorção	71
6.	CONCLUSÕES	78
7.	RECOMENDAÇÕES	80
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1. INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos são utilizados na agricultura para aumentar o fornecimento e qualidade dos alimentos (YU *et al.*, 2014). Embora sejam aplicados ao solo, essas substâncias podem ser transportadas por longas distâncias através de evaporação e precipitação. Além disso, podem atingir corpos d'água por escoamento superficial e por percolação através do solo (DE SOUZA *et al.*, 2020).

Os agrotóxicos mais aplicados são os herbicidas (USEPA, 2017). Dentre os herbicidas mais consumidos no mundo destaca-se o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) devido a características tais como baixo custo e alta seletividade (KIRBIYIK; PÜTÜN; PÜTÜN, 2017). O 2,4-D é utilizado no cultivo de soja, milho, cana-de-açúcar e trigo e para controlar o crescimento de ervas daninhas de folhas largas em grãos e cereais (GOSCIANSKA; OLEJNIK, 2019). O alto uso e a baixa adsorção no solo deste herbicida resultam em seu acúmulo em grandes concentrações nas águas superficiais (LAM *et al.*, 2018).

De acordo com o relatório do IBAMA (2020) o 2,4-D é o segundo ingrediente ativo mais vendido no Brasil e o segundo mais vendido no Espírito Santo, sendo o líder do ranking o glifosato e seus sais. Em 2020 foram vendidas cerca de 57.598 toneladas do 2,4-D no Brasil e cerca de 348 toneladas no Espírito Santo.

O 2,4-D pode representar um risco para saúde de humanos e animais. Segundo a USEPA (2005) o herbicida apresenta diferentes níveis de toxicidade a diferentes espécies de seres vivos. Também existe uma preocupação quanto ao seu potencial de desregulação endócrina. Estudos evidenciaram efeitos na tireóide e nas gônadas após exposição ao 2,4-D (USEPA, 2005). Em relação ao potencial carcinogênico, a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer classificou o ácido 2,4-diclorofenoxiacético como possivelmente cancerígeno para os seres humanos (IARC, 2018).

As normas de controle e qualidade da água são regidas por diversos órgãos internacionais que trazem diferentes valores máximos permitidos de 2,4-D para água de consumo humano. O valor de referência de 2,4-D em água proposto pela Organização Mundial da Saúde, assim como legislado pelo Ministério da Saúde do Brasil, é menor ou igual a 30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (WHO, 2011; BRASIL, 2021).

O tratamento convencional não é recomendado para a remoção de herbicidas solúveis em água, sendo necessários métodos avançados para eficiente remoção. Diferentes métodos individuais ou em conjunto têm sido estudados e empregados para remoção de 2,4-D da água, incluindo fotodegradação, degradação biológica, biofiltração, oxidação catalítica, foto-fenton, membrana e adsorção (ABDOLLAH *et al.*, 2019; SERBENT *et al.*, 2019; SHIMABUKU *et al.*, 2019; KERMANI *et al.*, 2018; ALVEAR-DAZA *et al.*, 2018; ENGELHARDT; SADEK; DUIRK, 2018; LELIFAJRI *et al.*, 2018).

A adsorção é um dos métodos mais atrativos devido ao baixo custo, flexibilidade, *design* simplificado e facilidade de operação (DOCZEKALSKA *et al.*, 2018). A isoterma de adsorção de equilíbrio oferece informações de afinidade e capacidade do adsorvente, além de ser essencial para projetar um sistema de adsorção (ZHOU *et al.*, 2017).

O adsorvente mais utilizado para remoção de contaminantes orgânicos é o carvão ativado, devido à elevada área superficial, volume de poros e distribuição de tamanho de poros (DOCZEKALSKA *et al.*, 2018). Porém, não se deve excluir a relevância de se encontrar materiais com características semelhantes ou até melhores que os convencionais (DIAS *et al.*, 2007).

O uso de resíduos para a preparação de adsorventes é muito atraente do ponto de vista ambiental, pois surge como alternativa para o aproveitamento desses materiais (DIAS *et al.*, 2007; TRAN *et al.*, 2015). Algumas opções de bioadsorventes são o carvão de casca de coco, carvão ativado de casca de arroz, lignina, quitosana, celulose esferoidal e resíduos de cortiça. Entre essas categorias, a quitosana ganha notoriedade devido à sua alta capacidade de adsorção e disponibilidade (TRAN *et al.*, 2015).

Outra opção relevante de matéria-prima são as microalgas. Elas são capazes de prosperar em diversos ecossistemas, possuem rica composição bioquímica, como proteínas, lipídios, carboidratos e minerais, contém alto teor de carbono e nitrogênio e possuem alta porcentagem de material volátil e baixo teor de cinzas (ALTENOR *et al.*, 2012; CHANG *et al.*, 2015; RATHINAM; RAO; NAIR, 2011). Devido a sua rica composição química, a biomassa de microalgas possui potencial para ser utilizada como matéria-prima na produção de carvão ativado e agregar resultados positivos no

tratamento de água (ALTENOR *et al.*, 2012). Apesar dos aparentes benefícios, há escassez de estudos que utilizam carvões ativados produzidos através dessa matéria-prima.

Diante do exposto, o presente estudo tem como finalidade avaliar a adsorção do herbicida 2,4-D por carvão ativado comercial, carvão ativado produzido em laboratório com biomassa de microalga e quitosana comercial e quitosana produzida em laboratório.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar e comparar a adsorção do herbicida 2,4-D em água por carvão ativado em pó e quitosana através de análises de cinética e isotermas de adsorção.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar os adsorventes por meio da área superficial específica, volume dos poros, teor de umidade, teor de cinzas, teor de materiais voláteis, carbono fixo, identificação de grupos funcionais, estrutura superficial, estrutura cristalina e estrutura orgânica;
- Avaliar a cinética de adsorção dos adsorventes na remoção de 2,4-D em solução com água por meio dos modelos Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem e Elovich;
- Avaliar a eficiência de adsorção dos adsorventes na remoção de 2,4-D em solução com água por meio dos modelos de isotermas de adsorção de Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubinin-Radushkevich;
- Comparar a capacidade de adsorção do carvão ativado em pó comercial, carvão ativado em pó de microalgas e quitosana em pó comercial e quitosana em pó produzida em laboratório na remoção de 2,4-D em solução aquosa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Agrotóxicos

Os agrotóxicos são utilizados para aumentar a produção agrícola com finalidade de manter a segurança alimentar no mundo (CABRERA *et al.*, 2016).

Segundo o Art. 2º da Lei Federal Brasileira nº 7.802 de 11 de julho de 1989 são definidos:

I - agrotóxicos e afins: a) os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; b) substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento; II - componentes: os princípios ativos, os produtos técnicos, suas matérias-primas, os ingredientes inertes e aditivos usados na fabricação de agrotóxicos e afins (BRASIL, 1989).

Podem ser categorizados de acordo com o organismo-alvo a ser combatido e de acordo com a classe química (AHMAD *et al.*, 2010). Dentre os principais grupos de agrotóxicos destacam-se os herbicidas, fungicidas e os inseticidas, amplamente utilizados na agricultura (HUANG *et al.*, 2018).

Muitos estudos de qualidade da água têm mostrado que as classes mais importantes de contaminantes químicos dos sistemas aquáticos são pesticidas, hidrocarbonetos e metais (DÍAZ *et al.*, 2007).

Os problemas associados ao uso de pesticidas são bem conhecidos por afetar a saúde humana e ambiental porque os processos de transporte de pesticidas, principalmente a lixiviação do solo e o uso de superfície -off, espalhe-os amplamente em corpos d'água. Além disso, os processos de transporte causam perdas importantes de pesticidas e, portanto, uma redução em sua eficácia, que na maioria das vezes são compensadas por novas aplicações de pesticidas que aumentam ainda mais o custo e contaminação (CABRERA; CELIS; HERMOSÍN, 2016). Por esse

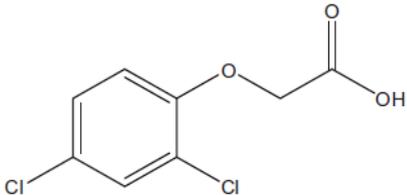
motivo, o uso regular de herbicidas e sua aplicação em altas concentrações requerem o controle das organizações (NUNES; ARAÚJO; MOURA, 2019).

Segundo Singh *et al.* (2010) o uso excessivo de pesticidas e herbicidas, mesmo em baixas concentrações, podem desencadear diversos efeitos adversos de curto e longo prazo na saúde humana, como imunossupressão, distúrbios hormonais, anormalidades reprodutivas e doenças cancerígenas, entre outros.

3.2. 2,4-D

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um herbicida organoclorado e fenoxianiônico (DERYLO-MARCZEWSKA *et al.*, 2010). Foi desenvolvido secretamente durante a Segunda Guerra Mundial e iniciou uma revolução no controle químico da vegetação (PETERSON, 1967). Começou a ser comercializado na década de 1940 e é amplamente utilizado até hoje devido a características como baixo custo, boa seletividade, eficácia e amplo espectro de controle de ervas daninhas (ISLAM *et al.*, 2018). A tabela 1 traz algumas propriedades do ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

Tabela 1 - Propriedades do 2,4-D

Nome Comercial	2,4-D
CAS	94-75-7
Nome IUPAC	2-(2,4-diclorofenoxi)ácido acético
Fórmula Química	
Fórmula Molecular	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Peso Molecular	221,033 g.mol ⁻¹
Tamanho Molecular	2,074 Å
Solubilidade em água a 25°C	900 mg.L ⁻¹
Densidade Relativa	1,57
Constate de Ionização (pKa)	2,73

Fonte: Chingombe; Saha; Wakeman (2006); Njoku; Asif; Hameed (2015); De Souza; Dos Santos; Vieira (2019).

O 2,4-D é altamente solúvel em água, e além disso, é dificilmente degradado em meio aquoso, portanto, é detectado em corpos d'água de várias regiões do mundo (AKSU; KABASAKAL, 2004; NJOKU *et al.*, 2015). De acordo com a Organização Mundial de Saúde, geralmente a concentração de 2,4-D encontrado nas águas é inferior a 0,5 µg.L⁻¹, porém concentrações elevadas, como 30 µg.L⁻¹, já foram detectadas (WHO, 2011).

O 2,4-D atua como auxinas sintéticas. A auxina é o hormônio responsável pela regulação do crescimento das plantas. O herbicida persiste por longos períodos na planta, o que o torna eficaz e letal (MARCATO; DE SOUZA; FONTANETTI, 2017). Acredita-se que o 2,4-D atua causando divisão celular descontrolada no tecido vascular de ervas daninhas de folhas largas terrestres e aquáticas, enquanto formas ésteres do herbicida penetram na folhagem, as formas salinas são absorvidas pelas raízes das plantas (SENSEMAN, 2007). É utilizado no controle seletivo na pré e pós emergência das plantas infestantes nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagem, soja, sorgo e trigo, e no controle seletivo na pré e pós-emergência das plantas daninhas em capinas químicas para erradicação de vegetação indesejada (ANVISA, 2019).

A toxicidade do 2,4-D depende de suas formas químicas, incluindo sais, ésteres e forma ácida (USEPA, 2005).

Em um estudo realizado por Islam *et al.* (2018) os autores relataram a preocupação em pesquisar sobre os efeitos ao longo prazo pela exposição de doses baixas de 2,4-D e a associação do herbicida com demais produtos químicos, devido análise de meta-dados em que observou a incidência de algumas doenças, tais como cânceres e Parkinson, após indivíduos serem expostos ao ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

Como demonstrou efeitos tóxicos na tireoide e nas gônadas após exposição, existe uma preocupação com os possíveis efeitos de desregulação endócrina (USEPA, 2005).

As monografias da Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC) identificam fatores ambientais que são perigos cancerígenos para os seres humanos, incluindo produtos químicos, misturas complexas, exposições ocupacionais, agentes físicos,

agentes biológicos e fatores do estilo de vida. Os agentes são classificados da seguinte forma (IARC, 2020):

Tabela 2 - Agentes Classificados pelas Monografias da IARC Volumes 1–125

Classificação dos agentes quanto aos perigos cancerígenos	
Grupo 1	Carcinogênico a humanos
Grupo 2A	Provavelmente carcinogênico a humanos
Grupo 2B	Possivelmente carcinogênico a humanos
Grupo 3	Não classificado como carcinogênico a humanos

Fonte: IARC (2020)

De acordo com a Monografia de volume 113 da IARC (2018) o ácido 2,4-diclorofenoxiacético é classificado como pertencente ao grupo 2B, ou seja, possivelmente cancerígeno para os seres humanos. A contaminação pode ocorrer devido ingestão, inalação ou absorção dérmica de 2,4-D, ou qualquer dos seus sais e ésteres, por meio de exposição durante a fabricação ou uso de produtos herbicidas, ou através de contato com resíduos 2,4-D em alimentos, água, ar ou solo (IARC, 2018).

3.2.1. Legislações

As legislações sanitárias ao redor do mundo trazem diferentes valores máximos permitidos de 2,4-D para água de consumo humano.

O “*Guidelines for Drinking Water Quality*” da Organização Mundial da Saúde aborda uma série de diretrizes para garantir a segurança do abastecimento de água potável através do controle de componentes perigosos da água. A partir de uma base científica fornecida nas Diretrizes podem ser desenvolvidos padrões nacionais ou regionais, sendo necessário levar em consideração os contextos locais, tais como as condições ambientais, sociais, econômicas e culturais. As Diretrizes constituem requisitos mínimos razoáveis de práticas seguras para a proteção da saúde dos consumidores e propõem “valores de referência” numéricos para constituintes da água ou indicadores de qualidade da água (WHO, 2011).

As normas de controle de qualidade da água para consumo humano são regidas por diversos órgãos internacionais. Na Austrália, o órgão responsável é a Associação

Australiana de Água (*Australian Water Association – AWA*), nos Estados Unidos é a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency – USEPA*), no Canadá é Canadá Saúde (*Health Canada – HC*) e na União Europeia, por meio da Diretiva 98/83/CE do Conselho da União Europeia. No Brasil, o órgão responsável é o Ministério da Saúde através da Portaria GM/MS nº 888/2021.

A Tabela 3 apresenta os valores máximos permitidos regulamentados pelo Ministério da Saúde do Brasil e por diferentes normas internacionais sobre o herbicida 2,4-D.

Tabela 3 - Concentrações máximas permitidas de 2,4-D por diferentes órgãos mundiais

Valores máximos permitidos ($\mu\text{g.L}^{-1}$)						
Contaminante	Ministério da Saúde - Brasil	WHO	AWA - Austrália	USEPA - EUA	HC - Canadá	CE - União Europeia
2,4-D	30	30	30	70	100	0,1

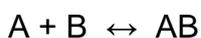
Fonte: CE (1998); USEPA (2009); HC (2019); AWA (2011); WHO (2011); Brasil (2021).

Em amostras analisadas do rio Iquiri no Acre foram encontradas concentrações de 2,4-D de $5,09 \text{ mg.L}^{-1}$ durante a estação chuvosa, e durante a estação da seca foi encontrada concentração de $2,08 \text{ mg.L}^{-1}$. Durante o período chuvoso, a utilização do herbicida é maior, ocasionando as altas concentrações de 2,4-D nessa época (CHAIM *et al.*, 2009). Pinheiro *et al.* (2010) encontrou concentração de $74,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ em análise da água superficial da bacia do Itajaí em Santa Catarina.

3.3. Adsorção

A adsorção de uma substância envolve a acumulação preferencial na interface entre duas fases, pode ocorrer com um gás e um sólido ou com um líquido e um sólido. A molécula que se acumula na interface é chamada de adsorvato e o sólido onde a adsorção acontece é chamado de adsorvente (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011).

A adsorção de moléculas pode ser representada pela seguinte equação química (DI BERNARDO, 2005):



Em que:

A: substância adsorvida (adsorvato)

B: adsorvente

AB: composto adsorvido

A adsorção é uma interação que pode ser classificada como física, química ou troca iônica (DE MATOS, 2015).

Na adsorção física, as partículas que serão removidas se acumulam na superfície do material adsorvente devido a interações moleculares (DE MATOS, 2015). É uma reação reversível e exotérmica, com um calor de adsorção em torno de 4 a 40 kJ/mol. Ocorre por meio de mecanismos de ligação não específicos, tais como forças de Van der Waals e condensação a vapor, possui taxa de processo rápida, por transferência de massa, e é o mecanismo mais comum no tratamento de água (HOWE *et al.*, 2016). Em uma reação reversível, as moléculas se acumulam na superfície até se igualarem as velocidades de reação nos dois sentidos, chegando ao estado de equilíbrio, sem remoção adicional (DI BERNARDO, 2005).

A adsorção química, quimissorção, é rara para constituintes no tratamento de água, é normalmente não reversível e exotérmica, o calor é normalmente acima de 200 kJ/mol. Na quimissorção o tipo de ligação acontece por troca específica de elétrons com ligação química na superfície do adsorvente e a taxa do processo depende da taxa de reação com a superfície dos compostos presentes (HOWE *et al.*, 2016).

Na troca iônica, o material adsorvente e o material fluido cedem íons entre si (DE MATOS, 2015). Para o íon ser removido, os grupos carregados da superfície devem conter um íon com a mesma carga que a troca, isso ocorre devido a lei de Coulomb, que faz com que estes íons sejam atraídos para a carga oposta na superfície (HOWE *et al.*, 2016).

Segundo Tran *et al.* (2015) a adsorção tem vantagens superiores sobre outros métodos de remoção de contaminantes em baixa concentração no que diz respeito à compatibilidade ambiental, economia e alta eficiência.

3.4. Carvão Ativado

O carvão ativado é o material adsorvente mais utilizado no tratamento de água por ser economicamente viável e eficaz na adsorção de diversos tipos de contaminantes. Pode ser empregado em forma granular (CAG) ou em pó (CAP). O CAP é facilmente aplicado em ETAs já existentes e tem como principal uso o controle sazonal dos compostos que conferem sabor e odor e vários microcontaminantes, entre esses os agrotóxicos (HOWE *et al.*, 2016).

Os carvões ativados são materiais carbonáceos porosos e possuem alta área superficial específica (GÜLEN; ASLAN, 2019). São fabricados a partir de materiais naturais, como o carvão, turfa e coco (HOWE *et al.*, 2016). Suas propriedades dependem do processo de ativação e também da natureza dos materiais de origem e podem ser ativados por meio físico (uso de CO₂ ou vapor de água) ou químico (uso de um agente químico como KOH, HNO₃, ZnCl₂) (GÜLEN; ASLAN, 2019).

O carvão ativado possui uma ampla gama de tamanhos de poros, o que possibilita a acomodação de compostos sintéticos até grandes moléculas orgânicas, como a matéria orgânica (MWH, 2005). Segundo Bansal e Goyal (2005) o formato dos poros do carvão ativado torna a estrutura interna acessível aumentando a taxa de adsorção. Sua estrutura interna formada por micro, meso e macroporos são responsáveis pela elevada área superficial, em que quanto maior o volume de microporos maior será sua área superficial (CHINGOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006).

A eficiência da adsorção em carvão ativado está atribuída às propriedades físico-químicas do carvão, como estrutura porosa, área superficial e estrutura química de sua superfície (AKSU e KABASAKAL, 2004; SHAARANI e HAMEED, 2010; SALMAN, NJOKU e HAMEED, 2011).

Uma das alternativas de matéria-prima para a produção de carvão ativado é a microalga, um material abundante, capaz de se desenvolver em grande variedade de condições (ALTENOR *et al.*, 2012; SINGH & SHARMA, 2012). Algumas características das microalgas contribuem para que se desenvolvam em áreas impróprias para outras culturas, tais como a presença de clorofila em sua estrutura, rápida taxa de crescimento, resistência a contaminações e podem ser cultivadas em pequenas áreas. (SINGH; SHARMA, 2012).

Além das circunstâncias mencionadas acima, a composição bioquímica das microalgas favorece a utilização dessa biomassa como fonte de matéria-prima na produção de carvão ativado, composta por proteínas, lipídios, carboidratos e minerais, podendo resultar em carvões ativados com bom poder de adsorção (ALTENOR *et al.*, 2012).

Há poucos estudos que utilizam carvão ativado de microalgas. Em um estudo realizado por Oss (2019) o carvão ativado fabricado com biomassa de microalgas apresentou capacidade máxima de adsorção de 58,82 mg.g⁻¹ na remoção do herbicida 2,4-D em meio aquoso.

