



ANTONIO JORGE SILVA ARAÚJO JUNIOR

REMOÇÃO DE FÓSFORO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO ENRIQUECIDO COM NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-VALENTE

TESE DE DOUTORADO

Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Orientadora: Profª. Dra. Luiza Carla Girard Mendes Teixeira

Coorientador: Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho

Belém – Pará – Brasil

2024

ANTÔNIO JORGE SILVA ARAÚJO JUNIOR

**REMOÇÃO DE FÓSFORO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO
ENRIQUECIDO COM NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-VALENTE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Civil.

Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Linha de Pesquisa: Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dra. Luiza Carla Girard Mendes Teixeira.

Coorientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.

Belém - PA

2024

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

A658r Araújo Junior, Antônio Jorge Silva.
Remoção de fósforo por adsorção em carvão ativado
enriquecido com nanopartículas de ferro zero-valente /
Antônio Jorge Silva Araújo Junior. — 2024.
202 f. : il. color.

Orientador(a): Profª. Dra. Luiza Carla Girard Mendes
Teixeira
Coorientador(a): Prof. Dr. Maurício Alves da Motta
Sobrinho
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Civil, Belém, 2024.

1. Adsorção. 2. Biomassa. 3. Fósforo. 4. Spondias
mombin L. 5. Taperebá. I. Título.

CDD 660.284235

REMOÇÃO DE FÓSFORO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO ENRIQUECIDO COM NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-VALENTE

AUTOR:

ANTÔNIO JORGE SILVA ARAÚJO JUNIOR

TESE SUBMETIDA À BANCA EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL DO INSTITUTO DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, COMO REQUISITO PARA OBTEÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA CIVIL NA ÁREA DE RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL.

APROVADO EM: 30 / 08 / 2024.

Documento assinado digitalmente

 LUIZA CARLA GIRARD MENDES TEIXEIRA
Data: 30/08/2024 13:56:11-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Luiza Carla Girard Mendes Teixeira
Orientadora (UFPA)

Documento assinado digitalmente
 MAURICIO ALVES DA MOTTA SOBRINHO
Data: 31/08/2024 07:37:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho
Co-orientador (PPGEC/UFPE)

Documento assinado digitalmente
 WELENILTON JOSE DO NASCIMENTO JUNIOR
Data: 31/08/2024 10:42:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Welenilton José do Nascimento Júnior
Membro Externo (PRPG/UFRPE)

Documento assinado digitalmente
 RODRIGO CANDIDO PASSOS DA SILVA
Data: 02/09/2024 08:29:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rodrigo Cândido Passos da Silva
Membro Externo (CAMTUC/UFPA)

Documento assinado digitalmente
 Junior Hiroyuki Ishihara
Data: 02/09/2024 09:24:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Junior Hiroyuki Ishihara
Membro Externo (PPGINDE/UFPA)

Documento assinado digitalmente
 LINDEMBERG LIMA FERNANDES
Data: 30/08/2024 14:13:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Lindemberg Lima Fernandes
Membro Interno (PPGEC/UFPA)

Visto:

Prof. Dr. Dênio Ramam Carvalho de Oliveira
Coordenador do PPGEC / ITEC / UFPA

RESUMO

Esta tese investigou a eficácia do carvão ativado enriquecido com nanopartículas de ferro zero-valente, produzido a partir da biomassa do caroço de Taperebá (*Spondias mombin L.*), na remoção de fósforo em efluentes de estações de tratamento de esgoto. A justificativa para esta pesquisa é o problema ambiental da eutrofização causado pelo aumento de nutrientes, especialmente fósforo, em corpos hídricos. O foco da pesquisa foi avaliar o potencial de adsorção de fósforo do carvão ativado modificado com diferentes agentes ativadores (NaOH, ZnCl₂ e Al₂(SO₄)₃). Esta pesquisa foi desenvolvida em duas etapas. Na primeira, houve a ativação do material precursor com diferentes parâmetros, como agente químico, temperatura e tempo de queima. Nesta etapa, os carvões foram caracterizados quanto ao seu rendimento, pH, teor de umidade, teor de cinzas e adsorção de azul de metileno. Os melhores adsorventes desta etapa foram direcionados para a segunda etapa, onde foram melhor caracterizados através de técnicas de MEV e DRX. Foram enriquecidos com nanopartículas de ferro zero-valente e testados através de ensaios de adsorção de equilíbrio e cinético com aplicações dos respectivos modelos. Em seguida, foram realizados ensaios de adsorção em coluna com efluente real. Na primeira etapa, dois adsorventes produzidos com ZnCl₂ e um produzido com NaOH foram os que obtiveram remoção de azul de metileno superior a 90%. A estrutura porosa dos carvões ativados com cloreto de zinco apresentou poros mais bem desenvolvidos quando comparados ao carvão ativado com NaOH. Os carvões ativados enriquecidos com nanopartículas de ferro zero-valente demonstraram um aumento significativo na capacidade de adsorção, maior que 4.000% para o melhor adsorvente. Os modelos de Sips e Freundlich foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais. O modelo de pseudo-primeira ordem ajustou-se melhor aos carvões. Entre os resultados mais significativos, destacaram-se a eficiência do adsorvente enriquecido com nanopartículas de ferro zero-valente na adsorção do fósforo nos ensaios de adsorção em coluna. O adsorvente produzido com ZnCl₂ a 300° por 4 horas removeu 94,63% da concentração inicial, seguido pelo adsorvente produzido com ZnCl₂ a 300° por 2 horas, que removeu 92,46%. O carvão ativado produzido com NaOH a 250° por 3 horas removeu 71,87%. Os resultados indicam a seletividade na remoção do fósforo, que foi atribuída às propriedades das nanopartículas de ferro zero-valente, que promovem a complexação, precipitação e atração eletrostática dos íons fosfato.

Palavras-chave: Adsorção. Biomassa. Fósforo. *Spondias mombin L.* Taperebá

ABSTRACT

This thesis investigated the effectiveness of activated carbon enriched with zero-valent iron nanoparticles, produced from the biomass of Taperebá seed (*Spondias mombin* L.), in the removal of phosphorus from wastewater effluents from treatment plants. The justification for this research is the environmental issue of eutrophication caused by the increase in nutrients, especially phosphorus, in water bodies. The focus of the research was to evaluate the phosphorus adsorption potential of activated carbon modified with different activating agents (NaOH, ZnCl₂, and Al₂(SO₄)₃). This research was conducted in two stages. In the first stage, the precursor material was activated under different parameters, such as chemical agent, temperature, and burn time. In this stage, the carbons were characterized in terms of yield, pH, moisture content, ash content, and methylene blue adsorption. The best adsorbents from this stage were selected for the second stage, where they were further characterized using SEM and XRD techniques. They were enriched with zero-valent iron nanoparticles and tested through equilibrium and kinetic adsorption experiments with the application of respective models. Subsequently, column adsorption experiments were conducted with real effluent. In the first stage, two adsorbents produced with ZnCl₂ and one produced with NaOH achieved methylene blue removal above 90%. The porous structure of the carbons activated with zinc chloride exhibited better-developed pores compared to the carbon activated with NaOH. The carbons activated and enriched with zero-valent iron nanoparticles demonstrated a significant increase in adsorption capacity, exceeding 4,000% for the best adsorbent. The Sips and Freundlich models were the best fit for the experimental data, while the pseudo-first-order model better matched the carbons. Among the most significant results, the efficiency of the adsorbent enriched with zero-valent iron nanoparticles in phosphorus adsorption in column experiments stood out. The adsorbent produced with ZnCl₂ at 300°C for 4 hours removed 94.63% of the initial concentration, followed by the adsorbent produced with ZnCl₂ at 300°C for 2 hours, which removed 92.46%. The activated carbon produced with NaOH at 250°C for 3 hours removed 71.87%. The results indicate the selectivity in phosphorus removal, which was attributed to the properties of the zero-valent iron nanoparticles, promoting the complexation, precipitation, and electrostatic attraction of phosphate ions.

Keywords: Adsorption. Biomass. Phosphorus. *Spondias mombin* L. Taperebá.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Cajá/Taperebá (a) com casca, (b) sem casca e sua (c) estrutura fibrosa espinhosa.....	26
Figura 2 – Fluxograma do processo de ativação física do carvão.....	30
Figura 3 – Fluxograma do processo de ativação química do carvão.....	31
Figura 4 – Diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.....	32
Figura 5 – Diferentes processos de adsorção que podem ocorrer entre adsorvato e adsorvente.	41
Figura 6 – Exemplo genérico de isoterma.....	47
Figura 7 – Tipos de isotermas de adsorção S (<i>Spherical</i>), H (<i>High Affinity</i>) e C (<i>Constant partition</i>).	48
Figura 8 – Tipos de isotermas de adsorção I, II, III, IV e V	49
Figura 9 – Isotermas de adsorção do cobre no solo estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich	53
Figura 10 – Represa Billings (São Paulo) com aspecto característico de corpo hídrico eutrofizado.....	55
Figura 11 – Fluxograma dos processos adotados na metodologia e suas respectivas etapas.....	66
Figura 12 – Curva exemplo de varredura do Azul de Metileno – Absorbância versus Concentração.....	73
Figura 13 – Layout geral da ETE Rondon da Universidade Federal do Pará	79
Figura 14 – Ponto de coleta do efluente tratado da ETE Rondon	80
Figura 15 – Esquema do ensaio de coluna realizado.....	81
Figura 16 – Identificador dos CAs produzidos	85
Figura 17 – Capacidade de adsorção e percentual de remoção de azul de metileno dos carvões ativados produzidos (destacado na cor verde os carvões ativados com melhor capacidade de adsorção)	96
Figura 18 – Síntese de nano partículas de ferro zero-valente a partir da redução do ferro em solução concentrada de sulfato ferroso	104
Figura 19 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do CA-ZN-300-4, faixa granulométrica 0,6 a 1,2 mm, com aproximação de 1000x (A), 3000x (B), 5000x (C) e 10000x(D)	107
Figura 20 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do CA-ZN-300-4, faixa granulométrica 1,2 a 2,0 mm, com aproximação de 1000x (A), 3000x (B), 5000x (C) e 10000x(D)	108
Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do CA-ZN-300-2, faixa granulométrica 0,6 a 1,2 mm, com aproximação de 1000x (A), 3000x (B), 5000x (C) e 10000x(D)	110
Figura 22 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do CA-ZN-300-2, faixa granulométrica 1,2 a 2,0 mm, com aproximação de 1000x (A), 3000x (B), 5000x (C) e 10000x(D)	111

Figura 23 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do CA-NA-250-3, faixa granulométrica 0,6 a 1,2 mm, com aproximação de 1000x (A), 3000x (B), 5000x (C) e 10000x(D)	112
Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do CA-NA-250-3, faixa granulométrica 1,2 a 2,0 mm, com aproximação de 1000x (A), 3000x (B), 5000x (C) e 10000x(D)	113
Figura 25 - Difratogramas de raio-x dos CAs selecionados para a segunda etapa.....	116
Figura 26 – Curva de determinação do pH de ponto de carga zero dos CAs produzidos com $ZnCl_2$	118
Figura 27 – Curva de determinação do pH de ponto de carga zero do CA produzidos com $NaOH$	119
Figura 28 – Comparação visual entre solução de 100 mg.L^{-1} de azul de metileno e solução pós adsorção usando CA-ZN-300-4.	122
Figura 29 – Modelos de equilíbrio para o CA-ZN-300-2 e CA-ZN-300-4, com nFeZ, na adsorção do azul de metileno, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L^{-1} a 1000 mg.L^{-1} , e 24 h de tempo de contato	123
Figura 30 – Modelos de equilíbrio para o CA-NA-250-3, com nFeZ, na adsorção do azul de metileno, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L^{-1} a 1000 mg.L^{-1} , e 24 h de tempo de contato	127
Figura 31 – Capacidade de adsorção (em mg.g^{-1}) dos CAs ativados com hidróxido de sódio e cloreto de zinco	129
Figura 32 – Modelos cinéticos de adsorção para o CA-ZN-300-4, com nFeZ, na adsorção do azul de metileno a 500 mg.L^{-1} , sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ.....	130
Figura 33 – Modelos cinéticos de adsorção para o CA-ZN-300-2 com nFeZ, na adsorção do azul de metileno a 500 mg.L^{-1} , sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ.....	132
Figura 34 – Modelos cinéticos de adsorção para o CA-NA-250-3 com nFeZ, na adsorção do azul de metileno a 500 mg.L^{-1} , sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ.....	133
Figura 35 – Comportamento da Alcalinidade, NTK, Fósforo Total, COT e DQO antes e após a coluna de adsorção do CA-ZN-300-4	139
Figura 36 – Comportamento da Alcalinidade, NTK, Fósforo Total, COT e DQO antes e após a coluna de adsorção do CA-ZN-300-2	144
Figura 37 – Comportamento da Alcalinidade, NTK, Fósforo Total, COT e DQO antes e após a coluna de adsorção do CA-NA-250-3	149
Figura 38 – Concentração de fósforo remanescente após passagem pelas colunas por volume de efluente tratado.....	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Pesquisas de adsorção com CA provenientes de biomassa	21
Tabela 2 – Comparação da área superficial específica de carvão ativado e respectivos materiais precursores	23
Tabela 3 – Rendimento do fruto Taperebá/Cajá	27
Tabela 4 – pH de ponto de carga zero de diversos carvões ativados e seus respectivos materiais precursores	33
Tabela 5 – Teor de umidade (%) de diversos carvões ativados e seus respectivos materiais precursores	34
Tabela 6 – Teor de Cinzas de diversos carvões ativados e seus respectivos materiais precursores	35
Tabela 7 – Principais características da adsorção física (fisiossalção) e química (quimossalção) de moléculas.....	38
Tabela 8 – Características dos microporos, mesoporos e macroporos quanto ao diâmetro médio, volume poroso e superfície específica.....	44
Tabela 9 – Tabela resumo dos modelos de isotermas e suas características	53
Tabela 10 – Eficiência de Remoção de Fosfato e Capacidade de Adsorção por Diferentes Materiais Adsorventes.....	58
Tabela 11 – Tabela resumo dos principais resultados dos autores que utilizaram adsorvente combinado com nanopartículas de ferro zero-valente.....	63
Tabela 12 – Dimensões da ETE Rondon.....	79
Tabela 13 – Métodos utilizados nas determinações laboratoriais	82
Tabela 14 – Classificação da precisão (ótima, boa, regular, muito ruim) dos conjuntos de dados de acordo com o coeficiente de variação (CV)	82
Tabela 15 – Classificação da precisão (ótima, boa, regular, muito ruim) dos conjuntos de dados de acordo com o coeficiente de variação (CV)	83
Tabela 16 – Diferenças entre correlação de Pearson e correlação de Spearman.....	84
Tabela 17 – Conjunto de dados de CAs com coeficiente de variação acima de 30%.....	86
Tabela 18 – Valores médios dos parâmetros de caracterização dos CAs com Sulfato de Alumínio	87
Tabela 19 – Valores médios dos parâmetros de caracterização dos CAs com Cloreto de Zinco	88
Tabela 20 – Valores médios dos parâmetros de caracterização dos CAs com Hidróxido de Sódio	90
Tabela 21 – Capacidade de adsorção (q) dos CAs produzidos com sulfato de alumínio e seu respectivo percentual de remoção de azul de metileno.	92
Tabela 22 – Capacidade de adsorção (q) dos CAs produzidos com cloreto de zinco e seu respectivo percentual de remoção de azul de metileno.	93
Tabela 23 – Capacidade de adsorção (q) dos CAs produzidos com hidróxido de sódio e seu respectivo percentual de remoção de azul de metileno.	94
Tabela 24 – Matriz de correlação de Pearson dos parâmetros de ativação e adsorção dos CAs produzidos com Sulfato de Alumínio.....	97

Tabela 25 – Matriz de correlação de Spearman dos parâmetros de ativação e adsorção dos CAs produzidos com Sulfato de Alumínio.....	97
Tabela 26 – Matriz de correlação de Pearson dos parâmetros de ativação e adsorção dos CAs produzidos com Cloreto de Zinco	100
Tabela 27 – Matriz de correlação de Spearman dos parâmetros de ativação e adsorção dos CAs produzidos com Cloreto de Zinco	100
Tabela 28 – Matriz de correlação de Pearson dos parâmetros de ativação e adsorção dos CAs produzidos com Hidróxido de Sódio.....	101
Tabela 29 – Matriz de correlação de Spearman dos parâmetros de ativação e adsorção dos CAs produzidos com Hidróxido de Sódio.....	102
Tabela 30 – Propriedades texturais dos carvões ativados da segunda etapa (antes do enriquecimento com nFeZ)	105
Tabela 31 – Espectroscopia de energia dispersiva das amostras de carvão ativado.....	114
Tabela 32 – Conteúdo mineral da polpa da <i>Spondias mombin L.</i>	115
Tabela 33 – Capacidade máxima de adsorção (q) do CA-ZN-300-2 e CA-ZN-300-4, com nFeZ, na adsorção de azul de metileno, por faixa granulométrica, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L ⁻¹ a 1000 mg.L ⁻¹ , e 24 h de tempo de contato	121
Tabela 34 – Parâmetros do modelo de Langmuir para os CAs produzidos com ativação prévia de Cloreto de Zinco, na adsorção do azul de metileno, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L ⁻¹ a 1000 mg.L ⁻¹ , e 24 h de tempo de contato	123
Tabela 35 – Parâmetros do modelo de Freundlich para os CAs enriquecidos produzidos com ativação prévia de Cloreto de Zinco, na adsorção de azul de metileno, sob agitação de 250 rpm, 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L ⁻¹ a 1000 mg.L ⁻¹ , e 24 h de tempo de contato	124
Tabela 36 – Parâmetros do modelo de Sips para os CAs produzidos com ativação prévia de Cloreto de Zinco, acrescido com nFeZ, na adsorção de azul de metileno, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L ⁻¹ a 1000 mg.L ⁻¹ , e 24 h de tempo de contato	124
Tabela 37 – Capacidade máxima de adsorção do CA-NA-250-3 com nFeZ, na adsorção do azul de metileno, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L ⁻¹ a 1000 mg.L ⁻¹ , e 24 h de tempo de contato	126
Tabela 38 – Parâmetros do modelo de Langmuir para os CAs produzidos com ativação prévia de Hidróxido de Sódio, acrescido com nFeZ, na adsorção do azul de metileno, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L ⁻¹ a 1000 mg.L ⁻¹ , e 24 h de tempo de contato.....	127
Tabela 39 – Parâmetros do modelo de Freundlich para os CAs produzidos com ativação prévia de Hidróxido de Sódio, acrescido com nFeZ, na adsorção do azul de metileno, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L ⁻¹ a 1000 mg.L ⁻¹ , e 24 h de tempo de contato.....	127
Tabela 40 – Parâmetros do modelo de Sips para os CAs produzidos com ativação prévia de Hidróxido de Sódio, acrescido com nFeZ, na adsorção do azul de metileno, sob agitação de 250	

rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metíleno variando de 2 mg.L ⁻¹ a 1000 mg.L ⁻¹ , e 24 h de tempo de contato	128
Tabela 41 – Parâmetros dos modelos cinéticos determinados pelo ajuste não linear dos dados experimentais do CA-ZN-300-4 com nFeZ, na adsorção do azul de metíleno a 500 mg.L ⁻¹ , sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ	130
Tabela 42 – Parâmetros dos modelos cinéticos determinados pelo ajuste não linear dos dados experimentais do CA-ZN-300-2 com nFeZ, na adsorção do azul de metíleno a 500 mg.L ⁻¹ , sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ	132
Tabela 43 – Parâmetros dos modelos cinéticos determinados pelo ajuste não linear dos dados experimentais do CA-NA-250-3 com nFeZ, na adsorção do azul de metíleno a 500 mg.L ⁻¹ , sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ	134
Tabela 44 – Tabela resumo dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem	135
Tabela 45 – Parâmetros do modelo de difusão intra-partícula de diversos autores	136
Tabela 46 – Parâmetros de construção da coluna do CA-ZN-300-4.....	137
Tabela 47 – Valores médios de pH, alcalinidade, fósforo total, DQO, NTK e COT antes e após a coluna de adsorção do CA-ZN-300-4	138
Tabela 48 – Valores médios das repetições C1-EF1, C1-EF2 e C1-EF3 e percentuais de remoção utilizando adsorvente CA-ZN-300-4	142
Tabela 49 – Parâmetros de construção da coluna do CA-ZN-300-2.....	143
Tabela 50 – Valores médios de pH, alcalinidade, fósforo total, DQO, NTK e COT antes e após a coluna de adsorção do CA-ZN-300-2	143
Tabela 51 – Valores médios de pH, alcalinidade, fósforo total, DQO, NTK e COT antes e após a coluna de adsorção do CA-ZN-300-2	144
Tabela 52 – Valores médios das repetições C2-EF1, C2-EF2 e C2-EF3 e percentuais de remoção utilizando adsorvente CA-ZN-300-2	147
Tabela 53 – Parâmetros de construção da coluna do CA-NA-250-3	148
Tabela 54 – Valores médios de pH, alcalinidade, fósforo total, DQO, NTK e COT antes e após a coluna de adsorção do CA-NA-250-3.....	149
Tabela 55 – Valores médios das repetições C3-EF1, C3-EF2 e C3-EF3 e percentuais de remoção utilizando adsorvente CA-NA-250-3.....	150
Tabela 56- Valores para o teste de detecção de outliers de Grubbs	189
Tabela 57- Valores para o teste de detecção de outliers de Grubbs nos dados de ativação dos CAs ativados com sulfato de alumínio.....	190
Tabela 58- Valores para o teste de detecção de outliers de Grubbs nos dados de ativação dos CAs ativados com cloreto de zinco	192
Tabela 59- Valores para o teste de detecção de outliers de Grubbs nos dados de ativação dos CAs ativados com hidróxido de sódio.....	194
Tabela 60- Estatística descritiva dos dados de ativação dos CAs de sulfato de alumínio, cloreto de zinco e hidróxido de sódio.....	196

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Al₂((SO₄)₃) - Sulfato de Alumínio
- BET - Brunauer Emmett Teller
- CA - Carvão Ativado
- CAP – Carvão Ativado em Pó
- CAG – Carvão Ativado Granulado
- CH₄ - Metano
- CO - Monóxido de Carbono
- CO₂ - Dióxido de Carbono
- DRX - Difração de Raio-X
- EDS - *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (Espectroscopia de Energia Dipersiva)
- ETE – Estação de Tratamento de Esgoto
- FeCl₃ - Cloreto de Ferro III (ou Cloreto Férrico)
- FeSO₄ - Sulfato de Ferro II (ou Sulfato Ferroso)
- H₂ - Hidrogênio
- ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*
- IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- KCl - Cloreto de Potássio
- LAMAG - Laboratório Multusuário de Tratabilidade de Águas
- LABTAR – Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- N - Nitrogênio
- NaBH₄ - Borohidrato de sódio
- NaCN - Cianeto de Sódio
- NaOH - Hidróxido de Sódio
- nZVI - Nanoscale Zero Valent Iron (Nanopartículas de ferro zero-valente)
- nFeZ - Nanopartículas de Ferro Zero-valente
- P - Fósforo
- pH - Potencial Hidrogeniônico
- pHPZC - Potencial Hidrogeniônico no Ponto de Carga Zero
- PZC - Ponto de Carga Zero
- UFPA - Universidade Federal do Pará
- ZnCl₂ - Cloreto de Zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS.....	19
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1 Carvão ativado	20
3.1.1 O Material precursor	25
3.2 Ativação do Carvão.....	28
3.3 Características físico-químicas do carvão ativado	31
3.3.1 Porosidade	31
3.3.2 pH do carvão ativado.....	32
3.3.3 Teor de umidade.....	33
3.3.4 Teor de cinzas.....	34
3.3.5 Densidade aparente	36
3.3.6 Área superficial	36
3.4 Teoria da adsorção.....	37
3.4.1 Cinética de adsorção.....	41
3.4.2 Modelos cinéticos de adsorção.....	42
3.4.3 Influência da porosidade na adsorção	44
3.4.4 Influência da área superficial na Adsorção	45
3.4.5 Influência do pH na Adsorção.....	45
3.4.6 Isoterma de adsorção.....	46
3.5 Remoção de Fósforo	54
3.6 Ferro zero valente.....	59
3.7 Adsorção de fósforo usando ferro zero valente em biocarvão	60
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	66
4.1 Primeira etapa	67
4.1.1 O Material precursor	67
4.1.2 Processo de ativação do material <i>in natura</i>	68
4.1.3 Pirólise dos materiais ativados	70
4.1.4 Caracterização do carvão ativado.....	71
4.1.5 Ensaios de adsorção	72
4.1.6 Seleção dos CAs com melhores performances de adsorção.....	73
4.2 Segunda etapa.....	74
4.2.1 Síntese das nanopartículas de ferro zero valente.....	74

4.2.2 Caracterização do carvão ativado da 2 ^a etapa.....	75
4.2.3 Adsorção de fósforo	78
4.3 Tratamento estatístico dos dados.....	82
4.3.1 Tratamento estatístico preliminar.....	82
4.3.2 Correlação de Pearson e Spearman	83
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	85
5.1 Tratamento estatístico preliminar	85
5.2 Primeira etapa: ativação e caracterização dos Carvões	87
5.3 Primeira etapa: ensaios de adsorção	92
5.4 Correlação de Pearson e Spearman.....	96
5.5 Segunda etapa: produção das nanopartículas de ferro zero valente.....	103
5.6 Segunda etapa: caracterização dos CAs selecionados.....	104
5.6.1 Caracterização da estrutura porosa e área superficial.....	104
5.6.2 Microscopia eletrônica de varredura	106
5.6.3 Difração de raio-x.....	115
5.6.4 pH de carga nula.....	118
5.6.5 Estudo de equilíbrio de adsorção com carvão enriquecido	120
5.6.6 Ensaios de cinética de adsorção com carvão enriquecido	130
5.6.7 Adsorção de fósforo em amostra de esgoto tratado.....	137
7 CONCLUSÕES	158
REFERÊNCIAS	160
ANEXO A – Valores para o teste de Grubbs.....	189
APÊNDICE A – Resultado do teste de Grubbs para os CAs de Al₂(SO₄)₃	190
APÊNDICE B – Resultado do teste de Grubbs para os CAs de ClZn₂	192
APÊNDICE C – Resultado do teste de Grubbs para os CAs de NaOH	194
APÊNDICE D – Estatística descritiva dos dados de ativação.....	196

1 INTRODUÇÃO

O modelo consumista e o crescimento populacional têm propiciado o aumento da pressão sobre o meio ambiente, seja em relação à exploração de matérias-primas para processos produtivos, ou pelo lançamento de efluentes domésticos e/ou industriais, os quais têm causado a degradação e poluição ambiental (Arora e Gagneja, 2020; Bugiereck *et al.*, 2013; Clark *et al.*, 2019). Corantes, metais e nutrientes, como fósforo, são considerados potenciais poluidores. Estes contribuem para a poluição de rios e lagos, afetando a fauna e flora subaquática (Gao *et al.*, 2023; Yaqoob *et al.*, 2020).

Dentre os poluentes do meio aquático, destaca-se o fósforo, o qual está presente em esgotos sanitários e efluentes industriais, e seu principal impacto no meio ambiente é a eutrofização. A eutrofização é um problema global que causa uma série de impactos como a diminuição de oxigênio dissolvido na água, o crescimento excessivo de plantas aquáticas superficiais, assim como algas, pondo em risco a vida aquática e a própria qualidade da água (CHOUYYOK *et al.*, 2010; DHIMAN, 2016; KUNDU *et al.*, 2015; RAST; THORNTON, 1996). Esta remoção de fósforo dos efluentes é obrigatória em vários países. No estado de Nova York e em Wisconsin, nos Estados Unidos, por exemplo, o valor máximo permitido é de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, podendo ser menor dependendo da vazão (New York Department of Environmental Protection, 2022; Wisconsin Department of Natural Resources, 2011).

Na Europa, cada país define seus limites de lançamento de fósforo. No entanto, o Parlamento Europeu determinou em abril de 2024 que os estados-membros da União Europeia devem garantir a remoção de pelo menos 75% do nutriente nas estações de tratamento de esgotos urbanos. Este percentual deve ser elevado para 87,5% até 2045. Além disso, devem atender a uma concentração máxima de $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ para populações de até 150.000 habitantes e de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para populações superiores (European Parliament, 2024). No caso do Brasil, a resolução 430/2011, que dispõe sobre os padrões de lançamento de efluentes, não estabelece limites de remoção de fósforo, tampouco de lançamento (Brasil, 2011).

As estações de tratamento de esgoto convencionais enfrentam desafios significativos na remoção eficiente do fósforo. Os métodos tradicionais, como a

precipitação química e os processos biológicos, frequentemente não são suficientes para alcançar os níveis de remoção desejados nos efluentes tratados, principalmente devido à variabilidade nas concentrações e às limitações tecnológicas (Bunce *et al.*, 2018; Chrispim, Scholz e Nolasco, 2019). Isso resulta na liberação contínua de fósforo nos corpos d'água, intensificando o problema da eutrofização e a necessidade de soluções mais eficazes.

A inovação tecnológica no tratamento da água para consumo humano é essencial para remoção de contaminantes, inclusive em baixas concentrações, capazes de resultar em efeitos crônicos à saúde e na garantia do cumprimento dos padrões de potabilidade (Ceballos, Daniel e Bastos, 2009; Ghosh e Webster, 2021; Roque *et al.*, 2023).

As técnicas de tratamento de água, baseadas em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, são altamente eficientes na remoção de material particulado. Entretanto, para a remoção de cor, nutrientes e de compostos orgânicos dissolvidos, os processos de adsorção utilizando carvão ativado são mais eficazes no pós-tratamento destes efluentes (Kunz *et al.*, 2002; Pivokonsky *et al.*, 2021; Sher *et al.*, 2021). O carvão ativado pode ser utilizado no processo de remoção de poluentes, nutrientes, moléculas específicas, bem como a matéria orgânica natural (Golea *et al.*, 2020; Jamil *et al.*, 2019; Westphalen, Corção e Benetti, 2016).

As principais características do carvão ativado são influenciadas, principalmente, pelo material precursor escolhido e pelo método utilizado para produção e ativação. A capacidade de adsorção do carvão (quantos mg de uma substância são adsorvidos por um grama de carvão) é dependente da sua área superficial, distribuição de poros e existência de grupos funcionais na superfície do material adsorvente, assim como das condições operacionais do processo (Cheng *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2020; Souza *et al.*, 2021).

Segundo Nabais *et al.* (2013) a demanda mundial por carvão ativado cresceu 10% ao ano, e o mercado movimentou aproximadamente 3 bilhões de dólares em 2015 (Grand View Research, 2023). Diante disso, aumentou a busca por materiais precursores de baixo custo e alta eficiência. O interesse pela utilização de biomassa como precursor para carvão ativado cresceu, pois são materiais de baixo custo, renováveis e possuem

elevada disponibilidade, tais como gramíneas, bambu, café, açaí, casca de coco, casca de banana, entre outros (Keppetipola *et al.*, 2021; Razali *et al.*, 2022; Saygili e Güzel, 2015; Tamjid Farki *et al.*, 2023; Veerakumar *et al.*, 2023).

No caso do Brasil, a agricultura e a agroindústria desempenham um papel fundamental na economia, representando 43% das exportações do país em 2021 (Grytz e Guero, 2023). A produção de soja, por exemplo, é a principal cultura temporária na Amazônia brasileira, gerando impactos econômicos significativos e contribuindo para o desmatamento (Oliveira e Silva, 2021). Já a agricultura orgânica tem um efeito positivo no desenvolvimento econômico, conforme análise espacial e econométrica (Vogt, Alcantara Alencar e Fochezatto, 2022).

Essa elevada produção implica no aumento da geração de resíduos agrícolas, a exemplo do Taperebá (*Spondias mombin L.*), também conhecido como Cajá. Esta fruta cresce abundantemente no país, especificamente no norte e nordeste, com produção quase inteiramente extrativista (Brito *et al.*, 2022; Sebastião *et al.*, 2018; Sousa *et al.*, 2023). Segundo Feitosa (2007), a produção deste fruto em seis municípios do Estado da Paraíba foi de aproximadamente 700 toneladas em 2006, enquanto no Estado do Pará, foi registrada uma produção de aproximadamente 200 toneladas em Curionópolis e de 280 toneladas em Tomé-Açu (CAMTA, 2018; G1-PA, 2015; Secretaria de Comunicação do Pará - SECOM/PA, 2015).

Embora não existam dados oficiais governamentais que estimem a produção do fruto, a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) tem desenvolvido tecnologias capazes de aumentar a produção em até cinco vezes. Indústrias de polpa, como a Polpa Fruta, localizada no estado do Piauí, relatam processar entre 620 e 650 toneladas do fruto por mês em 2022 (Embrapa, 2022). Esta elevada produção gera uma grande quantidade de resíduos que são descartados no meio ambiente e que podem ser reaproveitados para a criação de materiais adsorventes. Mattietto, Lopes e Menezes (2010), relatam que o aproveitamento da polpa do Taperebá é de 36% em massa, utilizando o processo de maior rendimento (escovação). Já Souza *et al.* (2016) obtiveram um rendimento de 68%, dentro da faixa de 61 a 80% indicada por Carvalho e Müller (2005).

O caroço do taperebá possui uma alta porcentagem de carbono fixo, baixa densidade e uma estrutura porosa natural que pode ser potencializada através de processos de ativação, tornando-o um material promissor para adsorção (Li *et al.*, 2021; Mattietto, Lopes e Menezes, 2010).

Além do emprego dos bioadsorventes, outra tecnologia que vem sendo utilizada para remoção de poluentes é a nanotecnologia, através do uso de nanopartículas de óxido de zinco, titânia, ferro e outros. As nanopartículas de ferro, por exemplo, possuem aplicabilidade para remoção de vários poluentes, como Norfloxacin (antibiótico), compostos clorados, pesticidas, íons metálicos pesados, poluentes orgânicos incluindo corantes tóxicos e perigosos do solo, do ar e da água (Li *et al.*, 2017a; Mohan *et al.*, 2021; Pietrzyk *et al.*, 2022; Yadav *et al.*, 2021; Zare *et al.*, 2015).

As nanopartículas de ferro zero-valente são conhecidas por promoverem reações de oxidação-redução que facilitam a remoção de poluentes através de mecanismos como precipitação, adsorção e complexação, muito utilizada para remediação de solos e remoção de poluentes em fase líquida (Li, L. *et al.*, 2019; Mahmoud *et al.*, 2022; Qu *et al.*, 2021).

Dessa forma, esta pesquisa visou abordar a necessidade de novas aplicações para resíduos agrícolas e a remoção de fósforo de efluentes de Estações de Tratamento de Esgotos (ETE). A pesquisa combinou duas tecnologias inovadoras: a ativação de carvão e a aplicação de nanopartículas de ferro zero valente. O estudo avaliou o melhor método de ativação do caroço da *Spondias mombin L.*, enriquecendo-o com nanopartículas de ferro zero valente, e verificou o potencial do produto resultante para a remoção de fósforo de efluentes tratados.

2 OBJETIVOS

Geral

Avaliar a eficácia do carvão ativado produzido a partir da biomassa do caroço de *Spondias mombin L.* enriquecido com nanopartículas de ferro zero-valente para a adsorção do fósforo no pós-tratamento de esgotos.

Específicos

Para alcançar tal objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Comparar a eficiência na criação de carvões com alta capacidade de adsorção, produzindo carvões ativados com diferentes agentes ativadores (NaOH, ZnCl₂ e Al₂(SO₄)₃) a partir da biomassa do caroço de *Spondias mombin L.*;
- Caracterizar e selecionar os melhores adsorventes, caracterizando os carvões ativados quanto à área superficial, pH, teor de umidade, teor de cinzas e capacidade de adsorção;
- Avaliar o aumento na capacidade de adsorção, enriquecendo os melhores adsorventes com nanopartículas de ferro zero-valente;
- Avaliar a eficiência do processo de adsorção do fósforo em efluente real.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Carvão ativado

Segundo Popa e Visa (2017), Wang, Lei e Liang (2020) e Yuso *et al.* (2013), o carvão ativado (CA) é um material que possui elevada área superficial específica e elevado volume de poros, boa estabilidade química e, além disso, contém grupos funcionais na superfície, o que resulta em alta capacidade de adsorção e alto grau de reatividade. Segundo Jain *et al.* (2021) e Yagub, Sem e Ang (2012), o carvão ativado é amplamente utilizado no tratamento da água, devido ao seu potencial de adsorção. Este fato tem chamado a atenção mundial em vista do grande problema do descarte de efluentes domésticos e industriais no meio ambiente fora dos padrões e com a presença de diversos contaminantes. O CA também é de grande interesse para muitos setores econômicos como: indústria de alimentos, farmacêutica, química, de petróleo, nuclear, automobilística, entre outras (Bansal e Goyal, 2005; Saha, Karounou e Streat, 2010; Santos *et al.*, 2021; Vukčević *et al.*, 2015).

A demanda mundial por carvão ativado vem crescendo desde 2012, quando o consumo desse material atingiu 4,28 milhões de toneladas, com estimativa de crescimento de 10% ao ano. Esse aumento na demanda deve-se principalmente aos programas de controle de poluição mais rigorosos em países como os Estados Unidos e China (Nabais *et al.*, 2013). O carvão ativado vem sendo aplicado em diversas áreas, como controle e purificação do ar atmosférico; sistemas industriais que empregam vácuo e/ou ar comprimido; separação de impurezas orgânicas e inorgânicas da água potável; tratamento de efluentes industriais e outros (Ceyhan *et al.*, 2013; Haimour e Emeish, 2006; Santos *et al.*, 2021).

A produção do carvão ativado deve ser realizada a partir de precursores com alto teor de carbono (Iwanow *et al.*, 2020). Os precursores podem ser de origem fóssil, como os carvões minerais, piche, etc (Chowdhury *et al.*, 2013); de biomassas, como madeira (e seus resíduos) (Nabais *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2018); e sintéticos, como fibras de carbono, filtros de fibras de carbono e outros (Lee, Ooi, *et al.*, 2014).

Na última década, o interesse pela utilização de biomassa para produção de CA cresceu, pois são materiais renováveis, possuem menores custos e elevada

disponibilidade, como os resíduos agroindustriais (Coker *et al.*, 2023; Popa e Visa, 2017; Saygili e Güzel, 2015).

Diversas pesquisas tem sido desenvolvidas para a produção e aplicações do CA, preparados a partir de resíduos de diferentes biomassa, tais como: bagaço de arroz (Wu *et al.*, 2020), casca de arroz, farelo de trigo, fibra de coco, casca de trigo, resíduo de chá, casca de teff¹ (Lewoyehu, 2021), resíduos agrícolas diversos (Abdulrahim *et al.*, 2023), casca de amendoim, casca de café, sabugo de milho, casca de banana (Bade *et al.*, 2022), sementes de morango e cascas de pistache (Blachnio *et al.*, 2020), caule de tabaco (Ahmad, Al-Raggad e Shareef, 2021), casca de coco, casca de palmiste, casca de semente de borracha (Muzarpar *et al.*, 2020), resíduos de azeite de oliva (Kosheleva, Mitropoulos e Kyzas, 2019), além de bambu (Zhang *et al.*, 2018).

De forma resumida, na Tabela 1 são apresentadas diferentes pesquisas, com diferentes materiais precursores de carvão utilizados para diversos fins.

Tabela 1 – Pesquisas de adsorção com CA provenientes de biomassa

Autor	Material utilizado	País
Wu <i>et al.</i> (2020a)	Bagaço de arroz	Taiwan
Zhang <i>et al.</i> (2018)	Bambu	China
Lewoyehu (2021)	Casca de arroz, farelo de trigo, fibra de coco, casca de trigo, resíduo de chá, casca de teff	Etiópia
Abdulrahim <i>et al.</i> (2023)	Resíduos agrícolas diversos	Nigéria
Blachnio <i>et al.</i> (2020)	Sementes de morango, cascas de pistache	Polônia
Ahmad, Al-Raggad e Shareef (2021)	Caule de tabaco	Jordânia
Muzarpar <i>et al.</i> (2020)	Casca de coco, casca de palmiste, casca de semente de borracha	Malásia
Kosheleva, Mitropoulos e Kyzas (2019)	Resíduos de azeitona	Grécia

Fonte: Autor (2024).

¹ Eragrostis tef, tefe ou teff é um cereal comum na Etiópia e na Eritréia

Vale ressaltar que tais pesquisas produziram o carvão ativado para diferentes fins. Wu *et al.* (2020a), Blachnio *et al.* (2020), Lewoyehu (2021), Ahmad, Al-Raggad e Shareef (2021) e Kosheleva, Mitropoulos e Kyzas (2019) utilizaram o carvão ativado para adsorção de poluentes e/ou corantes. Bade *et al.* (2022) utilizaram bioadsorvente para remoção de CO₂. Abdulrahim *et al.* (2023) destacaram o potencial de utilização do carvão ativado em diversas aplicações ambientais e industriais. Zhang *et al.* (2018) estudaram o carvão ativado para sua aplicação em eletrodos de supercapacitores. Diante disso, é possível afirmar que os carvões ativados produzidos a partir da biomassa possuem um elevado potencial para diversas aplicações.

Na Tabela 2 são apresentados diversos adsorventes obtidos a partir de resíduos agrícolas (e o carvão ativado comercial como material de referência), utilizados para remoção de contaminantes. Estão elencados o material precursor, a área superficial e a capacidade de adsorção obtida. Pode-se observar que, de forma geral, as ativações mais utilizadas foram as com ácido e com bases, muitas vezes associadas a uma ativação térmica, em conjunto.

Esta tabela também evidencia que, não há uma correlação direta entre a área superficial e a capacidade de adsorção, apesar desta primeira ser muito importante, outros fatores influenciam a capacidade de adsorção, como será demonstrado neste capítulo. Por exemplo, mesmo com áreas superficiais distintas, os adsorventes de Wu *et al.* (2020a) e Lewoyehu (2021) apresentaram resultados satisfatórios de adsorção.

Wu *et al.* (2020a) concluíram que o material apresentou propriedades interessantes com alta capacidade de adsorção para poluentes, como corantes e íons metálicos. A pesquisa destacou a eficácia do carvão ativado derivado de bagaço de arroz na remoção de corantes e metais pesados.

Lewoyehu (2021) revisou a produção de carvão ativado a partir de diversos resíduos agrícolas, como casca de arroz e farelo de trigo, ressaltando a eficiência desses materiais na adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos.

Na Tabela 2, observa-se ainda que diversos bioadsorvente obtiveram capacidade de adsorção superiores às do carvão comercial. Nesse sentido, Lewoyehu (2021) relatou

uma capacidade quatro vezes maior que a encontrada por Kannan e Sundaram (2001) para o mesmo adsorvato (azul de metileno). Além disso, Ahmad, Al-Raggad e Shareef (2021) também apresentaram capacidades superiores às encontradas por Kannan e Sundaram (2001).

Tabela 2 – Comparação da área superficial específica de carvão ativado e respectivos materiais precursores

(continua)

Material precursor	Área superficial específica (m ² /g)	Contaminante	Capacidade de Adsorção (mg.g ⁻¹)	Autor(es)
CAG- comercial	785		94	
CAP- comercial	522	Herbicida 2,4 - D	127	Loureiro (2012)
CAP- comercial	601		112	
CAG -comercial	-	Azul de Metileno	224	Kannan e Sundaram (2001)
Bagaço de arroz KOH 800 °C	476,52	Azul de Metileno Íon Cu ⁺	217 169	Wu <i>et al.</i> (2020a)
Casca de coco NaOH 700°C	2.825	Azul de Metileno	916	Lewoyehu (2021)
Resíduo da azeitona H ₃ PO ₄ 450 °C	1020	Azul de Metileno	312	Lewoyehu (2021)
Borras de café, serragem de eucalipto, hidróxido de cálcio e óleo de soja	16,5	17 β -estradiol 17 α -etinilestradiol	7.584 7.833	Rovani <i>et al.</i> (2014)
Ca(OH) ₂ 800 °C				
Sementes de morango CH ₃ COOH 600 °C	243	4-cloro-2-metilfenoxiacético ácido	98	Blachnio <i>et al.</i> (2020)
Cascas de pistache 800 °C	669	4-cloro-2-metilfenoxiacético ácido	300	Blachnio <i>et al.</i> (2020)

Tabela 2 – Comparação da área superficial específica de carvão ativado e respectivos materiais precursores

(conclusão)

Caule do Tabaco	2.557		517	
K_2CO_3 700W				Ahmad, Al-Raggad e Shareef (2021)
Casca de arroz	1.165	Azul de Metileno	441	
H_3PO_4 450 °C				
Fibra de palma				
KOH 700°C	707		312	
Resíduos de azeitona	1.031	Azul de Metileno	107	Kosheleva, Mitropoulos e Kyzas (2019)
H_3PO_4 750 °C				

Fonte: Autor (2024).

Blachnio *et al.* (2020) utilizaram sementes de morango e cascas de pistache para produzir carvão ativado com alta área superficial e volume de poros, verificando a eficácia na remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas.

Ahmad, Al-Raggad e Shareef (2021) exploraram o uso de caule de tabaco para a produção de carvão ativado, demonstrando potencial na remoção de poluentes de águas residuárias industriais.

Os estudos realizados por Wu *et al.* (2020a), Lewoyehu (2021), Abdulrahim *et al.* (2023), Blachnio *et al.* (2020), Ahmad, Al-Raggad e Shareef (2021), e Kosheleva, Mitropoulos e Kyzas (2019) foram considerados, pelos autores, satisfatórios para os seus respectivos adsorvatos, tendo apresentado área superficial maior que as dos CAs comerciais utilizados por Loureiro (2012).

Na Tabela 2, observa-se que diversos bioadsorventes obtiveram capacidade de adsorção superiores às do carvão comercial. Lewoyehu (2021) relatou uma capacidade quatro vezes maior que a encontrada por Kannan e Sundaram (2001) para o mesmo adsorvato (azul de metileno). Além disso, Ahmad, Al-Raggad e Shareef (2021) também apresentaram capacidades superiores.

Ao comparar os CAs comerciais analisados por Loureiro (2012) com os demais, pode-se verificar que a área superficial específica de grande parte foi superior, ou seja,

podendo ter maior potencial de adsorção, com exceção dos CAs obtidos por Rovani *et al.* (2014), Wu *et al.* (2020a) e Blachnio *et al.* (2020). No entanto, segundo Rovani *et al.* (2014), os adsorventes com área superficial baixa também podem alcançar altas capacidades de adsorção devido à formação de complexos de ligação de hidrogênio fracos (ou outras interações não covalentes) entre dois centros de interação. Fato comprovado pelos mesmos autores quando analisaram o percentual de remoção de disruptores endócrinos em soluções aquosas, onde conseguiram remover, com o mesmo CA, aproximadamente 95% da substância, com capacidades de adsorção de 7.584 mg.g^{-1} à 7.833 mg.g^{-1} .

Diante das diversas pesquisas, verifica-se que a produção de CA a partir da biomassa vem tomando espaço por apresentar alternativa ambientalmente sustentável e economicamente viável. Além disso, pode garantir um crescimento econômico oportuno para os agricultores, o que é significativo para enfrentar crises econômicas (Danish e Ahmad, 2018; Nabais *et al.*, 2013).

A qualidade e aplicabilidade do carvão ativado gerado de biomassa dependerá das características específicas do material, que por sua vez está relacionada com o método de produção, tipo de agente ativante, proporção agente/material precursor, tempo de ativação, taxa de aquecimento, temperatura de carbonização, assim como o material precursor utilizado (Ao *et al.*, 2018; Coker *et al.*, 2023; Contescu *et al.*, 2018; Vukčević *et al.*, 2015).

3.1.1 O Material precursor

A agricultura e a agroindústria movimentaram aproximadamente R\$533 bilhões de reais na economia do país (Brasil, 2017), representando 8,09% do Produto Interno Bruto do país no ano de 2017 (R\$ 6,583 bilhões), 27,4% em 2021 e 23,8% em 2023 (CEPEA, 2023). Além disso, geram os mais diversos resíduos, que, em grande parte, não possuem o descarte adequado, tornando-se potenciais poluidores. O reaproveitamento dessa biomassa atenua o impacto gerado pelo setor e reduz o custo para a produção do

CA. Dentre estes resíduos de biomassa, destaca-se o endocarpo ("caroço") do Taperebá (*Spondias mombin L.*), que foi o material precursor utilizado para esta pesquisa.

O Taperebá é uma fruta originária da América tropical, comum na região Amazônica, onde tem ocorrência silvestre. O taperebá recebe denominações diferentes tais como cajá, cajá verdadeiro ou cajá-mirim. É uma espécie frutífera da família das Anacardiáceas, cujo gênero inclui espécies como a cirigueleira, cajaraneira, umbuzeiro e outras (Freitas, 2017).

O taperebá é constituído de polpa, casca e semente, apresenta formato elipsoide com aproximadamente 1,5 a 4,85 centímetros de comprimento e 1,33 a 2,73 centímetros de largura, dependendo da região. A semente possui fibras rígidas e espinescentes que penetram parcialmente a polpa. Sua casca é fina e lisa, e, à medida que amadurecem, ganham coloração amarelo-ouro (Franquin *et al.*, 2005) conforme Figura 1.

Figura 1 – Cajá/Taperebá (a) com casca, (b) sem casca e sua (c) estrutura fibrosa espinescente.



Fonte: Quadros (2013).

O Taperebá cresce abundantemente no Brasil. Mesmo que ainda obtido a partir de um sistema de produção extrativista, o cajá tem atraído interesse comercial devido às suas características de sabor e aroma, exóticos ao paladar (Yahia, 2011). O fruto é comercializado *in natura* e pode ser consumido na forma de sucos, sorvetes, picolés, cremes e mousses (Azevedo *et al.*, 2003; Infante *et al.*, 2023), o que torna viável a exploração agroindustrial dessa espécie. Desta forma a produção de resíduos produzidos pelas indústrias alimentícias geram grandes impactos ao meio ambiente, uma vez que nem sempre esse material é descartado devidamente (Sousa *et al.*, 2015). Ademais, com foco na Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), a qual tem em seus objetivos as seguintes prioridades em relação aos resíduos (Art. 7º, II, da Lei 12.305/2010): a não

geração, a redução, a reutilização, a reciclagem e o tratamento dos resíduos sólidos, bem como a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos (Brasil, 2010). O uso do caroço do taperebá para diversos fins promove a reinserção dos resíduos em novos ciclos produtivos, cenário pautado na lógica da economia circular e na perspectiva de Resíduo Zero.