3.5. Quitosana

A quitosana é a forma desacetilada da quitina, o segundo polímero mais abundante na natureza depois da celulose, encontrado principalmente nos exoesqueletos de crustáceos, moluscos e insetos, e como principal polímero fibrilar na parede celular em algumas espécies de fungos (ROBERTS, 1992).

Segundo Das Virgens (2017) a quitosana é um copolímero obtido através da desacetilação de grupos acetamida da quitina, os grupos D-glicosamina (GlcN) e N-acetil-D-Glicosamina (GlcNAC) e resultam na formação do copolímero de β -(1,4)-D-glicosamina e β -(1,4)-N-acetil-D-glicosamina (Figura 1).

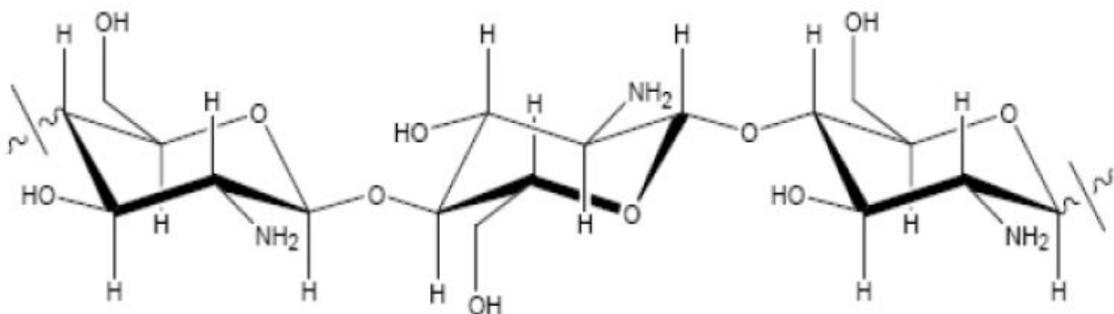


Figura 1 - Representação da estrutura molecular da quitosana

Fonte: ANDRADE (2007)

A desacetilação da quitina pode ocorrer de forma industrial e de forma artificial. A produção de forma industrial utiliza NaOH 50% a uma temperatura por volta de 110 °C, enquanto na forma artificial, ocorre ou pela abertura do anel do grupo exazolina

de um derivado glicosídico ou por meio da biossíntese da glicose, que primeiramente é convertida em amino açúcares, e posteriormente, acetilada para que seja polimerizada através de atuação de enzimas (ARNAUD *et al.*, 2017).

A quitosana pode atuar como adsorvente no tratamento de água, devido a protonação de grupos amina que fornece afinidade com contaminantes aniônicos, como ânions metálicos, compostos orgânicos e corantes (TRAN *et al.*, 2015; EL-SHAHAT; ABDELHAMID; ABDELHAMEED, 2020).

Os adsorventes preparados a partir da quitosana são de interesse devido à sua biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade, reatividade, capacidade de formação de filme e hidrofiliçidade (SALEHI; DARAEI; ARABI SHAMSABADI, 2016). Possui relevância, pois demonstra ser uma alternativa ecológica para a adsorção de herbicidas e remediação de fontes aquosas contaminadas (DE MORAES *et al.*, 2013).

Uma característica importante apresentada pela quitosana é que ela pode ser modificada fisicamente. Uma das vantagens mais interessantes está relacionada à sua grande versatilidade, pois pode ser preparada em diferentes formas, como pós, gel, microesferas, nanopartículas, membranas, esponjas e fibras, o que favorece o processo de adsorção.

Alguns estudos comprovam a eficácia da utilização de quitosana e materiais compostos por quitosana na adsorção de 2,4-D em água (Tabela 4). El Harmoudi *et al.* (2014) e Nunes, Araújo & Moura (2018) utilizaram quitosana na sua forma pura e obtiveram máxima remoção de 2,4-D de 11 mg.g⁻¹ e 888,42 mg.g⁻¹, respectivamente.

Tabela 4 - Estudos em que foram utilizadas quitosanas como adsorventes na remoção de herbicidas

Adsorvente	Herbicida	Máxima remoção	Referências
Quitosana	2,4-D	11 mg/g	El Harmoudi <i>et al.</i> (2014)
Quitosana	2,4-D	888,42 mg/g	Nunes <i>et al.</i> (2019)
Complexo de quitosana e ferro	2,4-D	473 mg/g	Zhou <i>et al.</i> (2017)
Membrana composta de quitosana, fibra de carbono ativado e dióxido de titânio	2,4-DCP	85,5 mg/g	Liu <i>et al.</i> (2010)
Sepiolita modificada com quitosana	Atrazina	17,92 mg/g	Liu <i>et al.</i> (2015)
Quitosana carboximetil tridimensional-aerogéis de grafeno	Glifosato	578,0 mg/g	Ding <i>et al.</i> (2018)
Membrana de biopolímero preparada com quitosana	Glifosato	10,88 mg/g	Carneiro <i>et al.</i> (2015)
Membrana de biopolímero preparada com quitosana/alginato	Glifosato	8,70 mg/g	Carneiro <i>et al.</i> (2015)
Composto magnético de óxido de grafeno e quitosana	Linuron	33,33 mg/g	Shah <i>et al.</i> (2018)
Quitosana	Linuron	21,73 mg/g	Rissouli <i>et al.</i> (2016)
Membrana de biopolímero preparadas com alginato e quitosana	Clomazone	-	De Moraes <i>et al.</i> (2013)
Composto magnético de óxido de grafeno e quitosana	Monuron	35,71 mg/g	Shah <i>et al.</i> (2018)
Composto magnético de óxido de grafeno e quitosana	Isoproturon	29,41 mg/g	Shah <i>et al.</i> (2018)

3.6. Caracterização dos adsorventes

As características físico-químicas dos adsorventes afetam na performance de adsorção (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011). Os métodos a seguir são comumente utilizados para caracterizar os adsorventes.

3.6.1. Área superficial e distribuição de tamanho dos poros

A área superficial dos poros traz o valor da superfície específica dos poros, quantifica a área dos poros por grama de adsorvente ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). É usualmente determinado pelo modelo de isoterma de adsorção de moléculas de nitrogênio proposto por Brunauer, Emmett e Teller – BET- N_2 (DI BERNARDO, 2005).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como: macroporos ($> 50 \text{ nm}$), mesoporos ($2 - 50 \text{ nm}$) e microporos ($< 2 \text{ nm}$). A distribuição de tamanho dos poros pode ser obtida através do método *Quenched Solid Density Functional Theory* (QSDFT).

3.6.2. Termogravimetria – TG

A termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a variação da massa da amostra é monitorada em relação à temperatura e o tempo, enquanto a temperatura da amostra é controlada (HAINES, 1995). Com esta técnica é possível conhecer as alterações que o aquecimento pode causar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante. Permite também avaliar a temperatura em que as substâncias começam a se decompor e acompanhar o andamento de interações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição. Enquanto as variações da massa podem ser determinadas quantitativamente, outras informações, de natureza empírica, são obtidas a partir de uma curva TG (MATOS; MACHADO, 2003).

3.6.3. Espectroscopia de Infra-vermelho

A espectroscopia vibracional permite a identificação, a determinação de grupos funcionais e estudos de conformação e estrutura de macromoléculas (KAWANO, 2003). A espectroscopia de infravermelho (IR) é a medição da absorção (ou transmissão) da radiação infravermelha por um material em função do comprimento

de onda (ou frequência). As aplicações da espectroscopia de infravermelho podem ser agrupadas em quatro áreas principais; identificação de compostos, elucidação estrutural, análise quantitativa de uma ou mais espécies conhecidas e medição das propriedades fundamentais de uma molécula (GAFFNEY, 2012).

O espectrômetro por transformada de Fourier (FTIR) é constituído por uma fonte de radiação, um interferômetro, compartimento de amostra e um detector de radiação infravermelho, sendo a unidade interferométrica a componente principal. Nela encontra-se um divisor de feixe, um espelho fixo e um espelho móvel (KAWANO, 2003).

3.6.4. Difração de Raio-X – DRX

A Difração de Raios-X é utilizada para identificar as fases cristalinas de um material. Essa técnica consiste na incidência de radiação eletromagnética de comprimentos de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas em sólidos sobre uma amostra de um material. Através do padrão de difração da amostra pode-se obter resultados tais como tipos de estruturas presentes na amostra e as proporções das estruturas, por exemplo (SANSONE, 2018).

3.6.5. Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C – RMN

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear é uma importante ferramenta analítica na caracterização de materiais heterogêneos de fontes naturais. (IULIANELLI; TAVARES, 2011).

Na espectroscopia de RMN há a interação da matéria com radiação eletromagnética. Desta forma, a energia é absorvida ou emitida conforme a condição de frequência de Bohr $|4E| = hv$, em que $4E$ representa a diferença de energia entre o estado final e o estado inicial da matéria, h a constante de Planck e v a frequência da radiação.

Os resultados da espectroscopia RMN são dados em forma de gráficos da probabilidade de absorção ou emissão de energia em função da frequência. A posição, a intensidade e a forma das bandas são parâmetros de grande influência nos resultados, pois os núcleos magnéticos funcionam como sondas informativas da estrutura molecular (LOPES, 2013).

3.6.6. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento capaz de fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). É comumente utilizado para a análise de estruturas superficiais ou subsuperficiais das amostras. As imagens oriundas de um MEV são tridimensionais, possuem alta profundidade de foco e alta resolução (GONÇALVES, 2003).

3.7. Cinética de adsorção

A cinética da adsorção é uma importante ferramenta para descrever o efeito do tempo de interação entre o adsorvente-adsorvato durante a adsorção. No tratamento de água é desejável um processo de adsorção rápido (ZHOU *et al.*, 2017).

Para descrever o comportamento cinético e investigar o mecanismo de adsorção dos adsorventes, foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e de Elovich, para assim prever o processo de adsorção (ZHOU *et al.*, 2017).

3.7.1. Modelo cinético de Pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, inicialmente proposto por Lagergren, é apresentado pela equação 1 (LARGERGREN, 1898):

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

Onde:

q_e : quantidade de 2,4- D adsorvido (mg.g^{-1}) em equilíbrio;

q_t : quantidade de adsorção (mg.g^{-1}) a qualquer momento t ;

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

t : tempo (min).

O modelo cinético de Pseudo-primeira ordem tem como princípios físicos (WANG; GUO, 2020):

- 1) A concentração inicial do adsorvato é alta;

- 2) Ocorre no estado inicial de adsorção;
- 3) Existem poucos sítios disponíveis no adsorvente.

A transferência de massa ocorre por difusão externa e difusão interna.

3.7.2. Modelo cinético de Pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi originalmente aplicado para modelar a adsorção de chumbo em turfa. É apresentado pela equação 2 (HO & MCKAY, 2002):

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

Onde:

q_e : quantidade de 2,4- D adsorvido (mg.g^{-1}) em equilíbrio ;

q_t : quantidade de adsorção (mg.g^{-1}) a qualquer momento t ;

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

t : tempo (min).

O modelo cinético de Pseudo-segunda ordem tem como princípios físicos (WANG; GUO, 2020):

- 1) A concentração inicial do adsorvato é baixa;
- 2) Ocorre no estado final de adsorção;
- 3) Existem sítios ativos em abundância no adsorvente.

A transferência de massa ocorre por adsorção nos sítios ativos.

3.7.3. Modelo cinético de Elovich

O modelo de Elovich é descrito pela equação 3 (ELOVICH; LARINOV, 1962):

$$q_t = \frac{\ln(1 + \alpha\beta t)}{\beta} \quad (3)$$

Onde:

q_t : quantidade de adsorção (mg.g^{-1}) no tempo t ;

α : taxa de adsorção primária ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$);

β : energia de ativação de quimiossorção ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$);

t: tempo (min).

O modelo de Elovich não possui significados físicos definidos, porém as suposições do modelo sugerem que (WANG; GUO, 2020):

- 1) A energia de ativação aumenta com o tempo de adsorção;
- 2) A superfície do adsorvente é heterogênea.

É comumente usado para modelar a quimiossorção de gás em sólido (WANG; GUO, 2020).

3.8. Isotermas de adsorção

A quantidade de substância que pode ser retida na superfície de um adsorvente é uma das características mais importantes do material adsorvente a ser utilizado (DI BERNARDO, 2005).

Há muitos modelos matemáticos que descrevem a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração de adsorvato na água quando o processo de adsorção atinge o estado de equilíbrio (DI BERNARDO, 2005; NJOKU; ASIF; HAMEED, 2015). Esses modelos são chamados de isotermas de adsorção, sendo os mais comuns o de Freundlich e o de Langmuir (DI BERNARDO, 2005).

3.8.1. Isoterma de Langmuir

No modelo de Langmuir, deduz-se que o adsorvato esteja em equilíbrio dinâmico com a superfície, que os locais ativos no adsorvente sejam energeticamente equivalentes e que em cada local ativo esteja disposta apenas uma molécula de adsorvato, ou seja, o modelo permite acumulação somente até uma monocamada (HOWE *et al.*, 2016; BERNAL; GIRALDO; MORENO-PIRAJÁN, 2020).

O modelo do isoterma de Langmuir é apresentado pela equação 4 (LANGMUIR, 1918):

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (4)$$

Em que:

q_e : quantidade do adsorvato em equilíbrio na fase sólida (mg.g^{-1});

$q_{\text{máx}}$: capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1});

K_L : constante de Langmuir (L.mg^{-1});

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

A fim de classificar o comportamento físico do processo de adsorção, é possível calcular o parâmetro Fator de Separação (R_L) de Langmuir, que classifica a adsorção como: desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) e irreversível ($R_L = 0$). A equação 5 para obtenção do parâmetro R_L segue abaixo:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (5)$$

Onde:

R_L : fator de separação;

C_0 : concentração inicial do adsorvato em solução (mg.L^{-1}).

3.8.2. Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é utilizado para descrever o equilíbrio dos adsorventes que possuem locais de adsorção com energias diferentes (HOWE *et al.*, 2016).

O modelo de isoterma de Freundlich é descrito pela equação 6 (FREUNDLICH, 1907):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Em que:

q_e : quantidade de 2,4-D adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1});

K_F : Coeficiente de Freundlich (L.g^{-1});

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

3.8.3. Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin assume que o calor de adsorção diminui linearmente com o aumento da cobertura da superfície entre adsorvato e adsorvente. (DONG *et al.*, 2013). Pode ser utilizado para determinar a natureza do processo de adsorção (BRITO *et al.*, 2020).

A forma não-linear do modelo de isoterma de Temkin pode ser descrito da seguinte forma, conforme equação 6 (TEMKIN, PYZHEV, 1939):

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T C_e \quad (6)$$

Onde:

q_e : quantidade de 2,4-D adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1});

R: constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$);

T: temperatura (K);

b: variação da energia de adsorção (J.mol^{-1});

K_T : constante de equilíbrio de ligação (L.g^{-1});

C_e : concentração de 2,4-D no equilíbrio (mg.L^{-1}).

3.8.4. Isoterma de Dubinin-Radushkevich

O modelo de isoterma D–R é baseado em superfície heterogênea como o de Freundlich, que pode determinar se o tipo de adsorção é física ou química.

O modelo de D-R pode ser descrito através das seguintes equações (DUBININ & ASTAKHOV, 1971):

$$q_e = q_{max} \exp\left(\frac{\varepsilon^2}{-2E^2}\right) \quad (7)$$

$$E = \sqrt{\frac{1}{2K}} \quad (8)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (9)$$

Onde:

q_e : quantidade de 2,4-D adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_{max} : quantidade máxima de 2,4-D adsorvida (mg.g^{-1});

E: energia livre por molécula de adsorvato (KJ.mol^{-1});

K: coeficiente de atividade relacionado à energia livre média de adsorção ($\text{mol}^2.\text{KJ}^{-2}$);

ε : Potencial de Polanyi (KJ.mol^{-1});

R: constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$);

T: temperatura (K);

C_e : concentração de 2,4-D no equilíbrio (mg.L^{-1}).

O valor de E pode dar a informação de adsorção com um processo químico ou físico. Quando a energia livre por molécula de adsorvato (E) é menor que 8 KJ/mol é considerado um progresso de adsorção física, quando E varia entre 8 e 16 KJ/mol é principalmente adsorção química.

4. METODOLOGIA

4.1. Etapas da pesquisa

A pesquisa foi realizada de acordo com as etapas descritas na tabela 5:

Tabela 5 - Etapas de pesquisa atreladas aos objetivos específicos

Objetivo geral		
Avaliar e comparar a adsorção do herbicida 2,4-D em água por carvão ativado em pó e quitosana através de análises de isotermas de adsorção.		
Objetivos específicos	Etapas	Metodologias e ferramentas
<ul style="list-style-type: none"> • Caracterizar os adsorventes por meio da área superficial específica, volume dos poros, teor de umidade, teor de cinzas, teor de materiais voláteis, carbono fixo, identificação de grupos funcionais, estrutura superficial, estrutura cristalina e estrutura orgânica; 	Etapa I	Avaliar as características físico-químicas dos adsorventes através dos ensaios de BET, TG, FTIR, MEV, DRX e RMN.
<ul style="list-style-type: none"> • Avaliar a cinética de adsorção dos adsorventes na remoção de 2,4-D em solução com água; 	Etapa II	Avaliar a adsorção do 2,4-D pelos adsorventes em meio aquoso em função do tempo Aplicar os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich
<ul style="list-style-type: none"> • Avaliar a eficiência de adsorção dos adsorventes na remoção de 2,4-D em solução com água por meio de modelos de isotermas de adsorção; 	Etapa III	Avaliar a adsorção do 2,4-D pelos adsorventes em meio aquoso no estado de equilíbrio de adsorção Aplicar os modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubinin-Radushkevich
<ul style="list-style-type: none"> • Comparar a capacidade de adsorção do carvão ativado em pó comercial, carvão ativado em pó de microalgas, quitosana comercial e quitosana produzida na UFES na remoção de 2,4-D em solução aquosa. 	Etapa IV	Comparar os resultados obtidos na aplicação dos modelos de cinética de adsorção Comparar os resultados obtidos na aplicação dos modelos de isoterma de adsorção

4.2. Adsorventes

Foram utilizados quatro adsorventes na realização desta pesquisa: a) o carvão ativado em pó comercial proveniente da casca de coco (CAC), b) o carvão ativado em pó derivado de microalgas de ETE (CAM) produzido no Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) do Departamento de Física da UFES, c) quitosana em pó comercial (QUIC) de fibras de crustáceos e d) a quitosana em pó (QUIU) proveniente da carapaça de caranguejo produzido no Laboratório de Polímeros (Labpol) do Departamento de Química da UFES, conforme especificado na tabela 6.

Tabela 6 - Especificação dos adsorventes

Adsorventes	Matéria-prima	Fabricante
CAC	Casca de coco	Fabricante 1
CAM	Biomassa de microalga	LMC
QUIC	Fibras de crustáceos	Fabricante 2
QUIU	Carapaça de caranguejo	Labpol

A seguir encontram-se as imagens das amostras de adsorventes analisadas (Figuras 2, 3, 4 e 5).

a) CAC



Figura 2 - Amostra do CAC

b) CAM



Figura 3 - Amostra do CAM

c) QUIC

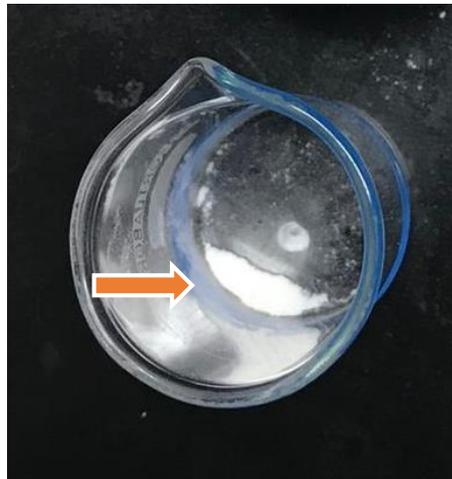


Figura 4 - Amostra da QUIC

d) QUIU



Figura 5 - Amostra da QUIU

Para maiores informações sobre a produção do carvão de microalgas, consultar Oss (2019).

4.3. Caracterização dos Adsorventes

Para descrever a capacidade adsorptiva dos adsorventes serão realizados os ensaios de área superficial e volume dos poros, termogravimetria (TG), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os parâmetros a serem analisados e suas respectivas metodologias encontram-se na tabela 7.