O Brasil é um dos países que mais produz resíduos agroindustriais, como os resíduos de frutas pela indústria de polpas, o que tem contribuído para o aumento da produção de resíduo orgânico. Tais resíduos poderiam ser reutilizados para o desenvolvimento de adsorventes (Kosheleva, Mitropoulos e Kyzas, 2019; Muzarpar *et al.*, 2020; Rovani *et al.*, 2014; Schultz, 2012; Sousa *et al.*, 2011). Esta pesquisa propõe a reutilização do caroço do Taperebá/Cajá na produção de carvão ativado.

A colheita do fruto é realizada manualmente, coletando os frutos maduros caídos. Embora faltem dados oficiais ou governamentais sobre a produção de Taperebá/Cajá, a Empresa Brasileira de Agropecuária (EMBRAPA) tem aprimorado técnicas de produção visando aumentar a produtividade. Em 2022, indústrias de polpa no estado do Piauí processaram aproximadamente 620 a 650 toneladas do fruto por mês (EMBRAPA, 2022).

Segundo Mattietto (2005), que realizou amostragem com 100 exemplares do fruto, o qual possui sementes grandes, representando 51,76% do peso total do fruto, conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Rendimento do fruto Taperebá/Cajá

Fruto	Rendimento (%)
Polpa	24,20
Casca	13,83
Semente	51,76
Perdas	10,21

Fonte: Mattietto (2005)

Com base no rendimento de aproximadamente 50% (Tabela 3) e nos dados de produção de Feitosa (2007) e da Secretaria de Comunicação do Pará (2015), é possível afirmar que anualmente são geradas aproximadamente 350 toneladas de sementes somente nos seis municípios do estado da Paraíba e no município de Curionópolis no

estado do Pará, ou, segundo dados da Embrapa (2022), 336 toneladas por mês para apenas uma indústria no estado do Piauí, reforçando o grande potencial gerador de resíduos agrícolas.

O caroço da *Spondias mombin L.* possui características desejáveis para sua utilização como material precursor para produção de carvão ativado, pois possui elevado teor de carbono fixo (91,71%) e baixos teores de matéria volátil e cinzas, o que é favorável para a produção de adsorventes com uma alta capacidade de adsorção (Nunes *et al.*, 2019).

No município de Tomé-Açu, nordeste do estado do Pará, somente na Cooperativa Agrícola Mista foram processadas 280 toneladas de Taperebá em 2018 (CAMTA, 2018). Se somado com a produção de Curionópolis-PA em 2015, totaliza aproximadamente 480 toneladas nos municípios com maior produção do fruto no estado do Pará, contudo, desconsiderando todos os demais municípios por dificuldades de aferir tais informações por se tratar de produção, quase em sua totalidade, extrativista. Diante disso, percebe-se que há grande potencial do fruto na região, e, por consequência, grande potencial de gerar resíduo agrícola que pode ser reaproveitado para produção de material adsorvente.

3.2 Ativação do Carvão

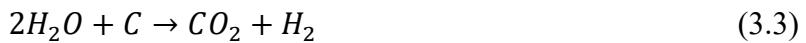
Existem dois tipos de ativação. A ativação física, que consiste no tratamento térmico da matéria-prima, e a ativação química, onde é utilizando um reagente químico antes da carbonização. A ativação física ocorre em duas etapas. A primeira consiste no tratamento térmico da matéria-prima, que promove modificações dos seus componentes, resultando na elevação do teor de carbono. A carbonização elimina a maior parte da matéria não carbonada, como oxigênio, hidrogênio e nitrogênio como gases voláteis da decomposição pirolítica (CO, H₂, CO₂, CH₄) do material precursor original, produzindo uma matriz carbonosa primária com poros, possivelmente ainda obstruídos, por resíduos como sustâncias betuminosas, alcatrões, naftas e outros. A carbonização é responsável

pela formação, principalmente, dos macroporos (Chowdhury *et al.*, 2013; Heidarinejad *et al.*, 2020).

As características do CA nessa etapa de pirólise dependerão de vários fatores, como: taxa de aquecimento, temperatura final, vazão de gás inerte e natureza da matéria-prima (Schultz, 2012; Shi *et al.*, 2023; Zhu *et al.*, 2021).

A segunda etapa, da ativação, pode ser física (pelo efeito da temperatura) ou química (com uso de ácidos, bases ou sais). A ativação física ocorre pela ação de uma vazão de gás oxidante, que pode ser o vapor d'água, ar atmosférico, dióxido de carbono ou a combinação destes. Nessa etapa ocorre o desenvolvimento da estrutura porosa a temperaturas da ordem de 700 a 1100 °C (Kalyani e Anitha, 2013; Zhu *et al.*, 2021).

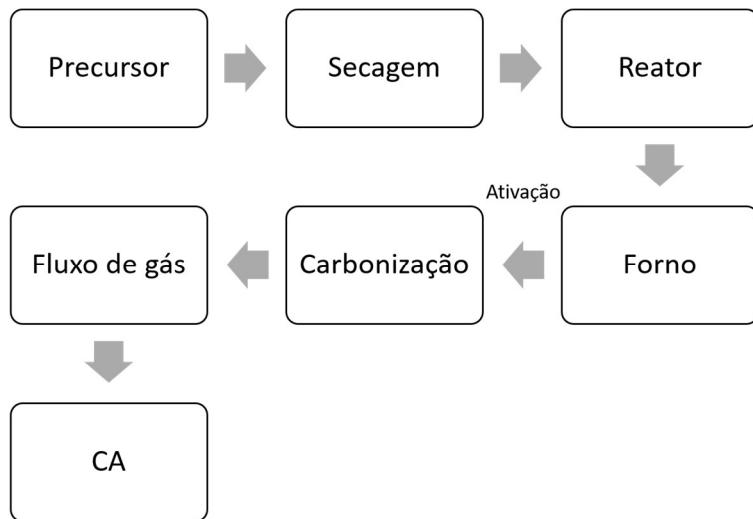
Segundo Chowdhury *et al.* (2013) a reação com a estrutura carbonosa ocorre de acordo com as equações (3.1) a (3.4).



Essas reações ajudam a transformar o carvão em um material com estrutura porosa desenvolvida. Esses poros são importantes porque aumentam a área de superfície do carvão.

Na Figura 2 é apresentado, resumidamente, as etapas do processo de ativação física.

Figura 2 – Etapas do processo de ativação física do carvão.



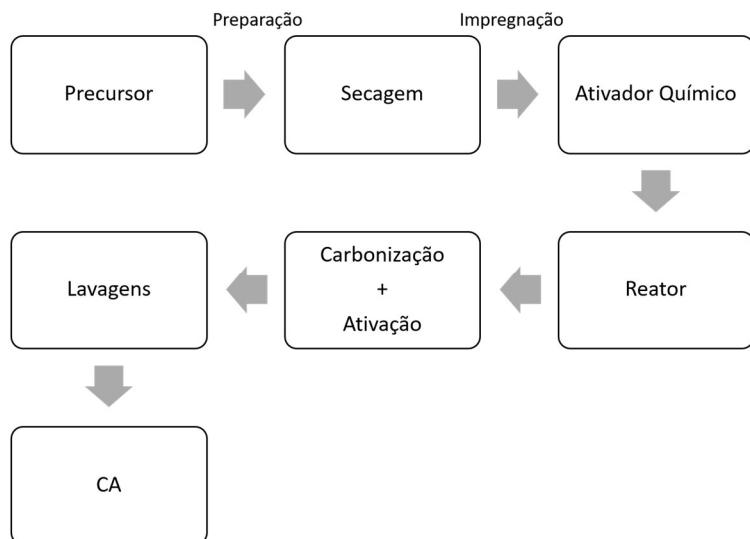
Fonte: Autor (2024).

A ativação química ocorre quando o material precursor é impregnado com agente desidratante, tais como ácido fosfórico, cloreto de zinco e hidróxido de sódio. A impregnação ocorre em material ainda não carbonizado (Ahmad, Al-Raggad e Shareef, 2021; Molina-Sabio e Rodríguez-Reinoso, 2004; Zhang *et al.*, 2018). O rendimento do processo de ativação química é maior se comparado à ativação física, em torno de 30% em massa, além de gerar bom desenvolvimento da microestrutura porosa (Kalyani e Anitha, 2013; Lozano-Castelló *et al.*, 2007; Molina-Sabio e Rodríguez-Reinoso, 2004). Nesse processo a carbonização e ativação ocorrem simultaneamente, além de se utilizar temperaturas mais baixas, na ordem de 500 a 600 °C (Ceyhan *et al.*, 2013; Heidarinejad *et al.*, 2020).

Os mecanismos do processo de ativação química diferem de acordo com o agente químico utilizado. O $ZnCl_2$, por exemplo, extraí as moléculas de água da estrutura; o H_3PO_4 combina-se quimicamente dentro da estrutura, e o hidróxidos promovem a desintegração da estrutura (Chowdhury *et al.*, 2013). Diferentemente da ativação física, a ativação química exige etapa de lavagem para remoção do agente ativador (Ceyhan *et al.*, 2013; Chowdhury *et al.*, 2013; Lozano-Castelló *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2018). Na

Figura 3 o processo é apresentado resumidamente em fluxograma.

Figura 3 – Etapas do processo de ativação química do carvão.



Fonte: Autor (2024).

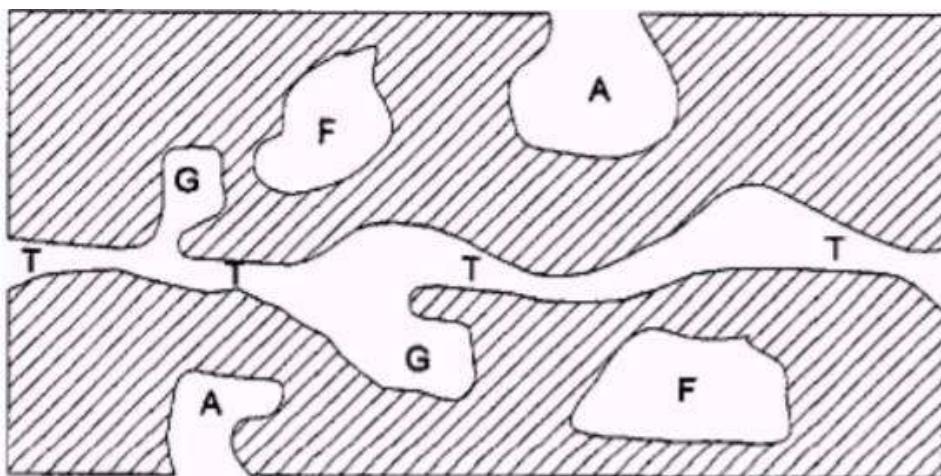
A ativação química tende a desenvolver melhor a microestrutura porosa do material, em relação à ativação física, aumentando seu potencial de adsorção. Portanto, para finalidades onde são necessárias elevadas áreas superficiais específicas, a ativação química é a metodologia que apresenta melhores resultados, contudo, a eficiência do processo depende também do material precursor (Cholwatthanatanakorn *et al.*, 2023; Firdaus *et al.*, 2021; Kalyani e Anitha, 2013; Lozano-Castelló *et al.*, 2007).

3.3 Características físico-químicas do carvão ativado

3.3.1 Porosidade

O termo "poro" é de origem grega "*poros*", que significa passagem. Segundo Schultz (2012), o poro é classificado como uma cavidade que é conectada pela superfície externa do sólido e permite a passagem de fluidos para dentro, ou para fora, através do material. Para tanto os poros são classificados como "aberto" ou "fechado", para designar a existência de cavidades possuidoras ou não de canal de ligação com a superfície externa do sólido (Haynes, 2016). Na Figura 4 é possível visualizar os tipos de poros.

Figura 4 – Diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.



Fonte: Claudino (2003)

Os poros podem ser classificados com relação aos seus tamanhos. A classificação adotada pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) é a mesma proposta por Gregg e Sing (1982), e define três categorias de poros:

- Microporos: diâmetros inferiores a 2 nm;
- Mesoporos: diâmetro compreendidos entre 2 e 50 nm;
- Macroporos: diâmetros superiores a 50 nm.

Todos os carvões ativados possuem micro, meso e macroporos, porém a quantidade é variável e depende do material precursor e das metodologias de produção e de ativação utilizadas (Atkins e Paula, 2021).

3.3.2 pH do carvão ativado

A determinação do pH do CA é fundamental, pois determina as interações eletrostáticas, podendo alterar o processo de adsorção. O pH sofre influência dos grupos químicos com oxigênio presentes na superfície do CA e das cinzas. A natureza ácida ou básica de um CA depende de sua preparação e de grupos químicos ligados na sua superfície (Goswami *et al.*, 2017).

Segundo Souza *et al.* (2009), o controle do pH é determinante, pois interfere diretamente nas cargas da superfície do CA. Para melhor definir os tipos de interações, deve-se conhecer o pH de ponto de carga nulo (pH_{PZC}). Para valores de pH inferiores ao pH_{PZC} , a carga superficial do carvão é positiva, portanto, adsorve ânions, e quando valores de pH são superiores ao pH_{PZC} , a carga superficial do carvão é negativa, favorecendo a adsorção de cátions. São apresentados na Tabela 4 valores de pH_{PZC} de diversas pesquisas de carvão ativado a partir de biomassa, onde verificam-se valores variando de 3,8 a 12,23, de acordo com o tipo de material precursor utilizado.

Tabela 4 – pH de ponto de carga zero de diversos carvões ativados e seus respectivos materiais precursores.

Material Precursor	Autor	pH _{PZC}
Casca de arroz	Guilhen <i>et al.</i> (2022)	7,22 (RH550) 7,64 (RH700)
Pellets de madeira macia	Guilhen <i>et al.</i> (2022)	6,57 (SWP550) 6,78 (SWP700)
Casca de café arábica	Guimarães <i>et al.</i> (2020)	9,5 (BIO350) 10,2 (BIO600) 6,61 (E4) 9,74 (E719) 9,25 (E724)
Capim Esparto	Nabais <i>et al.</i> (2013)	9,43 (E726) 10,06 (E823) 10,12 (E842) 9,52 (E853) 10,27 (E861)
Sementes de morango	Blachnio <i>et al.</i> (2020)	9,70
Cascas de pistache	Blachnio <i>et al.</i> (2020)	9,5~11,4
Casca de coco e pinus	Loureiro (2012)	6,86
Borras de café, e serradura de eucalipto	Rovani <i>et al.</i> (2014)	12,23
Catalpa bignonioides	Geçgel, Kocabalyk e Üner (2015)	7,35
Acácia Negra	Linhares, Marcilio e Melo (2016)	3,80
Coco de babaçu	Gomes <i>et al.</i> (2017)	6,40

Fonte: Autor (2024).

3.3.3 Teor de umidade

O teor de umidade é a relação entre a quantidade de água presente no material e a sua massa. O total de água presente nas amostras é a soma entre a umidade superficial

e a inerente ao produto, e sua presença ocorre em todas as etapas que passa o material, da fabricação ao armazenamento (Marsolla, 2015). De maneira geral, um teor de umidade elevado ou uma forte afinidade do material pela umidade tende a prejudicar o potencial de adsorção (Jiao *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2020).

São apresentados na Tabela 5 valores de teor de umidade de diversas pesquisas de carvão ativado a partir de biomassa.

Tabela 5 – Teor de umidade (%) de diversos carvões ativados e seus respectivos materiais precursores

Material Precursor	Autor	Teor de Umidade (%)
Capim Esparto	Nabais <i>et al.</i> (2013)	10,02%
		14,50%
Casca de coco e pinus	Loureiro (2012)	3,44%
		3,75%
Acácia Negra	Linhares, Marcilio e Melo (2016)	3,24%
		57,60%
Coco de babaçu	Gomes <i>et al.</i> (2017)	0,33%
Resíduos fibrosos de cascas de arroz e palha, cascas de soja e girassol, cascas de cedro	Aref'yeva <i>et al.</i> (2020)	3,00 – 6,20%
Casca de cana-de-açúcar	Nyam <i>et al.</i> (2020)	15,30%
Bambu negro tropical	Fauzia e Purnama (2021)	4,05 – 10,60%

Fonte: Autor (2024).

O teor de umidade dos estudos supracitados variou de 0,33% a 57,60%, contudo a recomendação é que não seja superior a 8% (AWWA, 2012).

3.3.4 Teor de cinzas

As cinzas são substâncias que também se fazem presentes na superfície do carvão. Após a queima da matéria orgânica, os resíduos minerais permanecem e a composição depende da natureza da matéria-prima. O conteúdo de cinzas é importante no processo de adsorção de soluções, pois dependendo do solvente utilizado, parte das cinzas pode ser extraída, contaminando e mudando o pH da solução (Liu *et al.*, 2019; Yeboah *et al.*, 2014).

O teor de cinzas é dado em porcentagem da relação massa de cinzas pela massa do carvão. Na Tabela 6 são apresentados os valores encontrados por alguns autores que utilizaram a biomassa como material precursor.

Tabela 6 – Teor de Cinzas de diversos carvões ativados e seus respectivos materiais precursores

Material Precursor	Autor	Teor de Cinzas (%)
Capim Esparto	Nabais <i>et al.</i> (2013)	1,36%
Resíduos fibrosos de cascas de arroz e palha, cascas de soja e girassol, cascas de cedro	Aref'yeva <i>et al.</i> (2020)	3,00 – 3,93%
Casca de coco e pinus	Loureiro (2012)	5,71% 11,40% 14,31% 9,08%
Acácia Negra	Linhares, Marcilio e Melo (2016)	3,80%
Coco de babaçu	Gomes <i>et al.</i> (2017)	9,90%

Fonte: Autor (2024).

O teor de cinzas é um indicador de qualidade do CA, onde quanto menor o teor maior a qualidade (Jaguaribe *et al.*, 2005). Não há uma faixa ideal determinada na literatura, no entanto, vários trabalhos reiteraram a relação entre teor de cinzas com a qualidade do CA. Diamadopoulos, Samaras e Sakellaropoulos (1992), por exemplo, verificaram que a capacidade de adsorção diminuiu quando o teor de cinzas era mais elevado. Nesta esteira, Monsalvo, Mohedano e Rodriguez (2011) concluíram que o elevado teor de cinzas influenciava negativamente o desenvolvimento poroso do material, informação também corroborada pelo trabalho de Liu *et al.* (2019).

No entanto, no caso de metais pesados, há estudos que indicam melhora na capacidade de adsorção relacionada ao teor e composição das cinzas. Jiang *et al.* (2015) verificaram que carvões ativados modificados com cobalto mostraram maior capacidade de remoção, indicando que a composição de cinzas contendo óxidos metálicos pode melhorar a adsorção de certos metais pesados.

3.3.5 Densidade aparente

A densidade aparente é obtida pela relação entre a massa do material utilizado e o volume, não sendo considerado no cálculo o volume total dos poros (ABNT, 1991). Loureiro (2012), por exemplo, encontrou valores de densidade de 0,53 a 0,74 g.cm⁻³ no carvão ativado a partir da casca do coco. Nunes *et al.* (2019) trabalharam com *Spondias mombin L.* (Taperebá/Cajá) e encontraram densidade aparente de 0,123 g.cm⁻³.

Os estudos também destacam a relação entre a densidade aparente e o rendimento do carvão. Irisarri *et al.* (2018) pesquisaram a ativação de carvão com diversos precursores e concluíram que a densidade aparente é um dos fatores que influenciam no rendimento do produto. Neves *et al.* (2011) observaram que precursores com densidade acima de 0,500 g.cm⁻³ produzem rendimentos superiores.

3.3.6 Área superficial

Em um sólido existem duas classificações possíveis de área superficial: externa e interna. A área superficial externa é constituída pelos espaços entre partículas, ao passo que a interna é formada pela parede de poros, sulcos e cavidades. A área superficial interna representa a maior parte da área total de um sólido (Perilli *et al.*, 2014; Teixeira, Coutinho e Gomes, 2001).

A área superficial de um CA está diretamente relacionada com seu potencial de adsorção, e é parâmetro utilizado para verificar o desenvolvimento de poros (Jawad *et al.*, 2021; Perilli *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2020). A determinação da área superficial de um sólido baseia-se na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente (CA). Normalmente se utiliza gases para esse fim. O sólido é exposto a um gás ou vapor, em um sistema fechado e isotérmico, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim, um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás até a massa do sólido e a pressão do gás tornem-se constantes. A quantidade de gás adsorvida está relacionada com a área superficial (Kacan, 2016).

Os materiais carbonáceos possuem certo grau de porosidade natural, com área superficial variando entre 10 e 15 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$. No decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial acima de 800 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Vukčević *et al.*, 2015). Nabais *et al.* (2013), por exemplo, produziram CA com área superficial de 1.122 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ e Zhang *et al.* (2018) conseguiram o CA com área superficial na ordem de 2.221,1 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto Zhang *et al.* (2020), conseguiram material adsorvente com 2.763 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ de área superficial. Em uma comparação livre, dez gramas do CA produzido por Zhang *et al.* (2020) possui área superficial (27.630 m^2) igual a 4,31 campos de futebol (6.400 m^2). Vale ressaltar que existem também carvões superativos que possuem área superficial de aproximadamente 3.000 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Kacan, 2016; Ma, X. *et al.*, 2020).

O método BET, sigla em inglês para Brunauer-Emmett-Teller, é o mais utilizado e considerado o padrão para a determinação da área superficial específica de materiais porosos, como o carvão ativado. Fornece informações sobre o volume total de poros, a distribuição do diâmetro dos poros e a área superficial microporosa (Brunauer, Emmett e Teller, 1938; Gregg e Sing, 1982).

A técnica se baseia na adsorção física multicamadas de um gás inerte, geralmente nitrogênio (N_2), na superfície do carvão ativado a uma temperatura de 77 K (aproximadamente -196,15°C). A quantidade de gás adsorvida em diferentes pressões determina a área superficial total do material, considerando que cada molécula de N_2 ocupa uma área específica na superfície (Brunauer, Emmett e Teller, 1938; Gregg e Sing, 1982; Leng *et al.*, 2021).

3.4 Teoria da adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície que ocorre em função da aderência de moléculas de um componente presente em uma fase fluida, líquida ou gasosa, (adsorvato) sobre a superfície de um sólido (adsorvente) (Alaqarbeh, 2021; Edzwald, 2010; Harja e Ciobanu, 2018). O processo de adsorção pode ser físico ou químico de acordo com a

natureza das interações entre o material adsorvido e a superfície do adsorvente, também chamado de fisissorção e quimiossorção (Atkins e Paula, 2021; Rouquerol *et al.*, 2013).

No processo de adsorção física (ou fisissorção) a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação fraca, que pode ser atribuída a forças de ligação intermoleculares fracas, como exemplo, as forças de ligação de Van der Waals e as forças de ligações eletrostáticas de polarização. Por se tratar de ligações fracas, o equilíbrio é estabelecido rapidamente, exceto quando ocorre a difusão através da estrutura porosa, e a energia envolvida no processo é insuficiente para o rompimento das ligações intermoleculares. Outra característica é que o aumento da temperatura ocasiona na diminuição da quantidade de material adsorvido (Atkins e Paula, 2021; Rouquerol *et al.*, 2013).

A adsorção química (ou quimiossorção) possui relação mais forte entre a superfície do adsorvente e material adsorvido. Neste caso, há a transferência de elétrons, resultando na modificação da distribuição das cargas elétricas da molécula adsorvida, portanto, ocorrem assim ligações químicas entre adsorvente e o adsorvato, usualmente covalentes, ocasionando a formação de uma única camada sobre a superfície sólida e irreversibilidade da ligação (Atkins e Paula, 2021; Harja e Ciobanu, 2018). A energia de adsorção está compreendida entre 50 e 200 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, tornando o processo irreversível e lento (Somasundaran, 2004).

Na Tabela 7 são apresentadas as principais características da adsorção física e química.

Tabela 7 – Principais características da adsorção física (fisissorção) e química (quimiossorção) de moléculas

(continua)

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças Eletrostáticas, como de van der Walls	Compartilhamento de elétrons
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção = 2 a 6 kcal/mol	Calor da adsorção = 10 a 200 kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômenos específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima a de adsorção

Tabela 7 – Principais características da adsorção física (fisiossalção) e química (quimiossorção) de moléculas

(conclusão)

Multicamada	Monocamada
Lenta ou rápida	Instantânea

Fonte: Adaptado de Clark (2010)

Os conceitos de quimiossorção e fisiossalção são distintos, contudo, esses dois tipos de adsorção não são completamente independentes. A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Nem todas as moléculas presentes em determinado fluido podem sofrer quimiossorção, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo, já a adsorção física é inespecífica (Atkins e Paula, 2021).

Vários fatores afetam a adsorção tais como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, a natureza do solvente e o pH do meio, o tamanho do poro, a densidade, os grupos funcionais presentes na superfície e a hidrofobicidade do material, a polaridade, o tamanho da molécula, a solubilidade, e a acidez ou basicidade (Cooney, 1998; Heidarinejad *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2020; Somasundaran, 2004).

Para Heidarinejad *et al.* (2020) e Rocha *et al.* (2012), a adsorção sofre influência, principalmente, das propriedades do adsorvato e da estrutura química da superfície. Para qualquer processo, os parâmetros mais relevantes são concentração da solução, temperatura, pH, tempo de contato e velocidade de agitação.

Entre os métodos mais utilizados para adsorção estão o ensaio de adsorção em batelada e o ensaio em coluna (Aktar, 2021). O primeiro, mais simples e eficiência em condições de laboratório, permite estudar a interação entre adsorvente e adsorvato em sistemas fechados, ideal para análises detalhadas de isotermas de adsorção. Já o ensaio em coluna, se aproxima mais das condições reais, onde a solução passa continuamente através de uma coluna preenchida com material adsorvente (Aktar, 2021; Brandani, 2021; Brandani e Mangano, 2021).

No processo de adsorção em batelada, uma massa específica do adsorvente é imersa em uma solução contendo o adsorvato a diferentes concentrações, usualmente em

um recipiente fechado. Este procedimento é utilizado para avaliar materiais adsorventes sob condições controladas e é amplamente utilizado em pesquisas básicas e aplicadas, para fluxos de processos descontínuos ou intermitentes (Aktar, 2021; Brandani, 2021).

Geralmente, a solução e o adsorvente são agitados constantemente em uma temperatura controlada para garantir a consistência dos resultados. A agitação é importante para minimizar possíveis efeitos de transferência de massa. Já a alteração da temperatura pode favorecer ou reduzir a eficiência da adsorção (pode ser exo ou endotérmica). Variáveis como o pH da solução, o grau de agitação, o tempo de agitação, são ajustadas para simular diferentes condições de ensaio. Após alcançar o equilíbrio, a mistura é geralmente filtrada ou centrifugada para separar o adsorvente da solução e, por fim, a quantidade de adsorvato removida é quantificada (Aktar, 2021).

Já o ensaio de adsorção em coluna é projetado para simular condições mais reais de tratamento contínuo, utilizando uma coluna vertical preenchida com o adsorvente, por onde passa, continuamente, uma solução contendo o adsorvato. Este método é utilizado para avaliar a eficácia dos adsorventes em processos dinâmicos e determinar sua vida útil (Brandani e Mangano, 2021; Patel, 2019).

Durante o ensaio, a concentração do adsorvato é monitorada na entrada e na saída da coluna, e a vazão da solução é controlada para otimizar a interação entre o adsorvato e o adsorvente, ajudando a determinar a capacidade do adsorvente de capturar o adsorvato sob diferentes condições de fluxo e concentração (Brandani e Mangano, 2021; Patel, 2019).

Um dos parâmetros importantes no ensaio de coluna é o tempo de detenção hidráulico, ou seja, o tempo em que a solução contendo o adsorvato passa em contato com o material adsorvente. Para se ter uma estimativa desse tempo, faz-se, no ensaio em batelada, o estudo cinético, o qual avalia a variação da capacidade de adsorção com o tempo. Já em coluna, este ensaio é substituído pelo estudo da curva de ruptura (ou curva de breakthrough) (Singh e Singh, 2018).

Wu *et al.* (2020) utilizaram 2 horas como tempo de detenção hidráulica e realizaram testes com água de drenagem agrícola, com concentrações de fósforo na ordem

de 1,86 a 2,47 mg.L⁻¹, alcançando remoção na ordem de 99%. No entanto, outros autores utilizaram tempos de detenção inferiores e obtiveram resultados satisfatórios, como Yin *et al.* (2020), que utilizaram 10 minutos e conseguiram remover 80% do fósforo de águas residuárias industriais, Jeong *et al.* (2014) utilizaram 36 minutos e Qiu *et al.* (2016) utilizaram 47 minutos e obtiveram 99% de remoção. Portanto, o tempo de detenção varia muito na literatura.

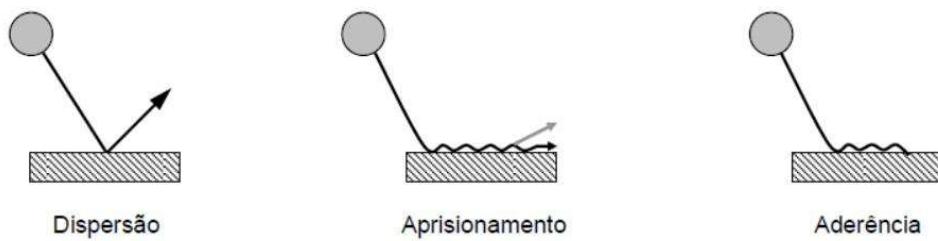
Em linhas gerais, o ensaio em batelada é mais utilizado para pesquisas detalhadas em laboratório, enquanto o ensaio em coluna simula melhor condições reais de operação. Ambos são importantes para o desenvolvimento de pesquisas em materiais adsorventes.

3.4.1 Cinética de adsorção

Langmuir (1916) propôs um modelo para o processo de adsorção. O modelo consiste na colisão da molécula com determinada superfície, onde a molécula pode ser capturada em um estado de ligação fraco, estado em que a partícula é confinada dentro de um sistema de compósito devido à inexistência de energia suficiente para escapar. A molécula precisa então encontrar um sítio vazio antes que ela possa aderir, senão a molécula pode sofrer dessorção.

O modelo dispersão, aprisionamento e aderência (*scattering, trapping e sticking*), considera a colisão de uma molécula com a superfície sólida. Na Figura 5 são ilustrados três processos que podem ocorrer durante a colisão.

Figura 5 – Diferentes processos de adsorção que podem ocorrer entre adsorvato e adsorvente



Fonte: Muranaka (2010).

- Quando ocorre a colisão da molécula com uma superfície indeformável, a molécula pode simplesmente saltar sem perder energia translacional. São as chamadas dispersões elásticas, onde não há transferência de energia.
- Quando a molécula colide com uma superfície deformável, a molécula pode perder energia, mas não necessariamente energia suficiente para ficar na superfície por um longo período. Neste caso, diz-se que a molécula dispersa inelasticamente. Em geral, se a molécula colide com a superfície e salta, inelásticamente ou elasticamente, diz-se que a molécula dispersa.
- Se a superfície é deformável, há casos em que a molécula ao colidir, pode perder energia translacional suficiente, permanecendo na superfície. Esse processo é conhecido como aprisionamento.
- Pode ocorrer também o caso em que a molécula é primeiramente aprisionada, ela perde energia suficiente e não deixa imediatamente a superfície. É o processo conhecido como aderência.

O aprisionamento ocorre quando a molécula perde energia e fica bem próxima à superfície. As velocidades de aprisionamento são determinadas pela velocidade na qual a energia é transferida entre a molécula incidente e a superfície. A aderência, por sua vez, é o processo em que a molécula incidente colide com a superfície e salta até encontrar um local para se adsorver. As velocidades são determinadas tanto pela velocidade de transferência de energia como pela habilidade da superfície de formar ligações (Masel, 1996).

3.4.2 Modelos cinéticos de adsorção

Os modelos cinéticos são representados por equações matemáticas usadas para descrever o perfil de adsorção de solutos por sólidos, o que permite conhecer mais sobre o processo de adsorção. Segundo Yener *et al.* (2006), o modelo de pseudo-primeira ordem possui como premissa que a adsorção ocorre pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente, e segue as Equações (3.5) e (3.6).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3.5)$$

$$q_t = q_e - q_e e^{-k_1 t} \quad (3.6)$$

Onde:

q_e = Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g⁻¹);

q_t = Capacidade de adsorção em um tempo t (mg.g⁻¹);

k = Constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹);

t = Tempo de reação (min).

No modelo de pseudo-segunda ordem, o adsorvato ocupa o adsorvente por dois sítios ativos (Blanchard, Maunaye e Martin, 1984). Tal modelo obedece ao modelo matemático da Equação (3.7).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.7)$$

Onde:

k = Constante de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (min⁻¹);

Annadurai, Juang e Lee (2002) apresentam o terceiro modelo, a difusão intra-partícula, onde o adsorvato passa pelos poros do adsorvente, e está de acordo com a Equação (3.8).

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (3.8)$$

Onde:

k_i = Constante de velocidade de difusão intra-partícula (mol.g⁻¹.min^{-1/2});

C = Valor de intersecção da reta com o eixo q_t .

A aplicabilidade dos modelos cinéticos é realizada através de análise gráfica e a avaliação dos dados, por análise de correlação da reta (R^2), que deve ter valor próximo a 1,00 para que o ajuste dos dados para determinado modelo seja satisfatório (Andia, 2009).

Segundo Sun, Lu e Yang (2004), muitos modelos promovem uma explicação simples e satisfatória para o processo global de adsorção. No entanto, em diversos casos, isso não ocorre e os gráficos são multilineares. Para melhor interpretar o comportamento

da adsorção nesses casos, é comum segmentar o gráfico em duas ou mais linhas retas e sugerir que o mecanismo de adsorção é controlado por cada linha reta.

3.4.3 Influência da porosidade na adsorção

Cada classificação de poro possui uma função particular no fenômeno de adsorção. Somente os microporos determinam praticamente a capacidade de adsorção de um carvão ativo: os quais representam quase a totalidade da superfície, conforme Tabela 8, e do volume do adsorvente, enquanto os macroporos e os mesoporos constituem as vias de passagem através dos microporos.

Os CAs com maior quantidade de microporos são utilizados para adsorção de gases e vapores. Os mesoporos são utilizados para a adsorção de moléculas maiores como corantes, já os macroporos são utilizados para o transporte de moléculas. Normalmente CAs possuem maior quantidade de microporos, porém os meso e macroporos desempenham importante papel para facilitar o acesso das moléculas do adsorvato para o interior da partícula (Atkins e Paula, 2021; Rouquerol *et al.*, 2013).

Tabela 8 – Características dos microporos, mesoporos e macroporos quanto ao diâmetro médio, volume poroso e superfície específica

Classificação	Diâmetro médio dos poros (mm)	Volume poroso (cm ³ /g)	Superfície específica (m ² /g)
Microporos	<2,00	0,20-0,60	400,00-900,00
Mesoporos	2,00-50,00	0,02-0,10	20,00-70,00
Macroporos	>50,00	0,20-0,80	0,50-2,00

Fonte: Adaptado de Atkins e Paula (2014)

A adsorção ocorre em três etapas, o macro transporte, que é o movimento do material orgânico através do sistema macroporo do carvão ativado; o micro transporte, que é o movimento do material através do sistema mesoporo e microporo do carvão ativado; e a sorção, que é a retenção física do material na superfície do carvão ativado, nos mesoporos e nos microporos (Muranaka, 2010; Yang, X. *et al.*, 2018).

3.4.4 Influência da área superficial na Adsorção

Como comentado na seção 3.3.6, a área superficial pode ser relacionada diretamente com o potencial de adsorção. A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície, ou seja, quanto maior a área superficial do adsorvato, maior seu potencial de adsorção (Gossuin e Vuong, 2018).

3.4.5 Influência do pH na Adsorção

Apesar da área superficial e distribuição de tamanho de poros serem parâmetros importantes, não se pode deixar de conhecer o pH do carvão. O pH determina o grau de distribuição das espécies químicas, os grupos funcionais, presentes na superfície do carvão, que desempenham papel importante na capacidade de adsorção do adsorvente e dos mecanismos de remoção dos adsorvato. (Qu *et al.*, 2009; Román *et al.*, 2020)

O ponto de carga zero (PZC), também conhecido como pH_{PZC}, é definido como o pH no qual a carga líquida total da partícula é nula, indicando equilíbrio entre o número de cargas positivas e negativas na superfície (Al-Maliky, Gzar e Al-Azawy, 2021; Morais, Page e Lund, 1976). Esse parâmetro é importante para prever o comportamento do adsorvente em solução.

O índice largamente utilizado para verificação de tendência de carregamento positivo ou negativo em função do pH, é o valor do mesmo requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, chamado de pH de ponto de carga zero (pH_{PZC}). Para valores de pH inferiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida, enquanto valores de pH superiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (Al-Maliky, Gzar e Al-Azawy, 2021; Appel *et al.*, 2003; Boas *et al.*, 2012; Du *et al.*, 2016; González-García, 2018; Morais, Page e Lund, 1976; Nascimento *et al.*, 2020; Popa e Visa, 2017). Essa variável é importante na adsorção, pois as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que ocorra maior interação eletrostática entre eles. Caso as cargas sejam iguais, haverá repulsão

eletrostática e a adsorção será reduzida (Bautista-Toledo *et al.*, 2005; Nascimento *et al.*, 2020).

No contexto do ponto de carga zero (PZC) e superfícies com carga variável, os grupos funcionais desempenham um papel na determinação das propriedades de superfície e nas interações com íons em solução (Lv *et al.*, 2022). Os grupos funcionais podem interagir por meio da doação ou aceitação de elétrons, influenciando assim as propriedades de carga e as interações de superfície. Por exemplo, grupos funcionais carregados, como os grupos carboxila (-COOH) ou amino (-NH₂), podem doar ou aceitar elétrons em diferentes condições de pH, afetando a carga líquida da superfície e, consequentemente, sua afinidade por íons em solução. Portanto, a presença e a natureza dos grupos funcionais em um material podem influenciar significativamente suas propriedades de superfície e sua capacidade de adsorção seletiva de íons (Ji *et al.*, 2023; Lv *et al.*, 2022).

3.4.6 Isoterma de adsorção

Segundo Nascimento *et al.* (2020), o equilíbrio de adsorção é um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre a análise do processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de determinado sólido entra em contato com certo volume do líquido contendo o soluto adsorvível a adsorção ocorre até que seja encontrado o equilíbrio da reação. Ou seja, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante.

Nesse estágio o sistema atinge o equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (q_e) pode ser determinada por:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.9)$$

Onde:

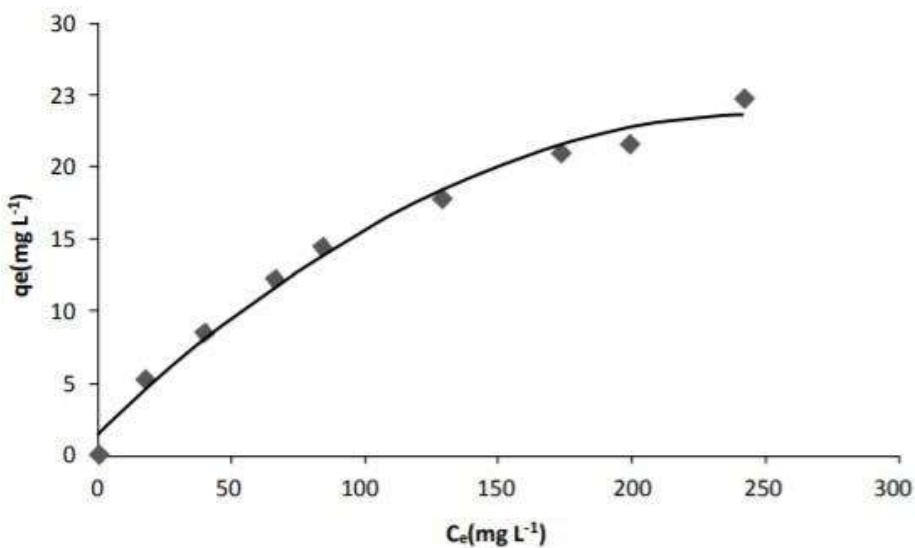
q = Capacidade de adsorção (mg.g⁻¹);

C₀ = Concentração inicial do adsorvato (mg.L⁻¹);

C_e = Concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);
 V = Volume da solução (L);
 m = Massa do adsorvente (g).

Para a construção da isoterma, utiliza-se uma massa de adsorvente e várias concentrações iniciais de adsorvato determinados à mesma temperatura, como o exemplo da Figura 6.

Figura 6 – Exemplo genérico de isoterma



Fonte: Nascimento *et al.* (2020)

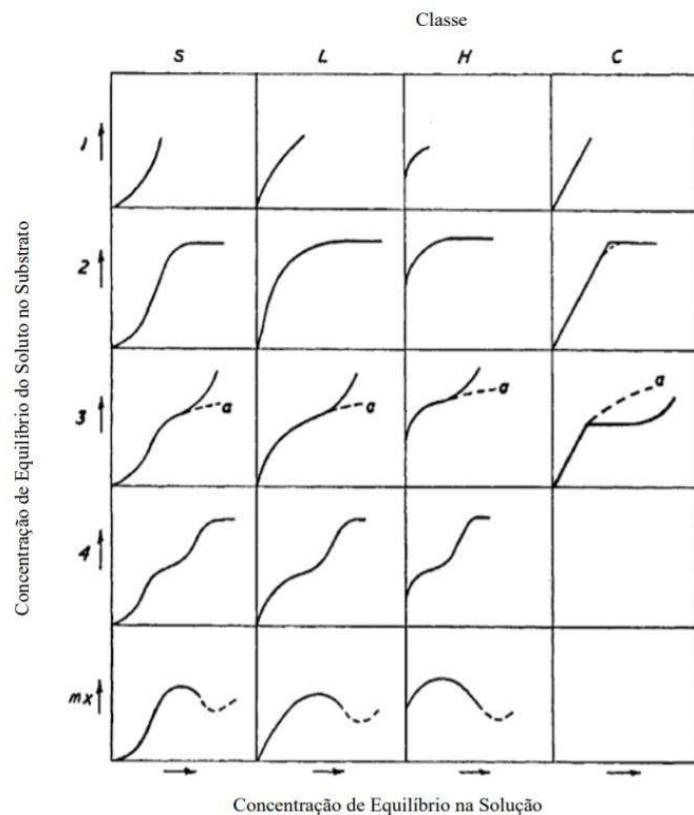
O potencial de adsorção de um material pode ser avaliado quantitativamente por meio das isotermas, as quais mostram a relação de equilíbrio entre a concentração de fase fluida e a concentração de adsorvato acumulada nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (Khan, Riazi e Al-Roomi, 2000; Pereira *et al.*, 2011; Piccin *et al.*, 2017).

A isoterma de adsorção é uma metodologia de representação dos estados de equilíbrio de um sistema de adsorção e o tratamento teórico. As isotermas constituem informação experimental fundamental para melhor definir entre diferentes carvões o mais apropriado para uma aplicação específica (Khan, Riazi e Al-Roomi, 2000; Piccin *et al.*, 2017).

Podem-se realizar ensaios de isotermas para várias temperaturas e gerar um conjunto de dados q versus Ce . Desta forma, é possível verificar a influência da temperatura no fenômeno da adsorção (Kinniburgh, 1986; Piccin *et al.*, 2017).

Com objetivo de analisar o comportamento do processo de adsorção, Giles *et al.* (1960) classificaram as isotermas em quatro grupos principais de acordo com a inclinação inicial da curva. Cada classe foi subdividida em várias, baseados na forma das partes superiores da curva. Os quatro grupos propostos por Giles *et al.* (1960) foram nomeadas de isotermas tipos S ("Spherical"), L ("Langmuir"), H ("High affinity") e C ("Constant partition"), conforme Figura 7.

Figura 7 – Tipos de isotermas de adsorção S (*Spherical*), H (*High Affinity*) e C (*Constant partition*)



Fonte: Giles *et al.* (1960).

O tipo S mostra que a adsorção inicial é baixa e aumenta com o número de moléculas adsorvida. Segundo Giles *et al.* (1960), isso indica que ocorreu associação entre moléculas adsorvidas, chamada de adsorção cooperativa. A afinidade entre adsorvente e soluto é baixa.

A isoterma do tipo L tem uma inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Para esse tipo de isoterma há alta afinidade entre o adsorvente pelo soluto a baixas concentrações. Ocorre a diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção com o aumento da concentração da solução.

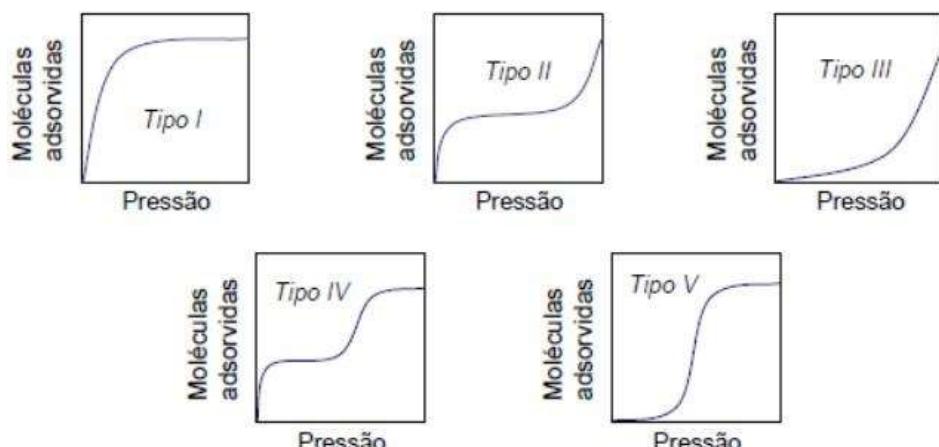
A isoterma do tipo H é um caso especial de curva do tipo L e pode ser obtida em sistemas em que a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

A isoterma C representa uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente resultando em uma curva de aspecto linear. As condições que favorecem o comportamento descrito nessa isoterma são sólidos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto.

Ainda segundo Giles *et al.* (1960), as isotermas C e L são muito próximas, podendo ser, em algumas situações, consideradas do mesmo tipo.

Outra classificação utilizada é a proposta por Brunauer, Emmett e Teller (1938), que especificaram cinco tipos de isotermas conforme Figura 8.

Figura 8 – Tipos de isotermas de adsorção I, II, III, IV e V



Fonte: Brunauer, Emmett e Teller (1938)

As características das isotermas apresentadas a seguir foram determinadas por Brunauer, Emmett e Teller (1938).

O tipo I é característico de sistemas compostos por adsorventes microporosos, onde o tamanho do poro não é muito maior que o diâmetro molecular do adsorvato. Nesse

sistema ocorre a formação de monocamada completa devido ao limite de saturação definido pelo completo preenchimento dos microporos dos adsorventes que fazem parte destes sistemas.

As isotermas do tipo II são típicas de adsorventes macroporosos ou não porosos. Brunauer, Emmett e Teller (1938) verificaram que até o ponto de inflexão (do gráfico) está representada a região em que a monocamada está completa, e desta região em diante inicia-se o processo de adsorção em multicamadas (com a elevação da pressão relativa).

As isotermas do tipo III, de forma similar ao tipo II, também são verificadas em adsorventes que apresentam grande variação no tamanho dos poros, porém sua principal característica é a forte interação entre as moléculas do adsorvato e a camada adsorvida que é maior do que a interação deste com a superfície do adsorvente.

No tipo IV e no tipo V, ocorre o fenômeno da distereose, ou seja, a curva de dessorção apresenta um valor de quantidade adsorvida menor do que a curva de adsorção para um mesmo valor de pressão relativa em equilíbrio, numa situação típica de irreversibilidade termodinâmica.

Aplicando modelagem com equações de isotermas, então a relação entre a capacidade de adsorção do adsorvente (q) e concentração do soluto na fase líquida (C_e) pode ser expressa na forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção pode ser calculada experimentalmente François *et al.* (2016), Latif, e Ibrahim (2009). Os modelos mais presentes na literatura são os de Langmuir e Freundlich (Gossuin e Vuong, 2018; Hameed, Din e Ahmad, 2007; Khan, Riazi e Al-Roomi, 2000; Nascimento *et al.*, 2020; Piccin *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2018), que serão descritos a seguir.

3.4.6.1 Modelo de Langmuir

A isoterma proposta por Langmuir (1916) parte de alguns pressupostos que ajudam a descrever o comportamento das moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente. Esses pressupostos são apontados a seguir:

- Existência de um número definido de sítios;

- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida, e não há interação entre as moléculas adsorvidas e os sítios vizinhos (adsorção independente);
- Adsorção ocorre em monocamada;
- Adsorção reversível.

A partir dessas afirmações, a isoterma de Langmuir é definida pela Equação (3.10).

$$q_e = \frac{k_L Q_0 C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3.10)$$

Onde:

Q_0 = Adsorção máxima (mg.g⁻¹);

q_e = Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g⁻¹);

C_e = Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L⁻¹);

k_L = constante do modelo (L/mg) equivalente à constante de equilíbrio químico em reações.

3.4.6.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich (1907) considera o sólido constituído por dois ou mais tipos distintos de sítios ativos (sólido heterogêneo), e ocorre em multicamadas. O modelo é baseado em uma distribuição exponencial para caracterizar sítios com diferentes energias adsorptivas (Nascimento *et al.*, 2020). A equação do modelo foi obtida empiricamente por Freundlich (1907) e é definida pela Equação (3.11).

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.11)$$

Onde:

q_e = Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g⁻¹);

C_e = Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L⁻¹);

k_f = Constante de Freundlich (mg.g⁻¹)(L/mg)^{1/n}.

n = Constante de Freundlich relacionada com a intensidade do processo de adsorção.