Tabela 7 - Ensaio para caracterização dos adsorventes

Parâmetro	Método
Área superficial específica (m².g⁻¹)	BET-N2 77 K
Teor de umidade (%)	Análise termogravimétrica (TG)
Teor de cinzas (%)	Análise termogravimétrica (TG)
Teor de materiais voláteis (%)	Análise termogravimétrica (TG)
Carbono fixo (%)	Análise termogravimétrica (TG)
Grupos funcionais	Espectroscopia FTIR
Estrutura orgânica	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)
Estrutura cristalina	Difração de Raios-X (DRX)
Estrutura superficial	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

4.3.1. Área superficial e volume dos poros

Os parâmetros de área superficial e volume dos poros foram analisados no equipamento Quantachrome Autosorb Automed Gas Sorption da Quantachrome Instruments do Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) do Departamento de Física da UFES.

4.3.2. Termogravimetria – TG

A análise de termogravimetria no presente estudo foi realizada para a determinação dos parâmetros de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas das amostras dos adsorventes.

Os ensaios de TG foram realizados no equipamento analisador térmico TGA-50 da Shimadzu do Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) do Departamento de Física da UFES.

4.3.3. Espectroscopia – FTIR

A espectroscopia FTIR foi utilizada na identificação dos grupos funcionais dos adsorventes em faixa espectral entre 400 – 4000 cm^{-1} .

Os ensaios de FTIR foram realizados no equipamento FT-IR/FT-NIR Spectrum 400 PerkinElmer do LabPetro do Departamento de Química da UFES.

4.3.4. Difração de Raios-X – DRX

A análise de difração de raios-x (DRX) para identificação de materiais cristalinos foi realizada no equipamento Difratorômetro XRD-6000 da Shimadzu do Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) do Departamento de Física da UFES.

4.3.5. Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C – RMN

A análise de espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C foi realizada no equipamento espectrômetro Varian Agilent VNMR 400 MHz do Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) do Departamento de Física da UFES.

4.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para investigar a estrutura superficial dos adsorventes.

Os ensaios de MEV foram realizados no equipamento Jeol JSM-6610 do Laboratório de Ultra Estrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) do Centro de Ciências da Saúde da UFES.

4.4. Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção com os adsorventes CAC, CAM, QUIC e QUIU foram realizados no Laboratório de Saneamento Ambiental (LABSAN) do Departamento de Engenharia Ambiental da UFES. Os ensaios seguiram as orientações da norma D3860-98 da ASTM que se refere a prática padrão para determinação da capacidade adsorvente do carvão ativado pela técnica de isoterma de fase aquosa (ASTM, 2014).

Como não existe uma norma específica para ensaios de isoterma com quitosana, os mesmos procedimentos foram adotados para esse adsorvente.

A solução estoque utilizada na preparação das amostras foi preparada com o padrão analítico do ácido 2,4-diclorofenoxiacético da marca Sigma-Aldrich (97%) a uma concentração de 1 g.L^{-1} em água destilada. O pH da solução foi corrigido para 7 através de utilização de solução tampão fosfato.

A partir da solução estoque foram preparadas amostras com concentrações iniciais de 2,4-D de 10, 25, 50, 100, 150 e 200 mg.L^{-1} , além do branco que foi utilizado como controle.

Ambas as análises de cinética e isoterma foram realizadas no Laboratório de Saneamento (LABSAN) do Departamento da Engenharia Ambiental da UFES.

O 2,4-D foi quantificado através do método de espectrofotometria a um comprimento de onda (λ) de 284 nm em espectrofotômetro da marca Marte modelo 580UVP.

A equação determinada pela lei de Lambert-Beer (equação 10) que relaciona a concentração (mg L^{-1}) do 2,4-D com a absorvância em 284 nm foi utilizada para estabelecer a curva analítica de calibração (HARRIS, 2017).

$$Abs = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad (10)$$

Onde:

Abs: valor da absorvância do 2,4-D (mg L^{-1} ou mol L^{-1});

ε : constante de absorvidade molar do 2,4-D ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

b: tamanho da aresta da cubeta de quartzo (1 cm), que é o próprio caminho óptico percorrido pela radiação;

C: concentração molar (mol L^{-1}) do 2,4-D.

A quantidade de 2,4-D adsorvido pela massa de adsorvente foi calculada através da seguinte fórmula (equação 11):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (11)$$

Onde:

q: quantidade de adsorvato pela massa de adsorvente no equilíbrio ou tempo t (mg.g^{-1});

C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1});

C_e : concentração de adsorvato durante o equilíbrio ou tempo t (mg.L^{-1});

V: volume da solução (L);

m: massa do adsorvente (g).

A eficiência de remoção (%) foi calculada através da fórmula a seguir:

$$p = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (11)$$

Onde:

p: eficiência de remoção (%)

C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1});

C_e : concentração de adsorvato durante o equilíbrio ou tempo t (mg.L^{-1}).

4.4.1. Ensaios de cinética

Nos ensaios de cinética foi avaliada a performance de cada adsorvente na remoção do 2,4-D das soluções ao longo do tempo, até que o equilíbrio de adsorção fosse identificado.

As análises de cinética de adsorção aconteceram em duplicata a uma concentração inicial de 200 mg.L^{-1} em Erlenmeyer de 125 mL e foram avaliadas as concentrações de 2,4-D remanescentes durante os seguintes intervalos de tempo: 0, 30, 60, 120, 180, 240, 1440 e 2880 minutos. Foi escolhida a maior concentração de trabalho para análise da cinética, devido o tempo de adsorção ser inversamente proporcional à concentração do adsorvato. Deste modo, é possível avaliar o tempo que leva para que a adsorção atinja o equilíbrio em um cenário mais demorado.

Para esse ensaio, foram adicionados 20 mg de adsorvente nos frascos contendo as amostras de 2,4-D. As amostras foram agitadas na incubadora shaker SL 222 da marca SOLAB em temperatura controlada ($27^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) e foram feitas leituras das concentrações das amostras nos intervalos de tempo descritos acima a fim de se identificar o equilíbrio de adsorção. Para tanto, foram coletadas alíquotas das amostras com pipeta automática de 1 mL e cada alíquota foi filtrada com membrana de filtração MCE 47 mm X 0,45 μm para possibilitar a leitura das amostras que foram dispostas em cubeta de quartzo para a realização das leituras das absorbâncias em espectrofotômetro.

Os dados de cinética de adsorção foram analisados pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

4.4.2. Ensaios de isoterma

As análises de isotermas de equilíbrio de adsorção ocorreram durante 48 horas, para que o equilíbrio fosse garantido, em duplicata a concentrações iniciais da solução de 2,4-D de: 0, 10, 25, 50, 100, 150 e 200 mg.L^{-1} em Erlenmeyer de 125 mL. Após as 48h, foram medidas as concentrações de 2,4-D remanescentes em cada amostra.

Foram adicionados 20 mg de adsorvente nos frascos contendo as amostras de 2,4-D com diferentes concentrações (Figura 1). As amostras foram agitadas na incubadora

shaker SL 222 da marca SOLAB em temperatura controlada ($27\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante o tempo determinado. Passado esse tempo, assim como para os ensaios de cinética, cada amostra foi filtrada com membrana de filtração MCE 47 mm X 0,45 μm para possibilitar a leitura das alíquotas das amostras que foram dispostas em cubeta de quartzo para a realização das leituras das absorvâncias em espectrofotômetro.



Figura 6 - Frascos Erlenmeyer com as concentrações de 2,4-D analisadas (0 a 200 mg.L^{-1}) e beckers contendo 20 mg de adsorbente

Os dados de equilíbrio foram analisados pelos modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich.

4.5. Avaliação dos resultados

A curva de calibração e os cálculos das concentrações do 2,4-D foram realizados através do software *Microsoft Office Excel 2016*. Para a construção dos gráficos com os resultados de caracterização, aplicação dos modelos cinéticos e de isothermas, obtenção de parâmetros e o coeficiente de determinação R^2 foi utilizado o software *OriginPro 8.5*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos adsorventes

5.1.1. Área Superficial Específica (ASE)

As análises de área superficial específica foram realizadas para as amostras de carvão ativado (CAC e CAM) e para as amostras de quitosana (QUIC e QUIU). Os valores obtidos através da análise de BET-N₂ 77 K encontram-se a seguir (tabela 8):

Tabela 8 - ASE dos adsorventes analisados

Adsorventes	Área Superficial Específica (m ² .g ⁻¹)
CAC	6,255 . 10 ²
CAM	6,212 . 10 ²
QUIC	3,108 . 10 ⁰
QUIU	6,624 . 10 ⁻¹

A área superficial específica tem relação direta com o volume de poros, quanto maior área superficial específica do carvão ativado, o volume de microporos tende de ser maior.

O adsorvente que apresentou maior área superficial específica foi o CAC com 625,5 m².g⁻¹, seguido do CAM com 621,2 m².g⁻¹. Observa-se que os valores de área superficial específica da amostra comercial e da amostra produzida foram bem próximos. O maior valor encontrado para os carvões ativados analisados por Marsolla (2015) foi de 630 m².g⁻¹, justificado pela maior quantidade de microporos.

Foram encontradas poucas pesquisas em que utilizaram biomassa de microalgas como matéria-prima para o preparo de carvão ativado.

Chang *et al.* (2015) utilizaram resíduos de microalgas a base de *Chlorella* na produção do CA, o valor de ASE encontrado para o adsorvente produzido por Chang foi de 310 m².g⁻¹, abaixo do valor obtido pelos carvões ativados utilizados nessa pesquisa.

Wu *et al.* (2018) produziu carvão ativado utilizando como biomassa *Chlorella* (algas verdes) com alginato de sódio. Este adsorvente foi capaz de apresentar ASE de 684 m².g⁻¹, próximo dos valores obtidos por CAC e CAM.

Shi & Liu (2021) produziram carvões ativados utilizando com matérias-primas as microalgas *Chlorella* e *Espirulina*. Os carvões ativados com KOH apresentaram as

seguintes áreas superficiais específicas: 602,8 mg².g⁻¹ para o carvão ativado a base de chlorella modificado e 510,3 mg².g⁻¹ para o carvão ativado a base de espiruina modificado, respectivamente.

Os valores de área superficial específica das quitosanas foram bastante inferiores comparados aos valores dos carvões, sendo da QUIC igual a 3,108 m².g⁻¹ e da QUIU igual a 0,662 m².g⁻¹.

Segundo Tran *et al.* (2015) as características que determinam os processos de adsorção dos herbicidas orgânicos por quitosana são, primeiramente, a estrutura química molecular, em seguida os grupos funcionais e, por último, a área superficial.

No estudo realizado por Li *et al.* (2008) a área superficial da quitosana pura chegou a 0,654 m².g⁻¹ e 1,342 m².g⁻¹ para a quitosana associada com TiO₂. Fajriati *et al.* (2019) encontraram área superficial específica de 0,63 m².g⁻¹ para quitosana.

Segundo Coura *et al.* (2020) é conhecido que os materiais não porosos, como a quitosana, possuem área superficial específica muito baixa.

5.1.2. Volume dos Poros

Os valores de volume dos poros para as amostras analisadas foram anteriormente obtidos por Marsolla (2015) para o carvão ativado comercial e por Oss (2019) para o carvão ativado de microalgas (Tabela 9). Ambos utilizaram como metodologia a análise de isoterma de BET-N₂ 77 K.

Tabela 9 - Volume do poros dos carvões ativados analisados

Amostra	V micro (cm ³ .g ⁻¹)	V meso (cm ³ .g ⁻¹)	V total (cm ³ .g ⁻¹)
CAC	2,90 . 10 ⁻¹	9,50 . 10 ⁻²	3,85 . 10 ⁻¹
CAM	2,30 . 10 ⁻¹	2,70 . 10 ⁻¹	5,00 . 10 ⁻¹

Sendo:

AS total: Área superficial acumulada total (m².g⁻¹);

V micro: Volume acumulado de microporos (cm³.g⁻¹);

V meso: Volume acumulado de mesoporos (cm³.g⁻¹);

V total: Volume acumulado total (cm³.g⁻¹).

O CAC apresentou maior volume de microporos, enquanto o CAM apresentou maior volume de mesoporos. Carvões com maior volume de microporos tem alta capacidade de adsorver moléculas pequenas, como o 2,4-D, que possui tamanho molecular de 2,074 Å (IUPAC,1994). Porém carvões mesoporosos adsorvem mais facilmente moléculas grandes, como matéria orgânica, presente em água bruta. Carvão de tamanhos variados favorecem a adsorção de diferentes compostos que podem estar presentes na água (CHINGOMBE *et al.*, 2006; BANSAL & GOYAL, 2005).

Devido os valores de ASE das quitosanas terem sido muito baixos, não foi realizada a análise de volume dos poros para esses adsorventes.

5.1.3. Termogravimetria – TG

Os teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo foram obtidos por análise termogravimétrica (TG). A Figura 7 mostra a perda de massa da amostra em função da temperatura em que cada intervalo de perda de massa representa um parâmetro analisado para cada amostra.

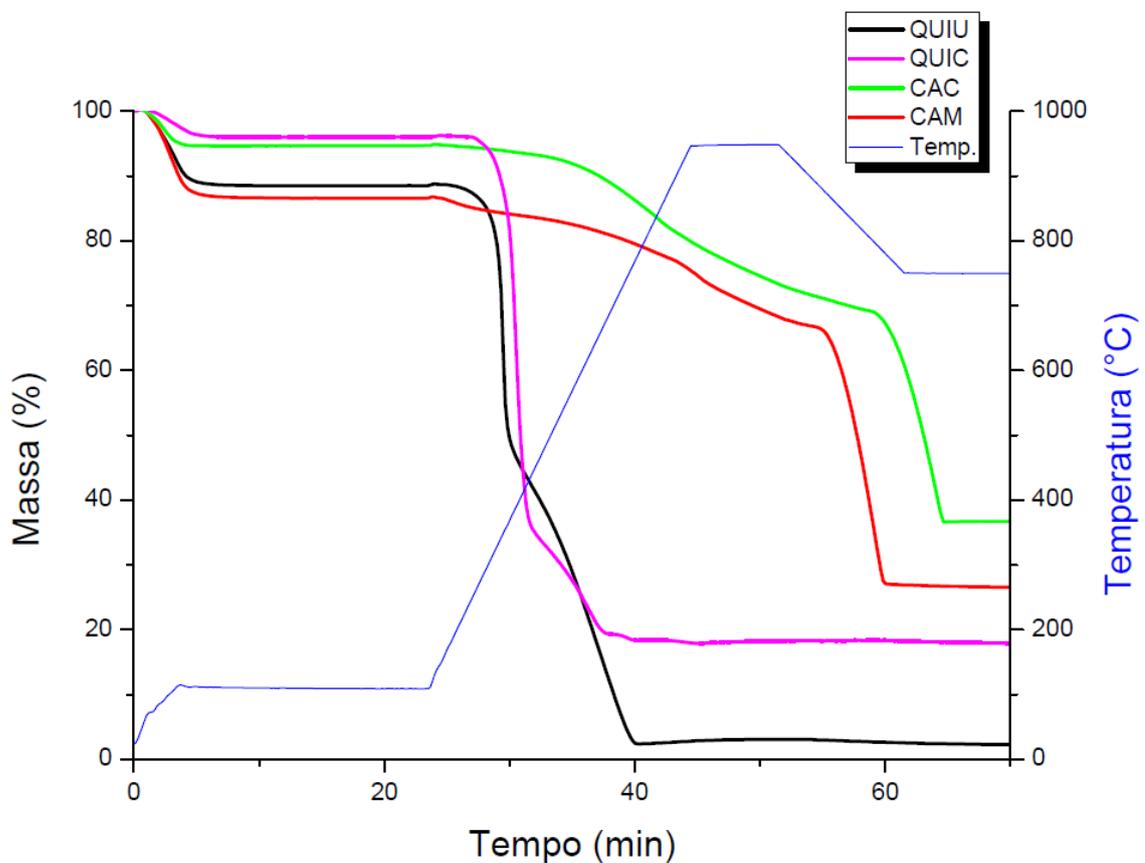


Figura 7 - Análise termogravimétrica (TG) das amostras CAC, CAM, QUIC e QUIU

Através da análise do gráfico acima se obteve os resultados dos seguintes parâmetros listados na tabela 10.

Tabela 10 - Valores de teor de umidade, teor de materiais voláteis, teor de carbono fixo e teor de cinzas dos adsorventes analisados.

Adsorvente	Umidade (%)	Materiais Voláteis (%)	Carbono Fixo (%)	Cinzas (%)
CAC	5,29	25,53	32,58	36,60
CAM	13,31	19,74	40,00	26,95
QUIC	4,23	59,56	16,53	19,68
QUIU	11,43	40,17	45,34	3,06

Até a temperatura de 150 °C o comportamento dos materiais foi semelhante, indicando perda de água. Com o aumento da temperatura, após os 150 °C, observou-se grande diferença entre as curvas de perda de massa para os diferentes tipos de materiais. Enquanto as quitosanas demonstravam perda significativa de massa entre as temperaturas de 150 °C a aproximadamente 800 °C, os carvões ativados tiveram perdas mais brandas e em diferentes faixas de temperatura. Fato justificável devido à alta sensibilidade térmica da quitosana.

Corazzari *et al.* (2015) realizaram análise de TG em amostra de quitosana a fim de se avaliar a degradação térmica da quitosana. Nos resultados obtidos pelos autores, até cerca de 250 °C, a massa do material permaneceu estável. Após este ponto, foi observada grande perda de massa com a taxa mais alta em 334 °C. Por volta de 350 °C, foi observada alteração na curvatura de perda de massa, sugerindo um processo mais lento do que o anterior e que permaneceu ao longo da análise até 800 °C.

Souza *et al.* (2016) avaliaram tensão máxima, deformação específica e módulo de elasticidade de filmes de quitosana pura após esterilização térmica do material a temperatura de 121 °C, sob pressão de 1 atm. Os autores observaram uma drástica diminuição das propriedades mecânicas dos filmes de quitosana pura após submetidos ao tratamento térmico. Para o parâmetro de tensão máxima, foi observada uma redução de 92%; para o parâmetro de deformação específica foi notada redução de 62,5%; e para o parâmetro módulo de elasticidade a redução chegou a 63,4%.

Não foram encontradas na literatura pesquisas em que os parâmetros umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas tenham sido determinados através de termogravimetria para quitosanas, porém por ser uma metodologia amplamente aplicada para a caracterização de carvões ativados, neste trabalho também foi considerada para a quitosana.

Segundo a *American Water Works Association* é recomendada que a umidade do carvão ativado em pó seja menor ou igual a 8% (BRADY; MORAN, 2012). Observa-se que o valor de umidade do CAC (5,29%) se encontra dentro do limite recomendado, enquanto o valor de umidade do CAM (13,31%) extrapola o limite.

O percentual de materiais voláteis está ligado ao percentual de produtos gasosos nos carvões ativados (Marsolla, 2015). O carvão ativado com menor teor de materiais voláteis é o CAM (19,74%), seguido do CAC (25,53%).

O teor de carbono fixo refere-se à porcentagem de carbono presente no carvão. O carvão ativado com maior teor de carbono fixo é o CAM (40%), seguido do CAC (32,58%).

O teor de cinzas do CA deriva da matéria-prima que o constitui, pois equivale ao resíduo oriundo do processo produtivo, que não possui propriedades adsorptivas (ÇEÇEN; AKTAŞ, 2012; SOARES, 1998). Segundo Araújo *et al.* (2018) elevados teores de cinzas estão ligados à presença de resíduos (impurezas orgânicas). Para Çeçen e Aktaş (2012), quanto mais cinzas contidas no CA, maior a sua atração por água. Isso significa que CAPs com maior teor de cinzas tendem a não aderir às paredes dos tanques onde são aplicados. O carvão com menor teor de cinzas é o CAM (26,95%), seguido do CAC (36,60%). Cinzas são o material inorgânico que resulta da combustão da matéria orgânica a altas temperaturas. A sua determinação fornece uma estimativa dos minerais presentes no carvão que são importantes para os processos em curso, pois podem influenciá-los de forma negativa ou positiva.

Em relação às amostras de quitosana, observa-se os seguintes resultados.

Enquanto o teor de umidade na quitosana comercial (4,23%) encontra-se abaixo de 8%, o da quitosana produzida em laboratório está bem acima (11,43%).

Ambas as amostras possuem alto teor de materiais voláteis, sendo que para a QUIC (59,56%) é maior do que para a QUIU (40,17%).

A amostra com maior teor de carbono fixo é a QUIU com 45,34%, enquanto a QUIC possui apenas 16,53%. Materiais que apresentam alto teor de carbono fixo que é característica de um bom material precursor para carvão ativado.

Em relação ao teor de cinzas, a amostra QUIU possui menor valor (3,06%) do que a amostra QUIC (19,68%). Pode-se dizer que a amostra da QUIU é mais pura de quitosana do que a amostra da QUIC.

Comparando os dois materiais adsorventes, pode-se constatar que apenas o CAC e a QUIC possuem umidade abaixo de 8%; em relação aos materiais voláteis, o CAM apresentou o menor teor, ou seja, possui menor percentual de produtos gasosos em sua composição; os materiais com maior teor de carbono fixo foram a QUIU e o CAM (a partir de 40%); e a amostra mais pura, relacionando o teor de cinzas, é a QUIU.

5.1.4. Espectroscopia – FTIR

As Figuras a seguir mostram os espectros das amostras dos carvões ativados CAC e CAM (Figura 8) e das quitosanas QUIC e QUIU (Figura 9). As diferentes amostras foram analisadas separadamente devido suas características distintas, em que os carvões ativados foram avaliados na primeira etapa e as quitosanas em seguida.

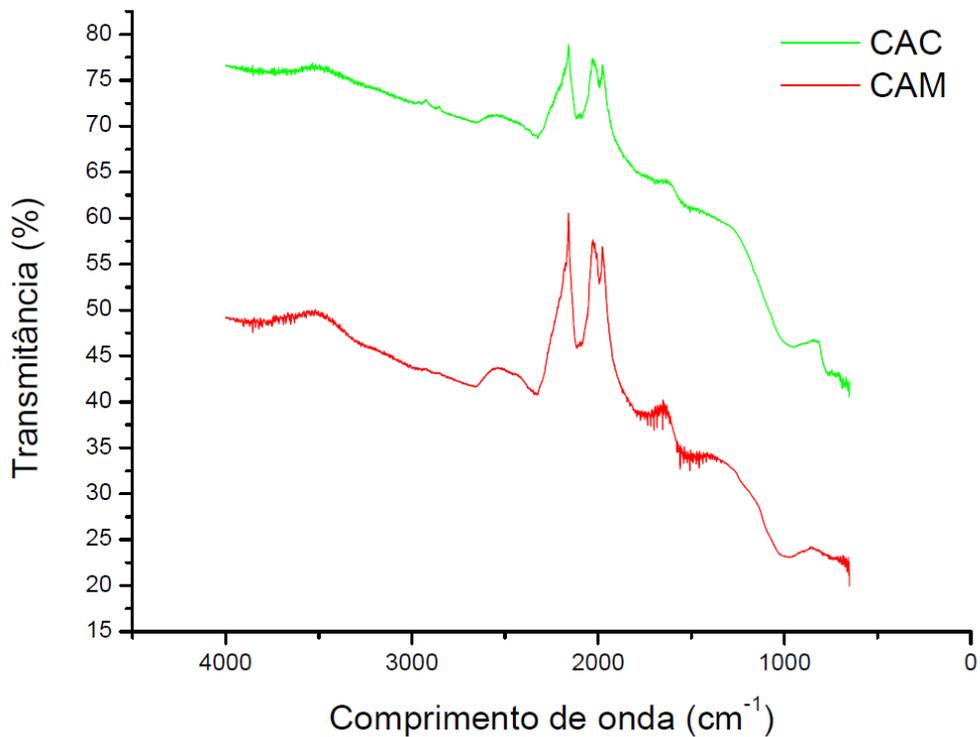


Figura 8 - Análise de FTIR dos carvões CAC e CAM

As amostras de carvão ativado (CAC e CAM) exibem forma semelhante entre si, demonstrando a presença dos mesmos grupos funcionais. As bandas características dos carvões analisados são equivalentes às bandas nos espectros de FTIR dos carvões ativados obtidos por Brito *et al.* (2019), em que os comprimentos de onda próximos à 1540 e 1700 cm⁻¹ correspondem ao estiramento C=C em sistemas aromáticos condensados. As bandas em torno de 995 cm⁻¹, região de 1300-1500 cm⁻¹ e região de 1900-2400 cm⁻¹ correspondem aos grupos C-O, grupos fenólicos e ao alongamento C=O, respectivamente.

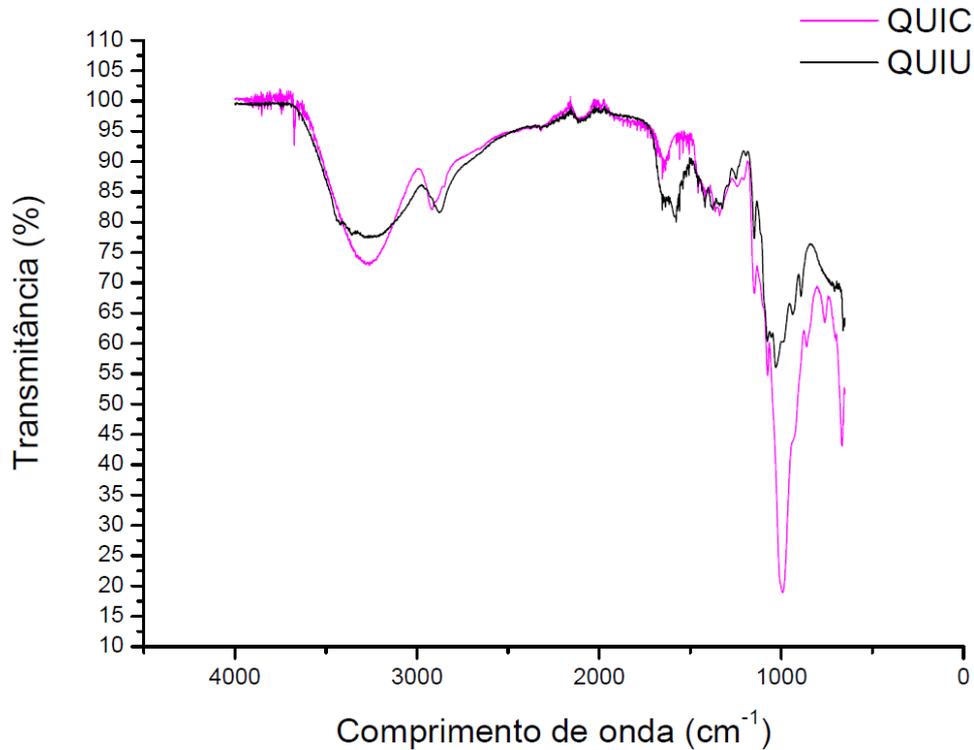


Figura 9 - Análise de FTIR das quitosanas QUIC e QUIU

Os grupos funcionais presentes nas quitosanas (QUIU e QUIC) foram confirmadas através das análises de FTIR. Nos espectros das quitosanas as bandas absorção 3273 cm^{-1} (QUIU) e 3263 cm^{-1} (QUIC) são muito intensas devido às vibrações de estiramento O-H e de grupos N-H de amina I e II. Os picos em 2878 cm^{-1} (QUIU) e 2992 cm^{-1} (QUIC) correspondem ao estiramento axial simétrico e assimétrico de $-\text{CH}_2-$. As bandas em 1653 cm^{-1} (QUIU e QUIC) e 1576 cm^{-1} (QUIU) referem-se ao estiramento C=O da amida secundária, devido aos grupos acetilados residuais da quitina e às vibrações de deformação de intensidades média N-H de amina primária, respectivamente. As bandas 1374 cm^{-1} (QUIU) e 1363 cm^{-1} (QUIC) referem-se à deformação angular de CH_2 e CH_3 . As bandas 1324 cm^{-1} (QUIU) e 1337 cm^{-1} (QUIC) referem-se à deformação angular de NH de amida I. As bandas 1077 cm^{-1} (QUIU) e 1075 cm^{-1} (QUIC) referem-se à deformação angular de C-O e C-O-C e as bandas 1030 cm^{-1} (QUIU) e 993 cm^{-1} (QUIC) à deformação de C-O (DA CRUZ, 2018; MAREI *et al.*, 2016). Resultados semelhantes aos obtidos por Ding *et al.* (2016), Carneiro *et al.* (2015), El Harmoudi *et al.* (2014), Celis *et al.* (2012) e Cocenza *et al.* (2012).

Os materiais carvão e quitosana apresentaram grupos funcionais diferentes que podem interferir na adsorção do herbicida 2,4-D.

5.1.5. Difração de Raio-X – DRX

A Figura 10 a seguir mostra os padrões de difração de raios-X registrados para as amostras dos carvões ativados e quitosanas.

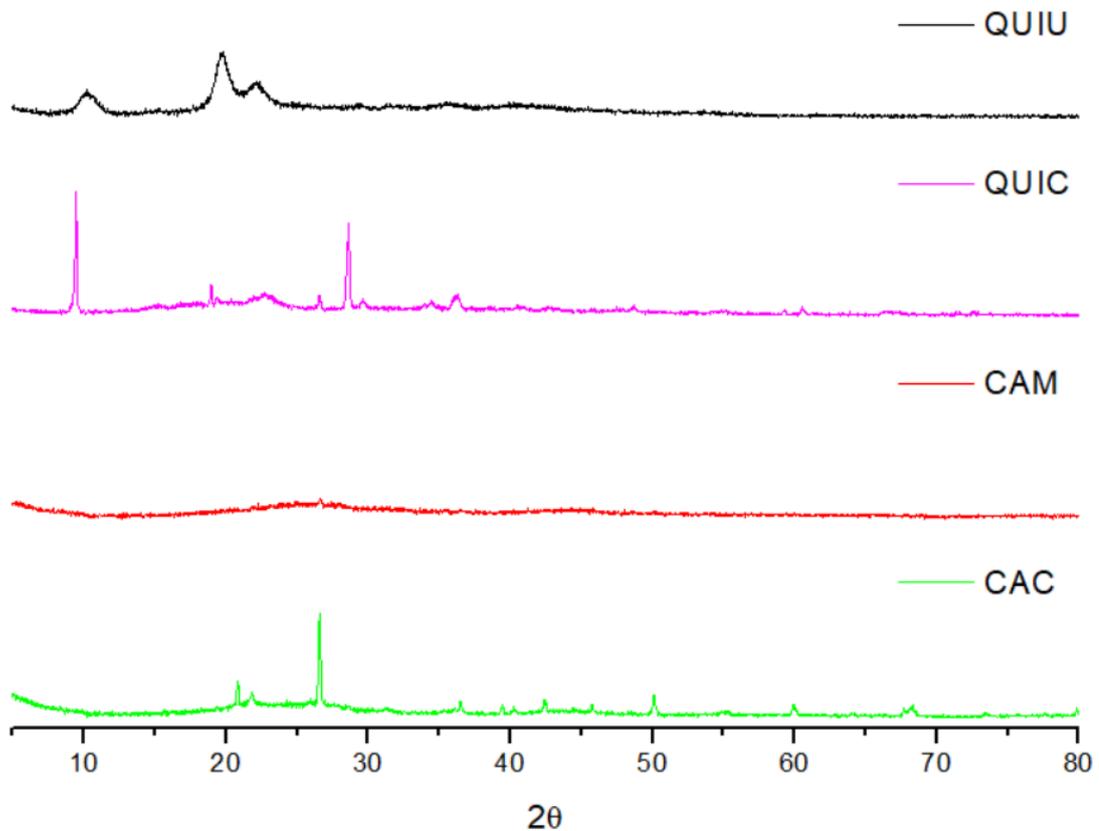


Figura 10 - Análise de DRX dos adsorventes QUIU, QUIC, CAM e CAC

Nota-se que a QUIU apresentou picos de difração mais suaves entre 10°, 20° e 22° e a QUIC apresentou picos mais intensos em torno do 10° e 28°. Os picos da amostra da QUIU que apareceram em torno de 10° e 20° correspondem aos planos (020) e (110) da rede cristalina. Esses picos caracterizam classicamente a quitosana, pois indicam a existência dos grupos -NH₂ e -OH. Os picos de menor reflexão em valores de 2θ altos indicam α-quitosana (JAVAID *et al.*, 2018; MAREI *et al.*, 2016). Enquanto os picos apresentados pela amostra de QUIC, por serem mais finos, apresentam sinais de impureza inorgânica na amostra, fato justificável uma vez que o teor de cinzas na TG ficou em torno de 20%.

Os picos mais intensos no CAC foram em torno de 20° e 26° o que aparenta indicar a presença de sílica no material. A presença de sílica no material configura na impureza da amostra, podendo interferir na capacidade de adsorção do adsorvente.

O CAM apresentou perfil amorfo. O carvão ativado analisado por Herrera-García *et al.* (2019) também obteve padrão de estrutura amorfa com picos em 25° e 30°.

Segundo Salomón *et al.* (2021) as estruturas amorfas apresentam características favoráveis à adsorção, devido aos ramos desorganizados intercalados com espaços vazios tornando propícia a acomodação das moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente.

5.1.6. Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear ¹³C – RMN

O RMN ¹³C CP/MAS (¹³C MAS NMR: sigla em inglês para *Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance*) é um método utilizado para obtenção de informação química sobre os componentes de uma amostra (Brito, 2018). Essa técnica é capaz de investigar o rearranjo dos átomos de carbono em uma estrutura turboestrática, formada principalmente por camadas de átomos de carbono hibridizados com sp² aromáticos.

A seguir encontram-se os gráficos obtidos nas análises de RMN das amostras de carvão ativado (Figura 11) e de quitosana (Figura 12).

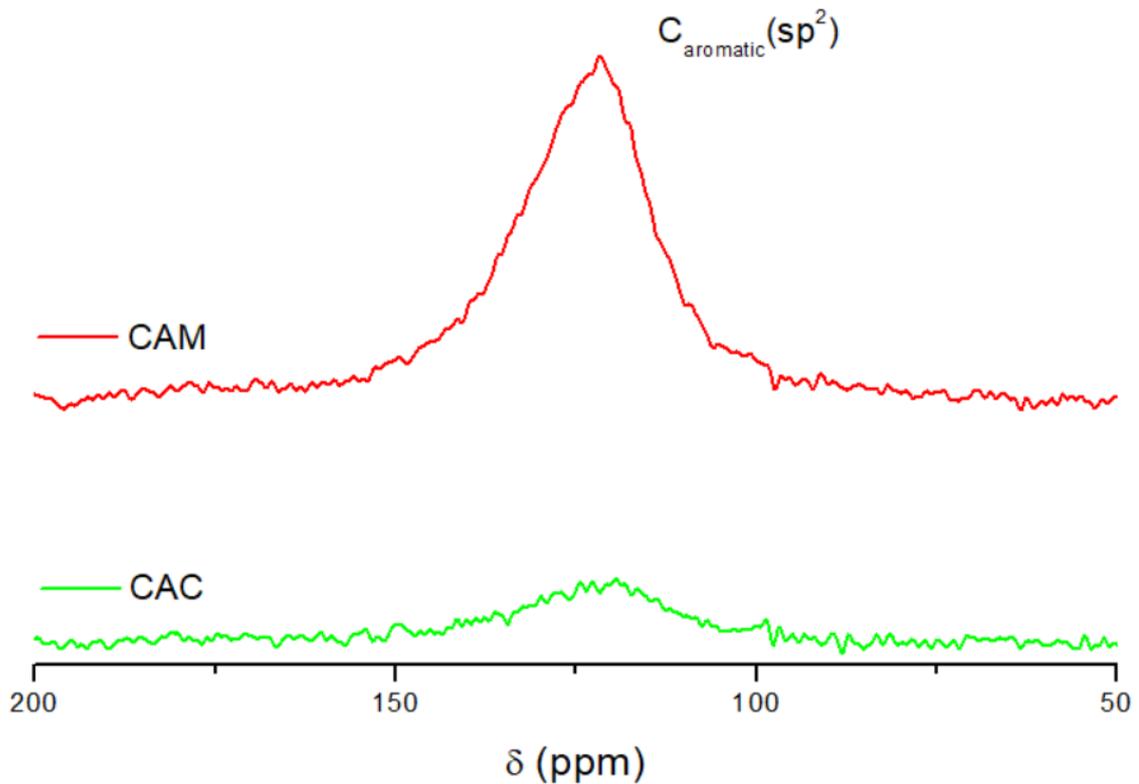


Figura 11 - Análise de RMN dos carvões CAM e CAC

A Figura 11 apresenta os espectros de RMN ^{13}C CP/MAS das amostras de CAM e CAC. O deslocamento químico do pico aromático do CAM foi observado em 121,56 ppm e do CAC em 119,49 ppm. Observa-se que o pico do CAM é mais intenso do que o pico do CAC. Os picos encontrados estão dentro da região de carbono aromático em que sinais próximos a 130 ppm correspondem a presença de carbono aromático ligado a outro carbono na cadeia polimérica e sinais próximos a 112 ppm correspondem a estrutura de carbono aromático ligado a hidrogênio (OSS *et al.*, 2022; ARNOLD *et al.*, 2015).

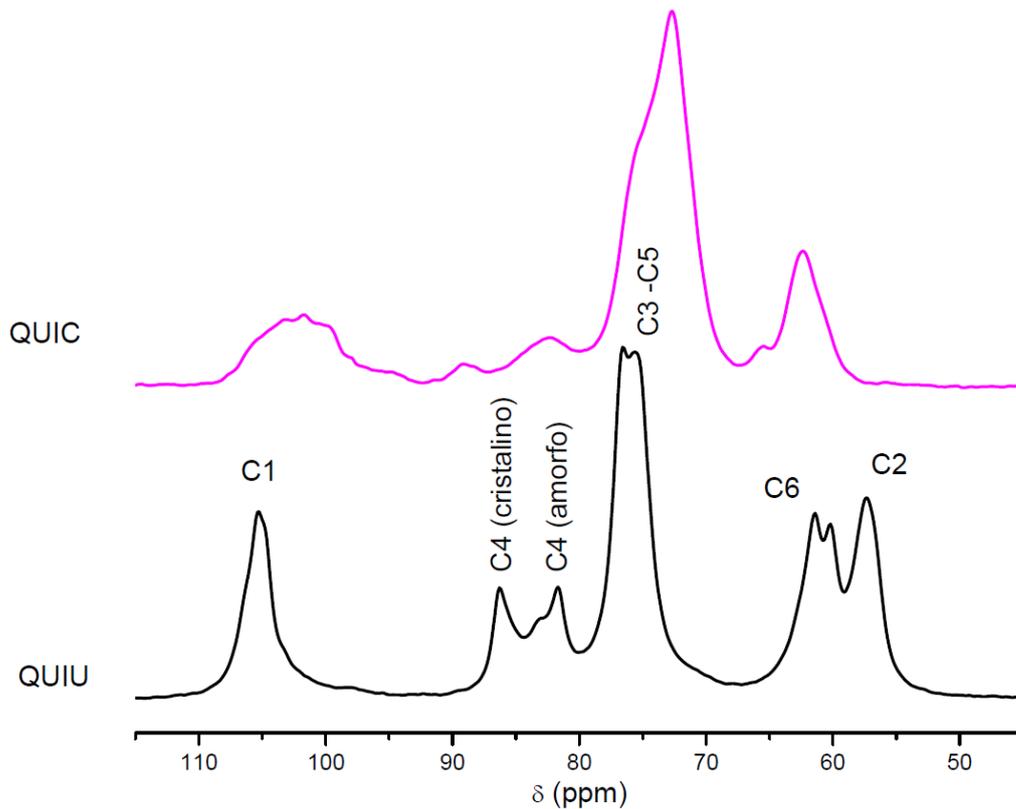


Figura 12 - Análise de RMN das quitosanas QUIC e QUIU

Os espectros de RMN das duas amostras apresentam os principais picos característicos da quitosana,. Porém, a amostra da QUIU possui resultados mais esperados para quitosana do que a amostra QUIC, devido os picos característicos, principalmente o C4 cristalino e amorfo e C6 que indica C₍₆₎OH (FACCHINATTO *et al.*, 2020). Os resultados encontrados por El Harmoudi *et al.* (2014) se assemelham a QUIU.

A amostra QUIC aparenta ter uma impureza inorgânica, devido o resultado obtido no ensaio de RMN correlacionado ao grau de impureza obtido na TG em torno de 20%.

5.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As análises morfológicas das amostras de CAC, CAM, QUIC e QUIU foram realizadas através da microscopia eletrônica por varredura (MEV) com objetivo de investigar a estrutura morfológica e textural desses materiais. Os resultados foram apresentados nas Figuras 13 a 16 a seguir.