3.4.6.2 Modelo de Sips

O modelo proposto por Sips (1948) apresenta uma combinação entre os modelos de Freundlich (1907), e modelo de Langmuir (1916). A sua forma não linearizada é expressa pela Equação (3.12).

$$q_e = \frac{q_{ms}(K_s C_e)^{\frac{1}{n_s}}}{1 + (K_s C_e)^{\frac{1}{n_s}}} \quad (3.12)$$

Onde:

q_e = Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g⁻¹);

q_{ms} = Capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹);

K_s = Constante de Sips (L.mg⁻¹);

C_e = Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L⁻¹);

n_s = Índice de heterogeneidade (adimensional).

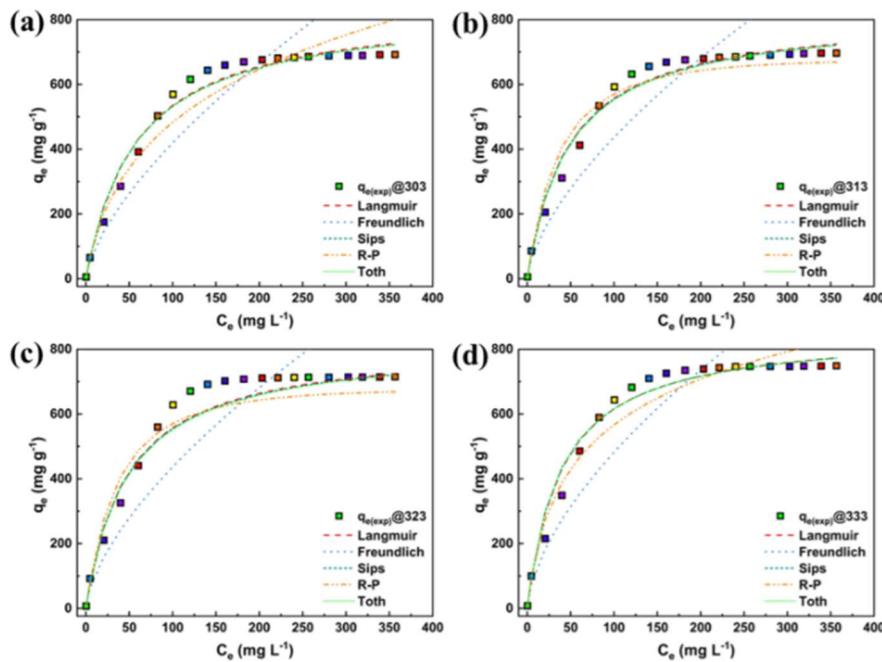
Quando o índice de heterogeneidade atinge o valor unitário ($n_s = 1$) para um material homogêneo, o modelo se aproxima da equação de Langmuir, e de forma análoga, quando C_e e K_s apresentam valores baixos, o modelo se aproxima da equação de Freundlich.

3.4.6.3 Utilização dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips

A utilização dos modelos de isotermas ocorre através da obtenção do coeficiente de correlação/determinação (R^2) dos dados obtidos experimentalmente com os modelos matemáticos (Equações 3.9 e 3.10) com determinado grau de significância. O modelo que mais se ajusta aos dados experimentais trará as características do processo de adsorção.

Gonçalves *et al.* (2013) por exemplo, verificaram a adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cobre em solo argiloso, e concluíram que o modelo de Freundlich melhor se adequou considerando significância de 5%, com $R^2 = 0,962$. Na Figura 9, é exemplificada, através do trabalho de Deb *et al.* (2023), a aplicação dos modelos. Os modelos estão representados por linhas tracejadas, enquanto os dados experimentais são representados por pequenos quadrados.

Figura 9 – Isotermas de adsorção do cobre no solo estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich



Fonte: Deb *et al.* (2023)

Na Tabela 9, a seguir, os modelos de isoterma e suas respectivas características estão sintetizados para melhor visualização.

Tabela 9 – Tabela resumo dos modelos de isoterma e suas características

Modelo	Langmuir	Freundlich	Sips
Características	Adsorção em sítios específicos e homogêneos do adsorvente	Heterogeneidade da superfície do adsorvente e adsorção em multicamada	Pode descrever comportamento tanto para monocamada quanto para multicamada
Aplicabilidade	Superfícies com sítios idênticos	Superfícies heterogêneas, não-lineares	Variação na afinidade com a concentração, heterogeneidades
Fonte	Langmuir (1916)	Freundlich (1907)	Sips (1948)

Fonte: Adaptado de Langmuir (1916), Freundlich (1907) e Sips (1948).

Diante disso, pode-se afirmar que segundo pesquisa de Gonçalves *et al.* (2013), a adsorção possui como característica a heterogeneidade da superfície do adsorvente, e adsorção em multicamadas.

3.5 Remoção de Fósforo

O fósforo está presente em esgoto sanitário e efluentes industriais, sendo o principal causador do problema da eutrofização, que ocorre quando o fósforo (P) e o nitrogênio (N) são disponibilizados no meio (Rast e Thornton, 1996; Sperling, 2011).

Como principal nutriente no meio aquático, o fosforo tem sido considerado como o fator limitante responsável pela eutrofização da água, que esgota o oxigênio, afeta as formas de vida aquáticas e põe em risco a qualidade da água (Chouyyok *et al.*, 2010; Dhiman, 2016; Sathyamoorthy e Sushmitha, 2020). A poluição por fósforo inclui águas residuárias municipais e industriais, drenagem agrícola, escoamento de águas pluviais e fontes domésticas (Sperling, 2011). Portanto, o excesso de fosfato presente na água residual deve ser removido antes de ser descartado em corpos d’água, como rios ou lagos.

A eutrofização é um problema ambiental global, principalmente causado pelo excesso de P e N (Carpenter *et al.*, 1998; Sathyamoorthy e Sushmitha, 2020; Vollenweider, 1992). A introdução de N e P, em determinadas quantidades, altera a estrutura da nutrição da comunidade biológica presente na água (Chaffin *et al.*, 2014). A relação entre N e P pode afetar as redes tróficas e os ciclos biogeoquímicos dos ecossistemas aquáticos (Yan *et al.*, 2016) e é regulada por fatores ambientais e organismos aquáticos (Dhiman, 2016; Sereda e Hudson, 2011).

No Brasil há vários casos famosos de corpos d’água em diferentes estágios de eutrofização. O Reservatório de Guarapiranga, utilizado como importante fonte de abastecimento público de água em São Paulo, tem sido eutrófico por várias décadas. A eutrofização começou por volta de 1975 devido ao aumento explosivo da população humana na bacia hidrográfica, resultando em uma grave eutrofização desde os anos 1990 (Fontana *et al.*, 2014).

O Reservatório de Barra Bonita, no Rio Tietê, durante o período de 1985-1986, foi observada uma predominância de Cyanophyta, indicando um estado eutrófico severo (Matsumura-Tundisi e Tundisi, 2005).

Os reservatórios do Rio Doce, em Minas Gerais e no Espírito Santo, após o colapso da barragem de Fundão em 2015, sofreram aumento significativo na eutrofização,

como evidenciado pelo aumento nos níveis de clorofila-a e mudanças nos parâmetros de qualidade da água (Coimbra, Alcântara e Souza Filho, 2021).

O Lago Paranoá, em Brasília-DF, enfrenta eutrofização severa devido ao aumento de nutrientes provenientes de atividades humanas. Um estudo realizado em uma estação fixa de coleta evidenciou altas densidades de organismos zooplânctônicos, especialmente durante os períodos secos (Padovesi-Fonseca, Mendonça-Galvão e Rocha, 2002).

Um dos casos mais emblemáticos é o da Represa Billings (Figura 10), um reservatório localizado em São Paulo, que apresenta significativo grau de eutrofização devido aos despejos irregulares de resíduos sólidos e esgotos (Cardoso-Silva *et al.*, 2014; Milz *et al.*, 2022).

Figura 10 – Represa Billings (São Paulo) com aspecto característico de corpo hídrico eutrofizado



Fonte: G1-SP (2016)

Segundo Cardoso-Silva *et al.* (2014) e Milz *et al.* (2022), o lançamento de efluentes domésticos no leito dos rios Tietê e Pinheiros, ao longo do tempo, acabou por acarretar um acelerado processo de eutrofização no reservatório. Outro agravante da qualidade das águas da represa Billings foi o avanço da urbanização e de outras atividades antrópicas, que levaram ao desmatamento acelerado do entorno e à ocupação intensa dos arredores por atividades irregulares.

O fósforo pode ser encontrado em meio aquático em forma de ortofosfatos, polifosfatos e fósforo orgânico, sendo suas concentrações nos esgotos urbanos variadas,

e influenciadas pela presença de despejos industriais e cargas não pontuais (Sperling, 2011). Sawyer, Mccarty e Parkin (2003) estimam que o fósforo nas formas inorgânicas apresente concentração de 2 a 3 mg.L⁻¹ e de 0,5 a 1 mg.L⁻¹ para formas orgânicas, e que cada habitante contribui diariamente com 1,5g de fósforo na composição dos esgotos domésticos, enquanto Sperling (2011) estima que a contribuição per capita de fósforo orgânico é de 0,3 a 1,5 g, e 0,7 a 3,0 g para o fósforo inorgânico.

Para o controle do lançamento de fósforo no meio ambiente a legislação brasileira prevê através da Resolução Conama nº 357 (Brasil, 2005a), padrões de qualidade considerando a classe do corpo receptor e a velocidade de escoamento do mesmo. A Resolução Conama nº430 (Brasil, 2011) complementa a Resolução nº357 e estabelece padrões de lançamento, e, segundo Santos (2006), a resolução nº 359 (Brasil, 2005b) estabelece limites para a utilização de fósforo na produção de detergentes em pó, sendo permitido no máximo 4,8% da concentração total do produto.

Muitas tecnologias de remoção vêm sendo implementadas para melhoria na operação das estações de tratamento de esgotos visando a remoção do fósforo, pois em corpos receptores sensíveis, como lagos, represas e estuários, a remoção biológica e química de nutrientes é de grande relevância. As novas tecnologias objetivam não somente a remoção da matéria orgânica, mas também a remoção dos nutrientes fósforo e nitrogênio (Bunce *et al.*, 2018; Delazare, 2004; Yuan *et al.*, 2021).

Vários métodos têm sido amplamente aplicados na remoção de fosfato de efluentes, como precipitação química, remoção bacteriana e adsorção por materiais. A precipitação química de fosfato com cátions metálicos, como Ca²⁺, Al³⁺ e Fe³⁺, é um método efetivo de remoção de fosfato de efluentes, porém não é adequado para águas residuais com alto teor de fosfato devido ao grande consumo de produtos químicos. A remoção de fosfato por bactérias acumuladoras de fósforo em lodo ativado também é amplamente usada em estações convencionais de tratamento de esgoto, no entanto a remoção do fosfato é limitada por condições biológicas e composição de águas residuais (Bunce *et al.*, 2018; Xiong e Peng, 2008). Além disso, esta abordagem produz lodo em excesso com elevadas concentrações de fosfato e outros poluentes tais como metais pesados, que são notavelmente difíceis e dispendiosos de tratar (Wen, Zhang e Dai, 2014).

Segundo Ferreira Filho, Marguti e Piveli (2009), a remoção de fósforo pode ser feita por precipitação química com aplicação de sais de alumínio ou ferro logo antes ou após o processo biológico. O tratamento por processo físico-químico possui vantagem em relação ao processo biológico por possuir alta eficiência de remoção de fósforo e pode ser um processo flexível. Os processos biológicos apresentam maior complexidade por dependerem das condições ambientais.

Em meio a diversos tipos de tratamento, são observadas maiores remoções de fósforo quando se utiliza o tratamento físico-químico por floco-decantação com o uso de sais inorgânicos. Estes agem como coagulantes nos coloides e sólidos suspensos das cargas poluentes. Os principais agentes coagulantes utilizados para remoção de fósforo são os sais de alumínio ou ferro (Ge *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2022). O processo físico-químico para a remoção de fósforo apresenta algumas vantagens em relação à remoção biológica, como o fácil controle do processo e rapidez. Pode ser automatizado e principalmente ocupa menor espaço para instalação com menor custo (Ferreira Filho, Marguti e Piveli, 2009).

Em meio a esses métodos, a adsorção parece ser considerada uma das tecnologias mais promissoras para remoção de fosfato, pois é simples de operar, possui custo baixo, alta eficiência de remoção e versatilidade para diferentes vazões (Drenkova-Tuhtan *et al.*, 2017; Trifi *et al.*, 2019; Usman *et al.*, 2022; Xiong e Peng, 2008). Assim, inúmeros adsorventes têm sido amplamente utilizados para a remoção de fósforo em águas residuais. Esses adsorventes incluem nanomateriais e nanopartículas (Usman *et al.*, 2022), esferas de alginato de cálcio (Trifi *et al.*, 2019), partículas magnéticas nanocompósitas (Drenkova-Tuhtan *et al.*, 2017), compósitos de grafeno-lantânio (Chen *et al.*, 2016), nanofibras de carbono ativado modificadas com óxidos de ferro e zircônio (Xiong *et al.*, 2017), membranas de quitosana incorporadas com lantânio (Karthikeyan, Banu e Meenakshi, 2019) e compósitos de quitosana-montmorilonita com lantânio (Banu, Karthikeyan e Meenakshi, 2018). A grande desvantagem desses adsorventes é que podem conter poluentes orgânicos e metais pesados, e estes podem ser liberados durante o processo de tratamento (Wen, Zhang e Dai, 2014).

Na Tabela 10 a seguir apresenta os estudos mencionados anteriormente, com seus respectivos materiais precursores e a eficiência de remoção ou capacidade de adsorção de fósforo em cada caso.

Tabela 10 – Eficiência de Remoção de Fosfato e Capacidade de Adsorção por Diferentes Materiais Adsorventes

Autor (Ano)	Material Precursor	Eficiência de Remoção ou Capacidade de adsorção
Usman <i>et al.</i> (2022)	Nanomateriais/Nanopartículas	102 a 163,02 mg g ⁻¹
Trifi <i>et al.</i> (2019)	Esferas de Alginato de Cálcio	89,50%
Drenkova-Tuhtan <i>et al.</i> (2017)	Partículas Magnéticas Nanocompósitas	> 90,00%
Chen <i>et al.</i> (2016)	Compósito de Grafeno-Lantânio	82,60 mg g ⁻¹
Xiong <i>et al.</i> (2017)	Nanofibras de Carbono Ativado Modificadas	26,30 mg g ⁻¹
Karthikeyan, Banu e Meenakshi (2019)	Membranas de Quitosana com Lantânio	76,60 mg g ⁻¹ para fosfato, 62,60 mg g ⁻¹ para nitrato
Banu, Karthikeyan e Meenakshi (2018)	Compósito de Quitosana-Montmorilonita com Lantânio	128,50 mg g ⁻¹ (92% de remoção de fosfato)

Fonte: Autor (2024).

Qian *et al.* (2017) analisaram os efeitos de nanotubos de carbono sobre o comportamento da adsorção de fósforo em sedimentos aquáticos, e Wang *et al.* (2016) investigaram a adsorção de fósforo por adsorvente cerâmico carregado com partículas de ferro. Ambos conseguiram comprovar a alta eficiência do processo de adsorção na remoção do fósforo.

Mahardika, Park e Choo (2018) por exemplo, analisaram o carvão ativado granular impregnado com ferrihidrita para remoção de fósforo do efluente secundário de águas residuárias, e constataram que a remoção de fósforo foi substancial, sendo a capacidade máxima de sorção estimada em 5,73 mg de fósforo para cada grama de carvão ativado.

Diante da problemática do fósforo, diversas tecnologias são utilizadas objetivando a remoção do mesmo, dentre elas, o uso de nanopartículas de ferro zero valente que tende a potencializar a remoção de contaminantes através da adsorção, conforme apresentado no item 3.6 a seguir.

3.6 Ferro zero valente

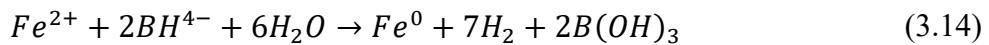
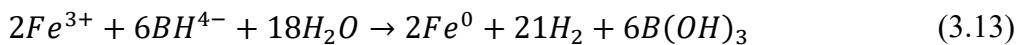
O crescimento global acentuado e o aumento das atividades produtivas ocasionam muitas alterações ambientais em níveis elevados, reduzindo significativamente a qualidade do solo, ar e água. Com objetivo de promover a correção das contaminações ambientais, muitas tecnologias vêm sendo estudadas. Dentre estas, a nanotecnologia, a qual pode ser aplicada na remediação de uma grande variedade de contaminantes, promovendo a redução nos custos e obtendo maiores eficiências de remediação (Ghosh e Webster, 2021; Karn, Kuiken e Otto, 2009; Yuan *et al.*, 2020).

Dentro dessa perspectiva, nanopartículas de óxido de zinco, titânia, nanotubos de carbono, nanopartículas de ferro zero-valente (nFeZ), ou *Nanoscale Zero Valent Iron*, (nZVI) e outros são investigados para a remoção de corantes presentes na água (Chen *et al.*, 2011; Tanhaei *et al.*, 2015; Zare *et al.*, 2015). Variações de nFeZ são capazes de tratar vários poluentes tóxicos e perigosos bem como solos contaminados (Li *et al.*, 2017; Zare *et al.*, 2015).

Outra aplicabilidade das nFeZ é a remoção de metal pesado de águas residuárias industriais. Li *et al.* (2017b), por exemplo, elaboraram um processo de tratamento envolvendo nFeZ onde conseguiram reduzir a concentração de Cu(II) de 103 para 0,16 mg.L⁻¹ e As(V) de 110 para 0,29 mg.L⁻¹, representando remoção média superior a 99,5%. Li *et al.* (2017a) verificaram ainda que em alguns momentos da pesquisa a concentração de entrada de As e Cu era superior a 500 mg.L⁻¹, no entanto a saída (pós-tratamento) se manteve sempre inferior a 1 mg.L⁻¹. Os pesquisadores testaram também a remoção de outros íons metálicos como Co, Cr, Ni, Pb e Zn, e todos foram reduzidos à ordem de 0,1 mg.L⁻¹.

A técnica mais observada para síntese de nFeZ é a redução do ferro (FeCl₃ ou FeSO₄) através do borohidreto de sódio (NaBH₄), obtendo partículas com diâmetro na faixa de 10 a 100 nm, e área superficial na ordem de 14 a 35 m²g⁻¹. O pequeno tamanho das partículas e elevada área superficial são características que proporcionam o grande potencial de sua utilização para remediação de águas e solos contaminados (Boonruam *et al.*, 2021; Hamdy, 2021; Yuvakkumar *et al.*, 2011).

De forma geral, as reduções dos íons férricos (Fe^{3+}) e ferrosos (Fe^{2+}) ocorrem segundo a reação presente nas equações (3.13) e (3.14). O ferro de valência neutra (Fe^0) precipita de imediato com a cor preta, também ocorre a formação do gás hidrogênio (H_2) durante toda a reação (Yuvakkumar *et al.*, 2011).



Em comparação com outros materiais, as nFeZ tem área superficial específica maior e alta reatividade. Além disso, as nFeZ se caracterizam por serem materiais não tóxico. Quando o ferro reage com a água, forma-se uma fina camada de óxido, que é expressa como oxi-hidroxido ($FeOOH$) e gás hidrogênio (Hamdy, 2021; Li e Zhang, 2006). Como resultado, as nFeZ apresentam estrutura núcleo-superfície com um núcleo de ferro zero valente e hidróxidos de ferro como superfície. Devido a esta estrutura característica, as nFeZ apresentam propriedades únicas e uma capacidade química dupla de oxirredução (Boonruam *et al.*, 2021; Hamdy, 2021; Yan *et al.*, 2012).

Segundo Li, Elliott e Zhang (2006), o custo de produção de nFeZ alcançou US\$ 500 por quilograma nos anos 90. Em 2006, os autores estimaram que o preço de produção cairia para cerca de US\$ 100 por quilograma. No entanto, em 2020, Ullah, Faiz e Leng (2020) quantificaram o custo de produção em US\$ 200 por quilograma, indicando uma redução significativa no custo de produção ao longo dos anos. Porém, essa redução foi menor do que a prevista por Li, Elliott e Zhang (2006).

3.7 Adsorção de fósforo usando ferro zero valente em biocarvão

Neste subtópico serão apresentadas pesquisas que utilizaram biocarvão carregado com nanopartículas de ferro zero valente como uma solução eficiente para a adsorção de fósforo.

Ai *et al.* (2022) desenvolveram um compósito de ferro zero valente dopado com enxofre suportado em biocarvão utilizando razão mássica de 3:1:1 (biocarvão/enxofre/ferro zero valente). Em seus experimentos em batelada observou a capacidade máxima de adsorção de fósforo de 25 mg.g^{-1} . O processo de adsorção se

ajustou aos modelos de pseudo-primeira ordem e de Langmuir, indicando que a adsorção foi predominantemente dominada pela fisiossalção e ocorreu em monocamada. O adsorvente criado por Ai *et al.* (2022) mostrou-se eficaz em ampla faixa de pH (2,19 a 9,10), indicando ampla aplicabilidade, e não resultou em poluição secundária por liberação de íons metálicos.

Ren *et al.* (2021) investigaram a viabilidade de uso de biocarvão enriquecido com ferro zero-valente para recuperação de fósforo em águas eutrofizadas. O adsorvente foi preparado a partir da palha da cana-de-açúcar com pirólise em diferentes temperaturas (300, 500, 700 e 900 °C). O biocarvão com maior capacidade foi o preparado à 700 °C, apresentando uma capacidade máxima de 95,2 mg.g⁻¹. O modelo cinético que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem, e o modelo de equilíbrio que mais se aproximou foi o de Freundlich, sugerindo adsorção não uniforme com diferentes energias de ligação.

Os autores também confirmaram a formação de compostos de Fe-P após a adsorção. O biocarvão foi utilizado posteriormente como fertilizante na cultura do trigo. A adição de até 0,5% em massa do biocarvão promoveu o crescimento das plantas, enquanto concentrações maiores inibiram devido à toxicidade do ferro.

Bezza e Chirwa (2021) também utilizaram adsorvente enriquecido com nanopartículas de ferro zero-valente, sintetizadas a partir da redução do cloreto férrico com borohidreto de sódio. Eles verificaram através de microscopia eletrônica de transmissão que as nanopartículas estavam bem dispersas e firmemente aderidas à superfície do carvão ativado, prevenindo a agregação e a subsequente perda de área de superfície ativa.

Nos experimentos de adsorção em batelada, os autores conseguiram remoção de fósforo (especificamente na forma de fosfatos) na ordem de 99,5% com dosagem de 8 g/L, e verificaram que a remoção diminuiu com o aumento do pH, de 99,5% a pH 3 para 12% a pH 11, devido à repulsão entre os íons hidroxila (OH⁻) na superfície das nanopartículas de ferro e os ânions fosfato.

Bezza e Chirwa (2021) verificaram ainda que o modelo de Langmuir ajustou-se melhor aos dados experimentais, indicando adsorção em monocamada uniforme, e a

capacidade máxima de adsorção calculada pelo modelo de Langmuir foi de 68 mg.g⁻¹, enquanto o modelo cinético que promoveu melhor ajuste foi o de pseudo-segunda ordem, indicando que a quimiossorção foi o principal mecanismo de adsorção no sistema.

Ma *et al.* (2020a) investigaram os mecanismos de remoção de fósforo (especificamente o íon fosfato) utilizando biocarvão de palha de colza carregado com ferro zero-valente. Os autores compararam as capacidades máximas obtidas pelo adsorvente sem ferro (RSBC) e com ferro (nFeZ-RSBC) e constataram quem a capacidade máxima após adição do ferro zero-valente foi 3,47 vezes superior (3,49 mg.g⁻¹ e 12,14 mg.g⁻¹, respectivamente para RSBC e nFeZ-RSBC). A faixa de pH ótimo para a adsorção foi de 2 a 8. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou, assim como o modelo de Sips, sugerindo quimiossorção como principal mecanismos em superfícies tanto homogêneas quanto heterogêneas.

Singh e Singh (2018) sintetizaram material adsorvente a partir de resíduos de cortiça e enriquecidos com ferro zero-valente. A adsorção do fósforo na forma de fosfato encontrou condições ótimas à temperatura de 60 °C, pH de 3,5 e dosagem de 0,4 g/L de adsorvente, resultando em uma capacidade máxima de remoção de 152,12 mg.g⁻¹. O modelo cinético que melhor correspondeu aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, indicando quimiossorção, enquanto o modelo de Langmuir sugeriu adsorção em monocamada uniforme.

Khalil *et al.* (2016) utilizaram adsorvente enriquecido com nanopartículas de ferro zero-valente na proporção de 2:1 (nFeZ /CA) para remoção de nitratos e fosfatos simultaneamente. Eles compararam a adsorção antes e após enriquecimento, e obtiveram aumento da eficiência em 50% para nitrato e 100% para fosfato, alcançando capacidade máxima de 15 mg.g⁻¹ para fosfatos. A adsorção ocorreu em monocamada (melhor aproximação com modelo de Langmuir) e predominantemente por quimiossorção (melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem).

Eljamal *et al.* (2016) testaram a adsorção de fósforo usando adsorvente com ferro zero-valente na presença de cloreto de cobre. Os autores conseguiram 50 mg.g⁻¹ como capacidade máxima de adsorção, com modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda

ordem se alternaram a depender do pH utilizado, sendo que o modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou melhor na maioria das vezes, indicando fisiossalção.

Liu *et al.* (2021) prepararam nFeZ carregado em *biochar* baseado em sedimentos para a remoção simultânea de nitrato e fosfato com razão de 1:1 (biocarvão/nFeZ). A pesquisa demonstrou que o nFeZ -SBC teve uma capacidade de remoção de 99,21% para fosfato, utilizando mecanismos de redução e complexação. Os modelos cinéticos que mais se aproximaram foram o de pseudo-primeira ordem para o nitrato e pseudo-segunda ordem para o fosfato, indicando quimossalção como mecanismo predominante no caso da adsorção deste último.

A Tabela 11 sistematiza os resultados apontados pelos autores supracitados.

Tabela 11 – Tabela resumo dos principais resultados dos autores que utilizaram adsorvente combinado com nanopartículas de ferro zero-valente

Modelo de Equilíbrio	Modelo Cinético	Capacidade de adsorção (mg.g ⁻¹)	Autor
Langmuir	Pseudo-primeira ordem	25,00	Ai <i>et al.</i> (2022)
Freundlich	Pseudo-segunda ordem	95,50	Ren <i>et al.</i> (2021)
Langmuir	Pseudo-segunda ordem	68,00	Bezza e Chirwa (2021)
Sips	Pseudo-segunda ordem	12,14	Ma <i>et al.</i> (2020a)
Langmuir	Pseudo-segunda ordem	152,12	Singh e Singh (2018)
Langmuir	Pseudo-segunda ordem	15,00	Khalil <i>et al.</i> (2016)
Langmuir	Pseudo-primeira ordem	50,00	Eljamal <i>et al.</i> (2016)
-	Pseudo-segunda ordem	99,21% (remoção)	Liu <i>et al.</i> (2021)

Fonte: Autor (2024).

As diversas pesquisas citadas mostram uma tendência comum no uso de adsorventes carregados com nanopartículas de ferro zero-valente para a remoção de fósforo. Todos os autores observaram que as nFeZ melhoraram significativamente a capacidade de adsorção do biocarvão, independente da fonte de biomassa ou do processo de ativação. A quimossalção foi identificada como mecanismo predominante na adsorção na maioria dos estudos, frequentemente ajustando-se melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, como no caso dos trabalhos de Ren *et al.* (2021), Bezza e Chirwa (2021), Ma *et al.* (2020a), Singh e Singh (2018), e Khalil *et al.* (2016). Além

disso, o modelo de equilíbrio de Langmuir foi o que mais se aproximou aos dados experimentais das diversas pesquisas, sugerindo adsorção em monocamada uniforme, como no caso de Ai *et al.* (2022), Bezza e Chirwa (2021), Singh e Singh (2018), e Khalil *et al.* (2016). Estes trabalhos também destacaram a eficiência do adsorvente em uma grande faixa de pH, apontando ampla aplicabilidade e viabilidade de aplicação de biocarvão carregado com nFeZ para remoção de fósforo.

Os estudos destacam quatro mecanismos principais que promovem a adsorção no uso de *biochar* enriquecido com nanopartículas metálicas: alteração da morfologia, troca de ligantes e formação de complexos de superfície, atração eletrostática, e potencialmente a co-precipitação.

O *biochar* modificado por metais, incluindo nFeZ, geralmente possui uma área de superfície específica e volume de poros maiores do que o *biochar* não modificado. Isso é atribuído à formação de nanopartículas metálicas na superfície do *biochar*. Essa mudança na morfologia do *biochar* pode resultar na geração de mais locais de adsorção para fósforo devido ao aumento da área de superfície e do tamanho dos poros (Jung *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2016; Yang, Q. *et al.*, 2018; Yuan *et al.*, 2020).

A adsorção de fósforo pelo *biochar* modificado com nFeZ pode ocorrer através da troca de ligantes, substituindo grupos hidroxila (OH^-) por íons fosfato (H_2PO_4^-) na superfície do material. Isso resulta na formação de complexos de superfície que ligam os íons fosfato mais firmemente ao material (Yuan *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2009).

A adsorção de fósforo também pode ser impulsionada pela atração eletrostática entre os íons fosfato negativamente carregados na água e as áreas positivamente carregadas na superfície do *biochar* modificado com nFeZ (Cai *et al.*, 2017).

O processo de co-precipitação pode ocorrer quando os íons fosfato no esgoto interagem com os íons ferro presentes no *biochar* modificado com nFeZ, formando precipitados insolúveis que são removidos da solução (Yuan *et al.*, 2020).

O *biochar* enriquecido com nanopartículas de metal, incluindo nanopartículas de ferro, é discutido como uma solução altamente viável para os desafios ambientais e

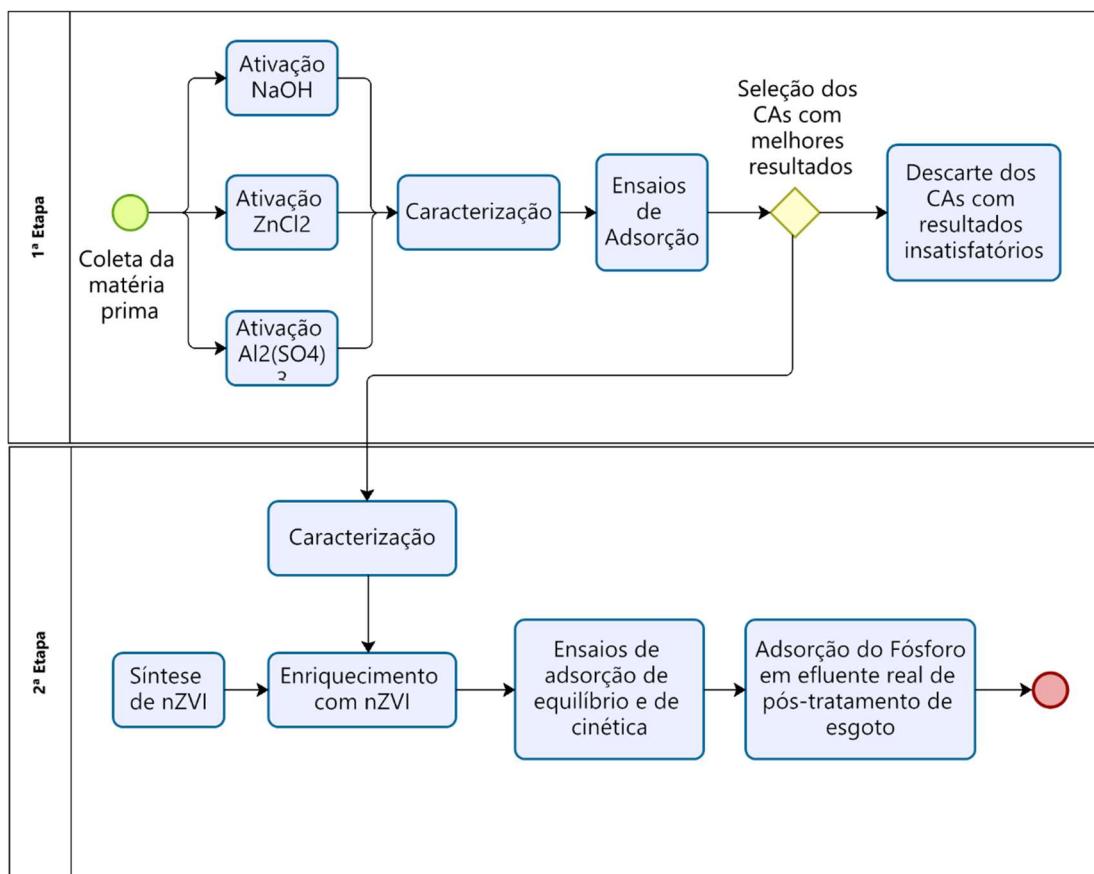
agrícolas atuais em termos de descarga e reutilização de fósforo, devido à ampla disponibilidade de matérias-primas de *biochar* e à maturidade da tecnologia para fabricar *biochar* (Yuan *et al.*, 2020).

Diante da seletividade das nanopartículas de ferro na remoção de fósforo, esta pesquisa propõe a criação de carvão ativado a partir do caroço do Taperebá/Cajá (*Spondias mombin L.*) enriquecido com nanopartículas de ferro zero-valente para verificar sua eficiência na remoção para remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento de esgoto (pós-tratamento).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa foi realizada no Laboratório Multiusuário de Tratabilidade de Águas (LAMAG) da Universidade Federal do Pará (UFPA), no Laboratório de Esgotos do Instituto Federal do Pará (IFPA), *campus* Conceição do Araguaia, e no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias (LabTAR) da Universidade Federal do Oeste do Pará, *campus* Santarém. A metodologia da pesquisa foi dividida em duas etapas, sendo a primeira responsável pelos procedimentos de coleta da matéria prima, ativação do carvão, caracterização do carvão ativado, ensaios de adsorção e seleção dos carvões com melhores resultados. O esquema a seguir da Figura 11 representa o fluxograma da metodologia adotada.

Figura 11 – Fluxograma dos processos adotados na metodologia e suas respectivas etapas



Fonte: Autor (2024).

O critério de seleção dos CAs para a segunda etapa baseou-se na capacidade de adsorção (em mg.g^{-1}) e no percentual de remoção do corante azul de metileno, o qual é um adsorvato bastante estudado na literatura.

Considerando a complexidade do número de variáveis envolvidas (temperatura de pirólise, ativador químico e tempo de pirólise) e as restrições de custo operacional, foi estabelecido o critério de corte. Prosseguir sem o estabelecimento deste corte seria extremamente oneroso e demorado, comprometendo a viabilidade da pesquisa. Assim, apenas os CAs que demonstraram capacidade de remover pelo menos 90% da concentração de azul de metileno no ensaio de adsorção foram selecionados para a etapa subsequente. Destaca-se que o critério de corte adotado foi flexível, visto que comumente os CAs oriundos de biomassa apresentam capacidade de remoção de 99% e capacidade de adsorção na casa dos 300 mg.g^{-1} (Geçgel, Kocabılyk e Üner, 2015; Rafatullah *et al.*, 2010; Santoso *et al.*, 2020).

A segunda etapa foi a síntese das nanopartículas de ferro zero valente (nFeZ) para o enriquecimento do carvão; seguida da caracterização do novo carvão e ensaios de adsorção, com a determinação da cinética e do equilíbrio de adsorção, utilizando azul de metileno e posterior ensaio de coluna para a remoção do fósforo com efluente real de estação de tratamento de esgoto.

4.1 Primeira etapa

4.1.1 O Material precursor

Para a produção do material adsorvente foi utilizado como matéria-prima a semente da espécie *Spondias mombin L.*, o “caroço” do Cajá (ou Taperebá, dependendo da região). O material foi coletado em indústrias de processamento e fabricação de polpas frutíferas do município de Tomé-Açu, no estado do Pará, Região Norte do Brasil.

Todas as ativações foram realizadas em triplicadas para garantir a confiabilidade do procedimento experimental.

Buscando-se uma alteração no material precursor, abrindo-se mais as fibras e alterando-se os grupos funcionais, optou-se por uma ativação pré-pirólise. Assim, as amostras foram ativadas inicialmente *in natura*. A seguir foram lavadas com água deionizada, secas em estufa a 150 °C durante 3h e armazenadas em recipientes fechados.

4.1.2 Processo de ativação do material *in natura*

Contrariamente ao que é realizado pela maioria dos trabalhos apresentados na literatura técnico científica, não foi realizada a ativação do material após a obtenção do carvão, mas para o material *in natura*. Teve-se o foco alterar a estrutura do material, caroço do Taperebá/Cajá, para obter um carvão ativado com elevada área superficial. Ademais, esta ativação prévia pode induzir a formação de grupos funcionais durante a pirólise.

As amostras receberam tratamento químico dos agentes ativadores. Para esta pesquisa foram utilizados 3 agentes químicos ativadores, o hidróxido de sódio (NaOH Dinâmica, P.A.), o cloreto de zinco (ZnCl₂ Dinâmica, P.A) e o sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃(14-18)H₂O Dinâmica, P.A.). Os dois primeiros são agentes ativadores largamente utilizados na produção de CA, juntamente com o ácido fosfórico, que não foi utilizado nesta pesquisa pois poderia acrescentar fósforo residual do processo de ativação no meio aquoso (Heidarinejad *et al.*, 2020). O sulfato de alumínio, escolhido por seu baixo custo devido à ampla aplicação como coagulante, é consideravelmente menos empregado para a ativação química do carvão. Contudo, demonstrou eficácia na adsorção de metais pesados, podendo ser uma alternativa economicamente viável e eficiente para este processo (Wang *et al.*, 2023).

Em seguida, a biomassa foi submetida à queima, sendo as amostras pesadas antes e após a carbonização, para verificação da perda de massa durante o processo.

4.1.2.1 Ativação com Hidróxido de Sódio

Inicialmente foram realizados ensaios preliminares com diversas concentrações (2,0N, 1,0N, 0,5N, 0,25N e 0,1N) de NaOH. Observou-se que o NaOH foi

demasiadamente agressivo ao material precursor, resultando em rendimento aproximadamente nulo. A concentração que se mostrou mais adequada foi a de 0,1 N, a qual foi utilizada nos ensaios.

Para ativação com hidróxido de sódio, o material precursor foi impregnado em solução de NaOH em quantidade suficiente para que toda massa do material precursor ficasse submersa. O tempo de impregnação é determinado com base na eficácia da penetração do agente ativo no precursor e na otimização das propriedades desejadas do carvão ativado, como área superficial, volume de poros e capacidade de adsorção, comumente adotado valores que variam de 24h a 48h (Popa e Visa, 2017; Yağmur e Kaya, 2021). Foi adotado tempo de impregnação de 24 horas à temperatura ambiente para todos os agentes ativadores.

Vale ressaltar que a literatura técnica não apresenta temperatura padrão para a temperatura de carbonização, dependendo de variáveis como a natureza do material precursor. Yağmur e Kaya (2021), por exemplo utilizaram 500°C a 1h para produzir CA a partir da casca de coco, enquanto Souza *et al.* (2018) utilizaram temperaturas de 80°C a 450°C com tempos de ativação variando de 2 a 4 horas na produção de CA a partir de cascas de castanha. Os ensaios em diferentes temperaturas e tempos objetivaram encontrar as condições ótimas da ativação, que teve como variável resposta a adsorção do azul.

4.1.2.2 Ativação com Cloreto de Zinco

Para a utilização do cloreto de zinco, adotou-se a proporção de 1:1 (m/m) entre o agente ativador e o material precursor. Diversos estudos sobre a ativação de carvão com cloreto de zinco indicam a utilização de proporções variadas: Du *et al.* (2016) empregaram uma proporção de 3:1 (m/m), Yağmur e Kaya (2021) adotaram uma proporção de 1:2 (m/m) e Bosch *et al.* (2022) exploraram proporções de 1:1, 3:1 e 5:1. Com base nas pesquisas mencionadas, fica evidente que a eficácia da relação entre o agente ativador e o material precursor varia de acordo com a natureza específica do material precursor. A decisão de utilizar uma proporção de 1:1 (m/m) neste estudo foi fundamentada em observações de testes preliminares, que revelaram um comprometimento significativo na integridade física do material precursor quando

utilizadas proporções superiores, resultando em uma estrutura excessivamente frágil e desagregada.

Após preparo da solução de cloreto de zinco, o material foi submerso na solução para impregnação do agente químico, por 24 horas, a temperatura ambiente.

4.1.2.3 Ativação com Sulfato de Alumínio

Para a ativação utilizando sulfato de alumínio, o material precursor foi impregnado com uma solução do ativador na proporção de 2:1 (m/m). Essa abordagem segue um princípio similar ao observado com o $ZnCl_2$, onde não existe uma regra fixa para a proporção ideal, sendo esta altamente dependente das características específicas do material precursor. Durante a fase de testes preliminares, notou-se que a proporção de 1:1 (m/m) não induzia uma ativação efetiva do material, levando à decisão de adotar uma proporção de 2:1 (m/m). Assim, o material foi submetido a um processo de impregnação nessa proporção durante 24 horas, mantendo-se à temperatura ambiente, para otimizar a ativação.

4.1.3 Pirólise dos materiais ativados

Após as ativações, o material sofreu pirólise em cadinhos de porcelana, em um forno mufla à diversas temperaturas (400°C, 350°C, 300°C e 250°C) por períodos distintos (2, 3, e 4 horas).

A ativação ocorreu em forno mufla (18 L, 4000W) sob atmosfera ambiente e sem fluxo de gás inerte, pois era o equipamento disponível no LAMAG. Para cada temperatura e cada tempo de pirólise, foram realizadas triplicatas, ou seja, três cadinhos de porcelana de 115 mL, contendo aproximadamente 30 g do material, foram pirolisados simultaneamente.

4.1.4 Caracterização do carvão ativado

4.1.4.1 Rendimento

Após a lavagem do CA, foi utilizada a metodologia descrita por Vargas (2010) que consiste em levar à estufa a 110°C por 24 horas para secagem e, posteriormente, aferir a massa em balança analítica para determinar o rendimento do carvão produzido, de acordo com a Equação (4.1).

$$R_c = \frac{M_{seca}}{M_{inicial}} * 100 \quad (4.1)$$

Onde:

R_c = Rendimento do carvão (%);

M_{seca} = Massa do carvão após lavagem e secagem a 110 °C por 24 horas (g);

$M_{inicial}$ = Massa inicial do material precursor (g).

4.1.4.2 pH do carvão ativado

As medições de pH dos CAs produzidos foram realizadas seguindo a metodologia de Medeiros (2008): Pesou-se 1,0 g do CA e transferiu-se para um Erlenmeyer de 200 mL, acrescentou-se em seguida 100 mL de água destilada. A mistura foi então aquecida e deixada em ebulição durante 5 minutos. Após esfriar até a temperatura ambiente, adicionou-se mais 100 mL de água destilada, para então medir o pH da solução, através de um pHímetro.

4.1.4.3 Teor de umidade

O teor de umidade foi realizado de acordo com a norma 2867 (ASTM, 2017): foram pesados 2 g dos CAs em bêqueres de 50 mL e anotadas as massas. Em seguida, os bêqueres com as amostras foram colocados em estufa (ou mufla) a 150°C por um período de três horas. Após esse tempo, as amostras foram retiradas, resfriadas até atingirem a temperatura ambiente, e pesadas para determinação do teor de umidade, conforme Equação (4.2).

$$TU(%) = \frac{C - D}{C - B} * 100 \quad (4.2)$$

Onde:

TU = Teor de umidade (%);

B = Massa do recipiente (g);

C = Massa do recipiente com a amostra original (g);

D = Massa do recipiente com a amostra seca (g).

4.1.4.4 Determinação do teor de cinzas

Essa determinação foi realizada de acordo com a norma D2866 (ASTM, 2018), com acondicionamento de três cadinhos de porcelana em mufla a $650^{\circ} \pm 25$ °C por período de uma hora. Após esse período, os cadinhos foram retirados da mufla e colocados em um dessecador até atingirem a temperatura ambiente. Em seguida, suas massas foram aferidas em balança analítica. Ao mesmo tempo, uma massa de aproximadamente 5 g do material adsorvente foi seca em estufa a 150 ± 5 °C por 3h e transferidas para o dessecador até atingirem a temperatura ambiente. Depois de resfriadas, as massas de aproximadamente 5 g de CA, provenientes da estufa, foram pesadas nos cadinhos. Os cadinhos foram, então, levados novamente para mufla a 650 ± 25 °C por 8 horas para carbonização das amostras. Após este tempo, os cadinhos foram transferidos para o dessecador para serem resfriados e posteriormente pesados. O teor de cinzas foi determinado de acordo com a Equação (4.3).

$$TC(\%) = \frac{M_{sf}}{M_{ia}} * 100 \quad (4.3)$$

Onde:

TC = Teor de cinzas (%);

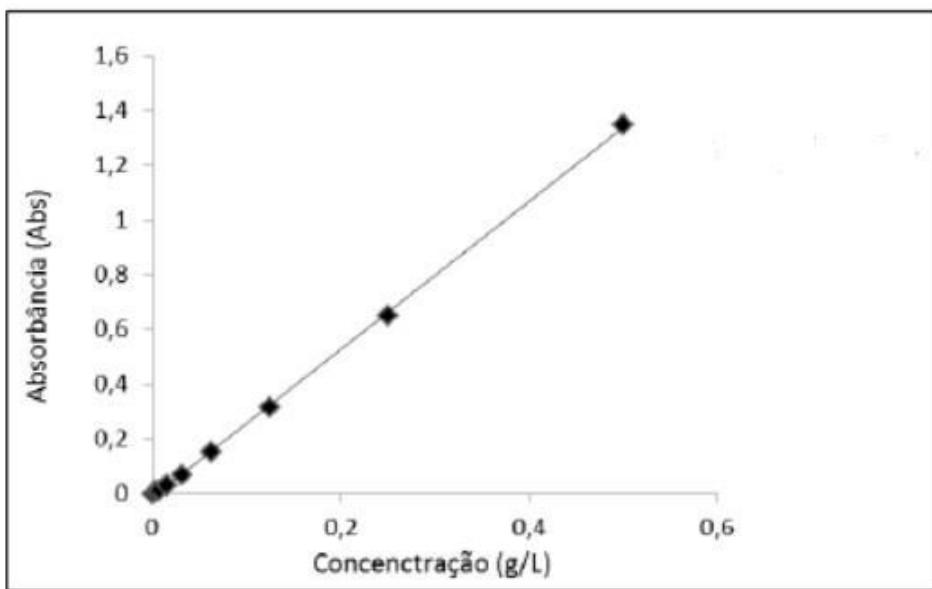
M_{sf} = Massa de sólidos final (g);

M_{ia} = Massa inicial da amostra (g).

4.1.5 Ensaios de adsorção

Para caracterização inicial do CA foram realizados ensaios de adsorção com o corante azul de metileno, devido à sua grande utilização na literatura, melhor trabalhabilidade, e maior base para comparações e caracterizações, assim como a facilidade de sua determinação por espectrofotometria UV-Vis. O corante azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3SCl$), da Neon, P.A, com comprimento de onda característico $\lambda = 665\text{nm}$, foi utilizado para preparação de soluções em sete concentrações diferentes (2, 5, 10, 15, 20, 60, e 100 mg.L^{-1}) para construção da curva de concentração (absorbância versus concentração), como exemplificado na Figura 12.

Figura 12 – Curva exemplo de varredura do Azul de Metileno – Absorbância versus Concentração



Fonte: Elaborado pelo autor

Em seguida, 2g de CA entraram em contato com 150 mL da solução de azul de metileno a 20 mg.L⁻¹ em Erlenmeyer de 200 mL sob agitação (250 rpm) em plataforma de agitação magnética (IKA, modelo C-MAGHS-7) por vinte e quatro horas, de forma a garantir que o equilíbrio foi atingido. Após esse tempo, foi realizada leitura da absorbância da solução para a determinação da concentração final de azul de metileno. Dessa forma, a capacidade de adsorção do CA foi calculada pela Equação (3.9), apresentada na seção “3.4.6 Isoterma de adsorção”.

4.1.6 Seleção dos carvões com as melhores performances de adsorção

Foram selecionados os CAs mais eficientes para a segunda etapa com base na quantidade de soluto adsorvido por unidade de peso de adsorvente (q), determinado pela Equação (3.9), e no percentual de remoção do corante azul de metileno, sendo estabelecido o critério de que apenas os CAs capazes de remover pelo menos 90% da concentração de azul de metileno no ensaio de adsorção seguiriam para a próxima fase.

De acordo com Geçgel, Kocablylk, e Üner (2015), Rafatullah *et al.* (2010), e Santoso *et al.* (2020), CAs oriundos de biomassa frequentemente apresentam capacidade de remoção de azul de metileno próximo de 99% e capacidade de adsorção na casa dos

300 mg.g⁻¹. Este desempenho serviu como base para a definição dos critérios de seleção utilizados no estudo. Assim, os CAs que não apresentaram resultados satisfatórios de acordo com esses parâmetros foram descartados.

4.2 Segunda etapa

4.2.1 Síntese das nanopartículas de ferro zero valente

A síntese mais comum de nanopartículas de ferro é a realizada através da redução de sais de ferro e óxidos de ferro. Para esta pesquisa, o método utilizado foi adaptado de Yuvakkumar *et al.* (2011), conforme detalhado a seguir:

A síntese foi dividida em 5 etapas: preparação de solução de sulfato ferroso heptaidratado (FeSO₄.7H₂O, Dinâmica, P.A.), preparação da solução de boroidreto de sódio (NaBH₄, Dinâmica, P.A), adição da solução de NaBH₄ à solução de FeSO₄.7H₂O, isolamento e lavagem das nFeZ, e secagem e armazenamento das nFeZ.

Inicialmente, 0,5406 gramas de sulfato ferroso (FeSO₄.7H₂O) foram dissolvidos em uma mistura de etanol e água deionizada na proporção de 4:1 (v/v). Esta solução foi agitada para assegurar a completa dissolução do sal de ferro.