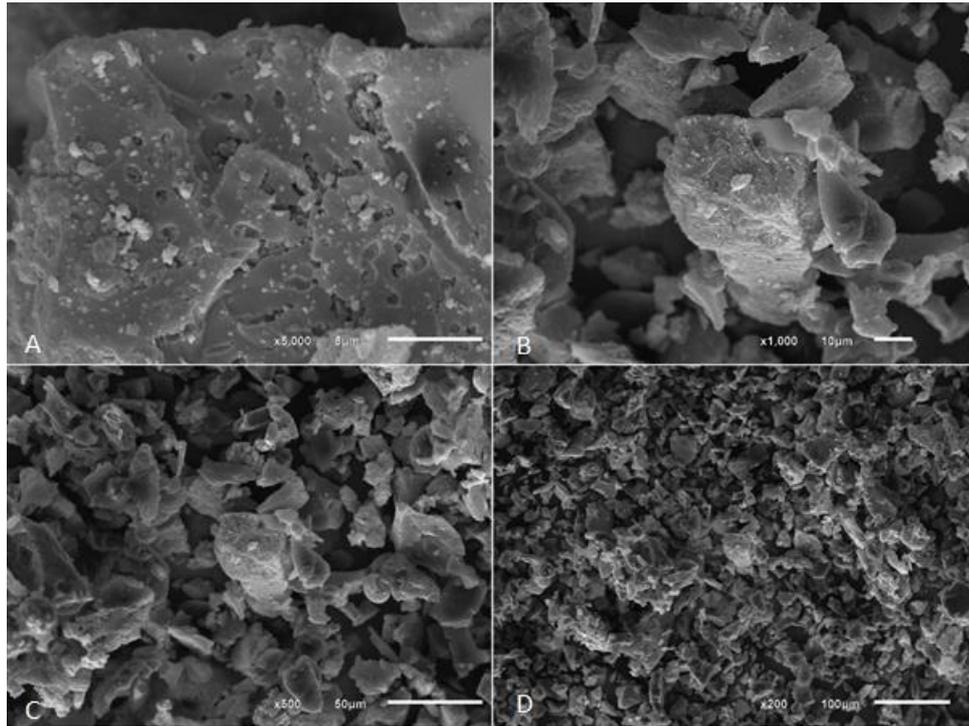


Figura 13 - Imagens de MEV do CAC

As Figuras 13A, 13B, 13C e 13D mostram as imagens de MEV obtidas com magnificações iguais a 5000x, 1000x, 500x e 200x, respectivamente. Observa-se a superfície do CAC porosa com algumas rugosidades. A medida que as magnificações diminuem, pode-se notar uma estrutura irregular em toda amostra. Herrera-García *et al.* (2019) e Lam *et al.* (2019) obtiveram resultado semelhante ao CAC para o carvão ativado de resíduo agrícola de casca de inhame e carvão ativado de casca de palmiste, respectivamente.

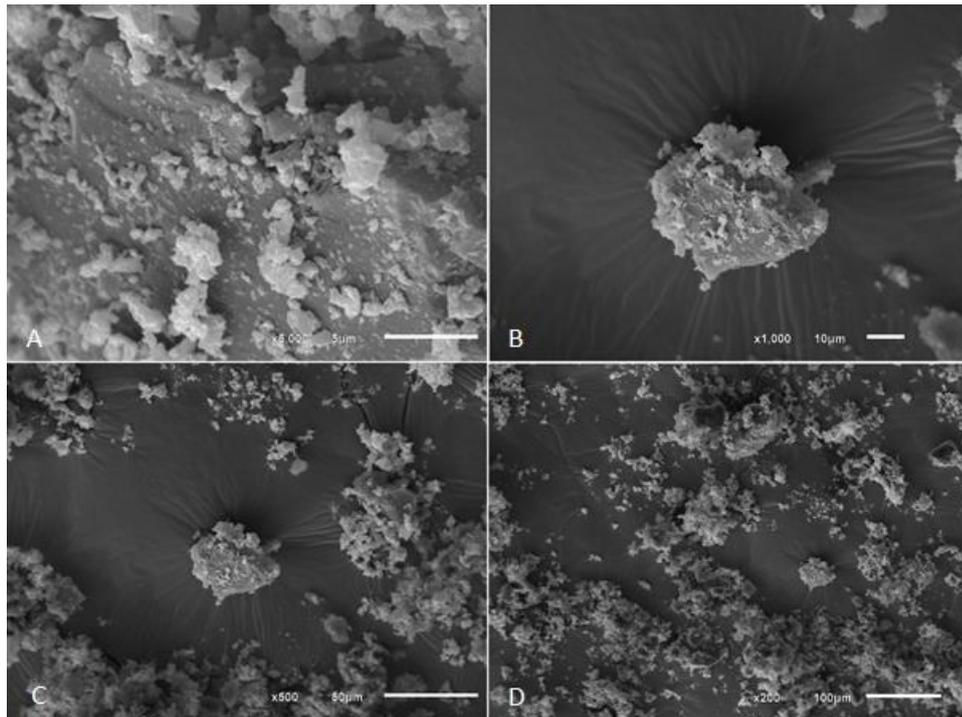


Figura 14 - Imagens de MEV do CAM

As Figuras 14A, 14B, 14C e 14D mostram as imagens de MEV obtidas com magnificações iguais a 5000x, 1000x, 500x e 200x, respectivamente. É possível observar que o CAM possui uma estrutura mais lisa, apresentando poucos poros e rugosidades, porém apresenta característica irregular, o que deve conferir na alta área superficial específica.

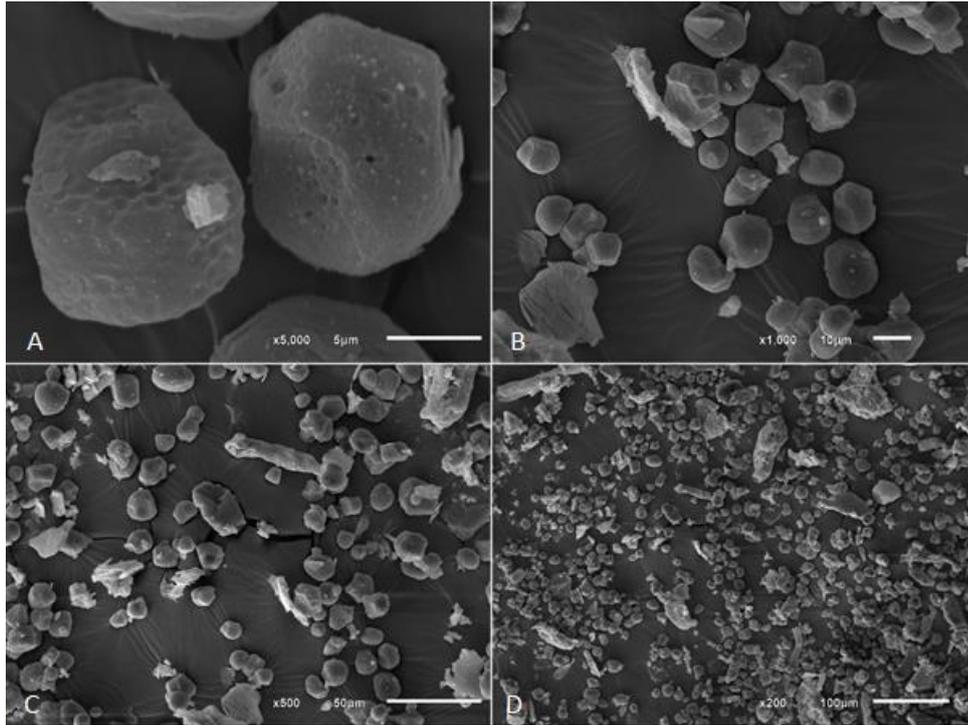


Figura 15 - Imagens de MEV da QUIC

As Figuras 15A, 15B, 15C e 15D mostram as imagens de MEV obtidas com magnificações iguais a 5000x, 1000x, 500x e 200x, respectivamente. A amostra de QUIC apresentou na magnificação 5000x aspecto de colmeia. A medida que a magnificação diminui é possível visualizar uma estrutura mais esféricas comparada com as demais amostras analisadas.

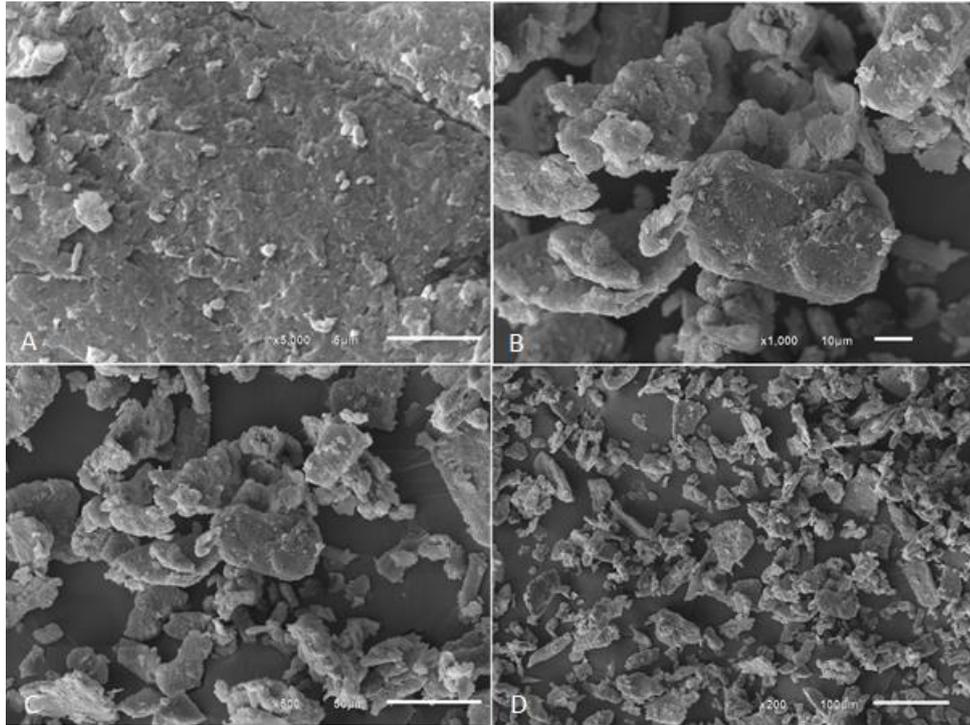


Figura 16 - Imagens de MEV da QUIU

As Figuras 16A, 16B, 16C e 16D mostram as imagens de MEV obtidas com magnificações iguais a 5000x, 1000x, 500x e 200x, respectivamente. A amostra de QUIU apresentou superfície com aspecto de escama ou ondas, assim como observado na amostra de quitosana pura analisada por Li *et al.* (2008). Esse tipo de estrutura deve ser responsável pela baixa área superficial específica da amostra, assim como a quitosana analisada por Li *et al.* (2008) apresentou área superficial específica de $6,54 \times 10^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, a amostra de quitosana produzida deste trabalho (QUIU) apresentou área superficial específica igual a $6,62 \times 10^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

5.2. Ensaio de adsorção

5.2.1. Eficiência de remoção do 2,4-D

A Figura 17 mostra a eficiência dos adsorventes (CAC, CAM, QUIC e QUIU) na remoção do 2,4-D em função das concentrações iniciais do herbicida ($C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). A massa dos adsorventes foi fixa e igual a 20 mg e o tempo de contato de 48h.

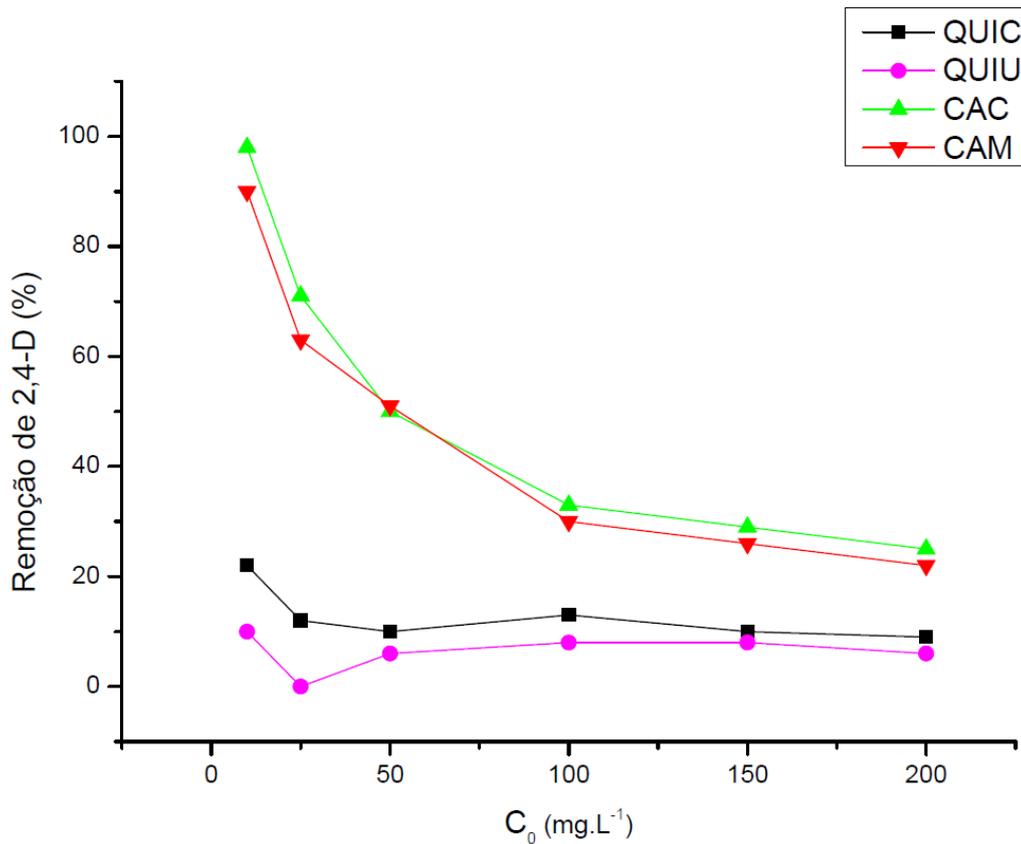


Figura 17 - Eficiência de adsorção das amostras de CAC, CAM, QUIC e QUIU em remover o 2,4-D em meio aquoso

Nota-se que, no caso dos carvões ativados, as porcentagens de remoção de 2,4-D são inversamente proporcionais às concentrações iniciais do herbicida. Enquanto que, para as quitosanas, a concentração inicial mais baixa (10 mg.L⁻¹ de 2,4-D) obteve a maior porcentagem de remoção, porém a medida que a concentração aumentava observa-se que a remoção do 2,4-D utilizando esses adsorventes quase que estabilizava a níveis muito baixos, a partir de 50 mg.L⁻¹, comparados aos resultados obtidos pelas amostras de carvão.

A concentração inicial de 10 mg.L⁻¹ de 2,4-D resultou na máxima eficiência obtida na remoção do herbicida para todas as amostras de adsorventes analisadas. Os valores de porcentagem de remoção (%) de 2,4-D para as amostras CAC, CAM, QUIC e QUIU foram iguais a 98,41%, 89,89%, 22,27% e 10,34%, respectivamente. Para a concentração inicial de 200 mg.L⁻¹ de 2,4-D, os resultados da porcentagem de remoção para as amostras CAC, CAM, QUIC e QUIU foram iguais a 24,75%, 21,82%, 9,32% e 5,94%, respectivamente.

Observa-se que o tipo de material adsorvente influi na eficiência de remoção do herbicida. Enquanto os carvões ativados obtiveram máximas porcentagens de remoção de 2,4-D (acima de 89%), as amostras de quitosanas não passaram de 23%. Sendo o CAC com maiores níveis de eficiência de remoção e a QUIU com os menores níveis de remoção de 2,4-D. Em geral, a ordem decrescente da eficiência de remoção do 2,4-D foi de: CAC > CAM > QUIC > QUIU.

Pode-se relacionar a ordem de remoção do 2,4-D com a porosidade (área superficial específica obtida pelo método BET - S_{BET}) de cada amostra de adsorvente (BRITO, 2018).

A tabela 11 mostra os resultados da eficiência de remoção do 2,4-D e os valores de área superficial específica das amostras de adsorventes analisadas.

Tabela 11 - Remoções máximas e mínimas de 2,4-D e as ASE dos adsorventes analisados

Amostra	Remoção máxima de 2,4-D	Remoção mínima de 2,4-D	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)
CAC	98,41%	24,75%	$6,25 \cdot 10^2$
CAM	89,89%	21,82%	$6,21 \cdot 10^2$
QUIC	22,27%	9,32%	$3,11 \cdot 10^0$
QUIU	10,34%	0,27%	$6,62 \cdot 10^{-1}$

Relacionando a porosidade (S_{BET}) com as eficiências máximas e mínimas de remoção do 2,4-D, nota-se que a amostra de adsorvente que atingiu a maior eficiência de adsorção na fase aquosa é a que possui a maior porosidade, no caso, a amostra CAC. A amostra QUIU apresentou a menor eficiência de remoção de 2,4-D e foi a amostra que obteve a menor porosidade.

5.2.2. Cinética de adsorção

As análises de cinética de adsorção aconteceram a uma concentração inicial de 200 mg.L⁻¹ e foram avaliadas as concentrações de 2,4-D remanescentes durante os seguintes intervalos de tempo: 0, 30, 60, 120, 180, 240, 1440 e 2880 minutos para os carvões ativados e 0, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos para as quitosanas, até que se notou o atingimento do equilíbrio de adsorção. Os resultados das análises foram ajustados aos modelos de cinética não-lineares: Pseudo-primeira-ordem, Pseudo-segunda-ordem e Elovich, conforme Figuras 18 e 19 a seguir.

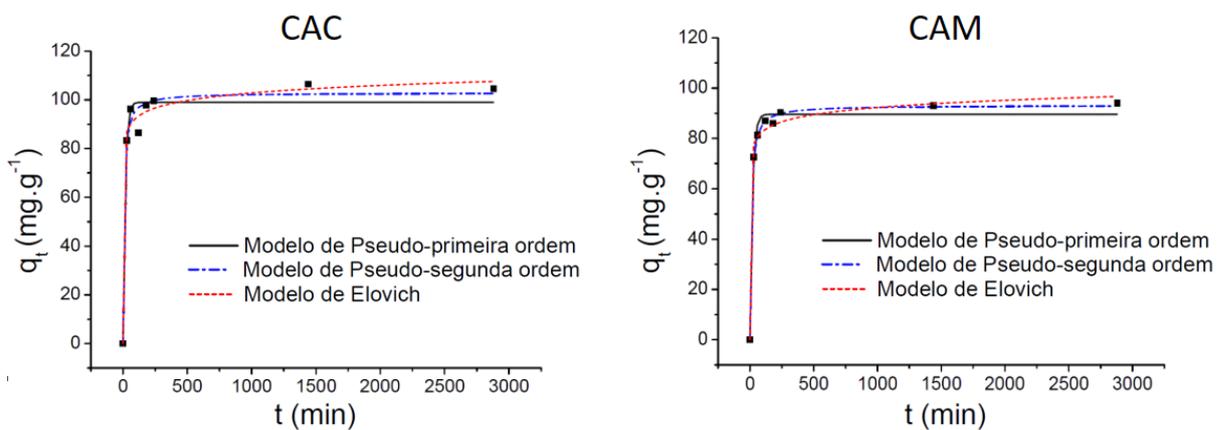


Figura 18 - Gráficos resultantes da aplicação dos modelos de cinética Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich nos dados dos carvões ativados

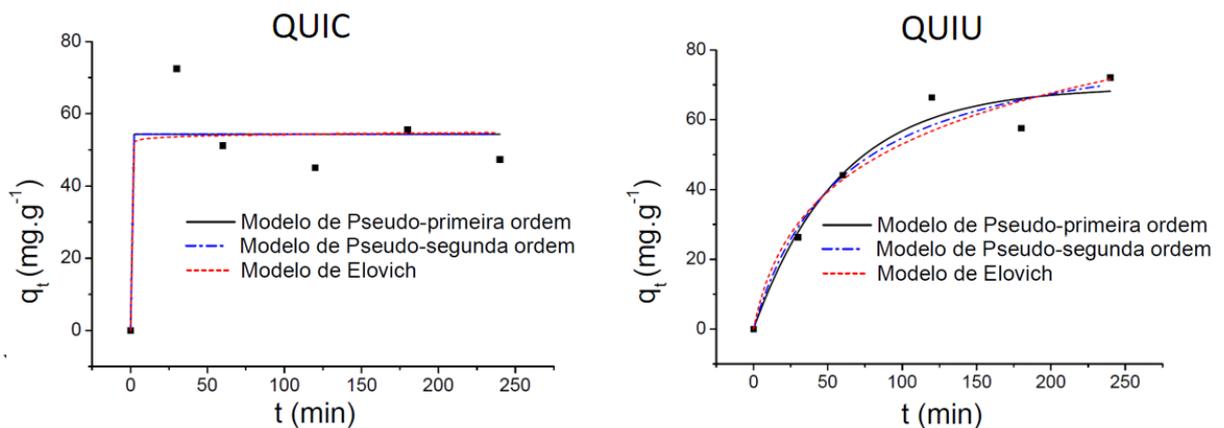


Figura 19 - Gráficos resultantes da aplicação dos modelos de cinética Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich nos dados das quitosanas

Observa-se que para as amostras de carvão ativado o equilíbrio de adsorção se iniciou por volta de 4 horas (240 minutos), enquanto para as amostras de quitosana o

equilíbrio de adsorção ocorreu mais rapidamente, por volta de 1 hora (60 minutos) para QUIC e por volta de 2 horas (120 minutos) para QUIU.

A tabela 12 mostra os parâmetros de cinética obtidos através da aplicação dos modelos Pseudo-primeira-ordem, Pseudo-segunda-ordem e Elovich.

Tabela 12 - Resultados da aplicação dos modelos de cinética nos adsorventes analisados

	CAC	CAM	QUIC	QUIU
q_{exp,máx} (mg.g⁻¹)	99,602	90,369	72,472	72,045
<i>Pseudo-primeira ordem</i>				
q_e (mg.g⁻¹)	98,998	89,599	54,318	69,277
k₁ (m⁻¹)	0,061	0,052	95,932	0,017
R²	0,972	0,989	0,838	0,966
<i>Pseudo-segunda ordem</i>				
q_e (mg.g⁻¹)	102,844	93,146	54,320	87,591
k₂ (g.(mg.min)⁻¹)	0,001	0,001	-2,22E+41	1,90E-04
R²	0,982	0,998	0,838	0,962
<i>Elovich</i>				
α (mg.g⁻¹.min⁻¹)	4,46E+07	2,37E+07	7,77E+42	2,114
β (g.mg⁻¹)	0,224	0,244	1,917	0,044
R²	0,985	0,991	0,828	0,954
<i>Pseudo-primeira</i>				
Melhores		<i>Pseudo-segunda</i>	<i>ordem</i>	<i>Pseudo-primeira</i>
ajustes	<i>Elovich</i>	<i>ordem</i>	<i>Pseudo-segunda</i>	<i>ordem</i>
			<i>ordem</i>	

Observa-se que os resultados obtidos nos ensaios de cinética utilizando os carvões ativados (CAC e CAM) se ajustaram bem aos modelos de cinética empregados, principalmente aos modelos de Elovich e Pseudo-segunda ordem, com o coeficiente de determinação (R²) acima de 0,98 para os dois adsorventes. No caso do ensaio com o CAC o melhor ajuste foi ao modelo de Elovich (R² = 0,985), o modelo de Elovich supõe que ocorre aumento de energia de ativação à medida que aumenta o tempo de adsorção e que o adsorvente possui superfície heterogênea. Com o CAM o melhor ajuste foi ao modelo de Pseudo-segunda ordem (R² = 0,998), o modelo de Pseudo-segunda ordem sugere que o processo de adsorção ocorre em baixa concentração

inicial do adsorvato, no estado final de adsorção e que existem sítios ativos em abundância no adsorvente.

Embora a quitosana produzida em laboratório (QUIU) tenha se adequado bem ao modelo de Pseudo-primeira ordem ($R^2 = 0,966$), a quitosana comercial (QUIC) não apresentou bons ajustes aos modelos de cinética, com o maior coeficiente de determinação sendo $R^2 = 0,838$ para os modelos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem, abaixo de 0,90. O modelo de Pseudo-primeira ordem sugere a transferência de massa ocorre por difusão externa e difusão interna, dentre as características do modelo, o processo de adsorção ocorre em alta concentração inicial do adsorvato, no estado inicial de adsorção e que existem poucos sítios disponíveis no adsorvente.

Zhou *et al.* (2017) avaliou a adsorção do herbicida 2,4-D por um compósito de quitosana e ferro aplicando os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem. O modelo que mais se adequou ao estudo foi o de Pseudo-primeira ordem, obtendo os parâmetros $q_e = 202,6 \text{ mg.g}^{-1}$; $k_1 = 0,078 \text{ m}^{-1}$; e coeficiente de determinação $R^2 = 0,976$.

Ainda que as análises cinéticas mostrem que a quantidade de 2,4- D adsorvido no equilíbrio (q_e) dos carvões é maior do que das quitosanas, os resultados para as quitosanas se mostraram positivos pelo fato da adsorção desses materiais atingirem altas taxas nos primeiros minutos de contato. Caracterizando assim um resultado promissor para adsorção do 2,4-D em meio aquoso por esse material em menor tempo.

5.2.3. Isoterma de adsorção

5.2.3.1. Modelos de Langmuir e Freundlich

A seguir encontram-se os gráficos das isotermas de adsorção do 2,4-D nos adsorventes analisados. Os resultados de adsorção no equilíbrio foram ajustados de acordo com os modelos de Langmuir (Figura 20) e Freundlich (Figura 21).

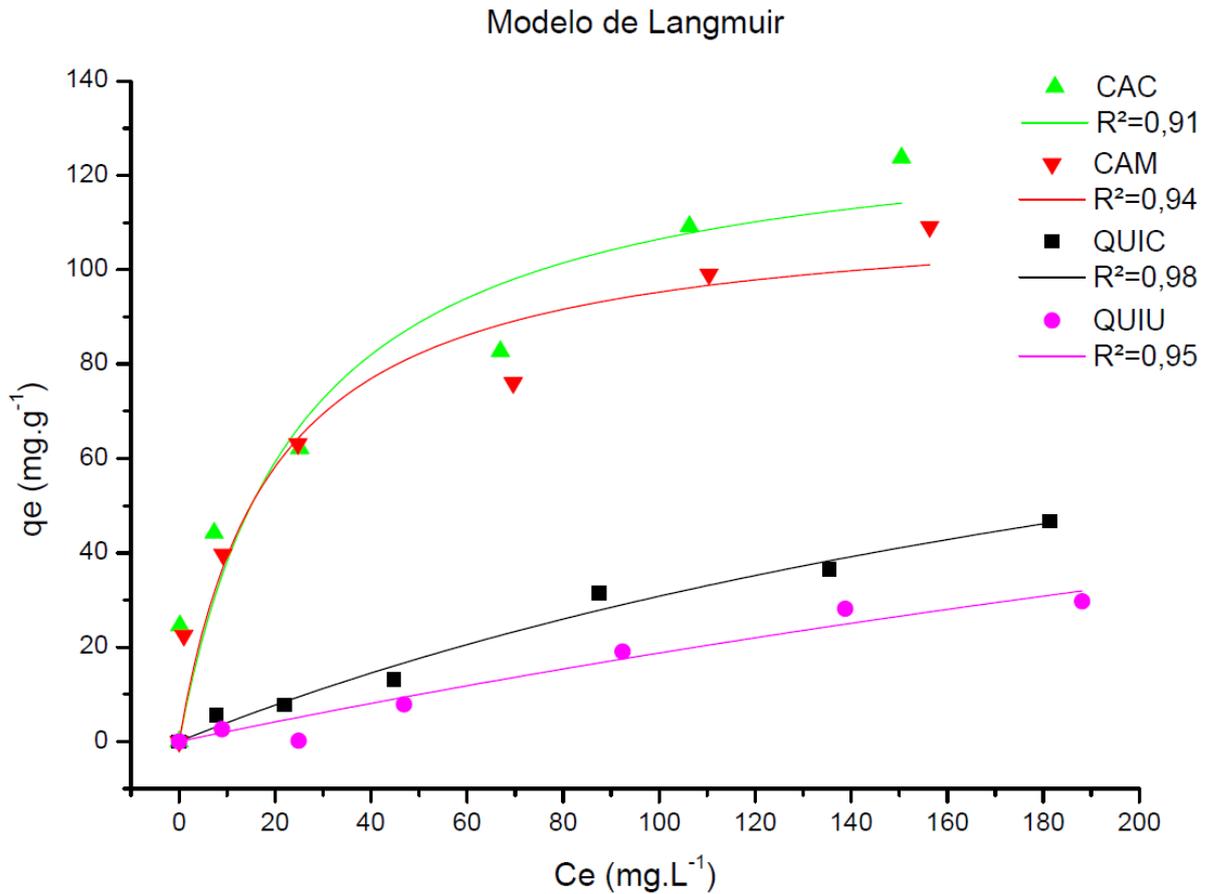


Figura 20 - Isotermas de Langmuir para a adsorção do 2,4-D nos adsorventes

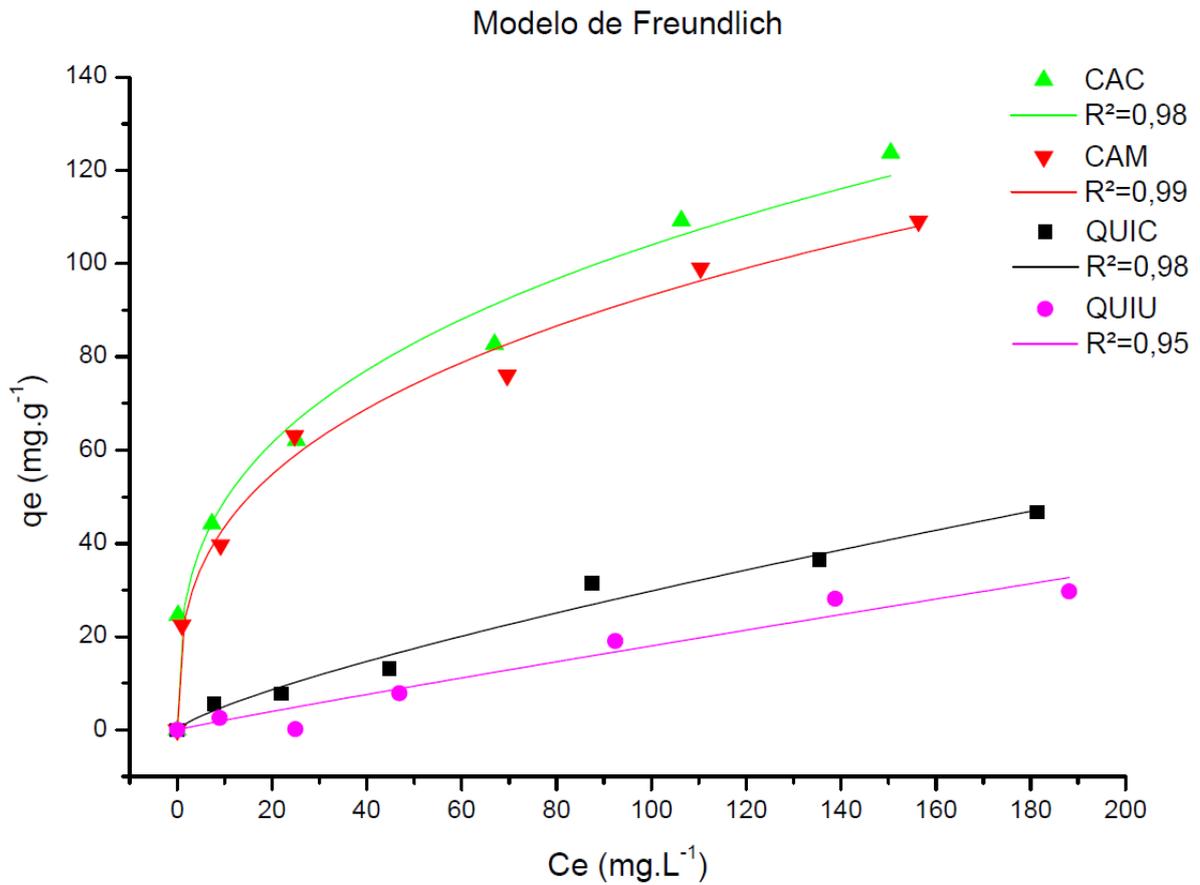


Figura 21 - Isotermas de Freundlich para a adsorção do 2,4-D nos adsorventes

Através da análise estatística do coeficiente de determinação (R^2), nota-se que os resultados obtidos da adsorção do 2,4-D nos adsorventes (gráficos 9 e 10) mostraram, que o modelo não-linear da isoterma de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais dos carvões ativados CAC e CAM em relação ao modelo de isoterma proposto por Langmuir, porém os resultados foram iguais para as quitosanas QUIC e QUIU para os dois modelos. Os valores obtidos de R^2 variaram entre 0,95 e 0,99 no modelo de Freundlich e entre 0,91 e 0,98 para o modelo de Langmuir. Dessa forma, pode-se inferir que o processo de adsorção do herbicida 2,4-D nos carvões ativados (CAC e CAM) analisados foi melhor descrito pela isoterma de Freundlich, que estabelece uma distribuição heterogênea das moléculas de 2,4-D sobre a superfície dos adsorventes formando multicamadas em um processo reversível de adsorção.

A partir da equação 5 foi possível obter os valores do parâmetro fator de separação (R_L) referente a isoterma de Langmuir. Os valores de R_L dos adsorventes: CAC, CAM, QUIC e QUIU foram iguais a 0,73, 0,65, 0,97 e 0,99, respectivamente. Os fatores de

separação R_L indicaram que a natureza do processo de adsorção do 2,4-D nos adsorventes analisados é favorável ($0 < R_L < 1$) para todas as amostras. Nota-se que os valores de R_L das quitosanas foram próximos de 1.

A Tabela 13 apresenta os valores dos parâmetros de adsorção do 2,4-D no equilíbrio obtidos a partir dos modelos não-lineares de Langmuir e de Freundlich.

Tabela 13 - Parâmetros de adsorção obtidos a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich				
	CAC	CAM	QUIC	QUIU
Langmuir				
qmáx (mg.g⁻¹)	132,99	113,25	122,18	156,59
KL (L.mg⁻¹)	0,040	0,053	0,003	0,001
RL	0,11 - 0,71	0,09 - 0,65	0,64 - 0,97	0,79 - 0,99
R²	0,91	0,94	0,98	0,95
Freundlich				
1/n	0,33	0,33	0,77	0,94
K_F (L.g⁻¹)	23,18	20,37	0,85	0,24
R²	0,98	0,99	0,98	0,95

No modelo de Freundlich o valor do parâmetro $1/n$ ficou dentro do limite favorável $0 < 1/n < 1$ para todas as amostras dos adsorventes e o valor do parâmetro K_F variou entre 0,24 e 23,18.

Os estudos a seguir avaliaram a remoção de 2,4-D por carvões ativados de diferentes fontes de matéria-prima trouxeram o modelo de Freundlich mais adequado aos dados de isoterma de equilíbrio comparados a demais modelos.

Aksu & Kabasakal (2005) estudaram a adsorção do 2,4-D utilizando um carvão ativado em pó lavado com ácidos fosfóricos e sulfúricos através da aplicação dos modelos de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson, em que o modelo de Freundlich foi o que melhor se adequou aos resultados dos ensaios de adsorção. Foram encontrados os parâmetros $K_F = 43,93$ e $1/n = 0,34$.

Salman *et al.* (2011) utilizaram um carvão ativado produzido com caule de bananeira na remoção do herbicida 2,4-D. Foram aplicados os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para avaliar a eficiência de adsorção em equilíbrio em temperaturas variadas de 30, 40 e 50°C. O modelo de Freundlich foi o que mais se adequou aos dados de adsorção, obtendo os seguintes parâmetros: K_F variou entre 40,05 a 42,01, $1/n$ variou entre 0,32 e 0,38 e R^2 ajustado variou entre 0,979 a 0,998.

Os altos valores de quantidade máxima de 2,4-D adsorvido ($q_{\text{máx}}$) notados ao aplicar o modelo de Langmuir utilizando as quitosanas como adsorventes (QUIC e QUIU) podem ser justificados pelo comportamento quase que linear dos gráficos do modelo. Desse modo, acredita-se que a concentração de 2,4-D deveria ser muito alta para atingir as altas capacidades de adsorção alcançadas pelo modelo de Langmuir. Valores não observados dentro das concentrações analisadas (10 a 200 mg.L⁻¹).

Apesar da baixa área superficial específica das quitosanas, estudos encontrados na literatura que utilizaram o material na remoção de 2,4-D, seja na forma pura ou como compósito, as capacidades máximas de adsorção compreenderam um range entre 11 mg.g⁻¹ (El Harmoudi *et al.*, 2014) à 888,42 mg.g⁻¹ (Nunes *et al.*, 2018), confirmando que um material com baixa área superficial pode apresentar boa capacidade de adsorção na remoção do 2,4-D.

Ao relacionar o parâmetro K_F obtido através do modelo de Freundlich com a porosidade (S_{BET}), nota-se proporcionalidade direta entre estes parâmetros. O maior valor de K_F , 23,18 L.mg⁻¹, foi obtido para a amostra CAC seguida das amostras CAM, 20,37 L.mg⁻¹, QUIC 0,85 L.mg⁻¹ e QUIU, 0,24 L.mg⁻¹. Esse resultado mostra que o herbicida 2,4-D adsorveu com maior intensidade na superfície seguindo a ordem CAC > CAM > QUIC > QUIU.

Portanto, pode-se inferir que a porosidade das amostras adsorventes influencia na capacidade de adsorção do herbicida 2,4-D. A adequação ao modelo de Freundlich sugere que a adsorção nas superfícies dos adsorventes acontece em multicamadas, em superfícies heterogêneas e que ela é reversível.

5.2.3.2. Modelo de Temkin

A seguir encontram-se os resultados da aplicação do modelo de isoterma de Temkin para a adsorção do herbicida 2,4-D nas amostras dos adsorventes avaliados.

A Figura 22 mostra a aplicação dos dados experimentais de adsorção do 2,4-D nos adsorventes ao modelo não-linear de Temkin com valores de R^2 variando entre 0,87 e 0,95. O melhor ajuste estatístico, com valor de R^2 igual a 0,95, foi obtido para a amostra CAM.

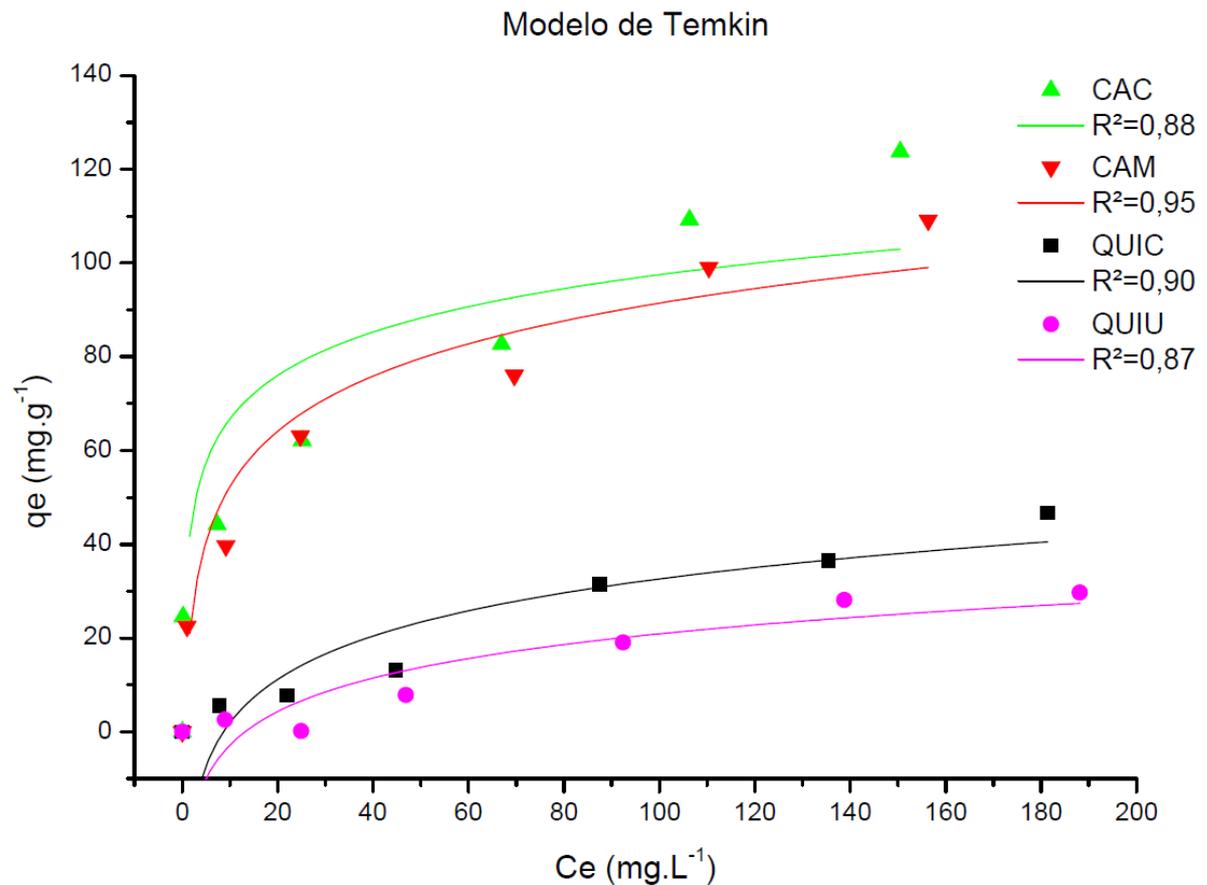


Figura 22 - Isothermas de Temkin para a adsorção do 2,4-D nos adsorventes

Continuamente encontram-se os resultados dos parâmetros obtidos através da aplicação do modelo não-linear de Temkin (Tabela 14).