De forma paralela, uma solução 0,1 M de boroidreto de sódio (NaBH₄) foi preparada. A solução de NaBH₄ atuou como agente redutor na reação e a preparação em excesso é desejada para promover a formação adequada de nFeZ.

A solução de boroidreto de sódio foi então adicionada gota a gota à solução de sulfato ferroso sob agitação. Após a adição da primeira gota, partículas sólidas pretas formaram-se imediatamente, indicando a redução do ferro e a formação de nFeZ. A adição continuou até a completa introdução da solução de NaBH₄.

Após a adição total da solução redutora, a mistura foi agitada por mais 10 minutos. Posteriormente, as nanopartículas de ferro foram retiradas do meio aquoso utilizando a técnica de filtração a vácuo com filtros de papel. Para remover quaisquer resíduos aquosos, as nanopartículas foram lavadas três vezes com porções de 25 ml de

etanol. Esta etapa é importante para minimizar a oxidação das nFeZ, mantendo-as estáveis.

As nanopartículas filtradas e lavadas foram secas em uma estufa a aproximadamente 50°C durante a noite para remover qualquer resíduo de solvente. Para o armazenamento a longo prazo e prevenção contra a oxidação atmosférica, uma fina camada de etanol foi adicionada sobre as nFeZ secas, criando uma barreira protetora.

4.2.2 Caracterização do carvão ativado da 2^a etapa

Os CAs aptos para segunda etapa foram caracterizados em relação a sua estrutura porosa, através microscopia eletrônica de varredura (MEV), de área superficial (BET), Difração de Raio-x (DRX) e potencial hidrogeniônico de carga zero (PCZ). Após os ensaios de caracterização, foram realizados os estudos cinéticos e de equilíbrio com azul de metileno.

4.2.2.1 Caracterização da estrutura porosa

Para determinação da área superficial, do volume e tamanho dos poros de sólidos, os CAs preparados foram caracterizados por adsorção de N₂ a 77 K, utilizando equipamento de Análises de Fissorção. O método fundamenta-se nos trabalhos de Brunauer, Emmett e Teller (1938).

A análise das propriedades texturais foi determinada utilizando o equipamento ANOVA 1000e da Quantachrome Autosorb-iQ Instruments da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). O procedimento quantificou os parâmetros área superficial, volume dos poros e diâmetro médio dos poros, mediante ajuste de equações, como as propostas por Brunauer, Emmett e Teller (1938), Langmuir (1916), Barret-Joyner-Halenda, Teoria Funcional da Densidade (*Density Funcional Theory* - DFT) ou outros modelos de acordo com material analisado.

Inicialmente, a massa da amostra foi aferida em porta amostra específico (aproximadamente 200 mg). Em seguida, a amostra foi submetida ao tratamento de desgaseificação para a remoção de impurezas e/ou água adsorvida, a 60°C por 12 horas.

Por fim, as propriedades texturais do material foram determinadas a partir do resultado das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K. Para o tratamento dos dados, utilizou-se o software NOVAWIN2 (versão 2).

4.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para investigar a morfologia física das superfícies dos carvões obtidos, assim como verificar o desenvolvimento de fissuras e poros na superfície do material.

Foram realizadas imagens de MEV, chamadas micrografias, com aproximações de 1000x, 3000x, 5000x e 10000x, de cada CA para as duas faixas granulométricas (0,6 a 1,2 mm, e 1,2 a 2,0 mm), totalizando oito imagens por CA.

Além das micrografias, foram geradas as curvas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy* – EDS). O EDS opera detectando os raios-X emitidos pela amostra quando esta é bombardeada com um feixe de elétrons de alta energia no MEV. Cada elemento químico emite raios-X característicos com energias específicas ao ser excitado pela interação com os elétrons do feixe. A técnica EDS mede essas energias de raios-X para identificar quais elementos estão presentes na amostra e em que proporções.

O equipamento utilizado foi o MEV da TESCAN, modelo VEGA3. As amostras foram fixadas na superfície do suporte de alumínio usando fita adesiva de carbono dupla face e revestida com uma fina camada de ouro para evitar o acúmulo de cargas na superfície, o que poderia causar distorções na imagem.

4.2.2.3 Difração de Raio-x

A Difração de Raios-X (DRX) é uma técnica analítica amplamente utilizada na investigação da estrutura cristalina de materiais sólidos. Ela emprega raios-X para interagir com a amostra, resultando em padrões de difração característicos que fornecem informações sobre a disposição dos átomos em uma estrutura cristalina (Bunaci, Udriștioiu e Aboul-Enein, 2015).

As seis amostras (uma para cada granulometria e para cada ativador químico), foram caracterizadas por difração de raios-X em pó (difratômetro, equipado com radiação Cu Ka, $\lambda = 0,154$ nm), com um intervalo de passo de $0,021^\circ \text{ min}^{-1}$, variando de 5° a 60° graus. A voltagem fornecida foi de 40 kV com uma corrente de 40 mA.

4.2.2.4 pH de carga nula

Objetivando determinar o pH onde a carga superficial do carvão é neutra, foram realizados os ensaios de pH do ponto de carga zero. A metodologia utilizada foi a proposta por (Mahmood *et al.*, 2011). O procedimento consistiu em adicionar 0,1 g do adsorvente em 50 mL da solução aquosa em diferentes faixas de pH inicial previamente conhecidas (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). O pH inicial foi ajustado com auxílio de solução ácida (ácido clorídrico 0,1 mol.L⁻¹) e solução básica (hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹). As soluções foram agitadas a 200 rpm a uma temperatura constante de 25°C durante 24 horas em agitador magnético. Após o período, as amostras foram filtradas e o pH final foi aferido. A partir dos valores obtidos foi possível obter o gráfico $\Delta\text{pH} = \text{pH inicial} - \text{pH final}$ versus pH inicial e o ponto de intersecção do nulo representa o potencial de carga zero.

4.2.2.5 Modelos cinéticos e modelos de equilíbrio de adsorção

Para determinação dos modelos, foram realizados novos ensaios de adsorção com os CAs selecionados da primeira etapa. Para cada ensaio foram utilizadas massas determinadas do adsorvente (0,6 g) e adicionado 30% (0,18 g) de nanopartículas de ferro zero valente.

Zhou *et al.* (2014) testaram diversas proporções de mistura de biocarvão com nanopartículas de ferro zero valente (1:0,3; 1:2, 2:1, 2:2 e 2:3) e obtiveram resultados similares em percentuais de remoção de poluente para todos estes (acima de 90%). Visando a economia e viabilidade do processo de adsorção, justifica-se a utilização de 30% em massa de nanopartículas metálicas, equivalente a proporção de 1:0,3 (carvão:nanopartículas).

Para os ensaios de equilíbrio, foi adicionado o material adsorvente (0,6g do CA + 0,18g nFeZ) em 100 mL de solução de azul de metileno em Erlenmeyer de 150 mL utilizando concentrações pré-determinadas (2 mg.L^{-1} , 5 mg.L^{-1} , 10 mg.L^{-1} , 15 mg.L^{-1} , 20 mg.L^{-1} , 100 mg.L^{-1} , 150 mg.L^{-1} , 200 mg.L^{-1} , 250 mg.L^{-1} , 300 mg.L^{-1} , 400 mg.L^{-1} , 450 mg.L^{-1} , 500 mg.L^{-1} e 1000 mg.L^{-1}), sob agitação (250 rpm) a temperatura ambiente do laboratório ($24\text{ }^{\circ}\text{C}$ controlado por condicionador de ar).

Para o estudo cinético, optou-se por utilizar solução de 500 mg.L^{-1} de azul de metileno, sob as mesmas condições utilizadas no estudo cinético. Foram retiradas alíquotas de aproximadamente 5 mL nos tempos 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 minutos para a quantificação da concentração em espectrofotômetro.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção, os dados foram ajustados para verificar qual modelo cinético e modelo de isoterma de equilíbrio, que mais se aproxima dos resultados obtidos. A análise foi realizada através do grau de aproximação do coeficiente de determinação (R^2), ou seja, foi considerado o modelo que mais se aproxima de $R^2 = 1$.

Os modelos cinéticos verificados foram o de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula demonstrados nas equações (3.5), (3.7), e (3.8), apresentadas no Capítulo 3 desta pesquisa.

De forma análoga, os modelos de isotermas de equilíbrio analisados foram os de Langmuir, Freundlich e Sips equações (3.10), (3.11) e (3.12) respectivamente, também presentes no Capítulo 3 desta pesquisa.

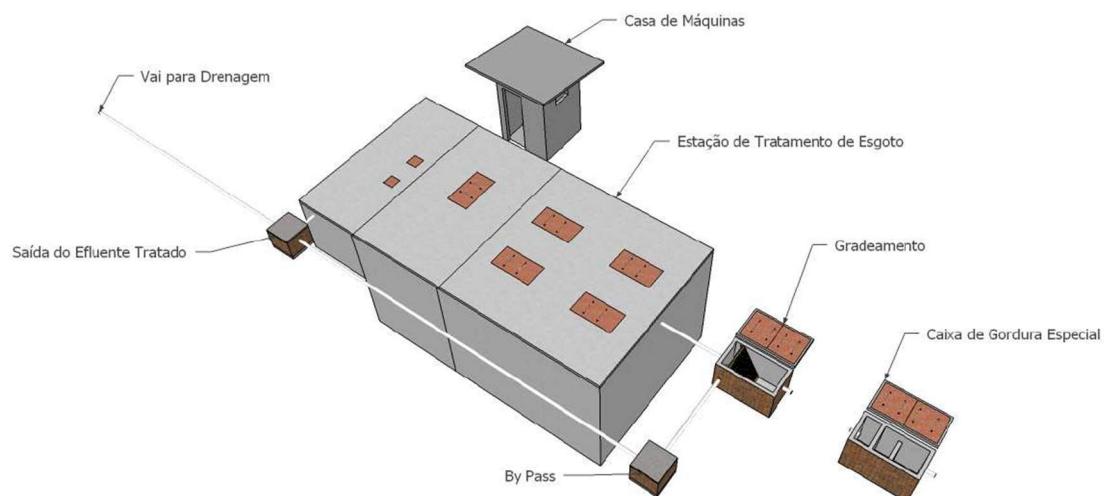
4.2.3 Adsorção de fósforo

Após seleção dos CAs que obtiveram os melhores resultados, foi realizado o ensaio de adsorção de fósforo. Para estes ensaios, foram utilizadas amostras de esgoto tratado da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA), campus Rondon, denominada *ETE Rondon*, no município de Santarém-

PA, e encaminhadas para o Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias (LabTAR) da mesma instituição.

A ETE Rondon é uma estação provida de tratamento preliminar (gradeamento), seguindo de tratamento secundário composto por Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (RAFA) de manta de lodo seguido de reator aeróbio com retorno de lodo (lodos ativados), conforme Figura 13.

Figura 13 – Layout geral da ETE Rondon da Universidade Federal do Oeste do Pará



Fonte: Reis (2012)

A ETE foi projetada para tratar $235 \text{ m}^3.\text{dia}^{-1}$ atendendo 4.500 alunos e 200 funcionários, resultando nas dimensões da Tabela 12.

Tabela 12 – Dimensões da ETE Rondon

	Reator Anaeróbio	Reator Aeróbio	Tanque de desinfecção
Altura (m)	4,00	4,00	1,80
Dimensões (comprimento x largura) (m)	5,00 x 5,00	5,00 x 5,00	1,00 x 5,00
Altura da lâmina d'água (m)	3,30	3,20	1,00
Cota de entrada (m)	$\geq 3,40$	3,30	1,10
Cota de Saída (m)	3,30	3,10	1,00

Fonte: Reis (2012)

As coletas foram realizadas em amostragem composta de 5 alíquotas iguais de 200 mL em intervalos de uma hora. A amostragem composta garante maior representatividade do efluente da ETE. Os procedimentos de coleta foram de acordo com o guia nacional de coleta e preservação de amostras da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB e da Agência Nacional de Águas e Saneamento – ANA (CETESB, 2011).

O ponto de amostragem foi a caixa de inspeção da saída da ETE, conforme Figura 14.

Figura 14 – Ponto de coleta do efluente tratado da ETE Rondon



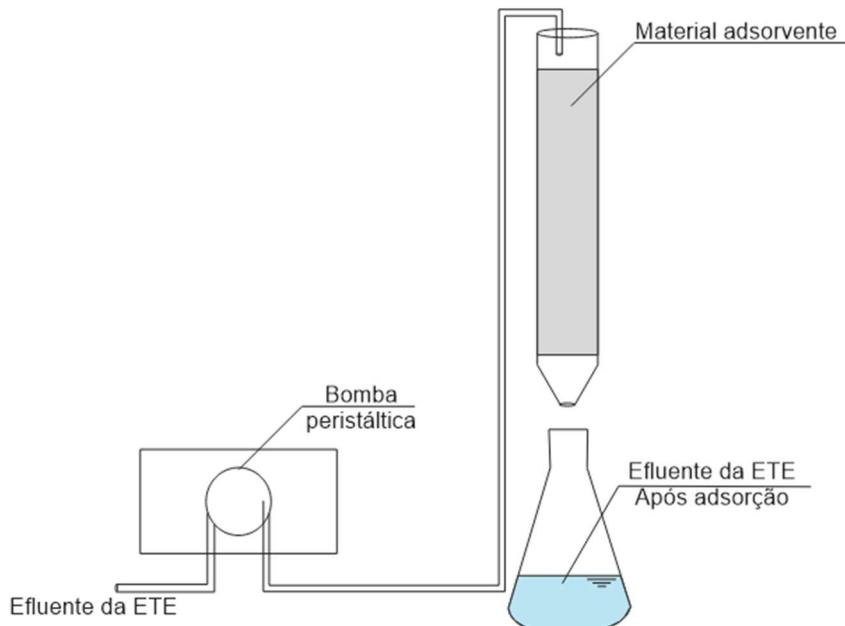
Fonte: Autor (2024)

Os ensaios foram realizados em colunas de adsorção. As colunas foram dimensionadas para operarem com tempo de detenção hidráulica de 20 minutos, garantindo contato suficiente do esgoto tratado com o material adsorvente.

A escolha do tempo de detenção foi baseada em análise de balanço entre eficiência de remoção e viabilidade operacional. Tempos de detenção mais longos, como o de 2 horas, podem ser impraticáveis para operação em larga escala, resultando em unidades demasiadamente grandes, demandando mais espaço e custo operacional, assim como tempos de detenção curtos, como o de 10 minutos, podem não prover a eficiência de remoção desejada.

Para atender ao tempo de detenção hidráulica, a coluna foi preenchida com 25 cm de CA enriquecido e a vazão controlada através de bomba peristáltica. O material foi analisado imediatamente antes e após a coluna de adsorção, conforme Figura 15.

Figura 15 – Esquema do ensaio de coluna realizado



Fonte: Autor (2024)

Os ensaios de coluna foram realizados em triplicata, ou seja, cada coluna foi utilizada três vezes, a fim de obter dados estatisticamente relevantes. A cada utilização, 1000 mL de esgoto tratado foi passado através da coluna. Foi utilizada a estatística descritiva para análise dos dados obtidos. Além da análise de Fósforo Total, foram realizadas as determinações de Alcalinidade, pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) e Carbono Orgânico Total (COT), com o objetivo de compreender o processo ocorrido na coluna de adsorção, considerando a complexidade da natureza do efluente.

As determinações de Alcalinidade, Fósforo Total, pH, DQO e NTK foram realizadas seguindo métodos previstos no *Standard methods for the examination of water and wastewater* (APHA, 2023). A determinação de COT foi realizada utilizando o método do dicromato de potássio (Schumacher, 2002; Teixeira *et al.*, 2017), conforme Tabela 13.

Tabela 13 – Métodos utilizados nas determinações laboratoriais

Parâmetro	Código APHA ou referência utilizada
Alcalinidade	2320 B. Titration Method
Fósforo Total	4500-P E. Ascorbic Acid Method
pH	4500-H ⁺ B. Electrometric Method
DQO	5220 C. Closed Reflux, Titrimetric Method
NTK	4500-N _{org} B. Macro-Kjeldhal Method
COT	Teixeira <i>et al.</i> (2017) e Schumacher (2002)

Fonte: APHA (2023), Teixeira *et al.* (2017) e Schumacher (2002)

Alíquotas foram extraídas a cada 100 mL para determinar o comportamento da adsorção de fósforo e verificar o possível ponto de ruptura (*breakthrough point*). Segundo Jang e Lee (2016), o *breakthrough point* é utilizado para definir o momento em que a concentração de adsorvato na saída da coluna atinge uma fração predefinida da concentração de entrada, indicando a saturação do adsorvente, o que auxilia na determinação da vida útil do material.

4.3 Tratamento estatístico dos dados

4.3.1 Tratamento estatístico preliminar

Todas as análises foram realizadas em triplicatas e, sendo o conjunto de dados posteriormente validados. A validação foi realizada através da análise do coeficiente de variação e remoção de *outliers*. O coeficiente de variação é calculado através do quociente entre o desvio-padrão e a média. Foram considerados os dados com coeficiente de variação baixo a alto (até 30%), de acordo com classificação de Gomes (2009) da Tabela 14, pois apresentam precisão de regular a ótima, os demais dados (coeficiente de variação maior do que 30%) foram descartados.

Tabela 14 – Classificação da precisão (ótima, boa, regular, muito ruim) dos conjuntos de dados de acordo com o coeficiente de variação (CV)

(continua)

Faixa	CV	Dispersão	Precisão
Menor ou igual a 10%	Baixo	Baixa dispersão dos dados	Ótima

Tabela 15 – Classificação da precisão (ótima, boa, regular, muito ruim) dos conjuntos de dados de acordo com o coeficiente de variação (CV)

(conclusão)			
entre 10% e 20%	Médio	Média dispersão dos dados	Boa
entre 20% e 30%	Alto	Alta dispersão dos dados	Regular
Maior do que 30%	Muito alto	Dispersão dos dados muito alta	Muito ruim

Fonte: Gomes (2009)

Para remoção dos *outliers* foi utilizado o teste de Grubbs. Este método testa a existência de *outliers* baseado na comparação entre o valor suspeito e o valor estimado pela Equação 4.4. O resultado foi comparado com valores de referência que considera a quantidade de dados e a significância da análise estatística, se for maior então o valor suspeito realmente é um outlier, caso contrário trata-se de um valor representativo. A tabela de referência utilizada foi a proposta pela sociedade americana de testes e materiais a qual está no Anexo A deste documento (ASTM, 2002).

$$Outlier = \frac{x - \bar{x}}{\sigma} \quad (4.4)$$

Onde:

x = Valor suspeito;

\bar{x} = Média;

σ = Desvio-padrão.

Para todos os dados encontrados foi realizada a estatística descritiva através da verificação de medidas de tendência central (média, e mediana) e medidas de variabilidade ou dispersão (desvio padrão, variância, valores máximos e mínimos, e coeficiente de variância).

4.3.2 Correlação de Pearson e Spearman

Nesta etapa do tratamento estatístico, o objetivo foi verificar a correlação entre as variáveis de ativação (tempo de queima, temperatura), variáveis físico-químicas do CA (pH, rendimento, teor de umidade e teor de cinzas) e variáveis de adsorção (capacidade

de adsorção e percentual de remoção). Para verificar a existência de correlação, foi aplicado o teste estatístico de correlação de Spearman e o teste estatístico de Pearson.

Na Tabela 16 são apresentadas comparações entre a correlação de Pearson e a Correlação de Spearman.

Tabela 16 – Diferenças entre correlação de Pearson e correlação de Spearman

Características	Pearson	Spearman
Medida de correlação	Linear	Monotônica
Tipo de dados	Variáveis contínuas	Variáveis ordinais
Sensibilidade	Deteta apenas relações lineares	Deteta relações monótonas de qualquer forma
Outliers	Sensível aos outliers	Menos sensível aos outliers
Pressupostos	Normalidade dos dados, homogeneidade de variância e linearidade da relação	Não requer pressupostos sobre os dados
Cálculo	Usa a covariância e as variâncias das variáveis	Usa as ordens dos valores das variáveis

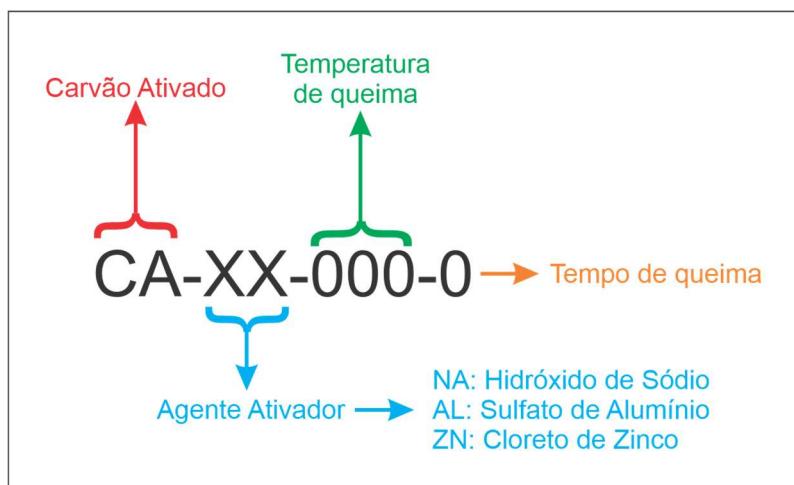
Fonte: Adaptado de Armstrong (2019) e Myers e Sirois (2006)

A correlação de Pearson é utilizada para avaliar a existência de uma relação linear entre duas variáveis contínuas. Ele mensura a intensidade e a direção dessa relação, indicando se as variáveis são correlacionadas positivamente ou negativamente (Armstrong, 2019). Já a correlação de Spearman é mais apropriada quando não é possível ou não é necessário assumir que as variáveis possuem uma distribuição normal, e quando a relação entre elas é monotônica, ou seja, que as mudanças em uma variável sempre correspondem a mudanças na outra variável, mas não necessariamente de maneira linear (Myers e Sirois, 2006; Wissler, 1905). Para a análise dos dados, foram utilizados ambos os testes para garantir a robustez da análise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os CAs receberam códigos identificadores, de acordo com o esquema da Figura 16. A partir deste capítulo, os identificadores foram utilizados nas diversas tabelas, e no decorrer do texto, para simplificar a visualização e entendimento dos dados e resultados.

Figura 16 – Identificador dos CAs produzidos



Fonte: Autor (2024).

Por exemplo, o identificador CA-ZN-300-2 refere-se ao carvão ativado com cloreto de zinco, que sofreu queima à 300°C por 2 horas.

5.1 Tratamento estatístico preliminar

Os resultados da ativação química foram analisados pelo teste de Grubbs para identificar possíveis *outliers*. A investigação envolveu três diferentes agentes químicos ativadores (NaOH , ZnCl_2 , $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$) e quatro variáveis-chave: teor de cinzas, umidade, pH, e rendimento. Essas variáveis foram examinadas sob quatro temperaturas de carbonização distintas e três diferentes durações de carbonização. Para assegurar a confiabilidade dos dados, todas as análises foram conduzidas em triplicata, resultando em um total de 432 observações.

Após a aplicação do teste de Grubbs para verificação de *outliers*, foram constatadas três *outliers* significativas ($\alpha = 5\%$). O primeiro *outlier* detectado foi na série de Teor de Cinzas do carvão ativado com sulfato de alumínio, à 250 °C, com tempo de

queima de 3 horas. O segundo *outlier* foi no pH do carvão ativado com sulfato de alumínio, à 300 °C, com tempo de queima de 4 horas. O terceiro e último *outlier* foi detectado no carvão ativado com hidróxido de sódio, à 250 °C, com tempo de queima de 2 horas. Os valores referentes aos testes de Grubbs realizados estão disponíveis nos Apêndices A, B e C.

Após remoção dos valores suspeitos, verificou-se os coeficientes de variação afim de descartar os dados de CV elevados, conforme descrito na seção 4.3.1 da metodologia. A Tabela 17 a seguir contém os valores cujo coeficiente de variação foi superior a 30%.

Tabela 17 – Conjunto de dados de CAs com coeficiente de variação acima de 30%.

Carvão	Variável	Coef. de variação (%)
CA-AL-350-3	Teor de Cinzas	35,81
CA-AL-350-4	Rendimento	30,00
CA-AL-400-2	Teor de Cinzas	31,76
CA-AL-400-4	Teor de Cinzas	35,37
CA-ZN-300-2	Teor de Umidade	36,82
CA-ZN-300-4	Teor de Umidade	99,96
CA-ZN-400-2	Teor de Cinzas	30,71
CA-NA-250-3	Teor de Umidade	59,35
CA-NA-300-3	pH	36,42
CA-NA-400-2	Teor de Cinzas	34,37
CA-NA-400-2	Teor de Umidade	34,60

Fonte: Autor (2024).

Segundo Gomes (2009), coeficiente de variação acima de 30% possui elevada dispersão de dados, podendo ter níveis de precisão de muito ruim a péssimo, portanto, as séries destacadas na Tabela 17 foram descartadas nas análises estatísticas seguintes.

A estatística descritiva completa pode ser conferida no Apêndice D deste documento.

5.2 Primeira etapa: ativação e caracterização dos Carvões

A ativação dos CAs com cada um dos agentes ativadores da pesquisa (sulfato de alumínio, cloreto de zinco e hidróxido de sódio) procedeu conforme descrito na seção “4.1.2 Processo de ativação”.

A estatística descritiva das séries de dados foi realizada, após remoção de *outliers* e de valores de elevado coeficiente de variação, considerando as medidas de posição (média, e mediana), medidas de dispersão (desvio padrão, variância, coeficiente de variação, máximos e mínimos). Na Tabela 18 a seguir estão os valores médios da caracterização do carvão ativado com sulfato de alumínio.

Tabela 18 – Valores médios dos parâmetros de caracterização dos CAs com Sulfato de Alumínio

Carvão	Rendimento (%)	pH	Teor de cinzas (%)	Teor de umidade (%)
CA-AL-250-2	79,50 ± 2,22	3,88 ± 0,09	3,82 ± 0,66	8,11 ± 1,32
CA-AL-250-3	55,82 ± 2,59	3,69 ± 0,04	3,05 ± 0,00	7,11 ± 0,57
CA-AL-250-4	50,05 ± 1,11	4,02 ± 0,10	5,36 ± 0,90	4,12 ± 0,08
CA-AL-300-2	41,48 ± 0,86	3,86 ± 0,13	3,97 ± 0,90	7,48 ± 1,34
CA-AL-300-3	34,34 ± 0,69	3,91 ± 0,04	4,31 ± 0,41	6,41 ± 0,67
CA-AL-300-4	33,67 ± 2,07	4,17 ± 0,00	4,46 ± 0,44	6,90 ± 1,05
CA-AL-350-2	26,91 ± 1,23	4,45 ± 0,40	4,40 ± 0,34	8,19 ± 0,11
CA-AL-350-3	27,62 ± 0,39	3,88 ± 0,11	3,98 ± 1,43*	5,50 ± 0,19
CA-AL-350-4	26,14 ± 7,84*	5,01 ± 0,24	6,05 ± 0,73	6,72 ± 0,63
CA-AL-400-2	21,79 ± 4,01	5,15 ± 0,49	4,66 ± 1,48*	6,43 ± 0,31
CA-AL-400-3	24,71 ± 0,69	4,87 ± 0,25	5,91 ± 0,31	4,93 ± 0,27
CA-AL-400-4	25,13 ± 1,41	4,97 ± 0,25	7,09 ± 2,51*	6,46 ± 0,46

*Série descartada devido ao Coeficiente de Variação (CV) maior que 30%.

Fonte: Autor (2024).

Observa-se na Tabela 18 que o carvão CA-AL-250-2 obteve o maior rendimento (79,5%), seguido pelo CA-AL-250-3 (55,82%) e CA-AL-250-4 (50,05%). Já os carvões produzidos a temperaturas mais elevadas, como CA-AL-400-2, CA-AL-400-3 e CA-AL-400-4, apresentaram rendimentos menores, com valores em torno de 21 a 25%. Além disso, nota-se uma correlação entre a temperatura de queima e o teor de cinzas e umidade, onde os carvões produzidos em temperaturas mais altas apresentam maiores teores de cinzas e menores teores de umidade.

A temperatura de ativação exerce influência significativa sobre as características finais do carvão ativado, particularmente em relação ao teor de cinzas e umidade. A elevação da temperatura durante o processo de ativação pode levar à redução do teor de umidade por meio da desidratação mais intensa, enquanto também pode contribuir para a diminuição da massa orgânica volátil. Este processo de decomposição térmica não só remove a umidade, mas também pode resultar na concentração de componentes minerais, refletindo-se em um aumento no teor de cinzas do produto (Jones *et al.*, 2021; Moreno-Castilla *et al.*, 1998).

Por outro lado, não se observa uma correlação clara entre o rendimento e o pH dos carvões. Todos os carvões apresentam valores de pH ligeiramente ácidos, com variações relativamente pequenas entre eles. Também não se observa uma correlação direta entre o rendimento e o teor de cinzas, uma vez que os carvões produzidos em temperaturas mais altas apresentam maiores teores de cinzas, conforme citado anteriormente.

Segundo AWWA (2012), o teor de umidade não deve ser superior a 8%, e somente o CA-AL-250-2 apresentou teor de umidade acima deste valor (8,11%). Para o teor de cinzas Jaguaribe *et al.* (2005) indicam que quanto menor o teor de cinzas mais qualidade o CA terá, e todos os CAs produzidos com Sulfato de Alumínio apresentaram valores baixos, sendo o maior o CA-AL-350-4 (6,05%).

Na Tabela 19, estão os valores médios da caracterização do carvão ativado com cloreto de zinco.

Tabela 19 – Valores médios dos parâmetros de caracterização dos CAs com Cloreto de Zinco (continua)

Carvão	Rendimento (%)	pH	Teor de cinzas (%)	Teor de umidade (%)
CA-ZN-250-2	73,65 ± 2,72	6,11 ± 0,12	4,60 ± 0,56	10,67 ± 1,95
CA-ZN-250-3	59,89 ± 3,95	5,96 ± 0,16	6,55 ± 0,43	8,27 ± 0,76
CA-ZN-250-4	64,27 ± 1,68	6,14 ± 0,18	8,39 ± 1,06	9,85 ± 0,60
CA-ZN-300-2	47,61 ± 2,85	5,90 ± 0,09	6,51 ± 0,49	12,28 ± 4,52*
CA-ZN-300-3	47,53 ± 0,48	6,12 ± 0,18	7,60 ± 0,36	11,79 ± 1,26
CA-ZN-300-4	48,31 ± 4,47	6,06 ± 0,14	8,68 ± 0,98	7,57 ± 7,57*
CA-ZN-350-2	39,46 ± 0,40	5,82 ± 0,07	6,55 ± 0,10	10,71 ± 0,76
CA-ZN-350-3	33,29 ± 1,61	6,13 ± 0,08	7,05 ± 0,52	9,17 ± 0,24

Tabela 18 – Valores médios dos parâmetros de caracterização dos CAs com Cloreto de Zinco (conclusão)

CA-ZN-350-4	39,16 ± 3,47	6,00 ± 0,25	8,83 ± 0,17	10,88 ± 1,20
CA-ZN-400-2	28,01 ± 1,29	6,03 ± 0,17	6,33 ± 1,94*	5,54 ± 0,40
CA-ZN-400-3	26,04 ± 0,80	6,00 ± 0,22	5,94 ± 0,31	8,25 ± 0,21
CA-ZN-400-4	34,91 ± 0,32	5,43 ± 0,30	8,48 ± 0,42	5,44 ± 0,19

*Série descartada devido ao Coeficiente de Variação (CV) maior que 30%.

Fonte: Autor (2024).

Na Tabela 19, são apresentados os valores médios dos parâmetros de caracterização de diferentes carvões ativados (CAs) produzidos a partir da queima com Cloreto de Zinco em diferentes temperaturas. Observa-se que o rendimento dos carvões varia significativamente, com valores entre 28,00% (CA-ZN-400-2) e 73,65% (CA-ZN-250-2). De maneira geral, os carvões produzidos a temperaturas mais baixas (250°C) apresentaram rendimentos maiores do que os produzidos a temperaturas mais altas (400°C).

Temperaturas mais baixas resultam em um grau de carbonização reduzido, o que implica que a matéria orgânica não se volatiliza completamente, aumentando rendimento final do CA. Consequentemente, ocorre uma formação de poros menos intensa, limitando o desenvolvimento da estrutura porosa do material (Jones *et al.*, 2021; Moreno-Castilla *et al.*, 1998).

Quanto ao pH, todos os carvões apresentam valores próximos a 6, o que indica uma característica ligeiramente ácida. Não se observa uma correlação clara entre o pH e o rendimento dos carvões.

Já em relação ao teor de cinzas, nota-se que os carvões produzidos a temperaturas mais altas apresentam maiores teores de cinzas, com valores entre 5,94% (CA-ZN-400-3) e 8,83% (CA-ZN-350-4). Por outro lado, os carvões produzidos a temperaturas mais baixas apresentam teores de cinzas menores, com valores entre 4,60% (CA-ZN-250-2) e 6,55% (CA-ZN-250-3).

Quanto ao teor de umidade, observa-se que os carvões apresentam valores relativamente baixos, variando entre 5,44% (CA-ZN-400-4) e 11,79% (CA-ZN-300-3). No entanto, das dez séries de dados válidos (retirando as que apresentaram CV maior que

30%), oito apresentaram valores de teor de umidade maiores que 8%, limite recomendado por AWWA (2012).

Em resumo, de acordo com dados da Tabela 19, a produção de carvões ativados com Cloreto de Zinco em diferentes temperaturas pode influenciar significativamente as propriedades dos carvões, como o rendimento, o pH, o teor de cinzas e o teor de umidade. Além disso, os resultados sugerem que a temperatura de queima é um fator importante a ser considerado na produção de carvões ativados com Cloreto de Zinco, uma vez que afeta diretamente as características do produto.

Na Tabela 20, estão os valores médios da caracterização do carvão ativado com Hidróxido de Sódio. Observou-se, através de ensaios preliminares com diversas concentrações de NaOH, que o agente apresentou muita agressividade ao material precursor, resultando em rendimento aproximadamente nulo. A concentração que se mostrou mais adequada foi a de 0,1 N, a qual foi a utilizada nos ensaios da Tabela 19.

Tabela 20 – Valores médios dos parâmetros de caracterização dos CAs com Hidróxido de Sódio

Carvão	Rendimento (%)	pH	Teor de cinzas (%)	Teor de umidade (%)
CA-NA-250-2	61,37 ± 2,43	6,69 ± 0,77	3,53 ± 0,00	9,09 ± 1,22
CA-NA-250-3	36,70 ± 5,06	7,35 ± 0,31	4,65 ± 0,23	8,75 ± 5,19*
CA-NA-300-2	44,39 ± 4,11	6,57 ± 0,32	3,88 ± 0,28	9,77 ± 2,10
CA-NA-300-3	36,42 ± 2,11	6,64 ± 2,42*	5,13 ± 0,65	8,85 ± 1,71
CA-NA-350-2	30,05 ± 7,81	7,81 ± 1,74	4,75 ± 0,27	12,90 ± 2,58
CA-NA-350-3	26,99 ± 5,72	7,36 ± 0,34	5,46 ± 0,27	5,95 ± 1,45
CA-NA-400-2	25,28 ± 0,42	7,95 ± 0,89	4,52 ± 1,56*	17,85 ± 6,18*
CA-NA-400-3	25,25 ± 3,86	8,14 ± 1,06	5,69 ± 0,64	6,65 ± 0,42

*Série descartada devido ao Coeficiente de Variação (CV) maior que 30%.

Fonte: Autor (2024).

Apesar da baixa concentração de NaOH, não foi possível realizar os ensaios com tempo de 4 horas devido ao rendimento significativamente baixo, o que resultou em produto com estrutura extremamente frágil e difícil de ser manipulado.

Na Tabela 20 são apresentados os valores médios dos parâmetros de caracterização de diferentes CAs produzidos a partir da queima com Hidróxido de Sódio em diferentes temperaturas. Observa-se que os carvões CA-NA-250-2 e CA-NA-300-2

apresentam os maiores rendimentos, com valores de 61,37% e 44,39%, respectivamente. Já os carvões produzidos a temperaturas mais elevadas, como CA-NA-350-2 e CA-NA-400-2, apresentam rendimentos menores, com valores em torno de 25-30%.

Em relação ao pH, observa-se que todos os carvões apresentam valores alcalinos, com variações entre 6,57 e 8,14. Os carvões produzidos a temperaturas mais altas, como CA-NA-350-2 e CA-NA-400-2, apresentam pH mais elevados.

Esse fenômeno pode ser atribuído à incorporação mais eficiente do NaOH na estrutura superficial dos carvões durante o processo de ativação em altas temperaturas. A integração do NaOH facilita a formação de grupos funcionais carboxílicos na superfície do carvão. Grupos carboxílicos (-COOH) podem perder um próton (H^+) em solução aquosa, transformando-se em grupos carboxilato ($-COO^-$). Essa desprotonação contribui para a alcalinidade da solução, pois aumenta a capacidade dos carboxilatos de se ligarem a cátions, como íons metálicos, que podem levar à remoção de íons H^+ do meio (Sun *et al.*, 2017).

Quanto ao teor de cinzas, nota-se que os carvões produzidos a partir de hidróxido de sódio apresentam baixos teores de cinzas, com valores entre 3,53 e 5,69%, com exceção do CA-NA-350-3 que apresentou teor de cinzas mais elevado (5,46%).

Estudos sugerem que o NaOH pode reagir com minerais e outras substâncias inorgânicas, formando compostos solúveis que, quando lavados, resultam em menores teores de cinza no carvão ativado final. Yuan *et al.* (2017), por exemplo, demonstram que o NaOH pode servir como um catalisador homogêneo na oxidação seletiva aeróbica de álcoois em água, indicando sua capacidade de interagir com e modificar substâncias inorgânicas. Da mesma forma, Siriphannon *et al.* (1999) ilustram que o NaOH pode ser usado como precipitante na preparação de compostos inorgânicos.

Para o teor de umidade, observa-se que a maioria dos carvões apresentam valores dentro do limite recomendado pela AWWA (2012), que é de no máximo 8%, com exceção do CA-NA-350-2 que apresentou um teor de umidade mais elevado (12,90%).

Em geral, observa-se que os carvões produzidos com hidróxido de sódio apresentaram baixos teores de cinzas e valores de pH alcalinos, e que os maiores rendimentos são obtidos a temperaturas mais baixas. No entanto, é importante ressaltar que alguns carvões apresentaram teores de umidade acima do recomendado, o que pode afetar sua qualidade como adsorventes.

5.3 Primeira etapa: ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados, para todos os CAs, utilizando-se solução de 150 mL de Azul de Metíleno a concentração de 20 mg.L⁻¹, e 2,00 g de material adsorvente. Após 24 horas foi realizada a leitura da concentração através da curva de absorbância do azul de metíleno, e posteriormente calculada a capacidade de adsorção (mg.g⁻¹) através da Equação 3.9 apresentada no Capítulo 3.

Na Tabela 21 são apresentados os resultados obtidos para capacidade de adsorção e percentual de remoção do Azul de Metíleno, dos CAs produzidos com Sulfato de Alumínio.

Tabela 21 – Capacidade de adsorção (q) dos CAs produzidos com sulfato de alumínio e seu respectivo percentual de remoção de azul de metíleno.

Carvão	Capacidade de Adsorção q (mg.g ⁻¹)	Remoção do Azul de Metíleno (%)
CA-AL-250-2	0,73 ± 0,02	48,69 ± 1,52
CA-AL-250-3	0,36 ± 0,06	24,14 ± 4,01
CA-AL-250-4	0,24 ± 0,06	16,18 ± 4,09
CA-AL-300-2	0,13 ± 0,03	8,96 ± 2,30
CA-AL-300-3	0,80 ± 0,00	53,34 ± 0,29
CA-AL-300-4	0,52 ± 0,07	34,92 ± 4,52
CA-AL-350-2	0,80 ± 0,02	53,01 ± 1,66
CA-AL-350-3	0,53 ± 0,05	35,46 ± 3,45
CA-AL-350-4	0,48 ± 0,04	32,25 ± 3,02
CA-AL-400-2	1,04 ± 0,00	69,04 ± 0,11
CA-AL-400-3	0,30 ± 0,05	15,97 ± 0,70
CA-AL-400-4	0,27 ± 0,03	19,09 ± 2,12

Fonte: Autor (2024).

O CA-AL-400-2 foi o mais eficiente, com uma capacidade de adsorção de 1,04 mg.g⁻¹ e uma remoção de 69,04% do azul de metileno. Por outro lado, o CA-AL-300-2 foi o menos eficiente, com uma capacidade de adsorção de apenas 0,13 mg.g⁻¹ e uma remoção de apenas 8,93% do azul de metileno. O resultado indica que a ativação com o sulfato de alumínio em temperaturas mais elevadas e por menos tempo foi mais eficiente no desenvolvimento da estrutura porosa do material, resultado semelhante ao encontrado por Xu *et al.* (2010), que obtiveram maior área superficial (1.547 m².g⁻¹) e maior volume de poros (0,89 cm³.g⁻¹) quando utilizaram 400°C para ativar serragens (provenientes de árvores do gênero *Abies*).

Ainda de acordo com Xu *et al.* (2010), temperaturas superiores ou inferiores à 400°C apresentaram valores menores dos parâmetros supramencionados, indicando que cada carvão terá parâmetros ótimos para sua ativação, que dependerão do material precursor, temperatura, agente químico de ativação, proporção de impregnação, tempo de impregnação, pH e outros.

Na Tabela 22 são apresentados os resultados obtidos para capacidade de adsorção e percentual de remoção do Azul de Metileno, dos CAs produzidos com Cloreto de Zinco.

Tabela 22 – Capacidade de adsorção (q) dos CAs produzidos com cloreto de zinco e seu respectivo percentual de remoção de azul de metileno.

Carvão	Capacidade de Adsorção q (mg.g ⁻¹)	Remoção do Azul de Metileno (%)
CA-ZN-250-2	0,98 ± 0,09	65,24 ± 6,05
CA-ZN-250-3	1,16 ± 0,01	77,55 ± 0,46
CA-ZN-250-4	1,33 ± 0,02	88,78 ± 1,30
CA-ZN-300-2	1,39 ± 0,00	93,02 ± 0,07
CA-ZN-300-3	1,25 ± 0,00	83,05 ± 0,41
CA-ZN-300-4	1,37 ± 0,03	91,69 ± 2,18
CA-ZN-350-2	1,34 ± 0,03	89,27 ± 1,96
CA-ZN-350-3	1,03 ± 0,02	68,51 ± 1,48
CA-ZN-350-4	1,33 ± 0,00	88,44 ± 0,29
CA-ZN-400-2	0,29 ± 0,02	19,31 ± 1,15
CA-ZN-400-3	0,12 ± 0,06	7,89 ± 4,20
CA-ZN-400-4	1,28 ± 0,01	85,59 ± 0,61

Fonte: Autor (2024).

Entre os CAs investigados, destacam-se os CA-ZN-300-2 e CA-ZN-300-4 como os mais eficientes na remoção do corante. O CA-ZN-300-2 demonstrou uma notável capacidade de adsorção de $1,39 \text{ mg.g}^{-1}$ e uma taxa de remoção de aproximadamente 93,02%. De maneira semelhante, o CA-ZN-300-4 exibiu uma capacidade de adsorção de $1,37 \text{ mg.g}^{-1}$ e uma eficiência na remoção de Azul de Metileno, atingindo cerca de 91,69%.

No entanto, também foi observado que os CAs menos eficientes na remoção do Azul de Metileno foram o CA-ZN-400-3 e o CA-ZN-400-2. O CA-ZN-400-3 atingiu capacidade de adsorção de $0,12 \text{ mg.g}^{-1}$, removendo somente 7,89% do corante, enquanto o CA-ZN-400-2 obteve $0,29 \text{ mg.g}^{-1}$ de capacidade de adsorção e 19,31% de remoção do adsorvato.

Observou-se que carvões ativados (CAs) ativados a $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentaram desempenho inferior em comparação com aqueles ativados a $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Esse fenômeno pode ser atribuído à degradação da estrutura porosa em temperaturas mais altas, reduzindo assim sua capacidade de adsorção. Xu *et al.* (2021), por exemplo, testaram diversas temperaturas de ativação utilizando ácido fosfórico como agente ativador, e chegaram à conclusão de que temperaturas elevadas, em especial as superiores à 500°C , produziram carvões com menores capacidades de adsorção, devido ao aumento na estrutura de anéis aromáticos e condensados, diminuindo a disponibilidade de sítios ativos, ao grau de grafitação, que torna o material mais ordenado e menos poroso, e à proporção de mesoporos, pois um aumento excessivo nessa proporção em detrimento dos microporos pode levar à perda de área superficial total.

Na Tabela 23 são apresentados os resultados obtidos para capacidade de adsorção e percentual de remoção do Azul de Metileno, dos CAs produzidos com Hidróxido de Sódio.

Tabela 23 – Capacidade de adsorção (q) dos CAs produzidos com hidróxido de sódio e seu respectivo percentual de remoção de azul de metileno.

(continua)

Carvão	Capacidade de Adsorção q (mg.g^{-1})	Remoção do Azul de Metileno (%)
CA-NA-250-2	$1,34 \pm 0,02$	$89,55 \pm 1,10$
CA-NA-250-3	$1,40 \pm 0,00$	$93,23 \pm 0,14$
CA-NA-300-2	$0,85 \pm 0,05$	$56,69 \pm 3,20$

Tabela 22 – Capacidade de adsorção (q) dos CAs produzidos com hidróxido de sódio e seu respectivo percentual de remoção de azul de metileno.

(conclusão)		
CA-NA-300-3	$0,92 \pm 0,01$	$61,63 \pm 0,52$
CA-NA-350-2	$0,91 \pm 0,01$	$60,70 \pm 0,61$
CA-NA-350-3	$0,73 \pm 0,02$	$48,63 \pm 1,20$
CA-NA-400-2	$0,93 \pm 0,01$	$62,30 \pm 0,41$
CA-NA-400-3	$1,08 \pm 0,00$	$72,06 \pm 0,01$

Fonte: Autor (2024).

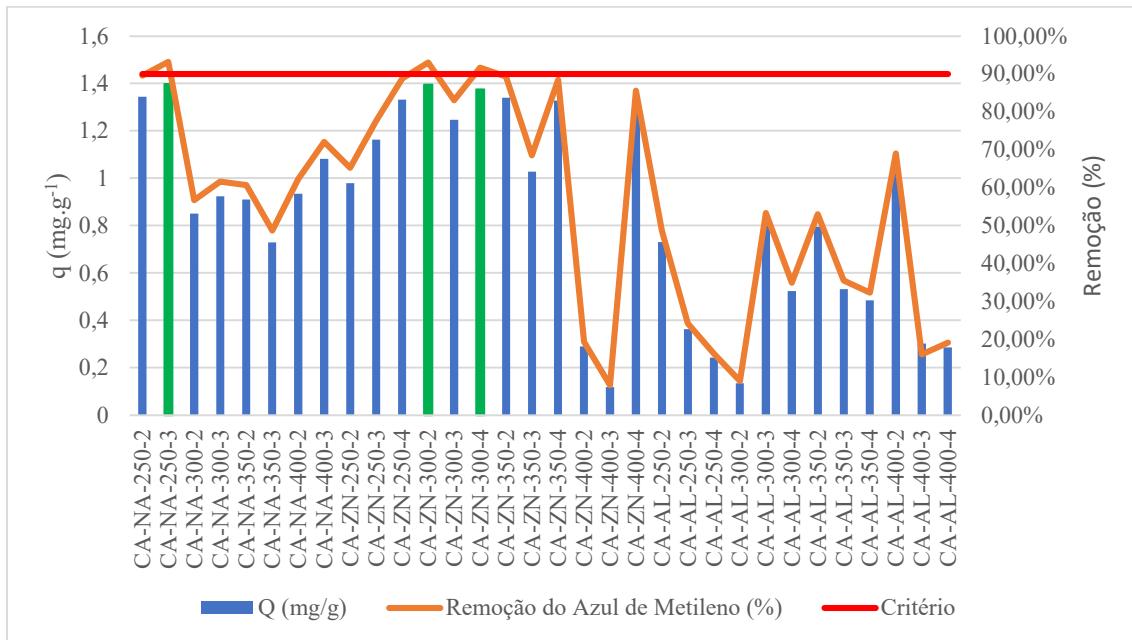
De acordo com os dados da Tabela 23, os CAs mais eficientes na remoção de Azul de Metileno foram o CA-NA-250-3 e o CA-NA-250-2, com capacidade de adsorção de $1,40 \text{ mg.g}^{-1}$ e $1,34 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. A remoção do corante foi da ordem de 93,23% para o CA-NA-250-3, e 89,55% para o CA-NA-250-2.

Por outro lado, os dois CAs menos eficientes na remoção de Azul de Metileno foram o CA-NA-350-3 e o CA-NA-300-2. O CA-NA-350-3, com capacidade de adsorção de $0,73 \text{ mg.g}^{-1}$ e $0,85 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente, representando remoção de 48,63% e 56,69%.

Em contraste com os CAs preparados com cloreto de zinco, aqueles ativados com hidróxido de sódio demonstraram um desempenho superior em temperaturas mais baixas. Esse fenômeno pode ser atribuído à natureza mais agressiva do hidróxido de sódio em relação ao material precursor, o que elimina a necessidade de temperaturas elevadas para promover o desenvolvimento da estrutura porosa desejada. Essa observação é respaldada pelo estudo de Xu *et al.* (2010) que investigou o efeito de diversas temperaturas de ativação (400°C , 500°C , 600°C , 700°C e 800°C) sobre as propriedades dos CAs. Eles constataram que a ativação a 400°C resultou na maior área superficial e capacidade de adsorção.

Na Figura 17 são disponibilizados os resultados de maneira gráfica, destacando a capacidade de adsorção e a taxa de remoção de Azul de Metileno para cada CA produzido.