Tabela 14 - Parâmetros de adsorção de 2,4-D através do modelo de Temkin

	CAC	CAM	QUIC	QUIU
<i>Temkin</i>				
b (J.mol⁻¹)	186,825	146,848	187,446	242,212
Kt (L.g⁻¹)	14,861	2,179	0,116	0,076
R (J.mol⁻¹.K⁻¹)	8,314	8,314	8,314	8,314
T (K)	300	300	300	300
R²	0,880	0,953	0,903	0,869

De acordo com a Tabela 14, o maior valor obtido do parâmetro b, referente ao efeito da energia/calor durante o processo da adsorção do 2,4-D nos adsorventes, foi igual a 242,21 J.mol⁻¹ para a amostra QUIU, em seguida QUIC (187,45 J.mol⁻¹), CAC (186,82 J.mol⁻¹) e CAM (146,85 J.mol⁻¹).

Portanto, temos a seguinte sequência para descrição em termos de energia de adsorção: QUIU > QUIC > CAC > CAM.

5.2.3.3. Modelo de Dubinin-Radushkevich

A Figura 23 mostra o modelo de isoterma não-linear de Dubinin-Radushkevich para todas as amostras de adsorventes avaliadas. Os valores do coeficiente de determinação (R^2) variaram entre 0,80 e 0,98.

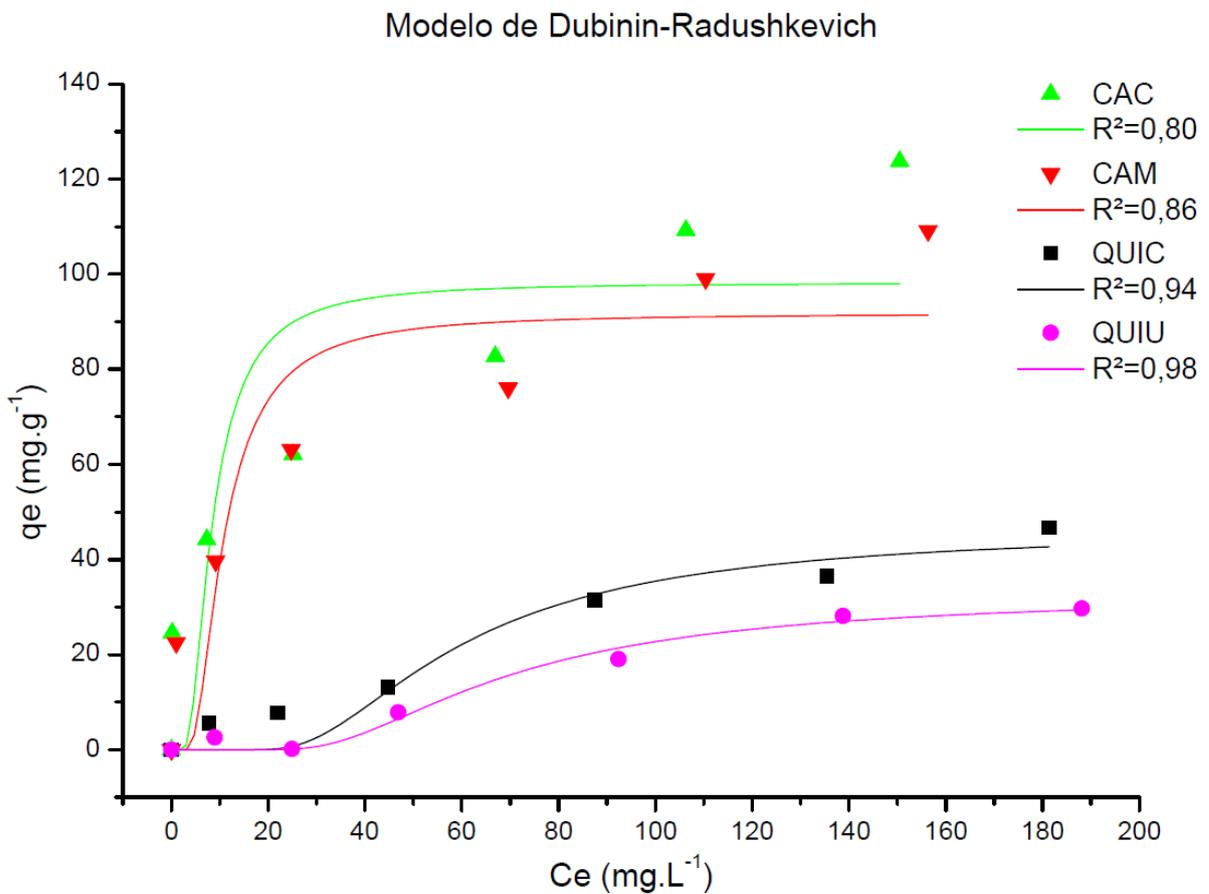


Figura 23 - Isoterma não-linear do modelo de Dubinin Radushkevich

A seguir encontram-se os resultados dos parâmetros obtidos através da aplicação do modelo não-linear de Dubinin-Radushkevich (Tabela 15).

Tabela 15 - Parâmetros de adsorção de 2,4-D através do modelo de Dubinin Radushkevich

	CAC	CAM	QUIC	QUIU
<i>Dubinin-Radushkevich</i>				
$q_{m\acute{a}x}$ ($mg.g^{-1}$)	98,230	91,731	46,319	32,520
E ($KJ.mol^{-1}$)	0,231	0,183	0,034	0,029
R^2	0,798	0,857	0,939	0,985

Observa-se que as quitosanas obtiveram bons ajustes ($R^2 > 0,90$) para o modelo de D-R, enquanto os carvões ativados apresentaram piores ajustes.

O modelo de Dubinin-Radushkevich permite compreender a natureza da adsorção através do parâmetro energia livre média de sorção (E), em que os valores $E < 8$ indicam adsorção física, $8 < E < 16$ adsorção química ou troca iônica e $E > 16$ difusão de partículas. Os valores de E para CAC, CAM, QUIC e QUIU foram: 0,232, 0,183, 0,034, 0,029 KJ.mol^{-1} , respectivamente, porém apenas as quitosanas apresentaram bons ajustes para esse modelo. Portanto, pode-se sugerir que o mecanismo de adsorção, através do modelo de D-R, pode ter ocorrido por adsorção física.

Foram encontrados poucos trabalhos na literatura em que o modelo de D-R tenha representado a melhor adequação aos dados de isothermas de adsorção comparados a outros modelos comumente utilizados. Na remoção do 2,4-D foi encontrado o estudo abaixo.

Kirbiyik *et al.* (2017) avaliou a utilização de um carvão ativado a base de semente de gergelim na remoção do herbicida 2,4-D através dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R. Os modelos que mais se adequaram aos dados de adsorção do carvão utilizado foram de Freundlich e D-R. Para a realização dos ensaios de adsorção em equilíbrio foram estudadas condições de temperaturas variadas: 20, 30, 40 e 50°C. Os coeficientes de determinação para o modelo de D-R variaram entre $R^2 = 0,92$ a 0,99 e o parâmetro de energia livre média de sorção variaram entre $E = 0,158 \text{ KJ.mol}^{-1}$ a $0,707 \text{ KJ.mol}^{-1}$, sugerindo que o processo de adsorção do carvão ativado a base de semente de gergelim não era favorável ao mecanismo de troca iônica.

Os valores obtidos de E foram superiores para a amostra CAC, seguida das amostras CAM, QUIC e QUIU. Esse resultado de adsorção é esperado em virtude da elevada porosidade (S_{BET}) da amostra CAC com relação às demais amostras na seguinte ordem: CAC > CAM > QUIC > QUIU.

6. CONCLUSÕES

Entre as análises realizadas para a caracterização dos adsorventes, foi observada relação direta com o parâmetro de porosidade, determinado pela Área Superficial Específica, com o processo de adsorção do 2,4-D em meio aquoso. O carvão ativado comercial (CAC) foi o adsorvente que apresentou maior porosidade em sua superfície, em seguida o carvão ativado de microalgas (CAM), a quitosana comercial (QUIC) e a quitosana produzida na UFES (QUIU).

De acordo com os resultados dos ensaios de adsorção obtidos neste trabalho ficou comprovado que os adsorventes analisados (CAC, CAM, QUIC e QUIU) são bons materiais adsorventes na remoção do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) da água.

Nos ensaios de cinética, a adsorção das soluções de 2,4-D pelas quitosanas atingiram o equilíbrio mais rapidamente do que as soluções adsorvidas pelos carvões ativados. Apesar da agilidade das quitosanas em estabilizar a adsorção, os carvões ativados apresentaram maior capacidade de adsorção.

Os modelos cinéticos que melhor se ajustaram aos dados obtidos nos ensaios com amostras de carvão ativado (CAC e CAM) foram os de Elovich e Pseudo-segunda ordem, sugerindo que a superfície dos adsorventes são heterogêneas.

Para os dados obtidos nos ensaios de cinética com as quitosanas, apenas a QUIU apresentou bom ajuste aos modelos de cinética aplicados, sendo o modelo de Pseudo-primeira ordem foi o que melhor se adequou aos resultados dos ensaios, sugerindo que a transferência de massa ocorre por difusão interna e externa.

A adsorção do 2,4-D nas amostras adsorventes apresentou bons ajustes ao modelo de a isoterma de Freundlich, principalmente para os carvões ativados, devido aos maiores valores de coeficiente de determinação (R^2). O modelo de Freundlich sugere adsorção em multicamadas em superfícies heterogêneas. Este resultado está em conformidade com o resultado apresentado pelo modelo de cinética de Pseudo-segunda ordem obtido por essas amostras adsorventes.

Portanto, os materiais adsorventes estudados apresentaram boa capacidade de adsorção do herbicida 2,4-D em meio aquoso, sendo o CAC o que apresentou melhores resultados de eficiência, capacidade de adsorção e área superficial específica.

Do ponto de vista ambiental, destacou-se a utilização do carvão ativado de microalgas e a quitosana como adsorventes como uma boa solução para a destinação destes materiais.

7. RECOMENDAÇÕES

A partir do trabalho realizado, recomenda-se:

- Avaliar o impacto na alteração da temperatura e de pH na adsorção do herbicida 2,4-D por amostras de carvões ativados e quitosanas utilizados;
- Avaliar a possibilidade de produzir carvão ativado a partir da quitosana e utilizá-lo como material adsorvente;
- Avaliar a aplicação de outros modelos cinéticos e de isothermas de adsorção;
- Criar um *blend* entre os carvões ativados e as quitosanas a fim de avaliar se a modificação dos materiais agregará maior capacidade de adsorção e comparar com os resultados obtidos neste estudo;
- Analisar a viabilidade técnica-financeira na aplicação dos novos adsorventes em escala real.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOLLAH, F. *et al.* Laser irradiation for controlling size of TiO₂-Zeolite nanocomposite in removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide. **Water Science and Technology**, v. 80, n. 5, p. 864–873, 2019. Disponível em: <https://iwaponline.com/wst/article/80/5/864/69937/Laser-irradiation-for-controlling-size-of-TiO2>. Acesso em: 12 de março de 2021.

AHMAD, T. *et al.* Removal of Pesticides from Water and Wastewater by Different Adsorbents: A Review. **Journal of Environmental Science and Health, Part C**, v. 28(4), p. 231-271. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10590501.2010.525782>. Acesso em: 07 de dezembro de 2021.

AKSU, Z.; KABASAKAL, E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 35, p. 223–240, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586603001448>. Acesso em: 16 de fevereiro de 2020.

ALTENOR, S. *et al.* Textural characteristics, physiochemical properties and adsorption efficiencies of Caribbean alga *Turbinaria turbinata* and its derived carbonaceous materials for water treatment application. **Biochemical Engineering Journal**, v. 67, p. 35–44, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X12001465>. Acesso em: 16 de janeiro de 2020.

ALVEAR-DAZA, J. J. *et al.* An integrated drinking water production system to remove chemical and microbiological pollution from natural groundwater by a coupled prototype helio-photochemical/H₂O₂/rapid sand filtration/chlorination powered by photovoltaic cell. **Solar Energy**, v. 176, p. 581–588, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X18310491>. Acesso em: 22 de janeiro de 2020.

ANDRADE, A. N. **Otimização do Processo de Obtenção da Quitina e Quitosanas do Exoesqueleto de Camarões oriundos da Indústria Pesqueira Paraibana.** 2007. 89 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

ANVISA - AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução - RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2003. Disponível em: http://redsa.gov.br/site/docs_leis/vm/vm1.pdf. Acesso em: 11 de março de 2020.

ANVISA - AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **D27 - 2,4-D.** Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/>. Acesso em 30 de novembro de 2019.

ARAÚJO, L. S. *et al.* Characterization and evaluation of factors influencing microcystin-LR removal by granular activated carbon produced from different raw material. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 6, p. 1131–1142, 2018. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/186527>. Acesso em: 24 de novembro de 2021.

ARNAUD, T. M. S. *et al.* Produção, propriedades e aplicações da quitosana na agricultura e em alimentos, **Biotechnologia Aplicada à Agro&Indústria.** Blucher, 2017, v. 4, p.503-528. Disponível em: <https://openaccess.blucher.com.br/article-details/producao-propriedades-e-aplicacoes-da-quitosana-na-agricultura-e-em-alimentos-20265>. Acesso em: 18 de agosto de 2022.

ARNOLD, Alexandre A. *et al.* Identification of lipid and saccharide constituents of whole microalgal cells by ¹³C solid-state NMR. **Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes**, v. 1848, n. 1, p. 369–377, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbamem.2014.07.017>. Acesso em: 08 de agosto de 2022.

ASTM - AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **D 3860-98**: Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique. Broughton, 2014. 3 p.

AWA - AUSTRALIAN WATER ASSOCIATION. **Australian Drinking Water Guidelines 6 National Water Quality Management Strategy**. National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council, Commonwealth of Australia, Canberra: AWA, 2011. Disponível em: <https://www.nhmrc.gov.au/about-us/publications/australian-drinking-water-guidelines#block-views-block-file-attachments-content-block-1>. Acessado em: 30 de novembro de 2019.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Taylor & Francis Group. Florida, EUA. 2005. ISBN 0-8247-5344-5. 487 p.

BERNAL, V.; GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Insight into adsorbate–adsorbent interactions between aromatic pharmaceutical compounds and activated carbon: equilibrium isotherms and thermodynamic analysis. **Adsorption**, v. 26, n. 2, p. 153–163, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10450-019-00057-x>. Acesso em: 29 de janeiro de 2020.

BRADY, R.; MORAN, M. (2012) **Activated Carbon Adsorption**. In: STEPHEN, J.R.; HORSLEY, M.B. (Eds.). *Water Treatment Plant Design*. 5. ed. American Water Works Association. Nova York: McGraw-Hill. 2012. ISBN: 978-0-07-174573-4.

BRASIL. Portaria GM/MS nº 888, de 04 de maio de 2021. DF: Ministério da Saúde, 2021. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html. Acesso em: 21 de janeiro de 2022.

BRITO, G. M. *et al.* High-performance of activated biocarbon based on agricultural biomass waste applied for 2,4-D herbicide removing from water: adsorption, kinetic and thermodynamic assessments. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 55, n. 9, p. 767–782, 2020. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03601234.2020.1783178?journalCode=lesb20>. Acesso em: 08 de janeiro de 2021.

BRITO, G. M. *et al.* One-step methodology for preparing physically activated biocarbons from agricultural biomass waste. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103113, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343719302362?via%3Dihub>. Acesso em: 29 de novembro de 2021.

BRITO, G. M. **Síntese e caracterização de biocarvões ativados a partir de resíduos de biomassas agrícolas aplicados na remoção do herbicida 2,4-D em amostra de água contaminada**. 2018. Tese (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, 2018.

CABRERA, A.; CELIS, R.; HERMOSÍN, M. C. Imazamox-clay complexes with chitosan- and iron(III)-modified smectites and their use in nanoformulations. **Pest Management Science**, v. 72, n. 7, p. 1285–1294, 2016. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ps.4106>. Acesso em: 07 de dezembro de 2021.

CARNEIRO, R. T. A. *et al.* Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. **Journal of Environmental Management**, 2015. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479715000067?via%3Dihub>
. Acesso em: 25 de fevereiro de 2021.

CE - COMISSÃO EUROPEIA. Directiva 98/83/CE do Conselho de 3 de novembro de 1998 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. Disponível em <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=EN>. Acesso em: 30 de novembro de 2019.

ÇEÇEN, F.; AKTAŞ, Ö. Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment. *In*: ÇEÇEN, F.; AKTAŞ, Ö. **Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment**. 1 ed. Germany, 2011. p. 18. ISBN: 978-3-527-32471-2.

CHAIM, C. F. *et al.* Monitoramento do Rio Iquiri no Município de Capixaba / AC do herbicida 2,4-D Utilizado na Cultura da Cana-de-Açúcar. v. 2005, n. 1, 2010. Disponível em: <http://congressos.ifal.edu.br/index.php/connepi/CONNEPI2010/paper/viewFile/1671/44>. Acesso em: 28 de novembro de 2021.

CHANG, Y. M. *et al.* Chemical characterization of char derived from slow pyrolysis of microalgal residue. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 111, p. 88–93, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165237014003544>. Acesso em: 07 de dezembro de 2021.

CHANG, Y. M. *et al.* Preparation and characterization of porous carbon material from post-extracted algal residue by a thermogravimetric system. **Algal Research**, v. 9, p. 8-13, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211926415000375?via%3Dihub>. Acesso em: 07 de dezembro de 2021.

CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R. J. Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, n. 2, p. 434–442, 2006. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16337952>. Acesso em: 30 de novembro de 2019.

COCENZA, D. S. *et al.* Use of biopolymeric membranes for adsorption of paraquat herbicide from water. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 223, n. 6, p. 3093–3104, 2012. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-012-1092-x>. Acesso em: 25 de fevereiro de 2021.

COURA, J. C.; PROFETI, D.; PROFETI, L. P. R. Eco-friendly chitosan/quartzite composite as adsorbent for dye removal. **Materials Chemistry and Physics**, v. 256, n. August, p. 123711, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058420310713?via%3Dihub>. Acesso em: 28 de novembro de 2021.

CORAZZARI, Ingrid *et al.* Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: Thermal degradation and water adsorption capacity. **Polymer Degradation and Stability**, v. 112, p. 1–9, fev. 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014139101400439X>. Acesso em: 13 de julho de 2022.

DA CRUZ, J. G. **Síntese e Caracterização de Derivados de Quitosana Hidrofobizadas com Óleo Essencial de Citronela (*Cymbopogon winterianus*)**. 2018. 89 f. Dissertação (mestrado em química) - Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

DAS VIRGENS, J. N. **Síntese e Caracterização de Membranas de Quitosana-colágeno com Nanopartículas de Prata para Aplicação como Biomaterial**. 2013. 74 f. Dissertação (mestrado em química) – Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas, Universidade Feral do Espírito Santo, Vitória, 2013.

DE MATOS, S. P. Operações com transferência de massa. *In*: DE MATOS, S. P. **Operações unitárias: fundamentos, transformações e aplicações dos fenômenos físicos e químicos**. 1. ed. São Paulo: Érica, 2015. p. 141-156. ISBN: 978-85-365-2001-8.

DE MORAES, M. A. *et al.* Chitosan and alginate biopolymer membranes for remediation of contaminated water with herbicides. **Journal of Environmental Management**, v. 131, p. 222–227, 2013. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24178315>. Acesso em: 27 de janeiro de 2020.