Figura 17 – Capacidade de adsorção e percentual de remoção de azul de metileno dos carvões ativados produzidos (destacado na cor verde os carvões ativados com melhor capacidade de adsorção)



Fonte: Autor (2024).

Com base nos resultados obtidos e na Figura 17, foram selecionados os carvões ativados (CAs) com as maiores capacidades de adsorção de acordo com o critério de corte previamente estabelecido, resultando em 3 CAs selecionados.

Entre os CAs produzidos com sulfato de alumínio, nenhum apresentou remoção de azul de metileno superior a 90%, portanto todos foram descartados para a segunda etapa. Em contrapartida, os CAs produzidos com cloreto de zinco apresentaram resultados próximos ou acima do critério. Diante disso, foram selecionados os CA-ZN-300-2 e CA-ZN-300-4, que apresentaram, respectivamente, 93,02% ($1,39 \text{ mg.g}^{-1}$) e 91,69% ($1,37 \text{ mg.g}^{-1}$) de remoção.

No caso dos CAs produzidos com hidróxido de sódio, somente o CA-NA-250-3 apresentou remoção acima do critério estabelecido, 93,23% ($1,40 \text{ mg.g}^{-1}$), portanto, apenas este foi considerado para a etapa seguinte.

5.4 Correlação de Pearson e Spearman

Foram realizadas investigações de correlação entre os parâmetros de ativação (tempo de queima, temperatura), variáveis físico-químicas do CA (pH, rendimento, teor

de umidade e teor de cinzas) e variáveis de adsorção (capacidade de adsorção e percentual de remoção).

A seguir são apresentadas as matrizes de correlação de Pearson e Spearman para os CAs produzidos com Sulfato de Alumínio (Tabela 24 e Tabela 24).

Tabela 24 – Matriz de correlação de Pearson dos parâmetros de ativação e adsorção dos CAs produzidos com Sulfato de Alumínio

	Rendimento (%)	pH	Teor de Cinzas (%)	Teor de Umidade (%)	Capacidade de Adsorção q (mg.g ⁻¹)	Remoção de Azul (%)	Temperatura (°C)
pH	-0,659						
Teor de Cinzas (%)	-0,510	0,765					
Teor de Umidade (%)	0,277	-0,139	-0,414				
Capacidade de Adsorção q (mg.g ⁻¹)	-0,099	0,196	-0,269	0,346			
Remoção de Azul (%)	-0,081	0,172	-0,285	0,368	0,998		
Temperatura (°C)	-0,845	0,838	0,615	-0,159	0,175	0,145	
Tempo de queima (h)	-0,217	0,164	0,572	-0,529	-0,453	-0,445	0,000

Fonte: Autor (2024).

Tabela 25 – Matriz de correlação de Spearman dos parâmetros de ativação e adsorção dos CAs produzidos com Sulfato de Alumínio

(continua)

	Rendimento (%)	pH	Teor de Cinzas (%)	Teor de Umidade (%)	Capacidade de Adsorção q (mg.g ⁻¹)	Remoção de Azul (%)	Temperatura (°C)
pH	-0,832						
Teor de Cinzas (%)	-0,727	0,860					
Teor de Umidade (%)	0,315	-0,224	-0,476				
Capacidade de Adsorção q (mg.g ⁻¹)	-0,189	0,224	-0,203	0,147			
Remoção de Azul (%)	-0,126	0,210	-0,196	0,168	0,979		
Temperatura (°C)	-0,972	0,734	0,648	-0,259	0,151	0,086	

Tabela 24 – Matriz de correlação de Spearman dos parâmetros de ativação e adsorção dos CAs produzidos com Sulfato de Alumínio

(conclusão)

Tempo de queima (h)	-0,089	0,237	0,591	-0,473	-0,414	-0,355	0,000
---------------------	--------	-------	-------	--------	--------	--------	-------

Fonte: Autor (2024).

O rendimento e o pH apresentaram correlação negativa moderada (-0,659) quando utilizado o teste de Pearson, e ainda mais evidente (-0,832) quando utilizado o teste de Spearman. Isso indica que o rendimento tende a diminuir conforme o pH do carvão aumenta. Uma possível explicação para a correlação é a degradação mais eficiente da lignina, componente presente no material precursor proveniente de biomassa, em condições alcalinas. A degradação da lignina em ambientes alcalinos pode contribuir para a diminuição do rendimento do carvão produzido (Li *et al.*, 2015; Yuan *et al.*, 2010; Zhu *et al.*, 2017).

O teste de Spearman apontou uma correlação negativa moderada (-0,476) entre o teor de cinzas e o teor de umidade, sugerindo que o aumento do teor de cinzas pode estar relacionado com a redução no teor de umidade, e vice-versa. Esta relação, já observada anteriormente na Tabela 18, pode ser atribuída ao efeito da temperatura de ativação sobre as propriedades do carvão ativado. O aumento na temperatura gera desidratação intensa, diminuindo o teor de umidade, enquanto facilita a decomposição térmica da matéria orgânica volátil. Esse processo resulta no aumento do teor de cinzas devido à acumulação de componentes minerais (Jones *et al.*, 2021; Moreno-Castilla *et al.*, 1998).

A capacidade de adsorção possui correlação positiva próxima de um com a remoção de azul de metileno, sendo uma correlação já esperada, dado que ambas as variáveis compartilham a diferença entre a concentração inicial e a concentração no equilíbrio ($C_o - C_e$) em seus numeradores, estabelecendo assim uma relação direta e linear entre elas. Ao mesclar as duas fórmulas matemáticas é possível obter o percentual de remoção em função da capacidade de remoção.

$$q = \frac{(C_o - C_e) * V}{m} \quad (5.1)$$

$$(C_0 - C_e) = \frac{q * m}{V} \quad (5.2)$$

$$Remoção (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (5.3)$$

Substituindo (5.2) em (5.3):

$$Remoção (\%) = \frac{q \cdot m}{V \cdot C_0} \cdot 100 \quad (5.4)$$

Onde C_0 representa a concentração inicial (em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_e a concentração no equilíbrio (em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V o volume da solução (em L), m a massa do carvão ativado utilizado (em g), e q a capacidade de adsorção (em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Na equação (5.4), observa-se que a remoção do azul de metileno está diretamente e linearmente associada à capacidade de adsorção, representada por q , e a massa do carvão m . Durante os ensaios desta fase, tanto a massa do carvão quanto o volume de solução utilizados foram mantidos constantes, tornando m e V valores fixos na equação. Dessa forma, a eficácia da remoção é determinada unicamente pela capacidade de adsorção e pela concentração inicial do azul de metileno, destacando uma correlação significativa entre essas variáveis.

A temperatura apresentou correlações significativas com o pH, teor de cinzas e remoção de azul em ambos os testes. A temperatura possui correlação inversa com o rendimento, pois, quanto maior a temperatura, menor será o rendimento do CA, conforme já observado nas pesquisas de Pereira *et al.* (2011), Shakya, Vithanage, e Agarwal (2022), e Xu *et al.* (2021). Em relação ao pH a correlação foi forte e positiva, e quando comparado com o teor de cinzas a relação foi positiva e moderada. O tempo de queima não apresentou correlação significativa com outras variáveis.

A correlação positiva e forte entre pH e temperatura pode ter diversas causas, dentre elas a dinâmica de grupos ácidos na superfície. Temperaturas mais elevadas de queima podem ocasionar a decomposição térmica de componentes da biomassa que contêm grupos funcionais ácidos, como carboxilas e fenóis, que são conhecidos por influenciar o pH do carvão ativado (Bu *et al.*, 2011; Demirbas, 2007; Lee, Zubir, *et al.*,

2014). A remoção desses grupos ácidos da superfície do carvão pode resultar em um aumento do pH.

Na Tabela 26 e Tabela 27 são apresentadas as matrizes de correlação de Pearson e Spearman para os CAs produzidos com Cloreto de Zinco.

Tabela 26 – Matriz de correlação de Pearson dos parâmetros de ativação e adsorção dos CAs produzidos com Cloreto de Zinco

	Rendimento (%)	pH	Teor de Cinzas (%)	Teor de Umidade (%)	Capacidade de Adsorção q (mg.g ⁻¹)	Remoção de Azul (%)	Temperatura (°C)
pH	0,323						
Teor de Cinzas (%)	-0,169	-0,202					
Teor de Umidade (%)	0,411	0,399	-0,144				
Capacidade de Adsorção q (mg.g ⁻¹)	0,472	-0,182	0,523	0,443			
Remoção de Azul (%)	0,472	-0,182	0,523	0,443	1,000		
Temperatura (°C)	-0,946	-0,471	0,098	-0,511	-0,515	-0,515	
Tempo de queima (h)	-0,015	-0,121	0,855	-0,258	0,327	0,327	0,000

Fonte: Autor (2024).

Tabela 27 – Matriz de correlação de Spearman dos parâmetros de ativação e adsorção dos CAs produzidos com Cloreto de Zinco

	Rendimento (%)	pH	Teor de Cinzas (%)	Teor de Umidade (%)	Capacidade de Adsorção q (mg.g ⁻¹)	Remoção de Azul (%)	Temperatura (°C)
pH	0,231						
Teor de Cinzas (%)	0,056	0,021					
Teor de Umidade (%)	0,350	0,084	-0,028				
Capacidade de Adsorção q (mg.g ⁻¹)	0,420	-0,259	0,550	0,399			
Remoção de Azul (%)	0,420	-0,259	0,550	0,399	1,000		
Temperatura (°C)	-0,950	-0,389	0,000	-0,432	-0,302	-0,302	
Tempo de queima (h)	0,030	0,148	0,844	-0,296	0,237	0,237	0,000

Fonte: Autor (2024).

As análises de correlação realizadas nos CAs produzidos com Cloreto de Zinco, de maneira similar aos CAs produzidos com Sulfato de Alumínio, evidenciaram padrões aguardados. Foi observada uma forte correlação negativa entre a temperatura e o rendimento, o que indica que o aumento da temperatura está associado a uma diminuição no rendimento, uma tendência que se repetiu em todos os CAs, independente do ativador utilizado.

Além disso, uma correlação positiva perfeita foi encontrada entre a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção de azul, o que significa que um aumento na capacidade de adsorção está diretamente relacionado a uma maior eficiência na remoção de corante Azul, um resultado coerente com a teoria.

Outra correlação positiva significativa evidente é entre o tempo de queima e o teor de cinzas (0,855 e 0,844), semelhante ao que ocorre quando a temperatura de queima é mais elevada gerando decomposição térmica da matéria orgânica volátil, o maior tempo de exposição à elevadas temperaturas surtirão o mesmo efeito, resultado no aumento do teor de cinzas ocasionado pela acumulação de componentes minerais (Jones *et al.*, 2021; Moreno-Castilla *et al.*, 1998).

Na Tabela 28 e Tabela 29 são apresentadas as matrizes de correlação de Pearson e de Spearman, respectivamente, para os CAs produzidos com Hidróxido de Sódio.

Tabela 28 – Matriz de correlação de Pearson dos parâmetros de ativação e adsorção dos CAs produzidos com Hidróxido de Sódio

(continua)

	Rendimento (%)	pH	Teor de Cinzas (%)	Teor de Umidade (%)	Capacidade de Adsorção q (mg.g ⁻¹)	Remoção de Azul (%)	Temperatura (°C)
pH	-0,767						
Teor de Cinzas (%)	-0,821	0,559					
Teor de Umidade (%)	-0,169	0,299	-0,347				
Capacidade de Adsorção q (mg.g ⁻¹)	0,516	-0,065	-0,367	-0,101			
Remoção de Azul (%)	0,516	-0,065	-0,367	-0,100	1,000		
Temperatura (°C)	-0,808	0,775	0,590	0,317	-0,583	-0,584	

Tabela 27 – Matriz de correlação de Pearson dos parâmetros de ativação e adsorção dos CAs produzidos com Hidróxido de Sódio

(conclusão)

Tempo de queima (h)	-0,388	0,099	0,769	-0,681	0,054	0,053	0,000
---------------------	--------	-------	--------------	--------	-------	-------	-------

Fonte: Autor (2024).

Tabela 29 – Matriz de correlação de Spearman dos parâmetros de ativação e adsorção dos CAs produzidos com Hidróxido de Sódio

	Rendimento (%)	pH	Teor de Cinzas (%)	Teor de Umidade (%)	Capacidade de Adsorção q (mg.g ⁻¹)	Remoção de Azul (%)	Temperatura (°C)
pH	-0,857						
Teor de Cinzas (%)	-0,738	0,500					
Teor de Umidade (%)	0,167	-0,048	-0,643				
Capacidade de Adsorção q (mg.g ⁻¹)	0,167	0,167	-0,238	-0,024			
Remoção de Azul (%)	0,167	0,167	-0,238	-0,024	1,000		
Temperatura (°C)	-0,927	0,781	0,537	0,098	-0,342	-0,342	
Tempo de queima (h)	-0,327	0,109	0,764	-0,873	0,109	0,109	

Fonte: Autor (2024).

Além das correlações esperadas que foram observadas nos três tipos de CAs, é notável a forte correlação entre a temperatura e o pH, o que segue um padrão semelhante ao observado nos CAs produzidos com sulfato de alumínio. Além disso, as demais correlações foram fracas.

Nos três carvões ativados produzidos com diferentes ativadores (Sulfato de Alumínio, Cloreto de Zinco e Hidróxido de Sódio), observou-se uma similaridade marcante na correlação positiva entre a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção do azul de metileno, considerando que as grandezas estão relacionadas matematicamente, conforme detalhado anteriormente.

Outra tendência que se manteve constante independente do ativado utilizado foi a forte correlação negativa entre a temperatura de ativação e o rendimento dos carvões,

indicando que temperaturas mais elevadas de ativação provocaram a redução do rendimento, devido à maior degradação da biomassa.

As diferenças, por outro lado, residem principalmente nas correlações específicas de cada ativador com variáveis como pH, teor de cinzas e teor de umidade. Por exemplo, enquanto o pH mostrou uma correlação forte e positiva com a temperatura nos carvões ativados produzidos com Sulfato de Alumínio e Hidróxido de Sódio, a correlação foi diferente para os carvões ativados com Cloreto de Zinco, onde a correlação entre pH e temperatura foi negativa. Contudo, não apresentou grande relevância (-0,389 e -0,471).

Uma possível explicação para a correlação negativa entre o pH e a temperatura nos CAs com Cloreto de Zinco é a solubilidade e o comportamento iônico provenientes do $ZnCl_2$, que dependem diretamente da temperatura. Em temperaturas mais elevadas, a mobilidade iônica aumenta, possivelmente levando a uma maior interação com o material precursor e, consequentemente alterando o pH (Wesolowski, Bénézeth e Palmer, 1998).

Outra possível explicação pode ser as reações químicas que liberam ou consomem íons de hidrogênio (H^+). Conforme a temperatura aumenta, as taxas dessas reações podem variar, levando a uma correlação negativa entre pH e temperatura. Isso pode ser especialmente verdade se as reações que consomem H^+ forem mais favorecidas em temperaturas mais altas, reduzindo o pH (Atkins e Paula, 2021). Mas vale ressaltar que essas correlações não foram significativas no caso do CA ativado com $ZnCl_2$.

Além disso, o tempo de queima apresentou correlações variadas com o teor de cinzas e outras variáveis em diferentes ativadores, mesmo que essas correlações não tenham sido estatisticamente significativas, revelam como a natureza do ativador pode influenciar as propriedades finais do carvão ativado, mostram a complexidade das interações químicas e físicas que ocorrem durante o processo de produção do carvão ativado.

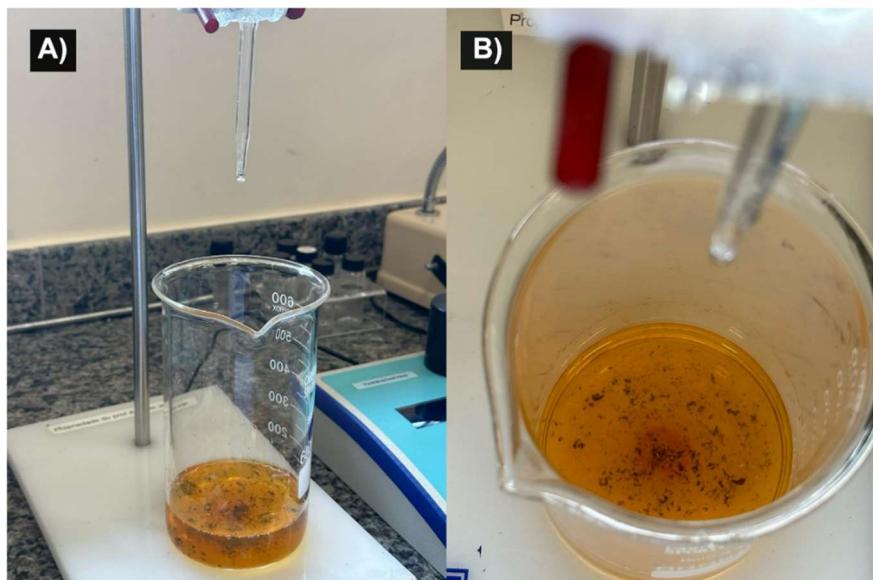
5.5 Segunda etapa: produção das nanopartículas de ferro zero valente

A síntese das nanopartículas de ferro zero valente ($nFeZ$) seguiu a metodologia proposta por Yuvakkumar *et al.* (2011). Apesar de os autores terem documentado o

armazenamento das nFeZ por várias semanas sem observar oxidação significativa, nesta pesquisa, decidiu-se produzir as nanopartículas no mesmo dia dos ensaios de adsorção. Tal escolha visou minimizar os potenciais efeitos de oxidação que poderiam ocorrer no material.

Na Figura 18 é exemplificada a produção das nFeZ a partir da redução de solução concentrada de sulfato ferroso utilizando o borohidreto de sódio como agente redutor. É possível notar a formação de precipitado preto na solução conforme a redução do ferro ocorre (Figura 18B).

Figura 18 – Síntese de nano partículas de ferro zero-valente a partir da redução do ferro em solução concentrada de sulfato ferroso



Fonte: Autor (2024).

5.6 Segunda etapa: caracterização dos CAs selecionados

5.6.1 Caracterização da estrutura porosa e área superficial

Na Tabela 30 são apresentados os resultados obtidos através do analisador de área superficial ANOVA 1000e da Quantachrome Autosorb-iQ Instruments da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Tabela 30 – Propriedades texturais dos carvões ativados da segunda etapa (antes do enriquecimento com nFeZ)

Amostra	Área Superficial BET (m ² .g ⁻¹)	Área Superficial NLDFT (m ² .g ⁻¹)	Volume Total dos Poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (nm)
CA-ZN-300-4 (0,6 a 1,2 mm)	0,20	0,33	6,03E-4	12,35
CA-ZN-300-4 (1,2 a 2,0 mm)	0,36	0,40	1,13E-3	12,59
CA-ZN-300-2 (0,6 a 1,2 mm)	0,28	0,30	2,59E-4	3729
CA-ZN-300-2 (1,2 a 2,0 mm)	1,08	0,16	5,76E-5	18,73 / 11,36*
CA-NA-250-3 (0,6 a 1,2 mm)	0,89	0,49	3,34E-3	15,04
CA-NA-250-3 (1,2 a 2,0 mm)	0,57	0,45	1,95E-3	13,82

*O equipamento não conseguiu finalizar a análise, os valores apresentados são referentes ao tamanho do poro obtido no método BJH para adsorção e dessorção.

Fonte: Autor (2024).

A partir dos resultados da Tabela 30, nota-se que os materiais analisados não apresentam área superficial significativa. O carvão que apresentou maior área superficial pelo método BET foi o CA-ZN-300-2 (1,2 a 2,0 mm), seguido do CA-NA-250-3 nas duas granulometrias. Quando utilizada a área superficial medida pelo método NLDFT (*Non-Local Density Functional Theory*), que consegue analisar melhor as estruturas porosas mais complexas, verifica-se que os CAs ativados com NaOH apresentaram maior área superficial, seguido do CA-ZN-300-4 (nas duas granulometrias) e CA-ZN-300-2 (0,6 a 1,2 mm).

A área superficial foi insignificante quando comparada com carvão ativado comercial estudado por Loureiro (2012), por exemplo, onde o menor valor encontrado foi de 601 m².g⁻¹. Ressalta-se que a área superficial pode chegar a valores elevados, como o encontrado por Ahmad, Al-Raggad e Shareef (2021) que fizeram adsorvente a partir da casca de arroz e obtiveram 2.557 m².g⁻¹ de área superficial.

Os diâmetros médios dos poros, com exceção do CA-ZN-300-2 (0,6 a 1,2 mm), foram classificados como mesoporos (Atkins e Paula, 2021).

Assim como a área superficial, o volume dos poros também foi considerado baixo. CAs comerciais apresentam volume de poros na faixa de 0,03 a 0,10 cm³.g⁻¹ para

os mesoporos (Atkins e Paula, 2021; NASCIMENTO, 2019), enquanto esta pesquisa obteve $0,00334 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ como maior valor (CA-NA-250-3).

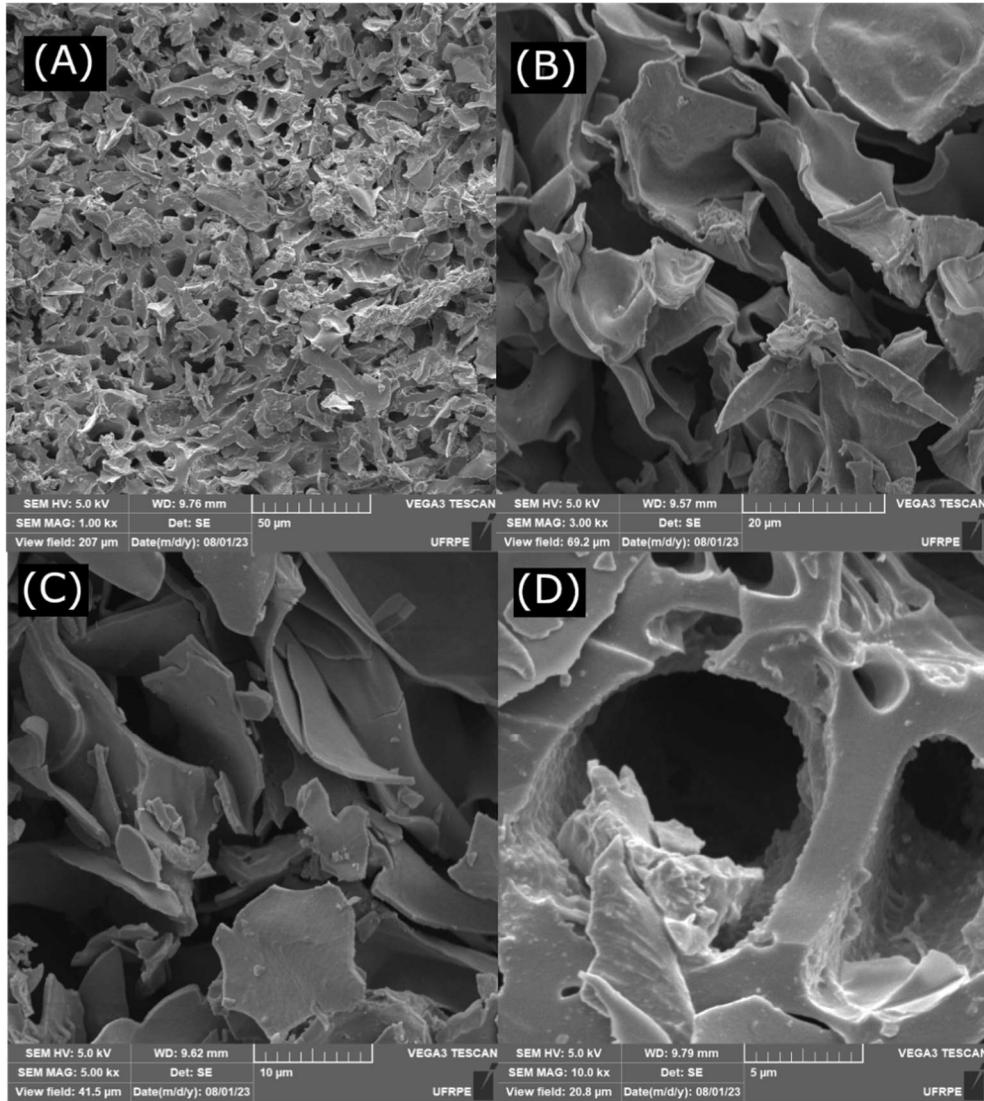
Vale ressaltar que, apesar da área superficial ser uma característica fundamental, a capacidade de adsorção depende também de outros fatores. Rovani *et al.* (2014), por exemplo, obtiveram área superficial de $16,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para seu adsorvente proveniente da mistura de borra de café e serragem de eucalipto, muito inferior aos CAs comerciais. No entanto, atingiram capacidade de remoção de $7.584 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para a remoção do 17β -estradiol e $7.833 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para a remoção do 17α -etinilestradiol. Os autores atribuíram a elevada capacidade de adsorção à formação de complexos de ligação de hidrogênio fraca (ou outros tipos de interação não covalentes), devido a presença de grupos funcionais na superfície dos adsorventes.

5.6.2 Microscopia eletrônica de varredura

Após realização da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas amostras, foram geradas micrografias com aproximações de 1000, 3000, 5000 e 10000 vezes em cada CA nas duas faixas granulométricas.

Na Figura 19, estão representadas as imagens de MEV do CA-ZN-300-4 da faixa granulométrica 0,6 a 1,2 mm. Como pode ser observado na Figura 19A, a superfície do CA-ZN-300-4 apresenta poros aparentes, possivelmente decorrente do processo de ativação. A estrutura porosa exibiu certo desenvolvimento, embora de forma não uniforme. Foram observados poros com diâmetros variados, além de pequenas fissuras. Nas imagens com aproximações de 3000 e 5000 vezes (B e C) é possível observar vários espaços vazios sem forma claramente definida, no entanto há a presença de fendas que podem servir como canal de entrada do adsorvato.

Figura 19 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do CA-ZN-300-4, faixa granulométrica 0,6 a 1,2 mm, com aproximação de 1000x (A), 3000x (B), 5000x (C) e 10000x(D)

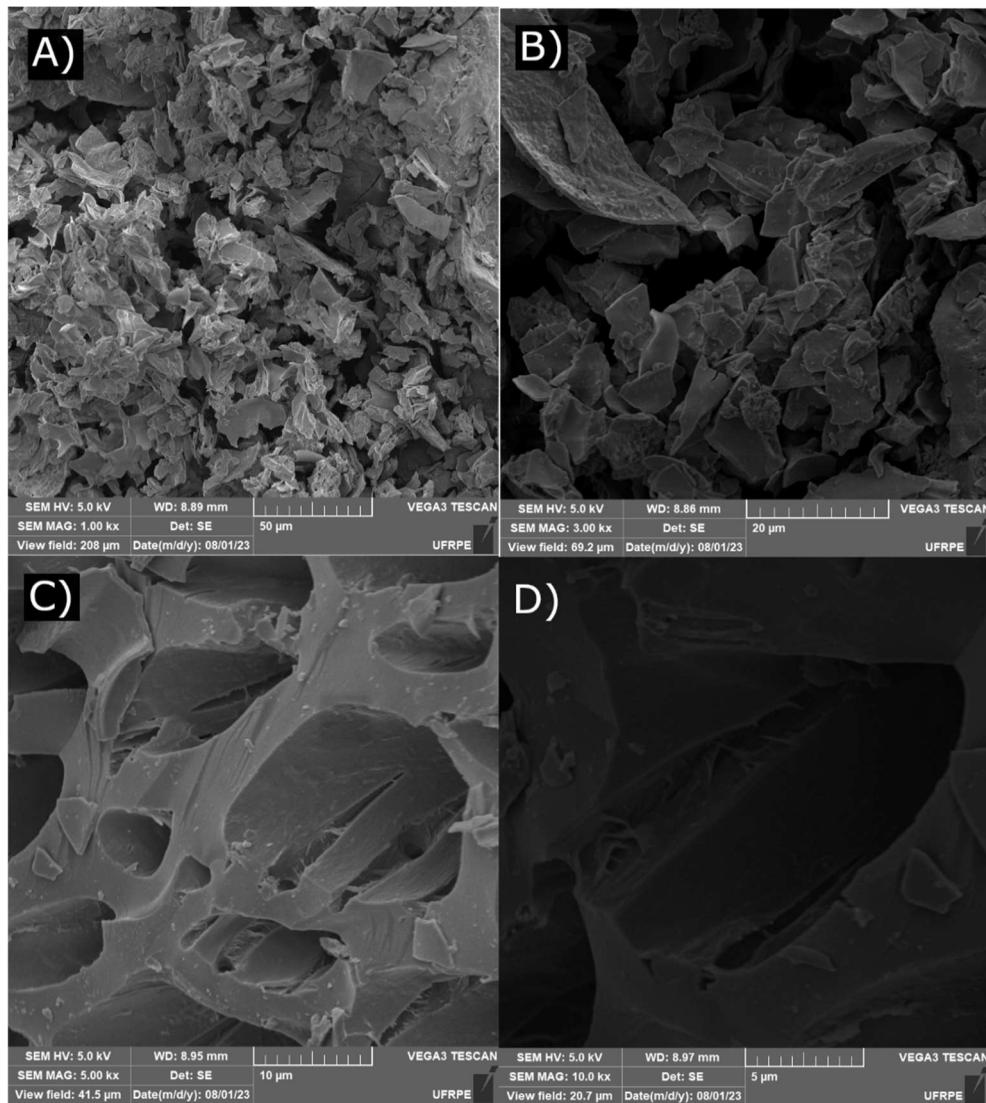


No quadrante D da imagem, após ampliação de 10.000 vezes, é evidente a presença de uma estrutura porosa bem definida, caracterizada por poros de diferentes tamanhos. O maior poro observado possui um diâmetro de cerca de 10 µm, enquanto o menor possui aproximadamente 0,5 µm de diâmetro. Isso indica um desenvolvimento significativo da estrutura macroporosa (Leng *et al.*, 2021; Thommes *et al.*, 2015).

De maneira análoga, na Figura 20, o CA-ZN-300-4 de faixa granulométrica maior (1,2 a 2,0 mm) também apresentou estrutura porosa, porém, não tão claro quando comparado Figura 20A e Figura 19A. Ainda assim, é possível observar poros, fendas e

espaços vazios. Quando a ampliação é maior (Figura 20C e D) a percepção de poros fica mais evidente, enfatizando que a superfície do carvão apresenta estrutura porosa, mas não uniforme.

Figura 20 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do CA-ZN-300-4, faixa granulométrica 1,2 a 2,0 mm, com aproximação de 1000x (A), 3000x (B), 5000x (C) e 10000x(D)



Yağmur e Kaya (2021) observaram estruturas semelhantes na produção de CA a partir da casca do coco utilizando ClZn_2 . Obtiveram superfície porosa e granular com diferentes diâmetros de poro, assim como observado na Figura 19 e Figura 20.

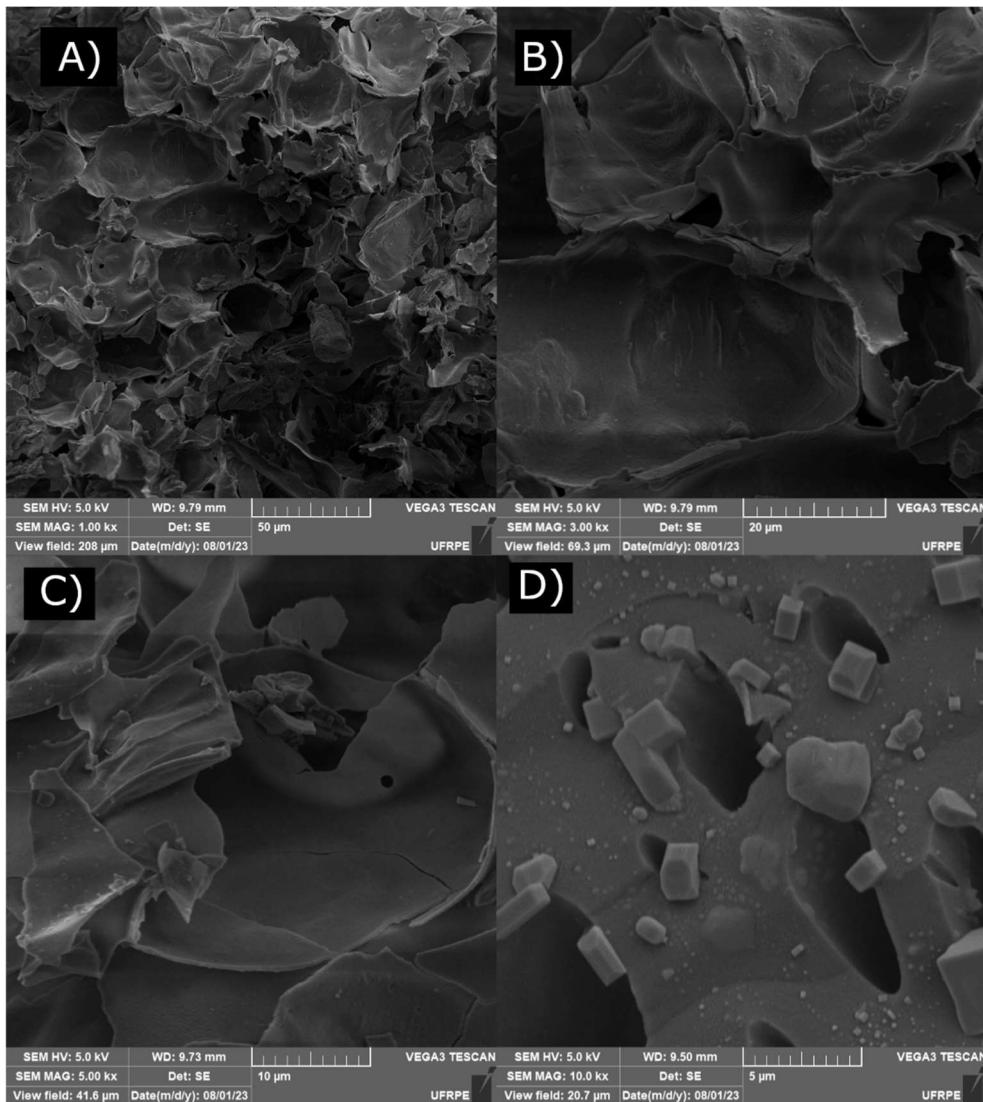
Xia *et al.* (2016) em sua pesquisa sobre biocarvão ativado com cloreto de zinco, observaram a formação de poros abundantes, com distribuição densa e uniforme na

superfície do material após o processo de pirólise. No entanto, ao comparar esses resultados com os encontrados nesta pesquisa, nota-se que a distribuição dos poros não foi tão uniforme, nem tão densa, apesar de ainda apresentar uma quantidade considerável de poros.

Os resultados obtidos no CA-ZN-300-2 (Figura 21) exibiram similaridades com os obtidos no CA-ZN-300-4, caracterizando uma estrutura porosa perceptível principalmente quando a imagem é ampliada 10000x. Todavia, cabe destacar que o material CA-ZN-300-4 de granulometria mais fina revelou uma estrutura porosa mais proeminente já nas micrografias iniciais, com uma ampliação de cerca de 1000x (Figura 19A). Em contrapartida, o material CA-ZN-300-2, cuja granulometria é idêntica à anterior, exibiu uma morfologia mais côncava, assemelhando-se a conchas, indicando a modificação da superfície (Figura 21A).

A espessura das paredes das conchas é bem reduzida (Figura 21A e B), isso pode ser atribuído à volatização da matéria orgânica com o tratamento térmico, formando poros mais profundos e paredes mais delgadas (Shakya, Vithanage e Agarwal, 2022). É possível notar na Figura 21A nem todas as conchas possuem poros bem definidos, algumas parecem ser desprovidas de poros, no entanto na micrografia que possui maior ampliação (Figura 21D) é possível verificar estrutura porosa desenvolvida. As partículas menores encontradas na Figura 21D são comuns em carvões ativados a partir de biomassa (Kamali *et al.*, 2022).

Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do CA-ZN-300-2, faixa granulométrica 0,6 a 1,2 mm, com aproximação de 1000x (A), 3000x (B), 5000x (C) e 10000x(D)

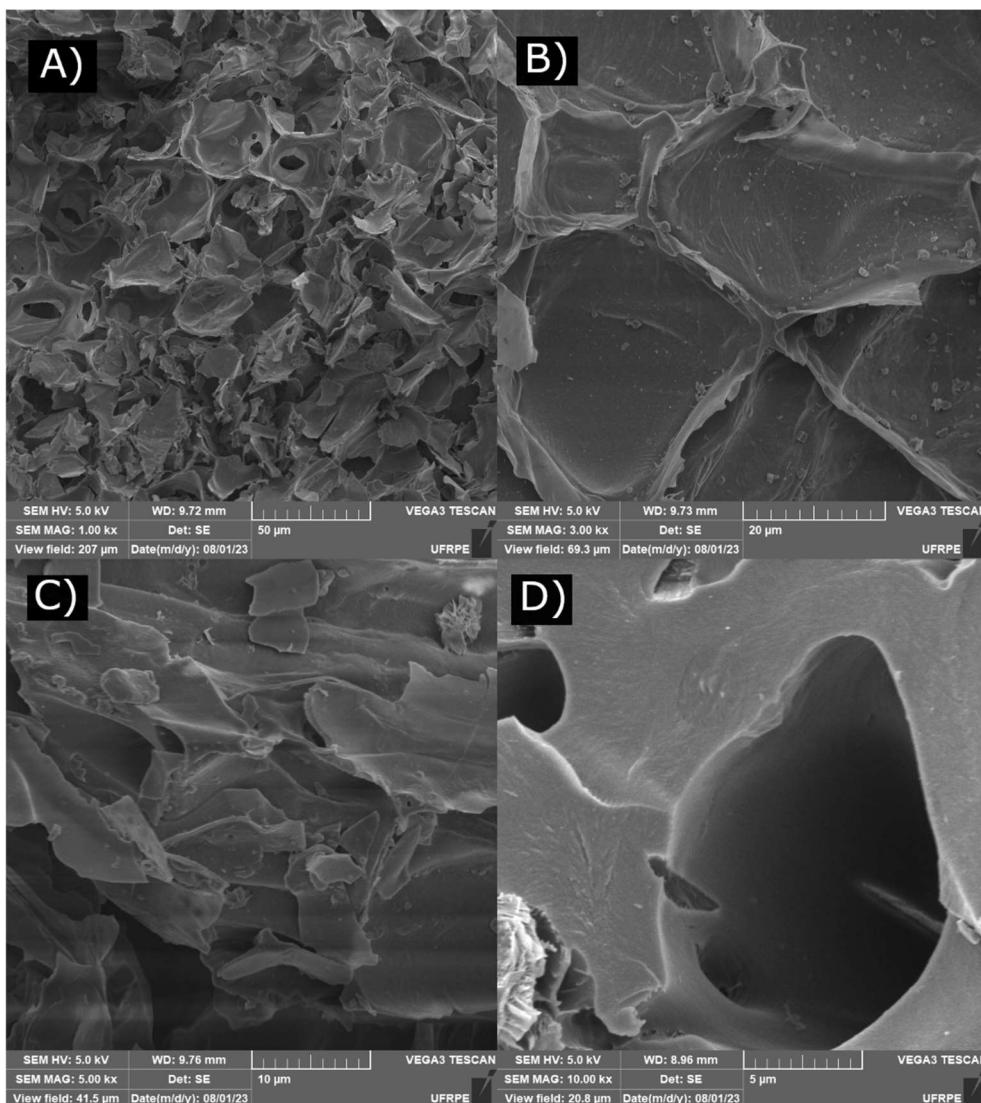


O CA-NA-300-2 de faixa granulométrica maior possui basicamente as mesmas características morfológicas encontradas no de granulometria menor, o que era esperado, visto que a mudança de granulometria não necessariamente alteraria a estrutura superficial do carvão. As micrografias do CA-NA-300-2 de faixa granulométrica 1,2 a 2,0 mm são apresentadas na Figura 22.

A superfície do carvão também apresenta estruturas côncavas, algumas destas com poros visíveis (Figura 22A), enquanto outras parecem não possuir poros. Ao ampliar as micrografias, observa-se uma estrutura porosa mais evidente (Figura 22C e D), onde

poros menores são encontrados dentro dos poros maiores (Figura 22D). Nesse sentido, os poros maiores funcionam como canais de transporte para o adsorvato.

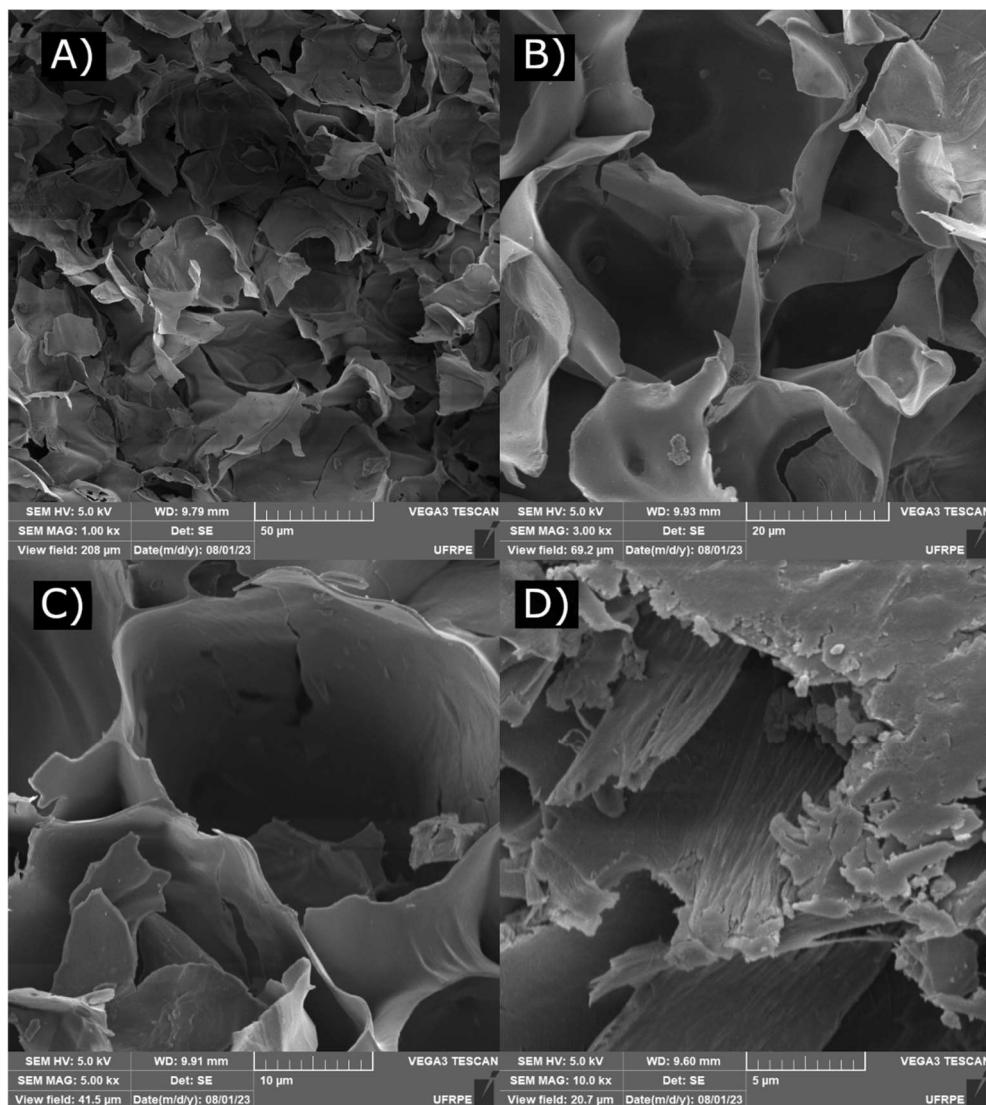
Figura 22 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do CA-ZN-300-2, faixa granulométrica 1,2 a 2,0 mm, com aproximação de 1000x (A), 3000x (B), 5000x (C) e 10000x(D)



Quando comparados, os CAs ativados com ClZn_2 exibiram semelhanças. No entanto, aqueles que passaram pelo processo de carbonização em temperaturas mais elevadas apresentaram estrutura porosa mais evidente nas micrografias, conforme corroborado pela pesquisa de Shakya, Vithanage e Agarwal (2022), que testaram várias temperaturas de ativação e chegaram a essa conclusão.

Os CAs ativados com NaOH (Figura 23 e Figura 24) obtiveram micrografias distintas quando comparados com os CAs ativados com ClZn₂. Apresentaram paredes finas, decorrentes da volatização da matéria orgânica, assim como foi verificado no CA-ZN-300-2, que formam canais de entrada para o adsorvato, no entanto não apresentou estrutura porosa desenvolvida em nenhuma micrografia.

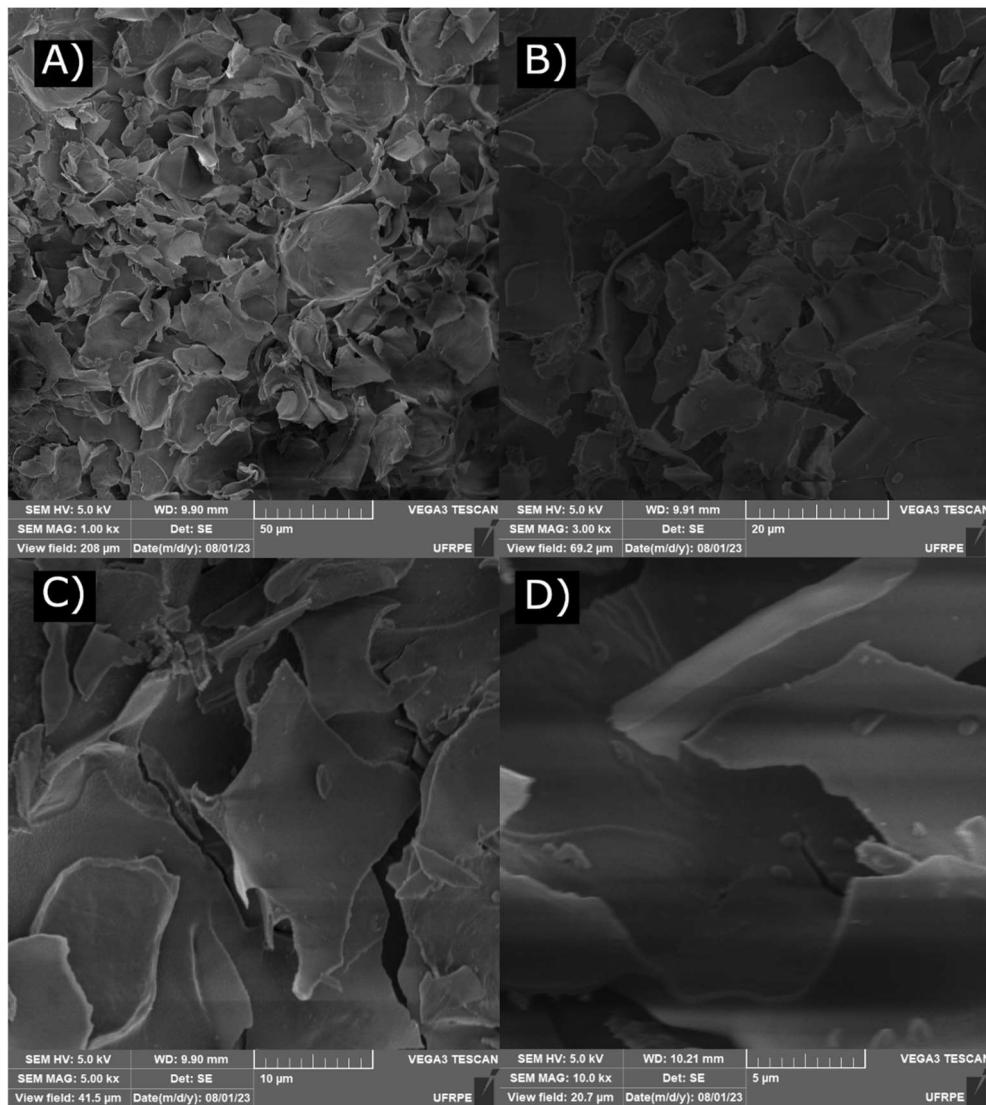
Figura 23 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do CA-NA-250-3, faixa granulométrica 0,6 a 1,2 mm, com aproximação de 1000x (A), 3000x (B), 5000x (C) e 10000x(D)



É possível observar, em menor grau, canais, poros e fendas nas micrografias, mas não tão evidentes quanto as encontradas nos CAs ativados com ClZn₂. É perceptível

que o NaOH, mesmo em concentrações baixas, teve um efeito nocivo na estrutura superficial do carvão, tornando-o mais frágil, conforme Figura 23D e Figura 24D.

Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do CA-NA-250-3, faixa granulométrica 1,2 a 2,0 mm, com aproximação de 1000x (A), 3000x (B), 5000x (C) e 10000x(D)



Esperava-se que ocorresse a formação de novos poros, o alargamento e a fusão dos poros já existentes, conforme documentado em várias pesquisas que empregaram biomassa e ativaram com NaOH, como os estudos conduzidos por Nascimento (2019), Hassan e Youssef (2014). No entanto, diversos fatores influenciam na alteração da área superficial de um CA, desde o material precursor até a temperatura de ativação, o agente

químico utilizado, o tempo de exposição, entre outros (González-García, 2018; Hassan e Youssef, 2014; Muniandy *et al.*, 2014).

Ressalta-se que a área superficial não é o único fator determinante para a adsorção, que pode ser influenciada por outros aspectos, como grupos funcionais, tamanho dos poros e natureza da partícula a ser adsorvida (Gregg e Sing, 1982; Leng *et al.*, 2021; Nabais *et al.*, 2013).

Em paralelo à geração das micrografias foram geradas as curvas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para identificar os elementos presentes na amostra e suas proporções. Na Tabela 31 são apresentados os percentuais em massa de cada elemento no carvão ativado obtido através das curvas de EDS.

Tabela 31 – Espectroscopia de energia dispersiva das amostras de carvão ativado

	CA-ZN-300-2 0,6 a 1,2 mm	CA-ZN-300-2 1,2 a 2,0 mm	CA-ZN-300-4 0,6 a 1,2 mm	CA-ZN-300-4 1,2 a 2,0 mm	CA-NA-250-3 0,6 a 1,2 mm	CA-NA-250-3 1,2 a 2,0 mm
	Massa (%)					
C	61,50 ± 0,70	60,40 ± 1,00	69,40 ± 0,70	45,70 ± 1,60	48,90 ± 1,00	60,20 ± 0,70
O	23,90 ± 0,60	21,80 ± 0,80	13,10 ± 0,60	11,40 ± 0,70	31,90 ± 0,90	31,00 ± 0,70
Au	2,70 ± 0,20	5,10 ± 0,40	3,40 ± 0,30	3,90 ± 0,40	7,20 ± 0,50	4,80 ± 0,30
Ca	0,20 ± 0,00	-	0,30 ± 0,10	0,80 ± 0,10	6,30 ± 0,20	0,80 ± 0,10
K	0,20 ± 0,00	0,60 ± 0,10	0,50 ± 0,10	0,70 ± 0,10	2,90 ± 0,10	1,20 ± 0,10
Na	1,00 ± 0,20	0,80 ± 0,20	0,70 ± 0,20	1,50 ± 0,30	2,50 ± 0,20	1,70 ± 0,10
Mg	-	-	-	-	0,30 ± 0,10	0,30 ± 0,10
Zn	5,60 ± 0,30	6,90 ± 0,40	6,90 ± 0,40	23,50 ± 0,90	-	-
Cl	4,90 ± 0,10	4,40 ± 0,20	5,80 ± 0,20	12,50 ± 0,40	-	-

Fonte: Autor (2024).

Era aguardado que o elemento químico mais abundante em todos os CAs fosse o carbono, pois com o processo de carbonização, a concentração de carbono tende a aumentar. Durante a carbonização, o material precursor é aquecido em ausência de oxigênio para remover os componentes voláteis, como água, gases e outros elementos não carbonáceos, formando uma estrutura carbonizada rica em carbono. Assim, com o avanço do processo, a concentração de carbono no material tende a aumentar, resultando em um produto final com uma alta porcentagem de carbono, podendo chegar a aproximadamente 90% (Budi *et al.*, 2016; Heidarnejad *et al.*, 2020; Zhu *et al.*, 2018).

O carvão ativado que demonstrou o maior percentual de carbono em sua composição foi o CA-ZN-300-4 (0,6 a 1,2 mm), com 69,4%, seguido pelo CA-ZN-300-2 (0,6 a 1,2 mm), com 61,5%. Em relação à presença de oxigênio, observou-se que os CAs ativados com NaOH apresentaram maiores percentuais deste elemento (31,9% e 31,0%) em comparação com os CAs ativados com ClZn₂ (23,9%, 21,8%, 13,1% e 11,4%). Estes últimos também mostraram concentrações residuais de cloro e zinco, ausentes nos CAs ativados com NaOH.

Outros elementos foram detectados em menores concentrações, como o potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca) e ouro (Au). Segundo Tiburski *et al.* (2011), tanto o potássio, magnésio e cálcio são encontrados na polpa da fruta *Spondias mombin L.* e pode ter traços em seu endocarpo, explicando, portanto, sua detecção. Na Tabela 32 são apresentados os principais componentes da polpa da *Spondias mombin L.*

Tabela 32 – Conteúdo mineral da polpa da *Spondias mombin L.*

Mineral	Média ± Desv. Padrão
Sódio (Na)	5,55 ± 2,35
Magnésio (Mg)	15,09 ± 0,86
Fósforo (P)	32,85 ± 2,40
Potássio (K)	288,28 ± 23,89
Cálcio (Ca)	11,04 ± 0,78
Manganês (Mn)	0,02 ± 0,00
Ferro (Fe)	0,33 ± 0,00
Cobre (Cu)	0,12 ± 0,04
Alumínio (Al)	0,40 ± 0,07
Bálio (Ba)	0,07 ± 0,01

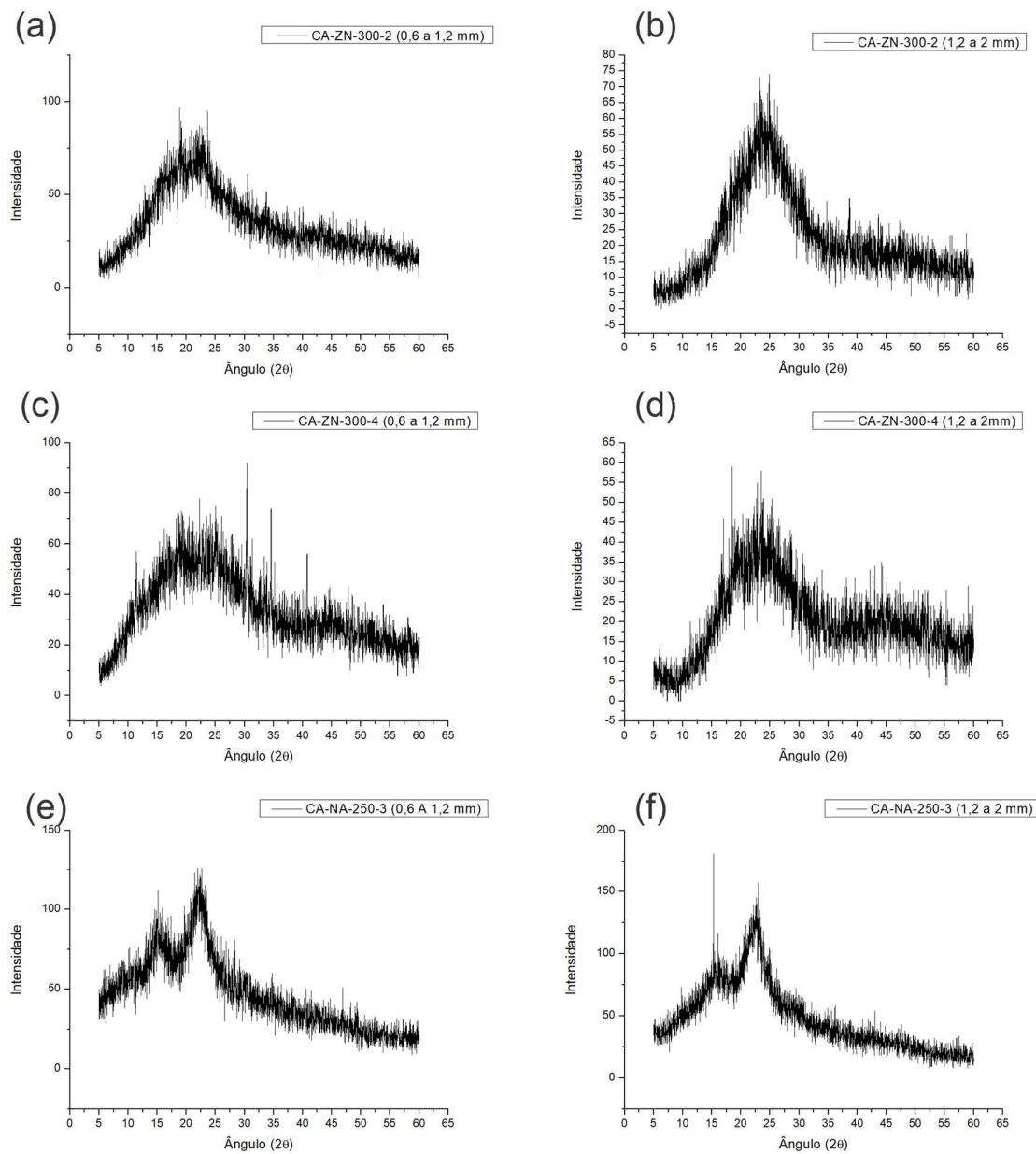
Fonte: Tiburski *et al.* (2011)

O ouro detectado na amostra pode ser em função da metodologia de preparo da amostra para realização das imagens de microscopia eletrônica de varredura, que pode envolver o processo de metalização com ouro para viabilizar a condutividade dos elétrons responsáveis pela formação das imagens de alta resolução.

5.6.3 Difração de raio-x

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X em pó (difratômetro, equipado com radiação Cu Ka, $\lambda = 0,154$ nm). Na Figura 25 são apresentados os difratogramas gerados pelo equipamento.

Figura 25 - Difratogramas de raio-x dos CAs selecionados para a segunda etapa



Fonte: Autor (2024).

Com base na Figura 25, os difratogramas obtidos não apresentaram picos de difração característicos de estruturas cristalinas, indicando padrão de sólidos amorfos.

O amplo pico de difração com baixa intensidade máxima centrado em $2\theta = 23.5^\circ$ pode ser indexado como grafite altamente desordenado (Xu *et al.*, 2005), presente em todos os DRX's executados.

O sinal de fundo dos difratogramas apresentam elevada intensidade, dificultando a visualização de reflexões menores. Na Figura 25.a, o sinal de fundo torna-se mais intenso na faixa de 15° a 25°, na Figura 25.b na faixa de 20° a 30° e permanece intenso até o fim, na Figura 25.c de 15° a 30°, na Figura 25.d de 20° a 30°, na Figura 25.e de 10° a 20° e na Figura 25.f de 10° a 20° e após 27°. O sinal de fundo aumentado é esperado devido à presença de microporos nas amostras. Esses microporos eventualmente dispersam o feixe de raios-X, causando um sinal de fundo elevado (Mangun *et al.*, 2001; Muniandy *et al.*, 2014).

A Figura 25.b apresentou picos nas posições 18,15°, 24,85° e 38,77°, sendo o último compatível com padrões de Óxido de Zinco e Ferro, que pode ter se formado com o Ferro da composição da *Spondias mombin L.*, e o Zinco do ativador químico.

O difratograma da Figura 25.c apresentou picos nas posições 30,40° e 34,55°, que quando comparados com padrões da *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* se assemelham com Cloreto de Potássio (KCl) e Cianeto de Sódio (NaCN) respectivamente. O Cloreto de Potássio pode se formar através do Potássio presente na composição da *Spondias mombin L.* (Tiburski *et al.*, 2011) com resíduos do Cloreto de Zinco utilizado no processo de ativação química, enquanto o Cianeto de Sódio, combinado em menor intensidade, não é uma substância típica da composição do material precursor, tampouco é um subproduto aguardado, sendo, portanto, pouco provável sua ocorrência.

O difratograma da Figura 25.d apresentou picos nas posições 17°, 18,46°, 22,79°, 44,34°, onde apenas o último apresentou padrão correspondente ICSD ao Ferro (Fe), que, de acordo com Tiburski *et al.* (2011), também está presente na composição química da *Spondias mombin L.*.

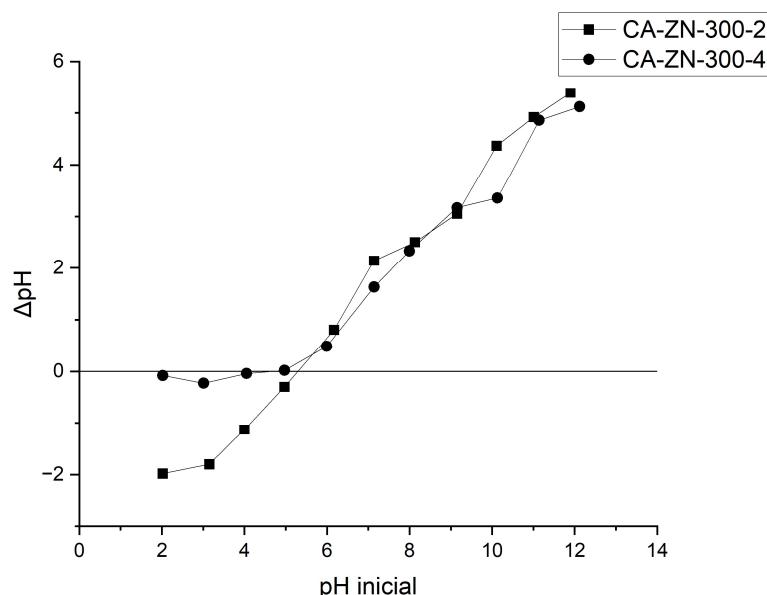
A Figura 25.e apresentou um pico acentuado e agudo na posição 15,29° se assemelhando com padrão de Cloreto de Cobre (ICSD), no entanto não é um subproduto aguardado para este material, enquanto a Figura 25.f apresentou picos nas posições 15,16° e 28,36°, no entanto não houve combinação com padrões do ICSD.

Vale ressaltar que o grafite possui picos característicos no intervalo de 15° a 25° e outro em menor intensidade no intervalo de 40° a 45° (Li *et al.*, 2007), como pode ser observado nos CAs produzidos com Cloreto de Zinco, especialmente na Figura 25.d, embora o pico na região do 40° a 45° seja suave e difícil de identificar devido a intensidade do sinal de fundo. Portanto, esses picos podem estar relacionados a estruturas de carbono de microcristais tipo grafite. Outras pesquisas que trabalharam com adsorventes provenientes de biomassa encontraram resultados semelhantes, como Souza *et al.* (2018), Muniandy *et al.* (2014) e Rosli *et al.* (2018), utilizando como adsorventes carvão ativado de caroço de açaí, casca de arroz, e bambu respectivamente, assim como Nascimento (2019), que também trabalhou com caroço de açaí.

5.6.4 pH de carga nula

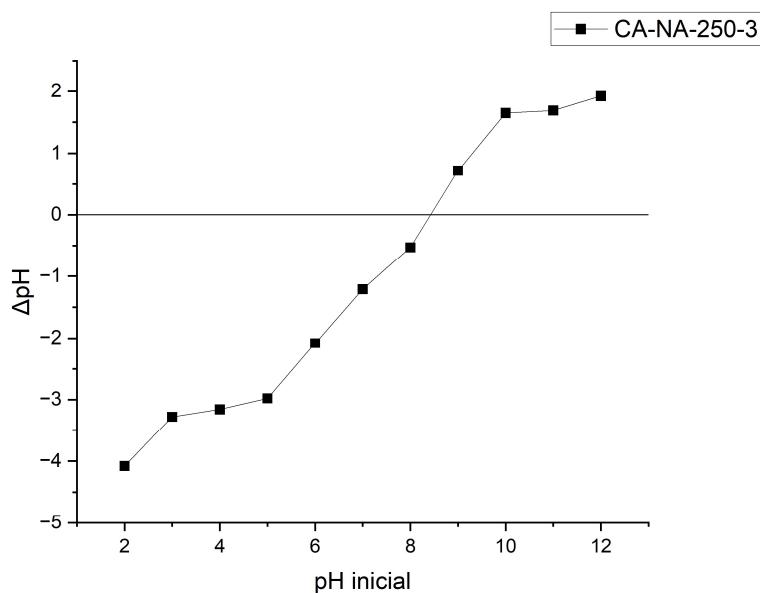
Para determinação do pH de ponto de carga zero foi utilizada a metodologia proposta por Mahmood *et al.* (2011), descrita na seção 4.2.2.4 pH de carga nula. Após determinação foram gerados os gráficos representados nas Figura 26 e Figura 27.

Figura 26 – Curva de determinação do pH de ponto de carga zero dos CAs produzidos com ZnCl_2



Fonte: Autor (2024).

Figura 27 – Curva de determinação do pH de ponto de carga zero do CA produzidos com NaOH



Fonte: Autor (2024).

Os carvões produzidos a partir do Cloreto de Zinco exibiram valores de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) próximos, com o CA-ZN-300-4 registrando um pH_{PCZ} de 4,75 e o CA-ZN-300-2 de 5,30. Durante os experimentos, observou-se que o pH final desses carvões tendeu para a neutralidade ou ligeiramente ácido. Essa tendência pode ser atribuída à possível presença residual de Cloreto de Zinco, mesmo após o processo de lavagem. É possível que o Cloreto de Zinco remanescente tenha passado por hidrólise, resultando na formação de ácido clorídrico e íon hidróxido.

O CA produzido com o uso de Hidróxido de Sódio (NaOH) exibiu um pH_{PCZ} de 8,42, uma diferença significativa em relação aos demais CAs. Essa disparidade é atribuída ao processo de ativação realizado com NaOH. A ativação a partir do NaOH pode induzir reações de hidroxilação dos grupos funcionais presentes na superfície do material (Boas *et al.*, 2012; Mahmood *et al.*, 2011). Resultados análogos foram reportados por Li *et al.* (2014) e Nascimento (2019), nos quais o uso de NaOH resultou em pH_{PCZ} elevados.

Diante dessas considerações, os CAs preparados com Cloreto de Zinco (pH_{PCZ} de 4,75 e 5,30) serão propícios à adsorção de ânions em soluções ácidas, onde o pH é inferior ao pH_{PCZ} , e à adsorção de cátions em soluções com pH superior ao pH_{PCZ} , ou

seja, em meio levemente ácido a básico. Da mesma forma, o CA ativado com Hidróxido de Sódio (pH_{PCZ} de 8,42) apresentará maior afinidade pela adsorção de ânions em soluções com pH abaixo de 8,42 e maior propensão para adsorver cátions em soluções com pH superior a 8,42.

Não foi determinado grupos funcionais através de métodos analíticos, no entanto é possível inferir, a partir do pH_{PCZ} e das características do material precursor que os CAs ativados com cloreto de zinco podem ter os grupos carboxila (-COOH) que se formam pela oxidação de grupos alifáticos durante a carbonização e também pela cloração de grupos fenólicos. Os grupos fenólicos (-OH) são derivados da lignina presente no material precursor utilizado na fabricação do carvão e que permaneceram após o processo de carbonização. A *Spondias mombin L.* possui lignina total de 37,69% (Nunes *et al.*, 2019).

De maneira análoga, o CA ativado com hidróxido de sódio (NaOH) podem possuir grupos hidroxila (-OH), que podem ser introduzidas durante o tratamento com NaOH, promovendo a formação dos grupos na superfície do carvão, assim como o grupo carboxilato (-COO⁻), derivados da ionização dos grupos carboxila (-COOH), e o grupo aldeído (-CHO), que podem existir como íons aldeído em pH alcalino (Bell *et al.*, 2011; Jia, Xiao e Thomas, 2002).

5.6.5 Estudo de equilíbrio de adsorção com carvão enriquecido

A seguir, apresentam-se os resultados do ensaio de adsorção dos CAs enriquecidos com nanopartículas de ferro zero valente. Os ensaios de adsorção de equilíbrio, que fornecem informações quanto a capacidade de adsorção (expressa em mg.g⁻¹), as isotermas de adsorção através da aplicação dos modelos, e os ensaios de cinética de adsorção, que descreve como a adsorção evolui ao longo do tempo e o mecanismo predominante (difusão ou reações de superfície) (Wang e Guo, 2020). Na sequência, são abordadas as análises de concordância entre os dados experimentais e os modelos de equilíbrio.

5.6.5.1 Estudo de equilíbrio com os CAs produzidos com Cloreto de Zinco

Os ensaios de adsorção foram realizados com dois CAs de Cloreto de Zinco selecionados da primeira etapa (CA-ZN-300-2 e CA-ZN-300-4) enriquecidos com 30% de nanopartículas de ferro zero valente. Foram trabalhados em duas faixas granulométricas distintas, 0,6 a 1,2 mm e 1,20 a 2,00 mm, sendo estas faixas comuns para carvões ativados comerciais.

Na Tabela 33, a seguir, são apresentados os resultados experimentais para o CA-ZN-300-2 e CA-ZN-300-4, após enriquecimento.

Tabela 33 – Capacidade máxima de adsorção (q) do CA-ZN-300-2 e CA-ZN-300-4, com nFeZ, na adsorção de azul de metileno, por faixa granulométrica, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L⁻¹ a 1000 mg.L⁻¹, e 24 h de tempo de contato

Carvão	Faixa Granulométrica	Capacidade de Adsorção q (mg.g ⁻¹)
CA-ZN-300-2	0,6 a 1,2 mm	87,02 ± 0,05
CA-ZN-300-2	1,2 a 2,0 mm	50,12 ± 0,20
CA-ZN-300-4	0,6 a 1,2 mm	94,78 ± 0,32
CA-ZN-300-4	1,2 a 2,0 mm	60,71 ± 0,61

Fonte: Autor (2024).

Quando comparado com os resultados obtidos na primeira etapa, o CA-ZN-300-2 saltou de capacidade máxima de adsorção de apenas 1,39 mg.g⁻¹ para 87,02 mg.g⁻¹, quando comparado com a menor granulometria, e 50,12 mg.g⁻¹ quando comparado com a maior granulometria, tendo aumento de 6.138% e 3.493% para a menor e maior granulometria, respectivamente.

O CA-ZN-300-4 enriquecido obteve comportamento similar, saltando de 1,37 mg.g⁻¹ para 94,78 mg.g⁻¹ (0,6 a 1,2 mm) e 60,71 mg.g⁻¹ (1,2 a 2,0 mm), representando 6.793% e 4.315%, respectivamente.

Vale ressaltar que, enquanto no primeiro ensaio os CAs foram submetidos ao azul de metileno em concentrações de até 20 mg.L⁻¹, na etapa atual foi necessário utilizar concentrações até 1000 mg.L⁻¹, pois os CAs analisados removeram quase em sua totalidade o corante em concentrações de até 100 mg.L⁻¹ visualmente e confirmado através de leitura em espectrofotômetro. Na Figura 28, consta o ensaio realizado com CA-

ZN-300-4 enriquecido, após 24 horas de contato, onde, ao lado esquerdo, foi posto (para simples comparação visual) a solução de 100 mg.L^{-1} de azul de metileno e, ao lado direito, a solução após adsorção. Destaca-se que foi feito o estudo da remoção do corante pelo papel de filtro e verificou-se que o mesmo não interferia.

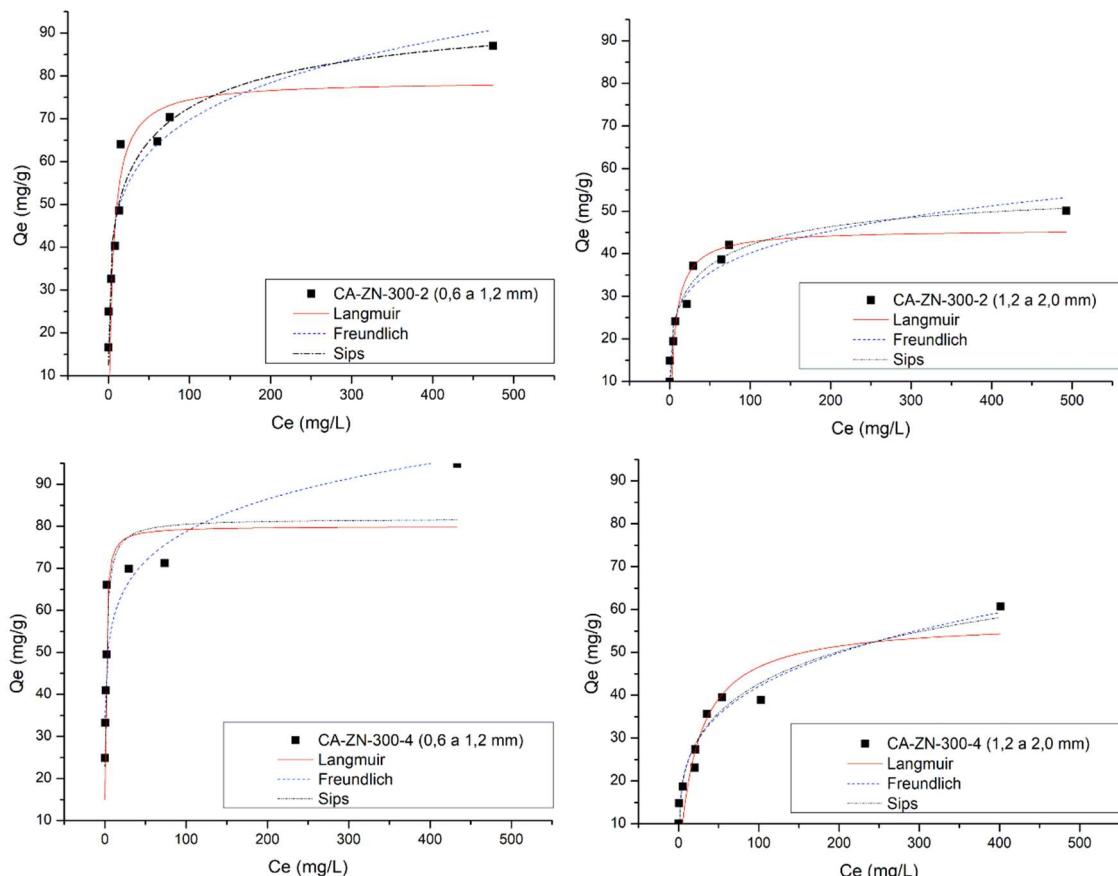
Figura 28 – Comparação visual entre solução de 100 mg.L^{-1} de azul de metileno e solução pós adsorção usando CA-ZN-300-4.



Fonte: Autor (2024).

Os modelos de equilíbrio de Langmuir (1916), Freundlich (1907), e Sips (1948) foram aplicados aos dados experimentais de cada adsorvente enriquecido, gerando a Figura 29.

Figura 29 – Modelos de equilíbrio para o CA-ZN-300-2 e CA-ZN-300-4, com nFeZ, na adsorção do azul de metileno, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L⁻¹ a 1000 mg.L⁻¹, e 24 h de tempo de contato



Fonte: Autor (2024).

A seguir são apresentadas as Tabelas 33, 34 e 35, que possuem os parâmetros dos modelos aplicados.

Tabela 34 – Parâmetros do modelo de Langmuir para os CAs produzidos com ativação prévia de Cloreto de Zinco, na adsorção do azul de metileno, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L⁻¹ a 1000 mg.L⁻¹, e 24 h de tempo de contato

Adsorvente	Faixa granulométrica	K [Erro Padrão]	qm (mg.g ⁻¹) [Erro Padrão]	R ²
CA-ZN-300-2	0,6 a 1,2 mm	0,1694 [0,07]	78,81 [8,15]	0,7499
CA-ZN-300-2	1,2 a 2,0 mm	0,1446 [0,06]	45,68 [4,60]	0,7567
CA-ZN-300-4	0,6 a 1,2 mm	1,0447 [0,34]	80,00 [5,91]	0,8167
CA-ZN-300-4	1,2 a 2,0 mm	0,0423 [0,02]	57,48 [8,15]	0,7368

Fonte: Autor (2024).

Tabela 35 – Parâmetros do modelo de Freundlich para os CAs enriquecidos produzidos com ativação prévia de Cloreto de Zinco, na adsorção de azul de metileno, sob agitação de 250 rpm, 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L⁻¹ a 1000 mg.L⁻¹, e 24 h de tempo de contato

Adsorvente	Faixa granulométrica	n [Erro Padrão]	K [Erro Padrão]	R ²
CA-ZN-300-2	0,6 a 1,2 mm	5,9233 [0,71]	32,04 [2,86]	0,923
CA-ZN-300-2	1,2 a 2,0 mm	5,6625 [0,59]	17,79 [1,46]	0,941
CA-ZN-300-4	0,6 a 1,2 mm	7,4103 [1,27]	42,29 [4,07]	0,834
CA-ZN-300-4	1,2 a 2,0 mm	4,0272 [0,37]	13,39 [1,44]	0,952

Fonte: Autor (2024).

Tabela 36 – Parâmetros do modelo de Sips para os CAs produzidos com ativação prévia de Cloreto de Zinco, acrescido com nFeZ, na adsorção de azul de metileno, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L⁻¹ a 1000 mg.L⁻¹, e 24 h de tempo de contato

Adsorvente	Faixa granulométrica	m [Erro Padrão]	qm (mg.g ⁻¹) [Erro Padrão]	K [Erro Padrão]	R ²
CA-ZN-300-2	0,6 a 1,2 mm	0,2050 [0,04]	96,17 [14,46]	0,0033 [0,0046]	0,924
CA-ZN-300-2	1,2 a 2,0 mm	0,2255 [0,03]	55,47 [5,56]	0,0041 [0,0036]	0,957
CA-ZN-300-4	0,6 a 1,2 mm	0,4397 [0,33]	81,81 [6,76]	0,2637 [0,4168]	0,810
CA-ZN-300-4	1,2 a 2,0 mm	0,2672 [0,06]	82,39 [40,16]	9,29E-4 [0,0024]	0,936

Fonte: Autor (2024).

O modelo que obteve melhor aproximação para o CA-ZN-300-2 (0,6 a 1,2 mm) foi o de Sips ($R^2 = 0,924$), indicando capacidade máxima de adsorção na ordem de 96,17 mg.g⁻¹, com um erro padrão de $\pm 14,46$ mg.g⁻¹. Isso sugere que a capacidade máxima pode variar, podendo chegar até 81,71 mg.g⁻¹ quando descontado o erro padrão, aproximando-se assim do valor de capacidade máxima obtido pelo modelo de Langmuir (78,81 mg.g⁻¹, $R^2 = 0,7499$).

Para o CA-ZN-300-2 (1,2 a 2,0 mm), os resultados também revelaram uma excelente correspondência com o modelo de Sips ($R^2 = 0,957$), que demonstrou uma capacidade máxima de adsorção de aproximadamente 55,47 mg.g⁻¹, com um erro padrão de $\pm 5,56$ mg.g⁻¹, próximo do encontrado no modelo de Langmuir ($R^2 = 0,7567$) para essa

faixa granulométrica, que alcançou uma capacidade máxima de adsorção de $45,68 \text{ mg.g}^{-1}$.

Ao analisar a capacidade máxima de adsorção do CA-ZN-300-2 enriquecido em diferentes faixas granulométricas, observou-se que a capacidade de adsorção foi significativamente maior na faixa granulométrica menor. De acordo com os dados experimentais, houve um aumento de 73,62% na capacidade de adsorção. Além disso, quando aplicado o modelo de Sips, que demonstrou ser o melhor ajuste para ambas as granulometrias, o aumento na capacidade de adsorção foi de 73,37%, o que se aproxima dos resultados observados experimentalmente.

O CA-ZN-300-4 (0,6 a 1,2 mm) obteve melhor aproximação com modelo de Freundlich ($R^2 = 0,834$), o que sugere que a adsorção não segue estritamente uma adsorção monocamada, como prevê o modelo de Langmuir, podendo ter, portanto, características de adsorção multicamada, o que é comum em materiais heterogêneos (Freundlich, 1907). O CA-ZN-300-4 (0,6 a 1,2 mm) apresentou capacidade máxima de adsorção muito próxima, tanto no modelo de Langmuir quanto no modelo de Sips, sendo $80,00 \text{ mg.g}^{-1}$ e $81,81 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente.

O CA-ZN-300-4 (1,2 a 2,0 mm) também melhor se aproximou do modelo de Freundlich ($R^2 = 0,952$), indicando possível adsorção em multicamada. Um aspecto notável foi a observação de que o modelo de Sips ($R^2 = 0,936$) indicou capacidades máximas de adsorção próximas para ambas as faixas granulométricas, embora seja importante destacar que isso pode ser atribuído ao significativo erro padrão associado ($40,16 \text{ mg.g}^{-1}$). Já o modelo de Langmuir ($R^2 = 0,7368$) indicou valor de capacidade máxima próxima ao obtido experimentalmente, $57,48 \text{ mg.L}^{-1}$ e $60,71 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente.

5.6.5.2 Adsorção de equilíbrio com os CAs produzidos com Hidróxido de Sódio

Para os CAs produzidos com (NaOH), apenas um foi selecionado na primeira etapa, denominado CA-NA-250-3, o qual foi adicionalmente enriquecido com 30% de nanopartículas de ferro zero valente. Assim como observado nos carvões ativados com

cloreto de zinco ($ZnCl_2$), duas faixas granulométricas distintas foram empregadas, variando de 0,6 a 1,2 mm e de 1,20 a 2,00 mm, selecionadas devido à sua ocorrência frequente em carvões ativados comerciais.

Na Tabela 37, a seguir, são apresentados os resultados experimentais para o CA-NA-250-3 após enriquecimento.

Tabela 37 – Capacidade máxima de adsorção do CA-NA-250-3 com nFeZ, na adsorção do azul de metileno, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L^{-1} a 1000 mg.L^{-1} , e 24 h de tempo de contato

Faixa Granulométrica	Capacidade de adsorção Q (mg.g ⁻¹)
0,6 a 1,2 mm	$66,81 \pm 3,07$
1,2 a 2,0 mm	$37,52 \pm 1,12$

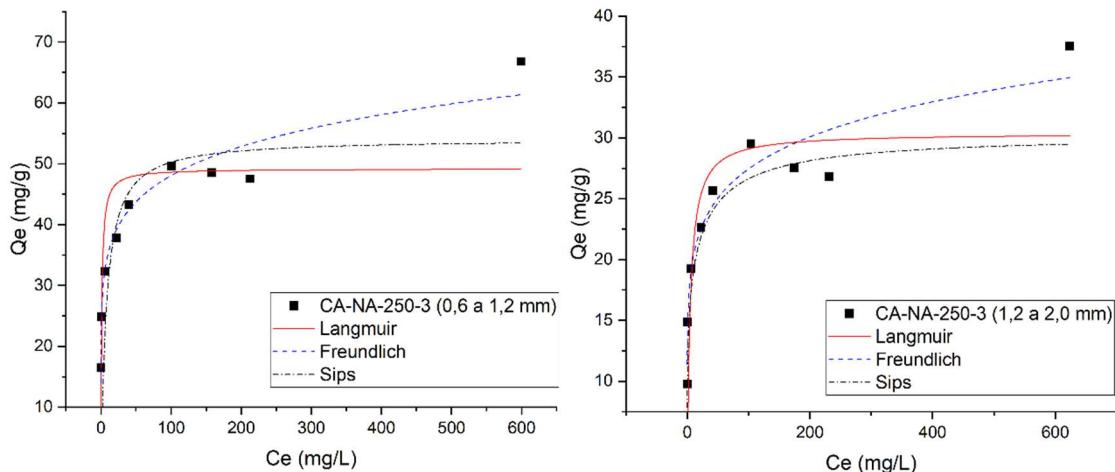
Fonte: Autor (2024).

Os CAs apresentaram capacidades de adsorção inferiores quando comparados aos CAs ativados com cloreto de zinco. O resultado não era esperado, visto que, os CAs ativados com hidróxido de sódio apresentaram as maiores áreas superficiais, quando comparados com os CAs de cloreto de zinco. Esse resultado pode estar relacionado a alguma afinidade entre o azul de metileno (corante catiônico) e grupos funcionais de superfície, além do pH de carga nula. Os estudos de adsorção foram conduzidos em pH próximo a neutralidade ($pH = 7,00$), onde os CAs produzidos com cloreto de zinco possuem mais afinidade com cátions devido ao pH_{PCZ} ($4,75$ e $5,30$), enquanto os CAs de hidróxido de sódio possuem afinidade com ânions ($pH_{PCZ} = 8,42$).

Apesar do desempenho inferior frente aos demais CAs, quando comparado com o mesmo CA antes do enriquecimento, a capacidade de adsorção saltou de $1,40\text{ mg.g}^{-1}$ para $37,52\text{ mg.g}^{-1}$ (1,2 a 2,0 mm) e $66,81\text{ mg.g}^{-1}$ (0,6 a 1,2 mm), representando um aumento de 2.583% e 4.679%, respectivamente.

Os modelos de equilíbrio de Langmuir (1916), Freundlich (1907), e Sips (1948) foram aplicados aos dados experimentais de cada adsorvente enriquecido, gerando os gráficos da Figura 30.

Figura 30 – Modelos de equilíbrio para o CA-NA-250-3, com nFeZ, na adsorção do azul de metileno, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L⁻¹ a 1000 mg.L⁻¹, e 24 h de tempo de contato



Fonte: Autor (2024).

Os modelos aplicados apresentaram diferentes parâmetros, que são apresentados na Tabela 38, Tabela 39, e Tabela 40.

Tabela 38 – Parâmetros do modelo de Langmuir para os CAs produzidos com ativação prévia de Hidróxido de Sódio, acrescido com nFeZ, na adsorção do azul de metileno, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L⁻¹ a 1000 mg.L⁻¹, e 24 h de tempo de contato

Adsorvente	Faixa granulométrica	K [Erro Padrão]	qm (mg.g ⁻¹) [Erro Padrão]	R ²
CA-NA-250-3	0,6 a 1,2 mm	0,8537 [0,72]	49,17 [4,54]	0,4987
CA-NA-250-3	1,2 a 2,0 mm	0,2245 [0,12]	30,37 [1,91]	0,9996

Fonte: Autor (2024).

Tabela 39 – Parâmetros do modelo de Freundlich para os CAs produzidos com ativação prévia de Hidróxido de Sódio, acrescido com nFeZ, na adsorção do azul de metileno, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L⁻¹ a 1000 mg.L⁻¹, e 24 h de tempo de contato

Adsorvente	Faixa granulométrica	n [Erro Padrão]	K [Erro Padrão]	R ²
CA-NA-250-3	0,6 a 1,2 mm	7,3410 [0,75]	25,66 [1,75]	0,9489
CA-NA-250-3	1,2 a 2,0 mm	7,5713 [1,22]	14,94 [1,60]	0,9998

Fonte: Autor (2024).

Tabela 40 – Parâmetros do modelo de Sips para os CAs produzidos com ativação prévia de Hidróxido de Sódio, acrescido com nFeZ, na adsorção do azul de metileno, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ, em concentrações iniciais de azul de metileno variando de 2 mg.L⁻¹ a 1000 mg.L⁻¹, e 24 h de tempo de contato

Adsorvente	Faixa granulométrica	m [Erro Padrão]	qm (mg.g ⁻¹) [Erro Padrão]	K [Erro Padrão]	R ²
CA-NA-250-3	0,6 a 1,2 mm	1,2952 [8,59]	54,07 [6,88]	0,1717 [1,3967]	0,9975
CA-NA-250-3	1,2 a 2,0 mm	0,2083 [0,20]	30,26 [4,37]	0,0118 [0,0351]	0,9996

Fonte: Autor (2024).

A análise revelou que o modelo de Sips ($R^2 = 0,9975$) demonstrou a melhor correspondência com os dados de adsorção do carbonato de cálcio CA-NA-250-3 (0,6 a 1,2 mm), indicando uma capacidade máxima de adsorção de aproximadamente 54,07 mg.g⁻¹, com um erro padrão de $\pm 6,88$ mg.g⁻¹. Embora o modelo de Langmuir tenha exibido uma menor precisão ($R^2 = 0,4987$), sua estimativa da capacidade de adsorção, em torno de $49,17 \pm 4,54$ mg.g⁻¹, mostrou-se próxima à do modelo de Sips, embora ligeiramente inferior à determinada experimentalmente ($66,81 \pm 3,07$ mg.g⁻¹).

O CA-NA-250-3 (1,2 a 2,0 mm) demonstrou uma melhor concordância com o modelo de Freundlich ($R^2 = 0,9998$), apesar de ter apresentado uma excelente correlação com os outros modelos estudados. O modelo de Freundlich propõe uma adsorção em multicamadas e em uma superfície heterogênea, com uma distribuição variável de calor de adsorção, o que pressupõe a existência de uma quantidade infinita de sítios ativos, não prevendo a saturação do adsorvente (Debnath e Das, 2023; Freundlich, 1907; Gonçalves *et al.*, 2013). Este modelo indica uma adsorção favorável (com um valor de $1/n$ igual a 0,13). A adsorção é considerada favorável quando o valor de $1/n < 1$, o que sugere uma adsorção heterogênea, onde os sítios de alta energia são ocupados primeiro, seguidos pela adsorção em sítios de menor energia (Cooney, 1998; Fouad, 2023). A natureza da adsorção foi determinada como física (com um valor de $n = 7,5713 \pm 1,22$), pois quando o valor de $n < 1$, o processo é considerado químico, e físico quando $n > 1$ (Boorboor Azimi, Badiei e Ghasemi, 2019; Debnath e Das, 2023).

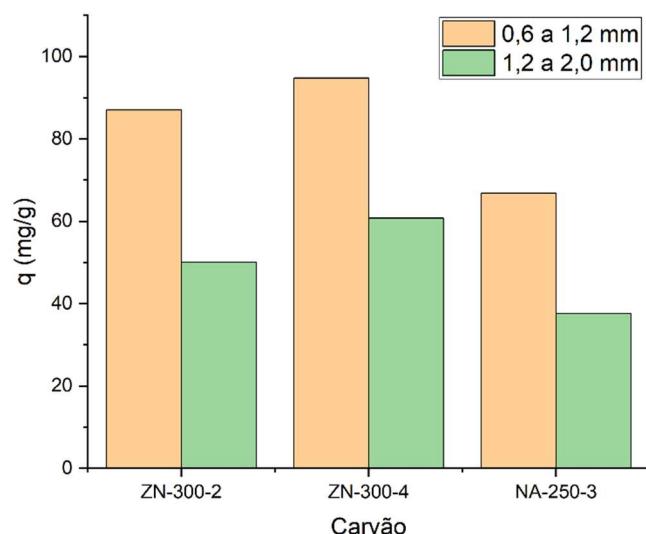
Em adição ao CA-NA-250-3, ao analisar os demais modelos, constata-se que os parâmetros derivados dos modelos de Langmuir e Sips indicaram uma capacidade

máxima de adsorção de $30,26 \pm 4,37 \text{ mg.g}^{-1}$ e $30,37 \pm 1,91 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. Estes valores se aproximaram dos resultados experimentais obtidos ($37,52 \pm 1,12 \text{ mg.g}^{-1}$).

Da mesma forma que ocorreu com os carvões ativados de cloreto de zinco, os carvões ativados de menor granulometria apresentaram maior capacidade de adsorção, tanto experimentalmente quanto nos modelos aplicados. Se comparados os dados experimentais, o carvão ativado de menor granulometria apresentou capacidade de adsorção 78,06% maior.

Em linhas gerais, os CAs ativados com cloreto de zinco obtiveram resultados superiores aos ativados com hidróxido de sódio, conforme Figura 31.

Figura 31 – Capacidade de adsorção (em mg.g^{-1}) dos CAs ativados com hidróxido de sódio e cloreto de zinco



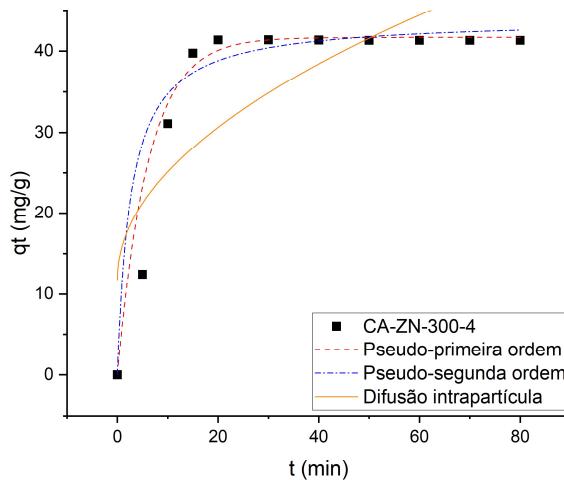
Fonte: Autor (2024).

A maior capacidade apresentada pelos adsorventes ativados com cloreto de zinco pode estar relacionada ao seu pH. Durante os experimentos, o pH do meio era superior ao pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), sugerindo que a superfície dos adsorventes estava carregada negativamente, o que favorece a adsorção de cátions, como é o caso do azul de metileno. Em contraste, o pH do meio para os adsorventes ativados com NaOH era inferior ao pH_{PCZ}, indicando uma superfície carregada positivamente, o que dificulta a adsorção de cátions. Comparando os CAs de mesma granulometria, nota-se que os CAs de NaOH não performaram tão bem quanto os de ZnCl₂, o que era esperado visto a distribuição de cargas na superfície devido ao pH_{PCZ} (Tang *et al.*, 2021).

5.6.6 Ensaios de cinética de adsorção com carvão enriquecido

Os ensaios de cinética de adsorção foram realizados para os CAs selecionados para a segunda etapa após seu enriquecimento com nFeZ. Após aplicação dos modelos cinéticos nos dados experimentais do CA-ZN-300-4 foram obtidos os parâmetros detalhados na Tabela 41, e sua representação gráfica pode ser verificada na Figura 32.

Figura 32 – Modelos cinéticos de adsorção para o CA-ZN-300-4, com nFeZ, na adsorção do azul de metileno a 500 mg.L⁻¹, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ



Fonte: Autor (2024).

Tabela 41 – Parâmetros dos modelos cinéticos determinados pelo ajuste não linear dos dados experimentais do CA-ZN-300-4 com nFeZ, na adsorção do azul de metileno a 500 mg.L⁻¹, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ

Modelo	Parâmetro	Valores
Pseudo-primeira ordem	q (mg.g ⁻¹)	41,65 ± 0,51
	k ₁ (min ⁻¹)	0,16 ± 0,02
	Sr ² (mg ² .g ⁻²)	13,76
	R ²	0,998
Pseudo-segunda ordem	q (mg.g ⁻¹)	43,96 ± 1,38
	K ₂ (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,008 ± 0,003
	Sr ² (mg ² .g ⁻²)	38,72
	R ²	0,995
Difusão intra-partícula	K _i (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	4,21 ± 0,97
	C (mg.g ⁻¹)	11,80 ± 5,72
	Sr ² (mg ² .g ⁻²)	661,47
	R ²	0,6751

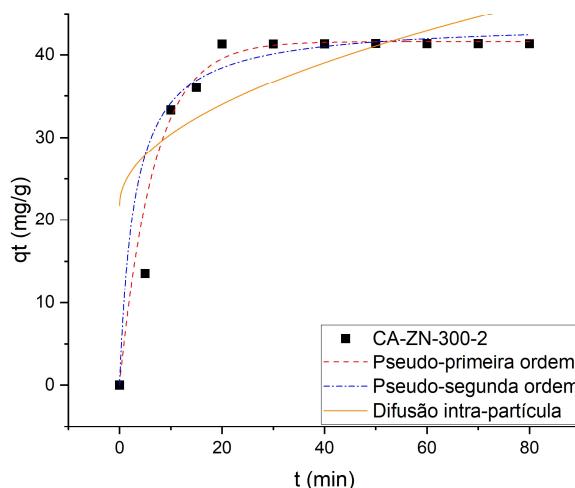
Fonte: Autor (2024).

Ao comparar os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em relação aos ajustes aos dados experimentais, observa-se que o modelo de pseudo-primeira ordem proporcionou melhor ajuste. Isso é corroborado pelo seu coeficiente de determinação (R^2), 0,998, indicando maior precisão na previsão dos dados, e por um erro menor (Sr^2) de 13,76, o que indica uma menor discrepância entre os valores ajustados pelo modelo e os observados. Portanto, considerando a precisão na previsão e a adequação do ajuste aos dados experimentais correspondentes, o modelo de pseudo-primeira ordem descreve melhor o comportamento observado.

O modelo de difusão intra-partícula apresentou elevado erro (Sr^2) de 661,47, o que indica menor ajuste do modelo aos dados experimentais, corroborado pelo coeficiente de determinação (R^2) de 0,6751. O coeficiente de difusão intra-partícula (K_i) aponta uma velocidade de adsorção moderada (4,21), e o coeficiente de interceptação (C), que reflete a quantidade de adsorvato que é influenciada pela resistência da camada limite, de 11,80 pode indicar a presença de resistências adicionais ao transporte do adsorvato até os sítios ativos, isso pode ser em função da heterogeneidade do tamanho poros no adsorvente, ou ainda reações químicas de superfície que não são descritas pelo modelo (Wu, Tseng e Juang, 2009). Essa falta de ajuste, geralmente, indica que não há limitação de transferência de massa, o que é muito bom em se tratando de um processo que envolve a transferência de um contaminante da parte líquida para a parte sólida.

O mesmo foi realizado com o CA-ZN-300-2, obtendo resultados similares, conforme Figura 33 e Tabela 42.

Figura 33 – Modelos cinéticos de adsorção para o CA-ZN-300-2 com nFeZ, na adsorção do azul de metileno a 500 mg.L⁻¹, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ



Fonte: Autor (2024).

Tabela 42 – Parâmetros dos modelos cinéticos determinados pelo ajuste não linear dos dados experimentais do CA-ZN-300-2 com nFeZ, na adsorção do azul de metileno a 500 mg.L⁻¹, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ

Modelo	Parâmetro	Valores
Pseudo-primeira ordem	q (mg.g ⁻¹)	41,58 ± 0,44
	k ₁ (min ⁻¹)	0,15 ± 0,01
	Sr ² (mg ² .g ⁻²)	9,84
	R ²	0,998
Pseudo-segunda ordem	q (mg.g ⁻¹)	43,94 ± 1,17
	K ₂ (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,008 ± 0,002
	Sr ² (mg ² .g ⁻²)	26,32
	R ²	0,996
Difusão intra-partícula	K _i (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	2,73 ± 1,14
	C (mg.g ⁻¹)	21,77 ± 7,51
	Sr ² (mg ² .g ⁻²)	338,34
	R ²	0,9603

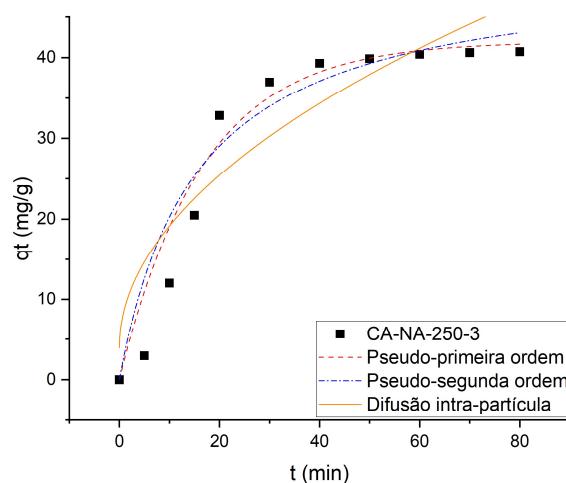
Fonte: Autor (2024).

Os resultados obtidos foram análogos ao CA-ZN-300-4. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais também foi o de pseudo-primeira ordem, pois além de apresentar maior coeficiente de determinação maior ($R^2 = 0,998$), apresentou menor erro quadrático ($Sr^2 = 9,84$).