DE SOUZA, F. M.; DOS SANTOS, O. A. A.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of herbicide 2,4-D from aqueous solution using organo-modified bentonite clay. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 18, p. 18329–18342, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-019-05196-w>. Acesso em: 30 de novembro de 2019.

DE SOUZA, R. M. *et al.* Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 135, p. 22–37, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582019318683>. Acesso em: 30 de novembro de 2019.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. 1. Ed. Porto Alegre: EdiPUCRS, 2007. 60 p. ISBN: 978-85-7430-702-2.

DERYLO-MARCZEWSKA, A. *et al.* Adsorption of selected herbicides from aqueous solutions on activated carbon. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 101, n. 2, p. 785–794, 2010. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-010-0840-7>. Acesso em: 12 de fevereiro de 2020.

DÍAZ, E. D. A. *et al.* Utilización de adsorbentes basados en quitosano y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺ y Co²⁺. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 8(1), p. 20–37, 2007. Disponível em: <https://reviberpol.files.wordpress.com/2019/08/2007-elena-1.pdf>. Acesso em: 06 de junho de 2020.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. B. Precipitação e Adsorção. *In*: DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2. ed, v 2. São Paulo: RiMa, 2005. p. 1945 - 1535. ISBN: 85-7656-068-2.

DIAS, J. M. *et al.* Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 4, p. 833–846, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479707002964>. Acesso em: 09 de março de 2020.

DING, C. *et al.* Glyphosate removal from water by functional three-dimensional graphene aerogels. **Environmental Chemistry**, v. 15, n. 6, p. 325–335, 2018. Disponível em: <https://www.publish.csiro.au/EN/EN18087>. Acesso em: 25 de fevereiro de 2021.

DING, C. *et al.* Removal of quinclorac herbicide from aqueous solution by chitosan/montmorillonite bionanocomposite. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 52, p. 24970–24981, 2016. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2016.1146919?journalCode=tdwt20>. Acesso em: 25 de fevereiro de 2021.

DOCZEKALSKA, B. *et al.* Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid onto activated carbons derived from various lignocellulosic materials. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 53, n. 5, p. 290–297, 2018. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03601234.2017.1421840>. Acesso em: 11 de fevereiro de 2020.

DONG, C. *et al.* Sulfonated modification of cotton linter and its application as adsorbent for high-efficiency removal of lead(II) in effluent. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 512–518, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852413011760>. Acesso em 28 de novembro de 2021.

DUBININ M. M.; ASTAKHOV, V. A.. Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents, **Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.** 20 (1971) p. 3–7, Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00849307>. Acesso em: 30 de maio de 2022.

EL HARMOUDI, H. *et al.* 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. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346714001633>. Acesso em: 25 de outubro de 2019.

ELOVICH, S.Y. AND LARINOV, O.G. Theory of Adsorption from Solutions of Non Electrolytes on Solid (I) Equation Adsorption from Solutions and the Analysis of Its Simplest Form, (II) Verification of the Equation of Adsorption Isotherm from Solutions. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk*, 2, 209-216. 1962.

EL-SHAHAT, M.; ABDELHAMID, A. E.; ABDELHAMEED, R. M. Capture of iodide from wastewater by effective adsorptive membrane synthesized from MIL-125-NH₂ and cross-linked chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 231, p. 115742, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861719314109>. Acesso em: 28 de janeiro de 2020.

ENGELHARDT, S.; SADEK, A.; DUIRK, S. Rejection of trace organic water contaminants by an Aquaporin-based biomimetic hollow fiber membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 197, p. 170–177, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586617332203>. Acesso em: 22 de janeiro de 2020.

FACCHINATTO, W. M. *et al.* Evaluation of chitosan crystallinity: A high-resolution solid-state NMR spectroscopy approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 250, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486172031064X>. Acesso em: 29 de novembro de 2021.

FAJRIATI, I. *et al.* Adsorption and Photodegradation of Cationic and Anionic Dyes by TiO₂-Chitosan Nanocomposite. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 19 (2), p. 441 - 453, 2018. Disponível em: <https://jurnal.ugm.ac.id/ijc/article/view/38278>. Acesso em 07 de novembro de 2021.

FREUNDLICH, H. M. F. Über Die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, 57, 385-470. 1907.

GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A.; JONES, D. E. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *In: Characterization of Materials*. American Cancer Society, 2012. p. 1–33.

GONÇALVES, M. C. Microscopia eletrônica de varredura. *In: CANEVAROLO, S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros*. 1. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2003. p. 165-176.

GOSCIANSKA, J.; OLEJNIK, A. Removal of 2,4-D herbicide from aqueous solution by aminosilane-grafted mesoporous carbons. *Adsorption*, v. 25, n. 3, p. 345–355, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10450-019-00015-7>. Acesso em: 15 de janeiro de 2020.

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 fur Physikalische Chemie*, 2019. Disponível em: <https://www.degruyter.com/view/j/zpch.ahead-of-print/zpch-2019-0004/zpch-2019-0004.xml>. Acesso em: 16 de janeiro de 2020.

HAINES, P. J. **Thermal Methods of Analysis**: Principles, Applications and Problems. 1. ed. Glasgow: Springer Science+Business Media, 1995. 297 p. ISBN 978-0-7514-0050-2.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Editora LTC, 9ª Ed., 2017. 3526 p. ISBN 978-8521-6343-86.

HC - HEALTH CANADA. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality—Summary Table**. Water and Air Quality Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch. Ontario: Health Canada, 2019. Disponível em: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/reports-publications/water-quality/guidelines-canadian-drinking-water-quality-summary-table.html>. Acesso em: 30 de novembro de 2019.

HERRERA-GARCÍA, Uduardo et al. Activated carbon from Yam Peels Modified with Fe₃O₄ for removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution. **Water (Switzerland)**, v. 11, n. 11, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4441/11/11/2342>. Acesso em: 11 de fevereiro de 2020.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Application of Kinetic Models to the Sorption of Copper(II) onto Peat. **Adsorption Science & Technology**, v. 20, 797-815. 2002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1260/026361702321104282>. Acesso em: 07 de novembro de 2021.

HOWE, K. J. *et al.* Adsorção e troca iônica. *In*: HOWE, K. J. *et al.* **Princípios de Tratamento de Água**. São Paulo: Cengage Learning, 2016. p. 338 - 397. ISBN: 978-85-221-2408-4.

HUANG, Y. *et al.* Microbial degradation of pesticide residues and an emphasis on the degradation of cypermethrin and 3-phenoxy benzoic acid: A review. **Molecules**, v. 23, n. 9, 2018. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30208572/>. Acesso em: 28 de novembro de 2021.

IARC - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **DDT, Lindane, and 2,4-D**: Volume 113. *In*: IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon: IARC, 2018. Disponível em: <http://publications.iarc.fr/550>. Acesso em: 21 de janeiro de 2020.

IARC - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **IARC Monographs on the identification of carcinogenic hazards to humans**. Lyon: IARC, c2020. Disponível em: <https://monographs.iarc.fr/>. Acesso em: 21 de janeiro de 2020.

IBAMA - INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Brasília, 2020. Disponível em <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>. Acesso em: 20 de setembro de 2022.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Compendium of chemical terminology: gold book. Zurich, 1994. Disponível em: <https://iupac.org/home/publications.html>. Acesso em: 21 de janeiro de 2020.

ISLAM, F. *et al.* Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. **Environment International**, v. 111, p. 332–351, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412017315313>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2020.

IULIANELLI, G. C. V.; TAVARES, M. I. B. Characterization of different cassava samples by nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Polimeros**, v. 21, n. 2, p. 131–136, 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/ZCdnDTp68VJLjnWxNL6jHH/abstract/?lang=en>. Acesso em: 28 de novembro de 2021.

JAVOID, M. A. *et al.* Thermal degradation behavior and X-ray diffraction studies of chitosan based polyurethane bio-nanocomposites using different diisocyanates. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 117, p. 762–772, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813018317045>. Acesso em: 29 de novembro de 2021.

KAWANO, Y. Espectroscopia fotoacústica no infravermelho. *In*: CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2003. p. 427-432.

KERMANI, M. *et al.* Simultaneous catalytic degradation of 2,4-D and MCPA herbicides using sulfate radical-based heterogeneous oxidation over persulfate activated by natural hematite (α -Fe₂O₃/PS). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 117, n. February, p. 49–59, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369717317213>. Acesso em: 22 de janeiro de 2020.

KIRBIYIK, Ç.; PÜTÜN, A. E.; PÜTÜN, E. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of the adsorption of Fe(III) metal ions and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto biomass-based activated carbon by ZnCl₂ activation. **Surfaces and Interfaces**, v. 8, p. 182–192, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468023017300597>. Acesso em: 11 de fevereiro de 2020.

LARGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24, 1-39. 1898.

LAM, S. S. *et al.* Microwave Pyrolysis with Steam Activation in Producing Activated Carbon for Removal of Herbicides in Agricultural Surface Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, p. 695–703, 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.8b03319>. Acesso em: 11 de fevereiro de 2020.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Olatinum. **Journal of the American Chemical Society**, 40, 1361-1403. 1918.

LELIFAJRI *et al.* Preparation of immobilized activated carbon-polyvinyl alcohol composite for the adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, p. 269–277, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714418302320>. Acesso em: 22 de janeiro de 2020.

LI, Q.; SU, H.; TAN, T. Synthesis of ion-imprinted chitosan-TiO₂ adsorbent and its multi-functional performances. **Biochemical Engineering Journal**, v. 38, n. 2, p. 212–218, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369703X07002537>. Acesso em: 28 de novembro de 2021.

LIU, L.; ZHANG, P. H.; YANG, F. L. Adsorptive removal of 2,4-DCP from water by fresh or regenerated chitosan/ACF/TiO₂ membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 70, n. 3, p. 354–361, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586609004456>. Acesso em: 25 de fevereiro de 2021.

LIU, H.; CHEN, W. Magnetic mesoporous imprinted adsorbent based on Fe₃O₄-modified sepiolite for organic micropollutant removal from aqueous solution. **RSC Advances**, v. 5, n. 34, p. 27034–27042, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra00985e> Acesso em: 12 de março de 2021.

LOPES, T. R. **Ressonância magnética nuclear aplicada ao estudo de óxidos de alumínio nanoestruturados dispersos em materiais carbonosos porosos**. 2013. 109 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.

MARCATO, A. C. C.; DE SOUZA, C. P.; FONTANETTI, C. S. Herbicide 2,4-D: A Review of Toxicity on Non-Target Organisms. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 228, n. 3, 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-017-3301-0>. Acesso em: 16 de fevereiro de 2020.

MAREI, N. H. *et al.* Isolation and characterization of chitosan from different local insects in Egypt. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 82, p. 871–877, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813015300313?via%3Dihub>. Acesso em: 29 de novembro de 2021.

MARSOLLA, L. D. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó utilizando água com diferentes qualidades**. 2015. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. Análise Térmica – Termogravimetria. *In*: CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2003. p. 209-228.

MWH. **Water Treatment: principles and design**. John Wiley & Sons, 2nd edition, USA, 2005, 1968p.

NJOKU, V. O. *et al.* Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H₃PO₄-activated langsat empty fruit bunch. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 138–144, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479715000705>. Acesso em: 11 de fevereiro de 2020.

NJOKU, V. O.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption onto coconut shell-activated carbon: isotherm and kinetic modeling. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 1, p. 132–141, 2015. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.911708>. Acesso em: 30 de novembro de 2019.

NUNES, A. R.; ARAÚJO, K. R. O.; MOURA, A. O. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid herbicide removal from water using chitosan. **Research on Chemical Intermediates**, v. 45, p. 315-332, 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11164-018-3604-9>. Acesso em: 25 de outubro de 2019.

OSS, R. N. Adsorção de 2, 4-d por carvão ativado produzido a partir de biomassa com microalgas. **Produção de biomassa com microalgas em lagoa de alta taxa aplicada ao pós-tratamento de um reator UASB tratando esgoto sanitário visando a produção de carvão ativado**. 2019. f. 112 - 136. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2019.

OSS, R. N. *et al.* Single step production of activated carbon from microalgae cultivated with urban wastewater. **Algal Research**, v. 64, n. January, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211926422000406>. Acesso em: 17 de julho de 2022.

PETERSON, G. E. The Discovery and Development of 2,4-D. **Agricultural History Society**, v. 41, p. 243–254, 1967. Disponível em: <https://www.jstor.org/stable/3740338?seq=1>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2020.

PINHEIRO, A.; SILVA, M.; KRAISCH, R. Presença de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas na bacia do Itajaí, SC. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, v. 7, n. 2, p. 17–26, 2010. Disponível em: https://abrh.s3.sa-east-1.amazonaws.com/Sumarios/76/5600b5161b6d9eabf8b99a621bd33c16_eb0bba188410253222b079565d16fd2e.pdf. Acesso em: 28 de novembro de 2021.

RATHINAM, A.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. Adsorption of phenol onto activated carbon from seaweed: Determination of the optimal experimental parameters using factorial design. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 6, p. 952–956, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1876107011000307>. Acesso em: 28 de novembro de 2021.

RISSOULI, L.; BENICHA, M.; CHABBI, M. Contribution to the elimination of Linuron by the adsorption process using Chitin and Chitosan biopolymers. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 7, n. 2, p. 531–540, 2016. Disponível em: https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol7/vol7_N2/62-JMES-Rissouli-2016.pdf. Acesso em: 25 de fevereiro de 2021.

ROBERTS, G. A. F. Structure of Chitin and Chitosan. *In*: ROBERTS, G. A. F. **Chitin Chemistry**. London: Macmillan Education UK, 1992. p. 1–53.

SALEHI, E.; DARAEI, P.; ARABI SHAMSABADI, A. A review on chitosan-based adsorptive membranes. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 419-432, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861716308220>. Acesso em: 20 de julho de 2019.

SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 41–48, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.026>. Acesso em: 12 de fevereiro de 2020.

SALOMÓN, Y. L. D. O. *et al.* 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. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343720312604>. Acesso em: 29 de novembro de 2021.

SANSONE, Alberto Ermanno dos Santos. **Estudo da formação de fases cristalinas por difração de raios X no sistema $UO_2-Er_2O_3$** . 2018. 109 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

SENSEMAN, S. A. (Ed.). **Herbicide Handbook**. 9.ed. Lawrence: Weed Science Society of America, 2007. 458 p.

SERBENT, M. P. *et al.* Biological agents for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide degradation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 103, n. 13, p. 5065–5078, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00253-019-09838-4>. Acesso em: 22 de janeiro de 2020.

SHAH, J.; JAN, M. R.; TASMIA. Magnetic chitosan graphene oxide composite for solid phase extraction of phenylurea herbicides. **Carbohydrate Polymers**, v. 199, n. December 2017, p. 461–472, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.050>. Acesso em: 17 jul. 2019.

SHI, S.; LIU, Y. Nitrogen-doped activated carbons derived from microalgae pyrolysis by-products by microwave/KOH activation for CO_2 adsorption. **Fuel**, v. 306. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121762>. Acesso em: 17 de julho de 2022.

SHIMABUKU, K. K. *et al.* Biodegradation and attenuation of MIB and 2,4-D in drinking water biologically active sand and activated carbon filters. **Environmental Science: Water Research and Technology**, v. 5, n. 5, p. 849–860, 2019. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/ew/c9ew00054b#!divAbstract>. Acesso em: 23 de janeiro de 2020.

SINGH, B. *et al.* Development of a new controlled pesticide delivery system based on neem leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 290–299, 2010.

SINGH, R. N.; SHARMA, S. Development of suitable photobioreactor for algae production - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 2347–2353, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112000275>. Acesso em: 06 de fevereiro de 2020.

SOARES, J. L. **Remoção De Corantes Têxteis Por Adsorção Em Carvão Mineral Ativado Com Alto Teor De Cinzas**. 1998. 84 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SOUZA, G.; SANTOS, A.; VINHAS, G. Avaliação das propriedades da blenda de poli(3-hidroxi butirato)/quitosana após esterilização térmica ou radiolítica TT - Evaluation of the properties poly(3-hydroxybutyrate)/chitosan blend after radiolytic or thermal sterilization. **Polímeros**, v. 26, n. 4, p. 352–359, 2016. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282016000400352&lang=pt%0Ahttp://www.scielo.br/pdf/po/v26n4/0104-1428-po-0104-14282215.pdf. Acesso em 24 de julho de 2022.

SUMMERS, R. S.; KNAPPE, D. R. U.; SNOEYINK, V. L. Adsorption of Organic Compounds by Activated Carbon. *In: American Water Works Association. **Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water**. 6. ed. Denver: McGraw Hill, 2011. p. 14.1 - 14.105. ISBN 978-0-07-163011-5.*

TRAN, V. S. *et al.* Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 353–363, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852415001704>. Acesso em: 05 de fevereiro de 2020.

TEMKIN M., PYZHEV V., Kinetics of the synthesis of ammonia on promoted iron catalysts, **J. Phys. Chem.** v. 13, p. 851–867, 1939.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Reregistration Eligibility Decision for 2,4-D**. Washington, DC: USEPA, 2005. Disponível em: https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/24d_red.pdf. Acesso em: 30 de novembro de 2019.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. National Primary Drinking Water Regulations, 2009. Disponível em: <https://www.epa.gov/dwstandardsregulations>. Acesso em: 30 de novembro de 2019.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Pesticides Industry Sales and Usage: 2008-2012 Market Estimates**. Washington, DC: USEPA, 2017. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-01/documents/pesticides-industry-sales-usage-2016_0.pdf. Acesso em: 30 de novembro de 2019.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models : Physical meanings , applications , and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, n. January, p. 122156, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>. Acesso em: 29 de março de 2021.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for drinking-water Quality. Geneva, 4 ed, 2011. Disponível em: http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf. Acesso em: 30 de novembro de 2019.

WU, Y. *et al.* One step synthesis of N-doped activated carbons derived from sustainable microalgae-NaAlg composites for CO₂ and CH₄ adsorption. **Fuel**, v. 233, p. 574–581, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236118311475>. Acesso em: 17 de julho de 2022.

YU, J. G. *et al.* Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes. **Science of the Total Environment**, v. 482–483, n. 1, p. 241–251, 2014. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24657369>. Acesso em: 13 de fevereiro de 2020.

ZHOU, T. *et al.* Adsorption of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Fe-crosslinked chitosan complex in batch mode. **Desalination and Water Treatment**, v. 70, p. 294–301, 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/317542967_Adsorption_of_the_herbicide_24-dichlorophenoxyacetic_acid_by_Fe-crosslinked_chitosan_complex_in_batch_mode. Acesso em: 13 de fevereiro de 2020.

APÊNDICE

Curva Analítica construída para quantificação do herbicida 2,4-D por espectrofotometria nos ensaios de adsorção.

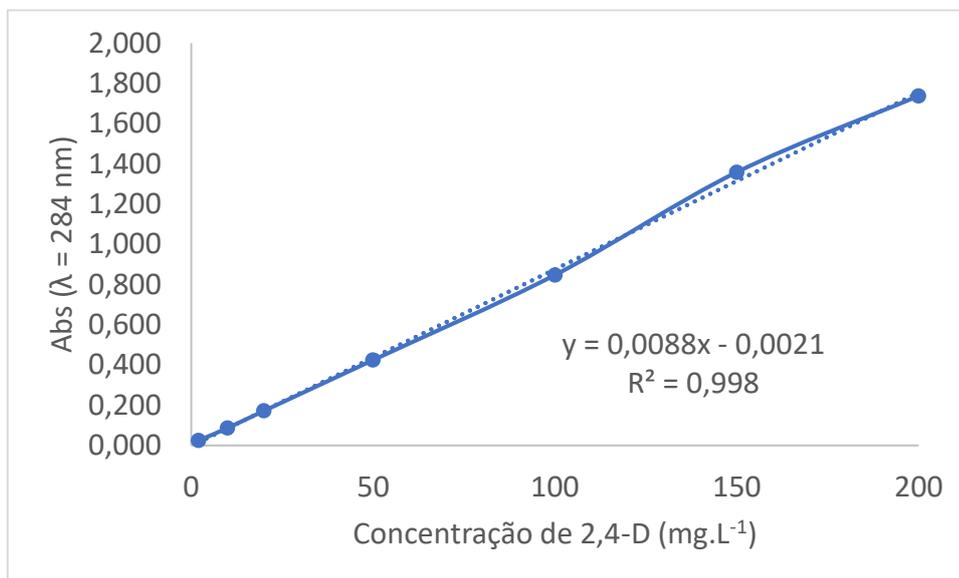


Gráfico 1 - Curva analítica para quantificação do herbicida 2,4-D