Ao aplicar os modelos cinéticos ao CA-NA-250-3, os resultados também indicam que o modelo de pseudo-primeira ordem descreve melhor o fenômeno observado. Isso é evidenciado por um coeficiente de determinação maior ($R^2 = 0,994$) e um erro quadrático menor ($Sr^2 = 49,23$). Contudo, é importante destacar que os valores de erro quadrático para o CA-NA-250-3 foram significativamente mais elevados em comparação com análises anteriores dos outros CAs, sugerindo uma maior discrepância com o erro residual. Tal observação é corroborada na Figura 34, onde se pode notar que os pontos representativos dos dados experimentais apresentam maiores distâncias em relação às curvas modeladas, refletindo uma concordância menos precisa entre o modelo e os dados experimentais.

O modelo de difusão intra-partícula novamente apresentou erro elevado quando comparado aos demais modelos aplicados ($Sr^2 = 338,34$), apesar do coeficiente de determinação elevado ($R^2 = 0,9603$). Os parâmetros do modelo indicam que a adsorção do CA-ZN-300-2 foi mais lenta se comparada ao CA-ZN-300-4, pois apresentou menor valor do coeficiente de difusão intra-partícula ($Ki = 2,73$). Além disso, apresentou maior resistência inicial ao transporte ($C = 21,77$) indicando que possivelmente a difusão intra-partícula não é o único mecanismo atuando, podendo concorrer com as reações químicas de superfície, ou a dificuldade no transporte do adsorvato pode estar relacionado com a distribuição e tamanho dos poros (Wu, Tseng e Juang, 2009).

Figura 34 – Modelos cinéticos de adsorção para o CA-NA-250-3 com nFeZ, na adsorção do azul de metileno a 500 mg.L^{-1} , sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ



Fonte: Autor (2024).

A Tabela 43 apresenta os parâmetros obtidos na aplicação dos modelos cinéticos para o CA-NA-250-3 enriquecido.

Tabela 43 – Parâmetros dos modelos cinéticos determinados pelo ajuste não linear dos dados experimentais do CA-NA-250-3 com nFeZ, na adsorção do azul de metileno a 500 mg.L⁻¹, sob agitação de 250 rpm, com 0,6g do adsorvente carregado com 0,18g de nFeZ

Modelo	Parâmetro	Valores
Pseudo-primeira ordem	q (mg.g ⁻¹)	41,97 ± 1,50
	k ₁ (min ⁻¹)	0,06 ± 0,009
	Sr ² (mg ² .g ⁻²)	49,23
	R ²	0,994
Pseudo-segunda ordem	q (mg.g ⁻¹)	51,30 ± 4,27
	K ₂ (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,001 ± 5,04E-4
	Sr ² (mg ² .g ⁻²)	80,40
	R ²	0,991
Difusão intra-partícula	K _i (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	4,80 ± 0,96
	C (mg.g ⁻¹)	3,95 ± 6,43
	Sr ² (mg ² .g ⁻²)	219,98
	R ²	0,9782

Fonte: Autor (2024).

Para os três CAs, o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que obteve maior aproximação. O parâmetro k₁ representa a constante de taxa de adsorção que está relacionado com a velocidade com que a adsorção ocorre, e, de acordo com os parâmetros obtidos, a adsorção ocorre com maior velocidade no CA-ZN-300-4 (k₁ = 0,16 min⁻¹), seguido do CA-ZN-300-2 (k₁ = 0,15 min⁻¹), e por último o CA-NA-250-3 (k₁ = 0,06 min⁻¹).

Apesar do modelo de pseudo-primeira ordem ter obtido melhor aproximação para os três carvões, vale analisar o modelo de pseudo-segunda ordem, pois este também obteve aproximações excelentes, com coeficientes de determinações elevados de 0,995, 0,996 e 0,991 para os CA-ZN-300-4, CA-ZN-300-2 e CA-NA-250-3 respectivamente.

O modelo de pseudo-primeira ordem geralmente se adequa melhor a sistemas onde a adsorção é rápida no início e então desacelera à medida que se aproxima do equilíbrio (Rudzinski e Plazinski, 2006; Zhang, 2019). O modelo de pseudo-segunda ordem é frequentemente considerado superior para descrever a cinética de adsorção em uma ampla gama de sistemas, devido à sua capacidade de ajustar-se bem aos dados

experimentais, especialmente em processos que atingem um equilíbrio mais claramente definido (Hubbe, Azizian e Douven, 2019; Wu *et al.*, 2009).

O parâmetro k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) está relacionado com a velocidade a adsorção, no entanto, diferentemente do k_1 , a quantidade de adsorvato adsorvido varia ao longo do tempo em relação à massa do adsorvente e à concentração do adsorvato. De forma análoga ao que ocorreu com o k_1 , os CAs ativados com ClZn_2 apresentaram melhor desempenho.

A Tabela 44 sintetiza os resultados dos CAs para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Tabela 44 – Tabela resumo dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

Adsorvente	Modelo Cinético	R^2
CA-ZN-400-2	Pseudo-primeira ordem	0,998
CA-ZN-400-2	Pseudo-segunda ordem	0,995
CA-ZN-300-2	Pseudo-primeira ordem	0,998
CA-ZN-300-2	Pseudo-segunda ordem	0,996
CA-NA-250-3	Pseudo-primeira ordem	0,994
CA-NA-250-3	Pseudo-segunda ordem	0,991

Fonte: Autor (2024).

Embora o modelo cinético de pseudo-primeira ordem tenha tido melhor aproximação para todos os adsorventes utilizados, é possível notar que o modelo de pseudo-segunda ordem também obteve excelente aproximação. Ressalta-se que a grande parte dos autores que trabalharam com biocarvão enriquecido com nFeZ para a remoção de fósforo obtiveram melhor aproximação com o modelo de pseudo-segunda ordem, como foi o caso de Ren *et al.* (2021), Bezza e Chirwa (2021), Ma *et al.* (2020a), Singh e Singh (2018), Khalil *et al.* (2016) e Liu *et al.* (2021), enquanto Eljamal *et al.* (2016) obtiveram resultados alternados entre os modelos a depender do pH.

Em relação ao modelo de difusão intra-partícula os resultados obtidos foram semelhantes aos apresentados nos CAs anteriores. Elevado erro ($\text{Sr}^2 = 219,98$) quando comparado com os outros modelos, indicando maior incerteza quanto ao seu ajuste apesar de coeficiente de determinação elevado ($R^2 = 0,978$). Os parâmetros do modelo indicam que a cinética de transporte das partículas do adsorvato para dentro dos poros foi a mais célere dentre os 3 CAs ($K_i = 4,80$), o que é corroborado pela resistência inicial ao

transporte, que foi a menor ($C = 3,95$) no entanto associada a um elevado erro padronizado (6,43).

Os valores dos parâmetros do modelo de difusão intra-partícula encontrados nesta pesquisa foram similares a outras pesquisas que utilizaram azul de metileno como adsorvente e carvão ativado a partir de biomassa como adsorvente, conforme Tabela 45.

Tabela 45 – Parâmetros do modelo de difusão intra-partícula de diversos autores

Adsorvente	K _i (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C (mg.g ⁻¹)	Referência
CA-ZN-400-2	4,21	11,80	Este estudo
CA-ZN-300-2	2,73	21,77	Este estudo
CA-NA-250-3	4,80	3,95	Este estudo
Casca de amendoim desidratada	1,69	3,00	(ÖZER; DURSUN; ÖZER, 2007)
Carvão de fibra de juta	3,49	3,16	(Senthilkumaar <i>et al.</i> , 2005)
Carvão ativado de madeira de abeto (ativação com KOH)	14,78	34,10	(Wu, Tseng e Juang, 2005)
Casca de amendoim desidratada	5,61	16,00	(ÖZER; DURSUN; ÖZER, 2007)
Carvão ativado de casca de pistache (ativação com KOH)	12,50	82,10	(Wu, Tseng e Juang, 2005)
Carvão ativado de casca de pistache (ativação a vapor)	8,16	42,30	(Wu, Tseng e Juang, 2005)
Carvão ativado de madeira de abeto (ativação a vapor)	10,20	119,40	(Wu, Tseng e Juang, 2005)
Carvão ativado de Euphorbia rigida	6,07	48,30	(Gerçel <i>et al.</i> , 2007)

Fonte: Autor (2024).

Os valores do coeficiente de difusão intra-partícula dos autores mencionados variaram 1,69 a 14,78, enquanto os valores encontrados por esta pesquisa foram de 2,78 a 4,80, estando dentro do intervalo dos trabalhos. A resistência inicial ao transporte das partículas, representada pelo parâmetro C, variou de 3,00 a 119,4, no entanto a resistência depende de vários fatores, como distribuição do tamanho dos poros, heterogeneidade dos poros, e reações químicas de superfície, e estes dependem do ativador químico utilizado e do material precursor, explicando, portanto, a grande variação encontrada (Wang e Guo, 2020; Wu, Tseng e Juang, 2009).

5.6.7 Adsorção de fósforo em amostra de esgoto tratado

Para os ensaios de adsorção do fósforo no efluente tratado, primeiramente foi realizada coleta na ETE Rondon, na Universidade Federal do Oeste do Pará. A amostra foi composta, para aumentar a representatividade, com 5 alíquotas em intervalos de uma hora. Em seguida, estas foram encaminhadas para o Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias (LabTAR), e os ensaios foram realizados na mesma data.

Os procedimentos de coleta de efluente tratado e os ensaios de adsorção foram iniciados em três datas distintas, sendo 21 de maio, 28 de maio e 4 de junho de 2024, respectivamente para os CAs (enriquecidos com nFeZ) CA-ZN-300-4, CA-ZN-300-2 e CA-NA-250-3. Os resultados estão expostos a seguir.

5.6.7.1 Adsorção de Fósforo do CA-ZN-300-4

A construção da coluna foi dimensionada para atender ao tempo de detenção de aproximadamente 20 minutos, para isso foram seguidos os parâmetros expostos na Tabela 46.

Tabela 46 – Parâmetros de construção da coluna do CA-ZN-300-4

Parâmetros	CA-ZN-300-4
Diâmetro da coluna (cm)	1,00
Comprimento do leito(cm)	25,00
Volume da coluna vazia (cm ³)	19,63
Massa de adsorvente na coluna (g)	13,32
Vazão de operação (mL.min ⁻¹)	1,00

Fonte: Autor (2024).

Em seguida, o efluente tratado da ETE Rondon foi submetido a ensaios de adsorção utilizando o adsorvente CA-ZN-300-4 enriquecido com nanopartículas de ferro de valência zero. Antes de passar pela coluna de adsorção, o efluente apresentou características típicas de efluentes tratados. Na tabela 46 são apresentados os valores médios dos parâmetros (pH, alcalinidade, fósforo total, DQO, NTK e COT) antes e após passagem pela coluna de adsorção.

Tabela 47 – Valores médios de pH, alcalinidade, fósforo total, DQO, NTK e COT antes e após a coluna de adsorção do CA-ZN-300-4

Parâmetros	ETER	C1-EF1	C1-EF2	C1-EF3
pH	7,83 ± 0,01	6,03 ± 0,03	6,76 ± 0,02	6,69 ± 0,02
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	407,91 ± 7,51	174,82 ± 5,05	254,28 ± 8,43	263,12 ± 3,01
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	4,83 ± 0,05	0,34 ± 0,11	0,28 ± 0,03	0,16 ± 0,00
DQO (mg.L ⁻¹)	1309,5 ± 69,94	15396,50 ± 76,18	674,6 ± 10,14	753,96 ± 4,99
NTK (mg.L ⁻¹)	80,1 ± 0,98	69,71 ± 1,48	75,30 ± 1,60	69,69 ± 4,45
COT (mg.L ⁻¹)	53,5 ± 1,73	299,5 ± 9,64	25,5 ± 3,00	33,5 ± 3,46

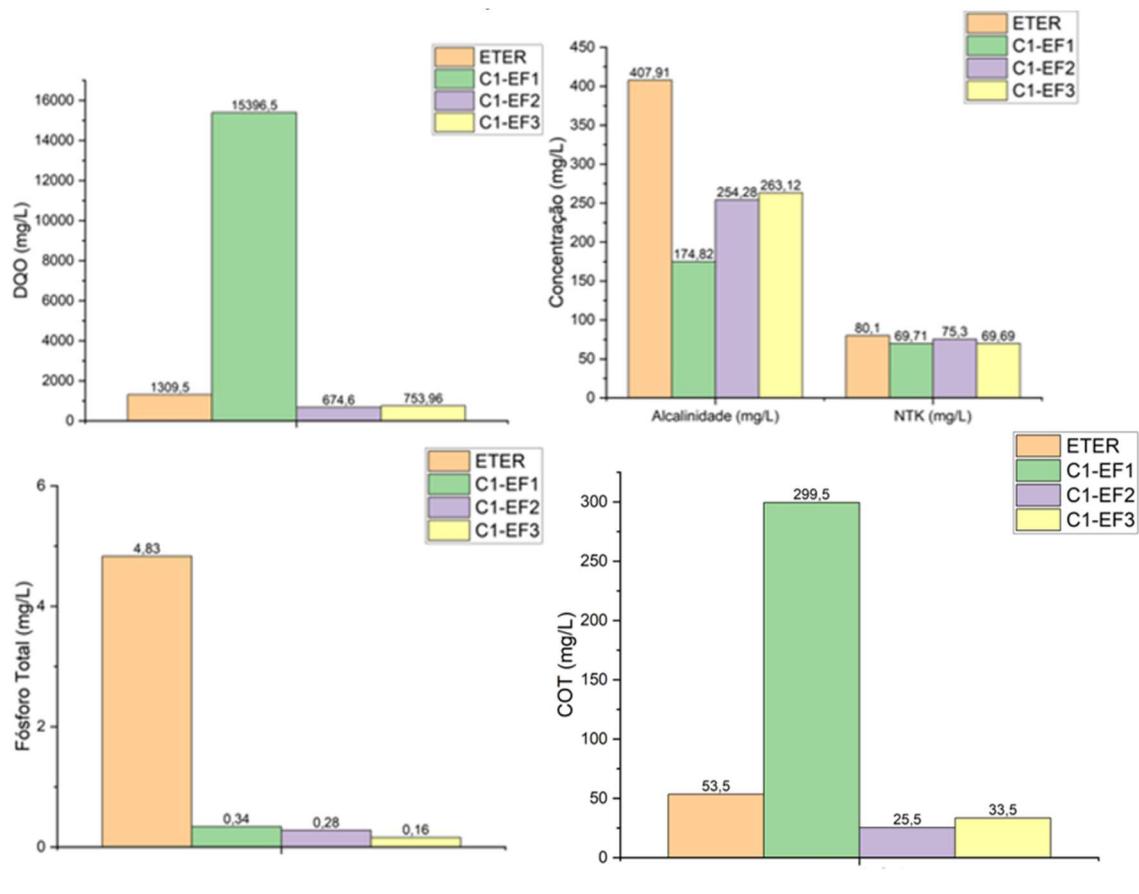
Legenda: ETER – Efluente Tratado da ETE Rondon; C1-EF – Efluente após passagem na coluna de adsorção

Fonte: Autor (2024).

A partir dos dados foi possível avaliar a eficiência do adsorvente na remoção do fósforo e outros compostos do efluente. Os resultados demonstram a variação nos parâmetros, destacando a redução significativa do fósforo total após a passagem pela coluna de adsorção, indicando a eficácia do material adsorvente na retenção do nutriente.

Para os parâmetros Alcalinidade, DQO e COT foi possível observar uma variação significativa entre o primeiro ensaio e suas réplicas, enquanto outros parâmetros variaram em menor intensidade. A representação gráfica do comportamento dos parâmetros ao longo dos ensaios e suas réplicas foi representada na Figura 35.

Figura 35 – Comportamento da Alcalinidade, NTK, Fósforo Total, COT e DQO antes e após a coluna de adsorção do CA-ZN-300-4



Fonte: Autor (2024).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 47 e representação gráfica da Figura 35, a alcalinidade do efluente tratado da ETE Rondon (ETER) foi significativamente reduzida após a passagem pela coluna de adsorção com o adsorvente CA-ZN-300-4. Inicialmente, o efluente apresentava uma alcalinidade de $407,91 \text{ mg.L}^{-1}$.

Após o primeiro ensaio na coluna (C1-EF1), a alcalinidade caiu para $174,82 \text{ mg.L}^{-1}$, evidenciando uma redução considerável. No segundo ensaio (C1-EF2), a alcalinidade também reduziu, mas em menor magnitude, para $254,28 \text{ mg.L}^{-1}$, e no terceiro ensaio (C1-EF3) reduziu para $263,12 \text{ mg.L}^{-1}$. A redução da alcalinidade pode ser ocasionada por diversos fatores. Os íons responsáveis pela alcalinidade podem ser capturados no adsorvente, que, inicialmente, consegue capturar grande quantidade de carbonatos, até atingir determinado equilíbrio.

Outra possível explicação é o excesso de nFeZ que pode reagir com compostos orgânicos ou compostos nitrogenados do esgoto gerando subprodutos ácidos, contribuindo para a redução do pH, e também reagir com carbonatos do efluente, que são responsáveis pela alcalinidade (Chen, Lin e Chen, 2017). A hipótese de que as nFeZ consumiram os íons responsáveis pela alcalinidade parece ser mais substancial, pois a introdução de ácidos ocasionaria uma redução de pH mais significativa.

No entanto, mesmo que no primeiro ensaio o pH tenha sofrido maior redução de 7,83 para 6,03, nas demais réplicas a redução foi menor (de 7,83 para 6,76 e 6,69, respectivamente), indicando certa estabilidade nas duas últimas réplicas. Essa estabilidade sugere que após remoção das nFeZ em excesso, a geração de subprodutos ácidos e consumo de carbonatos foram menos intensos devido a menor disponibilidade de nFeZ na fase líquida.

De forma oposta à alcalinidade, a DQO apresentou seu maior valor após o primeiro ensaio, com valor de 15.396,50 mg.L⁻¹, 10,75 vezes maior que o valor antes de passar pela coluna, e nas réplicas seguintes a DQO foi de 674,6 mg.L⁻¹ e 753,96 mg.L⁻¹, respectivamente. O elevado valor pode ser explicado por possível excesso de nFeZ que pode sofrer oxidação e, em contato com a matéria orgânica adsorvida, atuar na produção de subprodutos orgânicos que contribuem para o aumento da DQO (Mahmoud *et al.*, 2022), além de reagir com carbonatos presentes no efluente, formando precipitados como carbonato de ferro (FeCO₃), reduzindo a concentração de íons responsáveis pela alcalinidade (Chen, Lin e Chen, 2017). Isso explica por que, no EFC1, houve o maior valor de DQO e a menor alcalinidade.

Nas réplicas C1-EF2 e C1-EF3, os resultados de alcalinidade (254,28 e 263,12 mg.L⁻¹) e DQO (674,60 e 753,96 mg.L⁻¹) foram mais consistentes e equilibrados. Isso sugere que o comportamento observado no C1-EF1 pode ter sido ocasionado pelo excesso de nFeZ, que possivelmente sofreu lixiviação durante o primeiro ensaio. Isso pode indicar que a proporção de enriquecimento poderia ser menor sem que houvesse prejuízo à eficiência do processo.

O COT apresentou seu maior valor na primeira réplica, inclusive superior ao valor antes da passagem pela coluna. Isso se deve a interferência do ferro no método

utilizado para determinação. O método utilizado, proposto por Teixeira *et al.* (2017) e Schumacher (2002), consiste na oxidação do carbono orgânico na amostra utilizando dicromato de potássio em meio ácido, seguida pela quantificação do dicromato remanescente para calcular a quantidade que reagiu, permitindo assim determinar a concentração de COT.

A presença de ferro reage com parte do dicromato em reações secundárias, resultando em uma medida artificialmente elevada de COT. Portanto o ferro, principalmente em estados de oxidação mais baixos, como é o caso da nFeZ, foi oxidado durante a análise, consumindo excessivamente o dicromato e elevando os valores de COT observados. No entanto, após a primeira réplica, que efetivamente eliminou o ferro excedente da coluna, os valores de COT foram de $25,5 \pm 3,00 \text{ mg.L}^{-1}$ e $33,5 \pm 3,46 \text{ mg.L}^{-1}$ para C1-EFC2 e C1-EFC3, respectivamente. Esses resultados indicam que parte do material adsorvido pela coluna é de natureza orgânica, considerando que o valor antes da passagem pela coluna era de $53,5 \pm 1,73 \text{ mg.L}^{-1}$.

O pH apresentou uma queda significativa no primeiro ensaio, diminuindo de 7,83 para 6,03, uma redução de 22,98%, devido à redução da alcalinidade. Nas repetições seguintes, os valores de pH foram mais estáveis, com 6,76 e 6,69, representando reduções de 13,66% e 14,55%, respectivamente. Isso sugere que a maior parte do efeito acidificante ocorreu na primeira interação, com uma estabilização nas subsequentes, possivelmente devido à menor disponibilidade de nFeZ reativa ou ao estabelecimento de um novo equilíbrio químico no sistema.

Os resultados da remoção do NTK nas três repetições demonstraram variações menores quando comparadas à alcalinidade e à DQO. A remoção de NTK foi de aproximadamente 12,97% na repetição C1-EF1, 5,99% na repetição EFC2 e 13,00% na repetição C1-EF3. Essa remoção pode ocorrer pela adsorção na superfície da nFeZ (Wang *et al.*, 2021), além da possível conversão de compostos nitrogenados em formas mais simples, como nitritos e nitratos, que não são detectados nos ensaios de NTK (Kim e Kwak, 2014).

O fósforo foi o parâmetro que apresentou a maior redução. Na primeira repetição, a concentração de fósforo total reduziu de $4,83 \text{ mg.L}^{-1}$ para $0,34 \text{ mg.L}^{-1}$,

representando uma redução de 92,96%. Na segunda repetição, o fósforo total diminuiu para $0,28 \text{ mg.L}^{-1}$, uma redução de 94,20%, e na última repetição, a concentração chegou a $0,16 \text{ mg.L}^{-1}$, representando uma redução de 96,69% em relação ao valor inicial. Esses resultados sugerem que o adsorvente manteve sua alta capacidade de remoção de fósforo ao longo das repetições, sem sofrer influência significativa da elevação da DQO e da diminuição da alcalinidade.

Na Tabela 48, são apresentadas as médias das repetições (C1-EF1, C1-EF2 e C1-EF3) e os respectivos percentuais de remoção.

Tabela 48 – Valores médios das repetições C1-EF1, C1-EF2 e C1-EF3 e percentuais de remoção utilizando adsorvente CA-ZN-300-4

Parâmetros	Média ± Desvio Padrão	Remoção C1-EF1 (%)	Remoção C1-EF2 (%)	Remoção C1-EF3 (%)	Remoção Média (%)
pH	$6,49 \pm 0,01$	22,99	13,67	14,56	$17,07 \pm 5,14$
Alcalinidade (mg.L^{-1})	$230,74 \pm 48,63$	57,14	37,66	35,50	$43,43 \pm 11,92$
Fósforo Total (mg.L^{-1})	$0,26 \pm 0,09$	92,96	94,20	96,69	$94,63 \pm 1,90$
DQO (mg.L^{-1})	$5608,35 \pm 8476,88$	-1075,75	48,48	42,42	$-328,28 \pm 647,34$
NTK (mg.L^{-1})	$71,57 \pm 3,23$	12,97	5,99	13,00	$10,65 \pm 4,03$
COT (mg.L^{-1})	$119,5 \pm 155,94$	-459,81	52,34	37,28	$-123,36 \pm 291,47$

Legenda: EFC – Efluente após passagem na coluna de adsorção

Fonte: Autor (2024).

As alíquotas retiradas ao longo das repetições C1-EF1, C1-EF2 e C3-EF3, para verificar o comportamento da adsorção do fósforo, não conseguiram determinar o ponto de ruptura, ou seja, não indicaram o ponto de saturação do material. Além disso, observou-se uma leve melhora na remoção de fósforo entre C1-EF1 e C1-EF3.

Os resultados sugerem que houve seletividade na adsorção do fósforo, que apresentou a maior redução ($94,63 \pm 1,90\%$) em comparação aos demais parâmetros analisados. Esse resultado é significativo, considerando a complexidade da composição do efluente utilizado e o fato de o experimento ter sido realizado com efluente real, validando assim a tese de que o fósforo é removido de forma eficaz pelo material adsorvente desenvolvido nesta pesquisa.

A remoção média negativa do COT ($-125,05 \pm 291,47\%$) foi distorcida pelo valor da primeira réplica, influenciada pelo excesso de ferro na amostra. Excluindo-se o resultado da primeira réplica, a remoção média de COT ajusta-se para $44,86 \pm 10,57\%$. Esse dado sugere que parte do fósforo adsorvido era de origem orgânica.

O percentual de remoção médio negativo da DQO ($-328,28 \pm 647,34\%$) indica que na verdade houve um acréscimo, e este foi causado pelo valor da primeira repetição ($15396,50 \pm 76,18 \text{ mg.L}^{-1}$) muito elevada frente aos demais, onde ocorreu o contato com nFeZ ainda em excesso, ocasionando tal elevação. Se for considerado somente o C1-EF2 e C1-EF3 a média de remoção será de $45,45 \pm 4,28\%$.

5.6.7.2 Adsorção de Fósforo do CA-ZN-300-2

Para o adsorvente CA-ZN-300-2 foi construída outra coluna, também com tempo de detenção hidráulica de 20 minutos. Para tal, os parâmetros de construção da coluna foram os da Tabela 49.

Tabela 49 – Parâmetros de construção da coluna do CA-ZN-300-2

Parâmetros	CA-ZN-300-2
Diâmetro da coluna (cm)	1,00
Comprimento do leito(cm)	25,00
Volume da coluna vazia (cm ³)	19,63
Massa de adsorvente na coluna (g)	12,87
Vazão de operação (mL.min ⁻¹)	1,00

Fonte: Autor (2024).

Após passagem pela coluna de adsorção, os resultados médios de pH, alcalinidade, fósforo total, DQO, NTK e COT são apontados na Tabela 50.

Tabela 50 – Valores médios de pH, alcalinidade, fósforo total, DQO, NTK e COT antes e após a coluna de adsorção do CA-ZN-300-2

(continua)

Parâmetros	ETER	C2-EF1	C2-EF2	C2-EF3
pH	$7,63 \pm 0,05$	$5,88 \pm 0,05$	$6,78 \pm 0,03$	$6,82 \pm 0,04$
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	$398,3 \pm 5,35$	$166,86 \pm 7,04$	$242,21 \pm 5,4$	$274,51 \pm 5,58$
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	$4,11 \pm 0,08$	$0,42 \pm 0,07$	$0,21 \pm 0,04$	$0,3 \pm 0,01$
DQO (mg.L ⁻¹)	$1399,59 \pm 228,02$	$14001,99 \pm 1092,53$	$1705,43 \pm 87,92$	$1595,20 \pm 32,92$
NTK (mg.L ⁻¹)	$55,76 \pm 1,51$	$103,99 \pm 4,72$	$72,34 \pm 0$	$73,82 \pm 1,8$

Tabela 51 – Valores médios de pH, alcalinidade, fósforo total, DQO, NTK e COT antes e depois a coluna de adsorção do CA-ZN-300-2

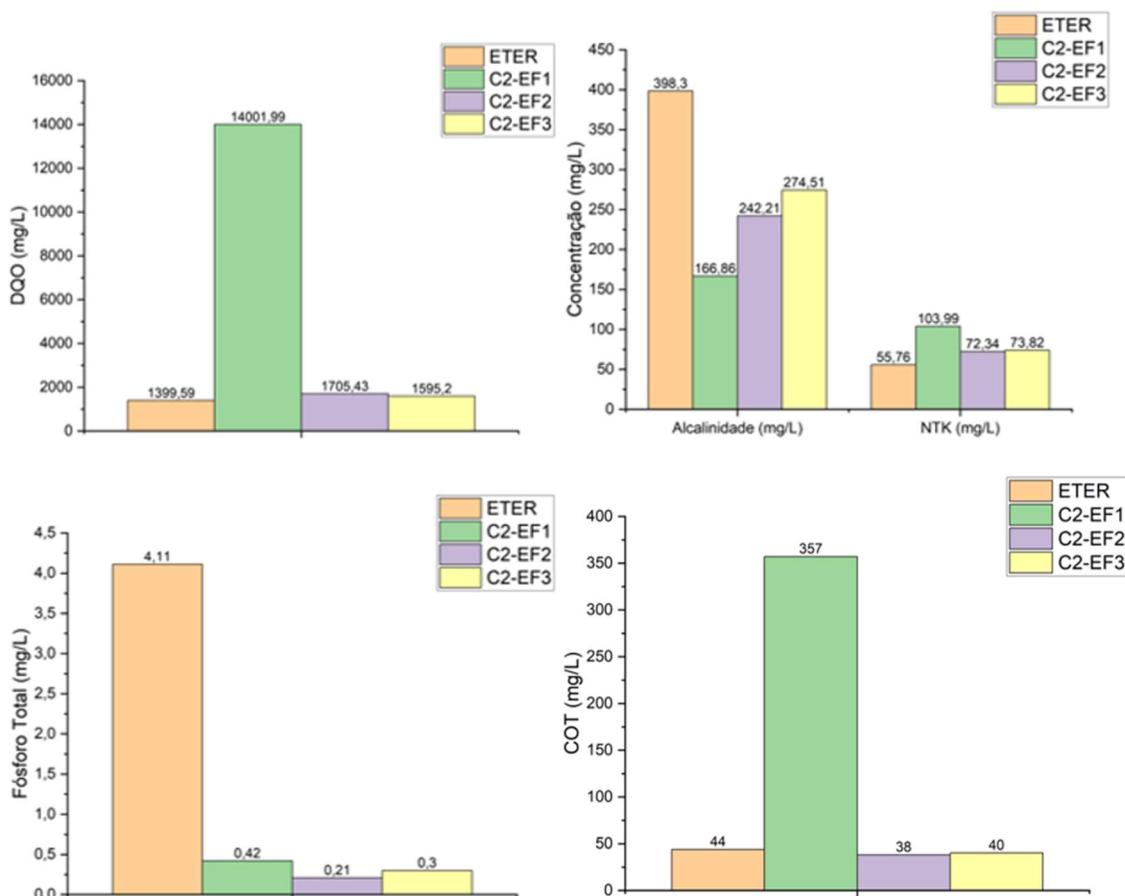
(conclusão)

COT (mg.L ⁻¹)	44,00 ± 1,73	357,00 ± 0,00	38,00 ± 1,73	40,00 ± 1,73
Legenda: ETER – Efluente Tratado da ETE Rondon; C2-EF – Efluente após passagem na coluna de adsorção.				

Fonte: Autor (2024).

O adsorvente apresentou, similar ao CA-ZN300-4, capacidade de remoção de fósforo total, de 4,11 mg.L⁻¹ a 0,21 mg.L⁻¹ no C2-EF2, representando remoção de 94,89% na melhor repetição. Na Figura 36, os comportamentos dos parâmetros são representados graficamente.

Figura 36 – Comportamento da Alcalinidade, NTK, Fósforo Total, COT e DQO antes e depois a coluna de adsorção do CA-ZN-300-2



Fonte: Autor (2024).

Os dados da Tabela 50 e a representação gráfica da Figura 36 evidenciam que o CA-ZN-300-2 apresentou comportamento similar ao verificado no CA-ZN-300-4 em

vários parâmetros, o que era aguardado, pois o processo de síntese foi o mesmo, variando apenas no tempo de carbonização.

A alcalinidade do efluente tratado da ETE Rondon (ETER) foi significativamente reduzida após a passagem pela coluna de adsorção com o adsorvente, e apresentou mesmo comportamento do primeiro adsorvente analisado. Inicialmente, o efluente apresentava uma alcalinidade de $398,3 \text{ mg.L}^{-1}$. Após o primeiro ensaio na coluna (C2-EF1), a alcalinidade caiu para $166,86 \text{ mg.L}^{-1}$, evidenciando uma redução de 58,11%. No segundo ensaio (C2-EF2), a alcalinidade também reduziu, mas em menor magnitude, para $242,21 \text{ mg.L}^{-1}$ (39,19%), e no terceiro ensaio (C2-EF3), reduziu para $274,51 \text{ mg.L}^{-1}$ (31,08%).

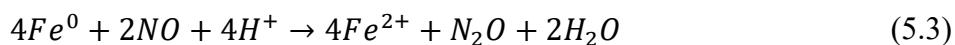
A DQO teve seu maior valor após o primeiro ensaio com valor de $14001,99 \text{ mg.L}^{-1}$, 10 vezes maior que o valor antes de passar pelo adsorvente. Nas réplicas seguintes, a DQO foi de $1705,43 \text{ mg.L}^{-1}$ e $1595,20 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Esse comportamento observado é similar ao obtido para o adsorvente CA-ZN-300-4, e pode ser atribuído às mesmas razões anteriormente discutidas, relacionadas à oxidação do nFeZ e à formação de subprodutos orgânicos provenientes da matéria orgânica adsorvida pelo carvão.

O COT apresentou mesmo comportamento do adsorvente CA-ZN-300-4, tendo uma elevação no primeiro ensaio e seguido por uma estabilização nos testes subsequentes. Especificamente, os níveis de concentração reduziram para 38 mg.L^{-1} (C2-EF2) e 40 mg.L^{-1} (C2-EF3), correspondendo a reduções de 13,64% e 9,09%, respectivamente. Esses resultados indicam, novamente, que uma parcela da matéria adsorvida era de origem orgânica.

O pH apresentou redução no primeiro ensaio, de 7,63 para 5,88 (redução de 22,93%) devido à redução da alcalinidade. Nas repetições subsequentes, os valores de pH foram mais estáveis, com 6,78 e 6,82, representando reduções de 11,14% e 10,62%, respectivamente. Novamente o comportamento foi análogo ao adsorvente CA-ZN-300-4, sugerindo que as interações químicas responsáveis pela diminuição do pH são similares em ambos os casos, potencialmente devido à reatividade do nFeZ em excesso.

Os resultados de NTK nas repetições demonstraram uma elevação nas concentrações após a passagem pela coluna de adsorção. Inicialmente, o NTK era de 55,76 mg.L⁻¹, e após os ensaios, os valores foram de 103,99 mg.L⁻¹ na repetição C2-EF1, 72,34 mg.L⁻¹ na repetição C2-EF2 e 73,82 mg.L⁻¹ na repetição C2-EF3. Esse comportamento foi distinto do observado no adsorvente CA-ZN-300-4, onde houve redução da concentração de NTK. O aumento do NTK pode ser explicado pela liberação de compostos nitrogenados no efluente, possivelmente devido à oxidação da nFeZ ou à transformação de compostos orgânicos nitrogenados na forma de NH₃, que contribuem para elevação do NTK (Wang *et al.*, 2021).

As nanopartículas de ferro de valência zero em excesso podem promover reações de desnitrificação, iniciando com a redução de Nitrato a Nitrito (Eq. 5.1), o Nitrito a Óxido Nítrico (Eq. 5.2), o Óxido Nítrico a Óxido Nitroso (Eq. 5.3) e, por fim, de Óxido Nitroso a Nitrogênio Gasoso (Eq. 5.4) (Wang *et al.*, 2019, 2021).



O fósforo foi o parâmetro que sofreu maior redução, sugerindo, novamente, seletividade do adsorvente com o nutriente. No primeiro ensaio, a concentração de fósforo total diminuiu de 4,11 mg.L⁻¹ para 0,42 mg.L⁻¹, uma remoção de 89,78%. Na segunda repetição, o fósforo total foi reduzido para 0,21 mg.L⁻¹, o que representa diminuição de 94,89%, e na última repetição, a concentração após a coluna de adsorção foi de 0,30 mg.L⁻¹, indicando redução de 92,70%. Assim como o adsorvente CA-ZN-300-4, o material conseguiu adsorver significativamente o fósforo sem ser afetado pelo aumento da DQO e diminuição da alcalinidade.

Na Tabela 52, são apresentadas as médias das repetições (C2-EF1, C2-EF2 e C2-EF3) e os respectivos percentuais de remoção.

Tabela 52 – Valores médios das repetições C2-EF1, C2-EF2 e C2-EF3 e percentuais de remoção utilizando adsorvente CA-ZN-300-2

Parâmetros	Média ± Desvio Padrão	Remoção C2-EF1 (%)	Remoção C2-EF2 (%)	Remoção C2-EF3 (%)	Remoção Média (%)
pH	6,49 ± 0,53	22,94	11,14	10,62	14,90 ± 6,97
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	227,86 ± 55,24	58,11	39,19	31,08	42,79 ± 13,87
Fósforo					
Total (mg.L ⁻¹)	0,31 ± 0,11	89,78	94,89	92,70	92,46 ± 2,56
DQO (mg.L ⁻¹)	5767,54 ± 7131,46	-900,44	-21,85	-13,98	-312,09 ± 509,54
NTK (mg.L ⁻¹)	83,38 ± 17,86	-86,50	-29,73	-32,39	-49,54 ± 32,03
COT (mg.L ⁻¹)	146,67 ± 182,19	-711,36	13,64	9,09	-229,55 ± 417,27

Legenda: C2-EF – Efluente após passagem na coluna de adsorção.

Fonte: Autor (2024).

O pH, alcalinidade, fósforo total, DQO e COT apresentaram valores médios similares ao adsorvente CA-ZN-300-4, tendo somente o NTK apresentado comportamento distinto. A remoção média de fósforo foi de 92,46 ± 2,56%, muito próximo à remoção encontrada no adsorvente anterior (94,63 ± 1,90%). As alíquotas intermediárias de fósforo não conseguiram detectar o ponto de ruptura, isso indica que não foi possível estimar a vida útil do material na coluna. No entanto, foi novamente observada a seletividade do adsorvente na remoção de fósforo, destacando-se como o elemento com maior percentual de remoção.

A seletividade citada nesta pesquisa também foi observada em outras que utilizaram materiais adsorventes enriquecidos com nFeZ para remoção de fósforo. LIU *et al.* (2021) utilizaram *biochar* oriundo de sedimentos enriquecido com nFeZ para remoção de nitrato e fosfato, e atribuíram a seletividade do material com o fósforo aos mecanismos de complexação. O adsorvente enriquecido forneceu maior área de superfície e melhor dispersão da nFeZ, aumentando a disponibilidade de sítios ativos de adsorção para fosfato, favorecido pela presença de grupos funcionais oxigenados no adsorvente. A mesma explicação foi dada por MA *et al.* (2020), que utilizaram *biochar* enriquecido com nFeZ para remoção de fosfato de soluções aquosas.

AI *et al.* (2022) apontaram múltiplos mecanismos para tal seletividade. A combinação de atração eletrostática, precipitação química na superfície, ligação de hidrogênio e efeitos de ligantes contribuem para a alta capacidade de adsorção de fósforo, tornando o compósito seletivo para fosfato em comparação com outros íons presentes na solução.

Os estudos supracitados obtiveram remoções de 99,21%, 12,14 mg.g⁻¹ e 84,4% do íon fosfato respectivamente LIU *et al.* (2021), MA *et al.* (2020) e AI *et al.* (2022). No entanto, todos utilizaram soluções sintéticas de fosfato e nitratos, não contemplando a complexidade de um efluente real oriundo de uma estação de tratamento de esgoto. Diante disso, os resultados obtidos pelos adsorventes nesta pesquisa são mais representativos, por utilizarem efluente real. A utilização de efluentes reais proporciona uma avaliação mais precisa e prática da eficácia dos adsorventes, tendo em vista a existência de diversos contaminantes e elementos químicos quando comparado a uma solução sintética de laboratório.

5.6.7.3 Adsorção de Fósforo do CA-NA-250-3

Para o adsorvente CA-NA-250-3 foi construída uma terceira coluna, também com tempo de detenção hidráulica de 20 minutos. Para tal, os parâmetros de construção da coluna foram os da Tabela 53.

Tabela 53 – Parâmetros de construção da coluna do CA-NA-250-3

Parâmetros	CA-NA-250-3
Diâmetro da coluna (cm)	1,00
Comprimento do leito(cm)	25,00
Volume da coluna vazia (cm ³)	19,63
Massa de adsorvente na coluna (g)	12,13
Vazão de operação (mL.min ⁻¹)	1,00

Fonte: Autor (2024).

Após passagem pela coluna de adsorção, os resultados médios de pH, alcalinidade, fósforo total, DQO, NTK e COT são apontados na Tabela 54.

Tabela 54 – Valores médios de pH, alcalinidade, fósforo total, DQO, NTK e COT antes e após a coluna de adsorção do CA-NA-250-3

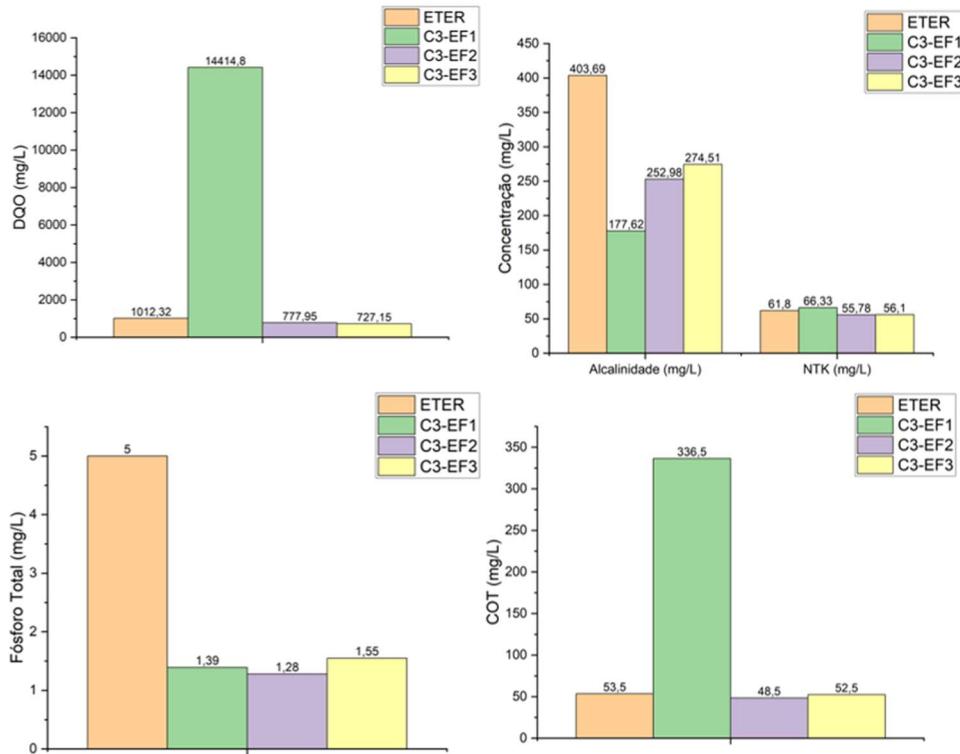
Parâmetros	ETER	C3-EF1	C3-EF2	C3-EF3
pH	7,77 ± 0,01	6,04 ± 0,04	8,06 ± 0,05	8,10 ± 0,05
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	403,69 ± 6,38	177,62 ± 4,79	252,98 ± 7,02	274,51 ± 5,74
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	5,00 ± 0,03	1,39 ± 0,04	1,28 ± 0,02	1,55 ± 0,06
DQO (mg.L ⁻¹)	1012,32 ± 81,76	14414,8 ± 334,75	777,95 ± 74,79	727,15 ± 41,61
NTK (mg.L ⁻¹)	61,80 ± 1,51	66,33 ± 3,01	55,78 ± 1,51	56,10 ± 1,62
COT (mg.L ⁻¹)	53,50 ± 3,46	336,5 ± 1,73	48,50 ± 1,73	52,50 ± 3,00

Legenda: ETER – Efluente Tratado da ETE Rondon; C3-EF – Efluente após passagem na coluna de adsorção.

Fonte: Autor (2024).

Assim como observado nos adsorventes anteriores, o comportamento da DQO, Alcalinidade e COT variou significativamente no primeiro ensaio (EFC1). Dessa forma, as explicações usadas para os demais adsorventes também se aplicam a este caso. A Figura 37 representa graficamente os valores observados para a Alcalinidade, NTK, Fósforo Total, COT e DQO.

Figura 37 – Comportamento da Alcalinidade, NTK, Fósforo Total, COT e DQO antes e após a coluna de adsorção do CA-NA-250-3



Fonte: Autor (2024).

A alcalinidade sofreu redução após passagem pela coluna, de $403,69 \text{ mg.L}^{-1}$ para $177,62 \text{ mg.L}^{-1}$ (56%), no primeiro ensaio e em seguida apresentou valores maiores, tendendo a estabilização em $274,51 \text{ mg.L}^{-1}$ no C3-EF3 representando redução de 32% neste ensaio.

O COT apresentou comportamento similar ao observado anteriormente, com remoções na ordem de 9,35% (C3-EF2) e 1,87% (C3-EF3), indicando que uma parcela da matéria orgânica foi adsorvida.

Na Tabela 55 são apresentados valores médios dos três ensaios, e a remoção média para cada parâmetro.

Tabela 55 – Valores médios das repetições C3-EF1, C3-EF2 e C3-EF3 e percentuais de remoção utilizando adsorvente CA-NA-250-3

Parâmetros	Média \pm Desvio Padrão	Remoção C3-EF1 (%)	Remoção C3-EF2 (%)	Remoção C3-EF3 (%)	Remoção Média (%)
pH	$7,40 \pm 1,18$	22,27	-3,73	-4,25	$4,76 \pm 15,16$
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	$235,04 \pm 50,88$	56,00	37,33	32,00	$41,78 \pm 12,60$
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	$1,41 \pm 0,14$	72,20	74,40	69,00	$71,87 \pm 2,72$
DQO (mg.L ⁻¹)	$5306,63 \pm 7887,94$	-1323,94	23,15	28,17	$-424,21 \pm 779,19$
NTK (mg.L ⁻¹)	$59,4 \pm 6$	-7,33	9,74	9,22	$3,88 \pm 9,71$
COT (mg.L ⁻¹)	$145,83 \pm 165,13$	-528,97	9,35	1,87	$-172,59 \pm 308,66$

Legenda: C3-EF – Efluente após passagem na coluna de adsorção.

Fonte: Autor (2024).

A DQO apresentou maior valor no primeiro ensaio com valor de $14414,8 \text{ mg.L}^{-1}$, 14,24 vezes maior que o valor de ETER. Nos ensaios seguintes, a DQO reduziu para $777,95 \text{ mg.L}^{-1}$ e $727,15 \text{ mg.L}^{-1}$, representando redução de 23,15% e 28,17% respectivamente. O comportamento observado ocorreu com os demais adsorventes e possivelmente está relacionado com a oxidação da nFeZ e à formação de subprodutos orgânicos, conforme discutido anteriormente.

O pH apresentou comportamento distinto se comparado aos adsorventes anteriores. Houve redução de 7,77 para 6,04 no C3-EF1 (22,27%), e em seguida houve aumento para 8,07 no C3-EF2 (3,73%) e 8,10 no C3-EF3 (4,25%). Era aguardado que o pH sofresse elevação, visto que diversos estudos observaram a elevação do pH quando utilizado *biochar* ativado com NaOH, pois o ativador acaba conferindo propriedades alcalinas ao carvão devido aos grupos funcionais alcalinos, e formação de carbonatos (Chen *et al.*, 2020; Liu, Xu e Li, 2021; Yang *et al.*, 2023).

A literatura sugere algumas explicações para o comportamento observado. O adsorvente carregado com nFeZ pode ter suas propriedades superficiais alteradas quando há a presença de grupos funcionais oxigenados que podem neutralizar a alcalinidade. Esses grupos funcionais, como carboxilas e hidroxilas, podem interagir com os íons da solução, resultando em efeito tamponante que evita elevação do pH (Li, H. *et al.*, 2019). Isso explica por que houve apenas uma pequena elevação do pH nos dois últimos ensaios.

As nanopartículas de ferro tipicamente influenciam o pH do meio, resultando em redução do pH através da liberação de íons de ferro e possíveis reações redox, como ocorrido no C3-EF1. No entanto o efeito combinado dos grupos funcionais pode compensar ou neutralizar parcialmente o efeito ácido da nFeZ, dependendo das condições específicas e das concentrações de nFeZ e grupos funcionais (Dong *et al.*, 2017; Peng *et al.*, 2017; Ruan *et al.*, 2022). Isso explica o motivo pelo qual o pH não se elevou tanto.

Os resultados de NTK nas repetições demonstraram uma elevação nas concentrações após a passagem pela coluna de adsorção. Inicialmente, o NTK era de 61,80 mg.L⁻¹, e após os ensaios, os valores foram de 66,33 mg.L⁻¹ na repetição C3-EF1, e após houve redução com 55,78 mg.L⁻¹ na repetição C3-EF2 e 56,10 mg.L⁻¹ na repetição C3-EF3. Esse comportamento foi similar ao observado no adsorvente CA-ZN-300-4, onde houve leve redução da concentração de NTK.

Novamente o fósforo foi o parâmetro que obteve maior remoção, evidenciando a seletividade do adsorvente com o nutriente. Conforme discutido no item 3.6 da fundamentação teórica, era esperado a seletividade do adsorvente devido o enriquecimento com nFeZ. No primeiro ensaio, a concentração de fósforo reduziu de 5,00 mg.L⁻¹ para 1,39 mg.L⁻¹ (72,20%), no segundo ensaio, o fósforo total chegou a 1,28 mg.L⁻¹

¹ (74,40%), e no último, o fósforo total foi quantificado em 1,55 mg.L⁻¹ (69,00%) após a coluna de adsorção.

5.6.7.4 Discussões e comparações entre os adsorventes

A avaliação da eficácia dos adsorventes CA-ZN-300-4, CA-ZN-300-2 e CA-NA-250-3 foi inicialmente avaliada de forma independente. Esta subseção tem como objetivo realizar análise comparativa desses resultados.

As variações de pH observadas ao longo dos ensaios de adsorção indicaram uma diminuição significativa no primeiro contato dos efluentes com os adsorventes em todas as configurações testadas, seguida por uma redução na alcalinidade. Este fenômeno reflete a interação dos componentes do efluente com os materiais da coluna, especificamente atribuída à liberação de íons de ferro provenientes das nanopartículas de ferro de valência zero. Os adsorventes CA-ZN-300-4 e CA-ZN-300-2 apresentaram estabilização em um pH inferior ao inicial após as passagens subsequentes. Em contraste, o adsorvente CA-NA-250-3 estabilizou-se em um pH levemente superior ao inicial.

Este comportamento divergente é atribuído à natureza do agente químico utilizado na ativação do adsorvente, que conforme discutido anteriormente, confere características alcalinas ao material, afetando assim as interações químicas na coluna de

A alcalinidade foi reduzida em todos os três adsorventes após o primeiro ensaio, com uma tendência à estabilização nos valores subsequentes. A redução da alcalinidade pode ser atribuída à formação de complexos com íons metálicos e à possível precipitação de carbonatos (Harada *et al.*, 2015; Mironyuk *et al.*, 2019).

Houve, no primeiro ensaio de todos os adsorventes, um aumento significativo na DQO seguido por uma normalização nos ensaios subsequentes. Este padrão de comportamento indica que houve interferência da nFeZ nas primeiras determinações de DQO, visto que estes são facilmente oxidados pelo agente químico utilizado no método de detecção, contribuindo para a elevação da DQO (APHA, 2023). A estabilização subsequente indica a lavagem completa das colunas de adsorção, removendo a nFeZ em excesso.

Todos os adsorventes apresentaram um aumento no COT após o primeiro ensaio, ocasionado devido à interferência do ferro no método de quantificação do COT proposto por Teixeira *et al.* (2017) e Schumacher (2002). Nos ensaios seguintes, observou-se uma redução no COT, refletindo, assim como na DQO, que as nanopartículas em excesso foram removidas. Essa redução indica possível adsorção de matéria orgânica, que pode estar associada à remoção de fósforo, na forma de compostos orgânicos fosfatados, ou fósforo orgânico.

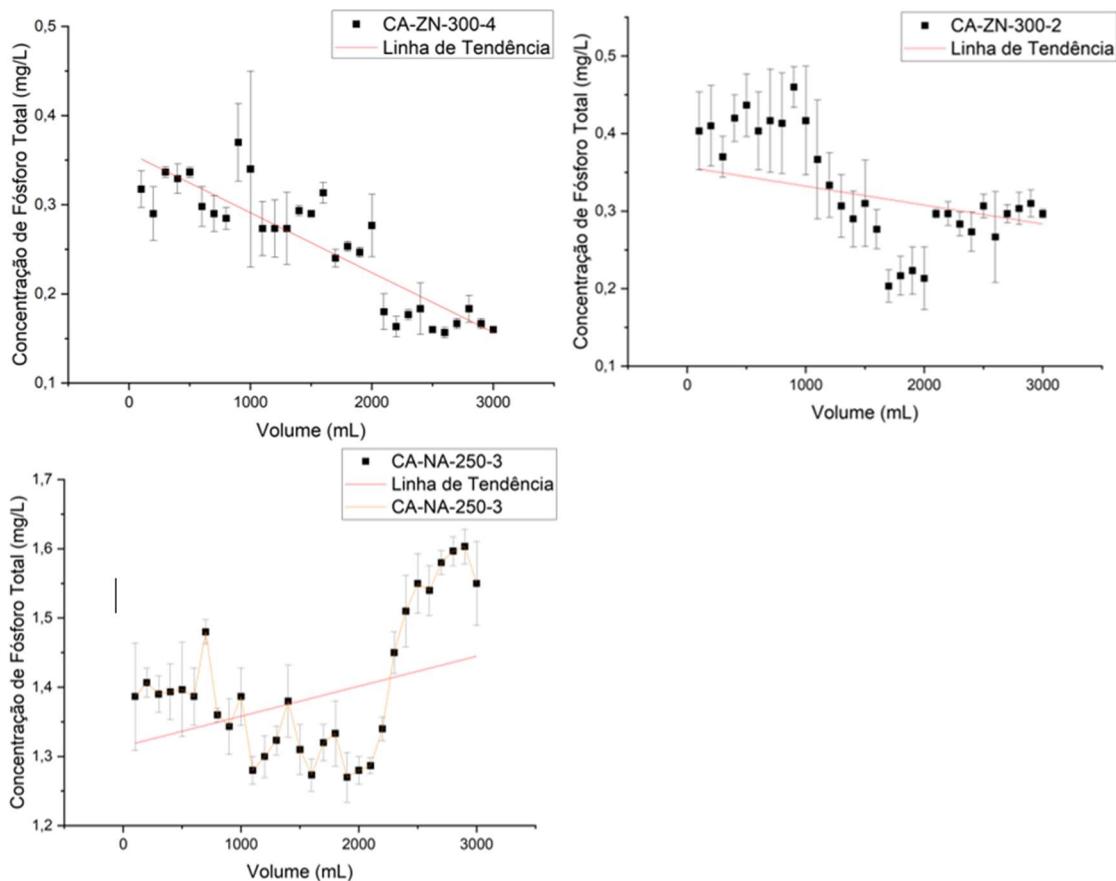
A parcela de fósforo orgânico nos esgotos representa cerca de 32% do total de fósforo (Sperling, 2011). Portanto, o fósforo orgânico constitui a menor fração de fósforo total (Xu *et al.*, 2020), o que explica a modesta redução de COT nos ensaios.

Os resultados para o NTK variaram entre os adsorventes, com o CA-ZN-300-4 e CA-NA-250-3 mostrando uma redução ou estabilização, enquanto o CA-ZN-300-2 exibiu um aumento após a adsorção. Este aumento pode ser explicado pela liberação de compostos nitrogenados devido à oxidação da nFeZ ou transformações de compostos orgânicos nitrogenados (Kim e Kwak, 2014), conforme discutido anteriormente no CA-ZN-300-2.

Os três adsorventes mostraram alta eficácia na remoção de fósforo, com o CA-ZN-300-4 alcançando a melhor média de remoção de 94,63%, seguido pelo CA-ZN-300-2 com 92,46% e pelo CA-NA-250-3 com 71,87%. Estes resultados são consistentes com as expectativas baseadas nas propriedades físico-químicas dos materiais, e da literatura que indica seletividade de nFeZ com íons metálicos (discutido na seção 3.6), indicando a capacidade dos adsorventes de interagir eficientemente com o fósforo presente no efluente.

Os gráficos de adsorção de fósforo em função do volume de efluente tratado para cada adsorvente utilizado são apresentados na Figura 38.

Figura 38 – Concentração de fósforo remanescente após passagem pelas colunas por volume de efluente tratado



Fonte: Autor (2024).

Os adsorventes CA-ZN-300-4 e CA-ZN-300-2 demonstraram uma contínua tendência de redução nas concentrações de fósforo remanescente até o término dos ensaios, o que impede uma identificação clara do ponto de ruptura. Este comportamento indica que ambos possuem uma capacidade elevada para a remoção de fósforo, excedendo as condições testadas.

O adsorvente CA-NA-250-3, ao contrário dos demais, apresentou tendência de elevação da concentração de fósforo após a coluna de adsorção. Nos primeiros 1000 mL, as concentrações de fósforo remanescentes mantiveram-se relativamente estáveis, variando entre 1,34 e 1,40 mg.L⁻¹, com pequenas flutuações. Entre 1100 e 2000 mL, observou-se uma tendência de redução nas concentrações de fósforo, com valores mínimos atingindo 1,27 mg.L⁻¹.

A partir dos 2000 mL, houve um aumento significativo e progressivo na concentração de fósforo remanescente, alcançando $1,60 \text{ mg.L}^{-1}$. Esse aumento pode ser interpretado como o ponto de ruptura do adsorvente, indicando sinais de saturação na capacidade de adsorção, e a eficiência na remoção de fósforo começa a declinar consistentemente.

Alguns fatores podem ter influenciado na capacidade de adsorção de cada coluna. De acordo com os dados das características texturais dos materiais (seção 5.6.1), os CAs com maior área superficial foram os ativados com hidróxido de sódio, no entanto foram os que apresentaram a menor adsorção de fósforo, tal fato pode estar relacionado com a química superficial. A ativação com hidróxido de sódio pode ter introduzido grupos funcionais específicos que não são tão favoráveis à adsorção de fósforo.

No caso dos materiais ativados com cloreto de zinco, os traços de zinco residuais presentes podem ajudar na adsorção do fósforo. O zinco pode formar complexos ou precipitados com fósforo na forma de fosfato, promovendo a remoção do fósforo (Yazdani *et al.*, 2017). Além disso, o pH_{PCZ} dos CAs de zinco foram de 4,75 e 5,30, o que significaria que a superfície estaria carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions. No entanto, como o fósforo na forma de fosfato é um ânion, a superfície negativa poderia inicialmente o repelir. Contudo, a presença de nFeZ e traços de zinco podem neutralizar essa repulsão, formando complexos com o fosfato (Bezza e Chirwa, 2021).

O tratamento com cloreto de zinco aparenta ter introduzido grupos funcionais que facilitam as interações químicas entre as nFeZ e a superfície do CA. Esses grupos podem atuar como sítios de ancoragem para as nFeZ, melhorando a estabilidade e a reatividade do nZVI (Zhang e Wang, 2019). Além disso, segundo Mortazavian *et al.* (2018), o tratamento com cloreto de zinco ajuda a prevenir a aglomeração das nanopartículas devido à sua maior estabilidade estrutural e às interações químicas supracitadas, resultando em uma distribuição mais uniforme das nanopartículas, aumentando a eficiência das nFeZ para adsorção do fósforo. Tal hipótese é corroborada pelas micrografias (seção 5.6.2), que demonstraram que os CAs ativados com hidróxido de sódio apresentaram estruturas com paredes finas e, aparentemente, frágeis.

Evidenciando, portanto, um possível motivo para o melhor desempenho dos adsorventes CA-ZN-300-4 e CA-ZN-300-2.

Outros autores que trabalharam com carvões enriquecidos com nFeZ perceberam que a estrutura porosa favorece a melhor dispersão das nanopartículas no adsorvente, melhorando a capacidade de adsorção através de mecanismos de atração eletrostática, precipitação química, complexação e redução (Li, L. *et al.*, 2019; Qu *et al.*, 2021; Wu *et al.*, 2018).

Diante das características texturais limitadas do material estudado, é possível que ele tenha atuado principalmente como suporte para as nFeZ, sendo responsável pela menor parcela da adsorção em si, e a remoção do fósforo deve ter ocorrido principalmente por complexação e adsorção nas próprias nanopartículas, dado a sua elevada área superficial (14 a 35 m².g⁻¹) (Boonruam *et al.*, 2021; Hamdy, 2021; Yuvakkumar *et al.*, 2011).

Apesar das porosimetria limitada do material, cabe ressaltar que a nFeZ confere seletividade na adsorção do fósforo íons metálicos, conforme item 3.6 da fundamentação teórica, portanto não necessariamente o adsorvente necessita de área superficial demasiadamente elevada para conseguir remover o fósforo. Zhao *et al.* (2021), por exemplo, verificaram que apesar de baixa área superficial a nFeZ conseguiu excelente remoção de fósforo principalmente devido a complexação e precipitados de fosfato de ferro, sugerindo que a seletividade e reatividade química são fatores que acabam sendo mais importantes do que a própria área superficial, nesse contexto.

A menor adsorção ocorrida no CA-NA-250-3, mesmo em condições favoráveis de pH, onde o pH do efluente é inferior ao pH_{PZC} do adsorvente, favorecendo a captura de ânions como o íon fosfato, sugere que o íon fosfato é primeiramente complexado pelas nFeZ para posterior adsorção.

As nanopartículas de ferro podem conferir caráter ácido ao carvão ativado (Ali *et al.*, 2020). Wen, Zhang e Dai (2014) verificaram que a adsorção do fósforo, utilizando *biochar* com nFeZ, foi mais eficiente em meio ácido.

Os mecanismos de adsorção que possivelmente ocorreram foram a complexação, formando complexos de ferro e fósforo estáveis, precipitação, e atração eletrostática entre o fosfato e os sítios de adsorção carregados positivamente sob condições ácidas (Ma, F. *et al.*, 2020).

Diante de todo o exposto essa tese comprova que o carvão ativado a partir do endocarpo do Taperebá/Cajá (*Spondias mombin L.*), mesmo com características texturais limitadas, foi eficaz na remoção de fósforo no pós-tratamento de esgotos quando enriquecido com nFeZ.

7 CONCLUSÕES

Durante a primeira etapa de pesquisa, três carvões ativados destacaram-se pela sua eficácia superior na adsorção do corante azul de metileno: CA-ZN-300-4, CA-ZN-300-2 e CA-NA-250-3, que apresentaram remoção de 93,02%, 91,69% e 93,23%, respectivamente. Os carvões ativados com Sulfato de Alumínio não apresentaram remoção satisfatória na primeira etapa, por isso, foi descartado das etapas subsequentes da pesquisa.

Após enriquecimento com as nanopartículas de ferro zero valente, os adsorventes foram submetidos novamente aos ensaios de adsorção com azul de metileno, e houve uma melhoria média de 5.554,0% para o CA-ZN-300-4, 4.815,5% para o CA-NA-300-2, e 3.631,0% para o CA-NA-250-3, o que indica o sucesso do processo de ativação e modificação com nanopartículas de ferro zero-valente.

Ainda na segunda etapa, os ensaios de adsorção com azul de metileno revelaram que os carvões ativados enriquecidos, especialmente o CA-ZN-300-4, exibiram uma capacidade de adsorção elevada. Este carvão não apenas alcançou uma remoção substancial do corante azul de metileno, mas também demonstrou uma cinética de adsorção mais rápida que os demais, o que é essencial para aplicações reais.

Os modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips foram aplicados para compreender a dinâmica e a capacidade de adsorção dos carvões ativados. Os modelos que mais se ajustaram aos dados experimentais foram os de Sips e Freundlich. Portanto os carvões ativados desta pesquisa devem possuir superfícies heterogêneas e são capazes de suportar adsorção multicamada. Esta heterogeneidade indica que diferentes sítios no adsorvente possuem diferentes energias de adsorção, tornando o carvão ativado eficaz em uma ampla gama de concentrações de adsorvato.

Foram realizados ensaios de coluna com efluente real, objetivando testar o material em condições mais próximas das operacionais. Esses ensaios confirmaram que o CA-ZN-300-4 foi o mais eficiente. Este carvão conseguiu remover, em média, 94,63% do fósforo, enquanto CA-ZN-300-2 removeu 92,46% e o CA-NA-250-3 removeu

71,87%. Liu *et al.* (2021), e Ai *et al.* (2022) conseguiram remoções de fósforo de 84,4% a 99,21%, no entanto com soluções sintéticas que não retratam a complexidade de um efluente real de estação de tratamento de esgoto. Portanto, os resultados obtidos com os adsorventes desta pesquisa destacam-se por utilizarem efluente real, e oferecerem contribuições para o tratamento de efluentes. Eles demonstram de forma objetiva a robustez e a aplicabilidade dos carvões ativados em cenários reais, reforçando seu potencial para uso prático e efetivo em estações de tratamento de esgoto, especialmente em regiões afetadas pela eutrofização.

Em conclusão, esta tese comprovou que a utilização de carvão ativado a partir do Taperebá/Cajá, enriquecido com nanopartículas de ferro zero-valente, é uma aplicação eficaz para remoção de fósforo em efluentes de estações de tratamento de esgotos, demonstrando potencial para aplicação em escala real. No entanto, é importante destacar que pesquisas subsequentes podem focar na dessorção do material, na durabilidade e em métodos para a recuperação do fósforo retido, áreas que não foram objetivos diretos deste estudo mas que são fundamentais para a evolução da aplicação de carvões ativados em tratamento de efluentes.

REFERÊNCIAS

- ABDULRAHIM, M.; KIMAN, S.; SHEHU GREMA, A.; GUTTI, B.; MUSA ABUBAKAR, A. An overview on the development of activated carbon from agricultural waste materials. **Journal of Engineering, Management and Information Technology**, v. 1, n. 4, p. 207–211, 2023.
- AHMAD, A. A.; AL-RAGGAD, M.; SHAREEF, N. Production of activated carbon derived from agricultural by-products via microwave-induced chemical activation: a review. **Carbon Letters**, v. 31, n. 5, p. 957–971, 3 out. 2021.
- AI, D.; WEI, T.; MENG, Y.; CHEN, X.; WANG, B. Ball Milling Sulfur-Doped Nano Zero-Valent Iron @Biochar Composite for the Efficient Removal of Phosphorus from Water: Performance and Mechanisms. **SSRN Electronic Journal**, 2022.
- AKTAR, J. Batch adsorption process in water treatment. *Em: Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 1–24.
- ALAQARBEH, M. Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review. **RHAZES: Green and Applied Chemistry**, v. 13, p. 43–51, 22 set. 2021.
- ALI, I.; AFSHINB, S.; POURSHGH, Y.; AZARI, A.; RASHTBARI, Y.; FEIZIZADEH, A.; HAMZEZADEH, A.; FAZLZADEH, M. Green preparation of activated carbon from pomegranate peel coated with zero-valent iron nanoparticles (nZVI) and isotherm and kinetic studies of amoxicillin removal in water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 29, p. 36732–36743, 21 out. 2020.
- AL-MALIKY, E. A.; GZAR, H. A.; AL-AZAWY, M. G. Determination of Point of Zero Charge (PZC) of Concrete Particles Adsorbents. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 1184, n. 1, p. 012004, 1 set. 2021.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 24th. ed. Washington DC: APHA Press, 2023.
- ANDIA, J. P. M. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2009.
- ANNADURAI, G.; JUANG, R.-S.; LEE, D.-J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, p. 263–274, 2002.
- AO, W.; FU, J.; MAO, X.; KANG, Q.; RAN, C.; LIU, Y.; ZHANG, H.; GAO, Z.; LI, J.; LIU, G.; DAI, J. Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 92, p. 958–979, set. 2018.
- APPEL, C.; MA, L. Q.; RHUE, R. D.; KENNELLEY, E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, n. 1–2, p. 77–93, 2003.

AREF'YEVA, O. D.; ZEMNUKHOVA, L. A.; KOVEKHOVA, A. V.; MORGUN, N. P.; TSVETNOV, M. A. Obtaining, composition and properties of carbon-containing materials from plant raw. **chemistry of plant raw material**, n. 2, p. 381–388, 10 jun. 2020.

ARMSTRONG, R. A. Should Pearson's correlation coefficient be avoided? **Ophthalmic and Physiological Optics**, v. 39, n. 5, p. 316–327, 1 set. 2019.

ARORA, A. K.; GAGNEJA, A. P. S. **The association of Hyper-Competitiveness and Consumerism with Ecological and Social degradation: A need for a Holistic and Responsible Approach for Environmental and Psychosocial Rehabilitation**2020 Zooming Innovation in Consumer Technologies Conference (ZINC). **Anais...IEEE**, maio 2020

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 12076: Carvão ativado pulverizado. Determinação da massa específica aparente. Código secundário: MB 3413**. Rio de Janeiro: [s.n.].

ASTM. **Standard Practice for Dealing With Outlying Observations**American Society for Testing and MaterialsUnited States of America, 2002.

_____. **Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon**American Society for Testing and Materials. United States of America, 2017.

_____. **Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon**American Society for Testing and Materials. United States of America, 2018.

ATKINS, P.; PAULA, J. DE. **Físico-Química**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2021. v. 1

AWWA, A. W. W. A. **Water treatment plant design**. 5. ed. Denver: McGraw-Hill Education, 2012.

AZEVEDO, M. R. DE Q. A.; GOUVEIA, J. P. G. DE; TROVÃO, D. M. DE M.; QUEIROGA, V. DE P. Influência das embalagens e condições de armazenamento no vigor de sementes de gergelim. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 7, n. 3, p. 519–524, 2003.

BADE, M. M.; DUBALE, A. A.; BEBIZUH, D. F.; ATLABACHEW, M. Highly Efficient Multisubstrate Agricultural Waste-Derived Activated Carbon for Enhanced CO₂ Capture. **ACS Omega**, v. 7, n. 22, p. 18770–18779, 7 jun. 2022.

BANSAL, R. C.; GOYAL, MEENAKSHI. **Activated carbon adsorption**. 1. ed. Boca Raton-FL: Taylor & Francis CRC Press, 2005.

BANU, H. T.; KARTHIKEYAN, P.; MEENAKSHI, S. Lanthanum (III) encapsulated chitosan-montmorillonite composite for the adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 112, p. 284–293, jun. 2018.

BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCÍA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; FERNÁNDEZ, F. J. V. Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 16, p. 6246–6250, 15 ago. 2005.

BELL, J. G.; ZHAO, X.; UYGUR, Y.; THOMAS, K. M. Adsorption of Chloroaromatic Models for Dioxins on Porous Carbons: The Influence of Adsorbate Structure and Surface Functional Groups on Surface Interactions and Adsorption Kinetics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 6, p. 2776–2789, 17 fev. 2011.

BEZZA, F.; CHIRWA, E. Removal of phosphate from contaminated water using activate carbon supported nanoscale zero-valent iron (NZVI) particles. **Chemical Engineering Transactions**, v. 84, p. 55–60, abr. 2021.

BLACHNIO, M.; DERYLO-MARCZEWSKA, A.; CHARMAS, B.; ZIENKIEWICZ-STRZALKA, M.; BOGATYROV, V.; GALABURDA, M. Activated Carbon from Agricultural Wastes for Adsorption of Organic Pollutants. **Molecules**, v. 25, n. 21, p. 5105, 3 nov. 2020.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Res**, v. 18, n. 12, p. 1501–1507, 1984.

BOAS, N. V.; CASARIN, J.; CAETANO, J.; GONÇALVES JUNIOR, A. C.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 12, p. 1359–1366, dez. 2012.

BOONRUAM, P.; SOISUWAN, S.; WATTANACHAI, P.; MORILLAS, H.; UPASEN, S. Solvent effect on zero-valent iron nanoparticles (nZVI) preparation and its thermal oxidation characteristic. **ASEAN Engineering Journal**, v. 10, n. 2, 1 mar. 2021.

BOORBOOR AZIMI, E.; BADIEI, A.; GHASEMI, J. B. Efficient removal of malachite green from wastewater by using boron-doped mesoporous carbon nitride. **Applied Surface Science**, v. 469, p. 236–245, mar. 2019.

BOSCH, D.; BACK, J. O.; GURTNER, D.; GIBERTI, S.; HOFMANN, A.; BOCKREIS, A. Alternative feedstock for the production of activated carbon with ZnCl₂: Forestry residue biomass and waste wood. **Carbon Resources Conversion**, v. 5, n. 4, p. 299–309, dez. 2022.

BRANDANI, S. Kinetics of liquid phase batch adsorption experiments. **Adsorption**, v. 27, n. 3, p. 353–368, 11 abr. 2021.

BRANDANI, S.; MANGANO, E. The zero length column technique to measure adsorption equilibrium and kinetics: lessons learnt from 30 years of experience. **Adsorption**, v. 27, n. 3, p. 319–351, 9 abr. 2021.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005** Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília-DF. Diário Oficial da União nº 053, de 18/03/2005, , 2005a.

Disponível em:
http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=450
 >. Acesso em: 10 abr. 2023

_____. **Resolução CONAMA nº 359, de 29 de abril de 2005** Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília-DF. Diário Oficial da União nº 083, de 03/05/2005, , 2005b. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/legislacao/MMA/RE0359-290405.PDF>>. Acesso em: 10 abr. 2023

_____. **Lei no 12.305, de 2 de agosto de 2010** Presidência da República Brasília-DF. Diário Oficial da União, 03 de agosto de 2010, , 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>

_____. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011** Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília-DF. Diário Oficial da União nº 092, de 16/05/2011, , 2011.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - MAPA. **Valor bruto da produção de 2017 é estimado em R\$ 536 bilhões — Ministério da Agricultura e Pecuária.** Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/valor-bruto-da-producao-de-2017-e-estimado-em-r-536-bilhoes>>. Acesso em: 7 abr. 2023.

BRITO, G. O. DE; REIS, B. C.; FERREIRA, E. A.; VILELA JUNQUEIRA, N. T.; SÁ-BARRETO, L. C. L.; MATTIVI, F.; VRHOVSEK, U.; GRIS, E. F. Phenolic Compound Profile by UPLC-MS/MS and Encapsulation with Chitosan of Spondias mombin L. Fruit Peel Extract from Cerrado Hotspot—Brazil. **Molecules**, v. 27, n. 8, p. 2382, 7 abr. 2022.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BU, Q.; LEI, H.; REN, S.; WANG, L.; HOLLADAY, J.; ZHANG, Q.; TANG, J.; RUAN, R. Phenol and phenolics from lignocellulosic biomass by catalytic microwave pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 13, p. 7004–7007, jul. 2011.

BUDI, E.; UMIATIN; NASBEY, H.; BINTORO, R. A.; WULANDARI, F.; ERLINA. **Activated coconut shell charcoal carbon using chemical-physical activation** 2016

BUGIERECK, A. M.; BEHLING, S. M.; MELLO, J. M. M. DE; FIORI, M. A.; COLPANI, G. L.; DAL MAGRO, J. Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado quimicamente a partir de casca de banana. **Revista Acta Ambiental Catarinense**, v. 10, n. 1/2, p. 45–60, 2013.

BUNACIU, A. A.; UDRIŞTIOIU, E. GABRIELA; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2 out. 2015.

BUNCE, J. T.; NDAM, E.; OFITERU, I. D.; MOORE, A.; GRAHAM, D. W. A Review of Phosphorus Removal Technologies and Their Applicability to Small-Scale Domestic

Wastewater Treatment Systems. **Frontiers in Environmental Science**, v. 6, 22 fev. 2018.

CAI, R.; WANG, X.; JI, X.; PENG, B.; TAN, C.; HUANG, X. Phosphate reclaim from simulated and real eutrophic water by magnetic biochar derived from water hyacinth. **Journal of Environmental Management**, v. 187, p. 212–219, fev. 2017.

CAMTA. **Relatório de produção da Cooperativa Agrícola Mista de Tomé-Açu**, 2018.

CARDOSO-SILVA, S.; NISHIMURA, P. Y.; PADIAL, P. R.; MARIANI, C. F.; LUIZ, M.; POMPÉO, M. Compartimentalização e qualidade da água: o caso da Represa Billings Compartmentalization and water quality: Billings reservoir case Viviane Moschini-Carlos 3. **Bioikos**, v. 28, n. 1, p. 31–43, 2014.

CARPENTER, S. R.; CARACO, N. F.; CORRELL, D. L.; HOWARTH, R. W.; SHARPLEY, A. N.; SMITH, V. H. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. **Ecological Applications**, v. 8, n. 3, p. 559–568, 1998.

CARVALHO, J. E. U. DE; MÜLLER, C. H. **Biometria e Rendimento Percentual de Polpa de Frutas Nativas da Amazônia**. Belém, PA: [s.n.].

CEBALLOS, B. S. O. DE; DANIEL, L. A.; BASTOS, R. K. X. Tratamento de água para consumo humano: panorama mundial e ações do Prosab. *Em: Desenvolvimento e otimização de tecnologias de tratamento de águas para abastecimento público, que estejam poluídas com microrganismos, toxinas e microcontaminantes*. [s.l.] ABES, 2009. .

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA (CEPEA/USP). **PIB do agronegócio fecha 2023 com queda de 2,99%**. São Paulo: [s.n.]. Disponível em: <https://cepea.esalq.usp.br/upload/kceditor/files/CT-PIB-AGRO_26.MAR.24.pdf#page=0.47>.

CEYHAN, A. A.; ŞAHİN, Ö.; SAKA, C.; YALÇIN, A. A novel thermal process for activated carbon production from the vetch biomass with air at low temperature by two-stage procedure. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 170–175, 2013.

CHAFFIN, J. D.; BRIDGEMAN, T. B.; BADE, D. L.; MOBILIAN, C. N. Summer phytoplankton nutrient limitation in Maumee Bay of Lake Erie during high-flow and low-flow years. **Journal of Great Lakes Research**, v. 40, n. 3, p. 524–531, 1 set. 2014.

CHEN, M.; HUO, C.; LI, Y.; WANG, J. Selective Adsorption and Efficient Removal of Phosphate from Aqueous Medium with Graphene–Lanthanum Composite. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 3, p. 1296–1302, 7 mar. 2016.

CHEN, Y.; LIN, J.; CHEN, Z. Remediation of water contaminated with diesel oil using a coupled process: Biological degradation followed by heterogeneous Fenton-like oxidation. **Chemosphere**, v. 183, p. 286–293, set. 2017.

- CHEN, Z. X.; JIN, X. Y.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, n. 2, p. 601–607, 15 nov. 2011.
- CHEN, ZHENYU; JING, Y.; WANG, Y.; MENG, X.; ZHANG, C.; CHEN, ZHIHUA; ZHOU, J.; QIU, R.; ZHANG, X. Enhanced removal of aqueous Cd(II) by a biochar derived from salt-sealing pyrolysis coupled with NaOH treatment. **Applied Surface Science**, v. 511, p. 145619, maio 2020.
- CHENG, H.; SUN, Y.; WANG, X.; ZOU, S.; YE, G.; HUANG, H.; YE, D. Hierarchical porous carbon fabricated from cellulose-degrading fungus modified rice husks: Ultrahigh surface area and impressive improvement in toluene adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 392, p. 122298, jun. 2020.
- CHOLWATTHANATANAKORN, N.; KETWONG, T.; WIBOWO, H.; AREEPRASERT, C. Effect of activation procedures on ammonia adsorption of bagasse fly ash from sugar industry waste. **BIO Web of Conferences**, v. 62, p. 02001, 7 jul. 2023.
- CHOUYYOK, W.; WIACEK, R. J.; PATTAMAKOMSAN, K.; SANGVANICH, T.; GRUDZIEN, R. M.; FRYXELL, G. E.; YANTASEE, W. Phosphate removal by anion binding on functionalized nanoporous sorbents. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 3073–3078, 15 abr. 2010.
- CHOWDHURY, Z. Z.; HAMID, S. B. A.; DAS, R.; HASAN, R.; ZAIN, S. M.; KHALID, K.; UDDIN, N. Preparation of Carbonaceous Adsorbents from Lignocellulosic Biomass and Their Use in Removal of Contaminants from Aqueous Solution. **BioResources**, v. 8, n. 4, p. 6523–6555, 2013.
- CHRISPIM, M. C.; SCHOLZ, M.; NOLASCO, M. A. Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries. **Journal of Environmental Management**, v. 248, p. 109268, out. 2019.
- CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. Belo Horizonte-MG: Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
- CLARK, R. A.; HAYTKO, D. L.; HERMANS, C. M.; SIMMERS, C. S. Social Influence on Green Consumerism: Country and Gender Comparisons between China and the United States. **Journal of International Consumer Marketing**, v. 31, n. 3, p. 177–190, 27 maio 2019.
- CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- COIMBRA, K. T. O.; ALCÂNTARA, E.; SOUZA FILHO, C. R. DE. Satellite evidence for pervasive water eutrophication in the Doce River reservoirs following the collapse of the Fundao dam in Brazil. **Environmental Pollution**, v. 272, p. 116014, mar. 2021.

COKER, E. N.; LUJAN-FLORES, X.; DONALDSON, B.; YILMAZ, N.; ATMANLI, A. An Assessment of the Conversion of Biomass and Industrial Waste Products to Activated Carbon. **Energies**, v. 16, n. 4, p. 1606, 6 fev. 2023.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos**. Brasília; São Paulo: CETESB/ANA, 2011.

CONTESCU, C.; ADHIKARI, S.; GALLEGOS, N.; EVANS, N.; BISS, B. Activated Carbons Derived from High-Temperature Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. **C**, v. 4, n. 3, p. 51, 12 set. 2018.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. 1. ed. [s.l.] CRC Press, 1998.

DANISH, M.; AHMAD, T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 87, p. 1–21, maio 2018.

DEB, H.; HASAN, K.; ISLAM, M. Z.; KAI, L.; YANG, S.; ZHANG, Y.; YAO, J. The Statistical Error Optimization of Dye Sorption Equilibria for the Precise Prediction of Adsorption Isotherms on Activated Graphene. **Applied Sciences**, v. 13, n. 14, p. 8106, 11 jul. 2023.

DEBNATH, S.; DAS, R. Strong adsorption of CV dye by Ni ferrite nanoparticles for waste water purification: Fits well the pseudo second order kinetic and Freundlich isotherm model. **Ceramics International**, v. 49, n. 10, p. 16199–16215, maio 2023.

DELAZARE, T. **Desnitrificação de esgoto sanitário tratado a nível secundário através de biofiltros submersos utilizando comparativamente metanol e metano como fonte de carbono**. 2004. Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo, 2004.

DEMIRBAS, A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 6, p. 591–597, jun. 2007.

DHIMAN, V. A Review the Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters. **International Journal of Research**, v. 3, p. 24–28, 2016.

DIAMADOPoulos, E.; SAMARAS, P.; SAKELLAROPOULOS, G. P. The Effect of Activated Carbon Properties on the Adsorption of Toxic Substances. **Water Science and Technology**, v. 25, n. 1, p. 153–160, 1 jan. 1992.

DONG, H.; DENG, J.; XIE, Y.; ZHANG, C.; JIANG, Z.; CHENG, Y.; HOU, K.; ZENG, G. Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 332, p. 79–86, jun. 2017.

DRENKOVA-TUHTAN, A.; SCHNEIDER, M.; FRANZREB, M.; MEYER, C.; GELLERMANN, C.; SEXTL, G.; MANDEL, K.; STEINMETZ, H. Pilot-scale removal

and recovery of dissolved phosphate from secondary wastewater effluents with reusable ZnFeZr adsorbent @ Fe₃O₄/SiO₂ particles with magnetic harvesting. **Water Research**, v. 109, p. 77–87, fev. 2017.

DU, C.; YANG, H.; WU, Z.; GE, X.; CRAVOTTO, G.; YE, B. C.; KALEEM, I. Microwave-assisted preparation of almond shell-based activated carbon for methylene blue adsorption. **Green Processing and Synthesis**, v. 5, n. 4, p. 395–406, 1 ago. 2016.

EDZWALD, J. K. **A Handbook on Drinking Water (Water Resources and Environmental Engineering Series)**. 6. ed. [s.l.] McGraw-Hill Professional Publishing, 2010.

ELJAMAL, O.; KHALIL, A. M. E.; SUGIHARA, Y.; MATSUNAGA, N. Phosphorus removal from aqueous solution by nanoscale zero valent iron in the presence of copper chloride. **Chemical Engineering Journal**, v. 293, p. 225–231, jun. 2016.

EMBRAPA. **Tecnologias aumentam produção de cajá no Nordeste em até cinco vezes**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/noticia/69355100/tecnologias-aumentam-producao-de-caja-no-nordeste-em-ate-cinco-vezes>>.

EUROPEAN PARLIAMENT. **Urban Wastewater Treatment**. Bruxelas: [s.n.]. Disponível em: <<http://data.europa.eu/eli/C/2023/250/oj>>.

FAUZIA, E. A.; PURNAMA, H. The Effect Of Particle Size On The Characterization Of Activated Carbon From Tropical Black Bamboo (*Gigantochloa Atrovilacea*). **Techno (Jurnal Fakultas Teknik, Universitas Muhammadiyah Purwokerto)**, v. 22, n. 2, p. 99, 14 out. 2021.

FEITOSA, S. DOS S. **Nutrição mineral e adubação da cajazeira (Spondias mombin L.) na zona da mata paraibana**. Areia-PB: Universidade Federal da Paraíba, mar. 2007.

FERREIRA FILHO, S. S.; MARGUTI, A. L.; PIVELI, R. P. Produção de lodo e comportamento químico de sais de ferro empregados no pós-tratamento de esgoto sanitário por precipitação química. **Eng Sanit Ambient**, v. 14, n. 1, p. 49–58, 2009.

FIRDAUS, R. M.; DESFORGES, A.; EMO, M.; MOHAMED, A. R.; VIGOLO, B. Physical and Chemical Activation of Graphene-Derived Porous Nanomaterials for Post-Combustion Carbon Dioxide Capture. **Nanomaterials**, v. 11, n. 9, p. 2419, 17 set. 2021.

FONTANA, L.; ALBUQUERQUE, A. L. S.; BRENNER, M.; BONOTTO, D. M.; SABARIS, T. P. P.; PIRES, M. A. F.; COTRIM, M. E. B.; BICUDO, D. C. The eutrophication history of a tropical water supply reservoir in Brazil. **Journal of Paleolimnology**, v. 51, n. 1, p. 29–43, 21 jan. 2014.

FOUAD, M. R. Physical characteristics and Freundlich model of adsorption and desorption isotherm for fipronil in six types of Egyptian soil. **Current Chemistry Letters**, v. 12, n. 1, p. 207–216, 2023.

- FRANÇOIS, L. L.; HARO, N. K.; SOUZA, F. S.; FÉRIS, L. A. Remoção de Cafeína por Adsorção em Carvão Ativado. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 64–68, 10 out. 2016.
- FRANQUIN, S.; MARCELIN, O.; AURORE, G.; REYNES, M.; BRILLOUET, J. M. Physicochemical characterisation of the mature-green Golden apple (Spondias cytherea Sonnerat). **Fruits**, v. 60, n. 3, p. 203–210, maio 2005.
- FREITAS, B. S. M. **Caracterização e qualidade físicas e químicas do fruto de cajá (Spondias mombin L.), e aproveitamento da polpa**. Rio Verde-GO: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, 2017.
- FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57U, n. 1, p. 385–470, 1 out. 1907.
- G1-PA. **G1 - Taperebá é como ouro para agricultores de Curionópolis - notícias em É do Pará**. Disponível em: <<https://g1.globo.com/pa/para/e-do-pará/noticia/2015/03/tapereba-e-como-ouro-para-agricultores-de-curionopolis.html>>. Acesso em: 7 abr. 2023.
- G1-SP. **G1 - Poluição deixa água da Represa Billings verde no ABC - notícias em São Paulo**. Disponível em: <<https://g1.globo.com/sao-paulo/noticia/2016/08/poluicao-deixa-agua-da-represa-billings-verde-no-abc.html>>. Acesso em: 10 abr. 2023.
- GAO, Z.; LIN, X.; WU, X.; GE, X.; LI, X.; HUANG, Z.; ZHU, J.; HOU, J. Distribution and Pollution Evaluation of Nutrients, Organic Matter and Heavy Metals in Surface Sediments of Wanghu Lake in the Middle Reaches of the Yangtze River, China. **Sustainability**, v. 16, n. 1, p. 86, 21 dez. 2023.
- GE, J.; MENG, X.; SONG, Y.; TERRACCIANO, A. Effect of phosphate releasing in activated sludge on phosphorus removal from municipal wastewater. **Journal of Environmental Sciences**, v. 67, p. 216–223, maio 2018.
- GEÇGEL, Ü.; KOCABLYLK, B.; ÜNER, O. Adsorptive Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by the Activated Carbon Obtained from the Fruit of Catalpa bignonioides. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 226, n. 8, 17 jul. 2015.
- GERÇEL, Ö.; ÖZCAN, A.; ÖZCAN, A. S.; GERÇEL, H. F. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of Euphorbia rigida by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 11, p. 4843–4852, mar. 2007.
- GHOSH, S.; WEBSTER, T. J. Nanotechnology for water processing. *Em: The Future of Effluent Treatment Plants*. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 335–360.
- GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D.; OTHERS. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **J. Chem. Soc**, v. 111, p. 3973–3993, 1960.

- GOLEA, D. M.; JARVIS, P.; JEFFERSON, B.; MOORE, G.; SUTHERLAND, S.; PARSONS, S. A.; JUDD, S. J. Influence of granular activated carbon media properties on natural organic matter and disinfection by-product precursor removal from drinking water. **Water Research**, v. 174, p. 115613, maio 2020.
- GOMES, F. P. **Curso de estatística experimental**. 15. ed. Piracicaba: Fealq, 2009.
- GOMES, V. DA C.; SILVA, B. M. DA; PASCHOALATO, C. F. P. R.; PISANI, R. Influência de dureza e pH na capacidade adsorptiva de diuron em carvão ativado. **Revista DAE**, v. 65, n. 208, p. 21–34, 2017.
- GONÇALVES, M. S.; BETTIN, J. P.; SILVA JUNIOR, L. C. S. DA; SAMPAIO, S. C.; BOSCO, T. C. D. Adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cobre em solo argiloso do sul do Brasil. **HOLOS**, v. 4, p. 37–44, 22 set. 2013.
- GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393–1414, 1 fev. 2018.
- GOSSUIN, Y.; VUONG, Q. L. NMR relaxometry for adsorption studies: Proof of concept with copper adsorption on activated alumina. **Separation and Purification Technology**, v. 202, p. 138–143, 31 ago. 2018.
- GOSWAMI, S.; PANT, H. J.; AMBADE, R. N.; PAUL, B.; VARSHNEY, L.; DASH, A. Study of adsorption characteristics of Au(III) onto coal particles and their application as radiotracer in a coal gasifier. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 122, p. 127–135, 1 abr. 2017.
- GRAND VIEW RESEARCH. **Activated Carbon Market Size & Trends Analysis Report, 2030**. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/activated-carbon-market>>. Acesso em: 7 abr. 2023.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2. ed. London: Academic Press, 1982.
- GRYTZ, V. K.; GUERO, I. R. The Use of International Trade Mechanisms by the Brazilian Agribusiness. **Global Trade and Customs Journal**, v. 18, n. Issue 1, p. 21–30, 1 jan. 2023.
- GUILHEN, S. N.; WATANABE, T.; SILVA, T. T.; ROVANI, S.; MARUMO, J. T.; TENÓRIO, J. A. S.; MAŠEK, O.; ARAUJO, L. G. DE. Role of Point of Zero Charge in the Adsorption of Cationic Textile Dye on Standard Biochars from Aqueous Solutions: Selection Criteria and Performance Assessment. **Recent Progress in Materials**, v. 4, n. 2, p. 1–1, 19 abr. 2022.
- GUIMARÃES, T.; CARVALHO TEIXEIRA, A. P. DE; OLIVEIRA, A. F. DE; LOPES, R. P. Biochars obtained from arabica coffee husks by a pyrolysis process: characterization and application in Fe2 removal in aqueous systems. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 8, p. 3310–3322, 2020.

HAIMOUR, N. M.; EMEISH, S. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. **Waste Management**, v. 26, n. 6, p. 651–660, 2006.

HAMDY, A. Experimental Study of the Relationship Between Dissolved Iron, Turbidity, and Removal of Cu(II) Ion From Aqueous Solutions Using Zero-Valent Iron Nanoparticles. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 46, n. 6, p. 5543–5565, 18 jun. 2021.

HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M.; AHMAD, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 819–825, 22 mar. 2007.

HARADA, T.; SIMEON, F.; HAMAD, E. Z.; HATTON, T. A. Alkali Metal Nitrate-Promoted High-Capacity MgO Adsorbents for Regenerable CO₂ Capture at Moderate Temperatures. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 6, p. 1943–1949, 24 mar. 2015.

HARJA, M.; CIOBANU, G. Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite. **Science of the Total Environment**, v. 628–629, p. 36–43, 1 jul. 2018.

HASSAN, A. F.; YOUSSEF, A. M. Preparation and characterization of microporous NaOH-activated carbons from hydrofluoric acid leached rice husk and its application for lead(II) adsorption. **Carbon letters**, v. 15, n. 1, p. 57–66, 31 jan. 2014.

HAYNES, W. M. **CRC handbook of chemistry and physics**. 97. ed. Boca Raton: CRC press, 2016.

HEIDARINEJAD, Z.; DEHGHANI, M. H.; HEIDARI, M.; JAVEDAN, G.; ALI, I.; SILLANPÄÄ, M. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 2, p. 393–415, 4 mar. 2020.

HUBBE, M.; AZIZIAN, S.; DOUVEN, S. Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review. **BioResources**, v. 14, n. 3, p. 7582–7626, ago. 2019.

INFANTE, J.; SELANI, M. M.; TOLEDO, N. M. V. DE; SILVEIRA-DINIZ, M. F.; ALENCAR, S. M. DE; SPOTO, M. H. F. Atividade antioxidante de resíduos agroindustriais de frutas tropicais. **Alim. Nutr.= Braz. J. Food Nutr**, v. 24, n. 1, p. 87–91, 2023.

IRISARRI, E.; AMINI, N.; TENNISON, S.; GHIMBEU, C. M.; GORKA, J.; VIX-GUTERL, C.; PONROUCH, A.; PALACIN, M. R. Optimization of Large Scale Produced Hard Carbon Performance in Na-Ion Batteries: Effect of Precursor, Temperature and Processing Conditions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 16, p. A4058–A4066, 29 dez. 2018.

IWANOW, M.; GÄRTNER, T.; SIEBER, V.; KÖNIG, B. Activated carbon as catalyst support: precursors, preparation, modification and characterization. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 16, p. 1188–1202, 2 jun. 2020.

- JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; BARRETO, M. C. S.; ARAUJO, L. P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 01, p. 41–47, 2005.
- JAIN, M.; KHAN, S. A.; PANDEY, A.; PANT, K. K.; ZIORA, Z. M.; BLASKOVICH, M. A. T. Instructive analysis of engineered carbon materials for potential application in water and wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, v. 793, p. 148583, nov. 2021.
- JAMIL, S.; LOGANATHAN, P.; LISTOWSKI, A.; KANDASAMY, J.; KHOURSHED, C.; VIGNESWARAN, S. Simultaneous removal of natural organic matter and micro-organic pollutants from reverse osmosis concentrate using granular activated carbon. **Water Research**, v. 155, p. 106–114, maio 2019.
- JANG, J.; LEE, D. S. Enhanced adsorption of cesium on PVA-alginate encapsulated Prussian blue-graphene oxide hydrogel beads in a fixed-bed column system. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 294–300, out. 2016.
- JAWAD, A. H.; ABDULHAMEED, A. S.; BAHRUDIN, N. N.; HUM, N. N. M. F.; SURIP, S. N.; SYED-HASSAN, S. S. A.; YOUSIF, E.; SABAR, S. Microporous activated carbon developed from KOH activated biomass waste: surface mechanistic study of methylene blue dye adsorption. **Water Science and Technology**, v. 84, n. 8, p. 1858–1872, 15 out. 2021.
- JEONG, J.-Y.; AHN, B.-M.; KIM, Y.-J.; PARK, J.-Y. Continuous phosphorus removal from water by physicochemical method using zero valent iron packed column. **Water Science and Technology**, v. 70, n. 5, p. 895–900, 1 set. 2014.
- JI, B.; PAN, H.; PANG, M.; PAN, M.; ZHANG, H.; ZHANG, T. Molecular simulation of CH₄ adsorption characteristics in bituminous coal after different functional group fractures. **Energy**, v. 282, p. 128967, nov. 2023.
- JIA, Y. F.; XIAO, B.; THOMAS, K. M. Adsorption of Metal Ions on Nitrogen Surface Functional Groups in Activated Carbons. **Langmuir**, v. 18, n. 2, p. 470–478, 1 jan. 2002.
- JIANG, M.; BAI, Y.; NING, P.; HUANG, X.; LIU, H.; FU, J. Adsorption removal of arsine by modified activated carbon. **Adsorption**, v. 21, n. 1–2, p. 135–141, 22 fev. 2015.
- JIAO, X.; LI, M.; CHENG, Z.; YU, X.; YANG, S.; ZHANG, Y. Recyclable Superhydrophobic, Antimoisture-Activated Carbon Pellets for Air and Water Purification. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 22, p. 25345–25352, 3 jun. 2020.
- JONES, I.; ZHU, M.; ZHANG, J.; ZHANG, Z.; PRECIADO-HERNANDEZ, J.; GAO, J.; ZHANG, D. The application of spent tyre activated carbons as low-cost environmental pollution adsorbents: A technical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 312, p. 127566, ago. 2021.

JUNG, K.-W.; JEONG, T.-U.; KANG, H.-J.; AHN, K.-H. Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 108–116, jul. 2016.

KACAN, E. Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 116–123, 15 jan. 2016.

KALYANI, P.; ANITHA, A. **Biomass carbon & its prospects in electrochemical energy systems** *International Journal of Hydrogen Energy*, 1 abr. 2013.

KAMALI, M.; AMINABHAVI, T. M.; TARELHO, L. A. C.; HELLEMANS, R.; CUYPERS, J.; CAPELA, I.; COSTA, M. E. V.; DEWIL, R.; APPELS, L. Acclimatized activated sludge for enhanced phenolic wastewater treatment using pinewood biochar. **Chemical Engineering Journal**, v. 427, p. 131708, jan. 2022.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 51, n. 1, p. 25–40, out. 2001.

KARN, B.; KUIKEN, T.; OTTO, M. Nanotechnology and in Situ Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks. **Environmental Health Perspectives**, v. 117, n. 12, p. 1813–1831, dez. 2009.

KARTHIKEYAN, P.; BANU, H. A. T.; MEENAKSHI, S. Removal of phosphate and nitrate ions from aqueous solution using La³⁺ incorporated chitosan biopolymeric matrix membrane. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 492–504, mar. 2019.

KEPPETIPOLA, N. M. *et al.* Graphite-type activated carbon from coconut shell: a natural source for eco-friendly non-volatile storage devices. **RSC Advances**, v. 11, n. 5, p. 2854–2865, 2021.

KHALIL, A. M. E.; ELJAMAL, O.; AMEN, T. W. M.; SUGIHARA, Y.; MATSUNAGA, N. Optimized nano-scale zero-valent iron supported on treated activated carbon for enhanced nitrate and phosphate removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 349–365, fev. 2016.

KHAN, A. R.; RIAZI, M. R.; AL-ROOMI, Y. A. A thermodynamic model for liquid adsorption isotherms. **Separation and Purification Technology**, v. 18, n. 3, p. 237–250, maio 2000.

KIM, M.-S.; KWAK, D.-H. Treatment characteristics and effects of nanoparticle zero-valent iron (nZVI) powder on nitrogen removal efficiency for sewage treatment. **Water Quality Research Journal**, v. 49, n. 3, p. 273–284, 1 ago. 2014.

KINNIBURGH, D. G. General Purpose Adsorption Isotherms. **Environ. Sci. Technol**, v. 20, p. 895–904, 1986.

KOSHELEVA, R. I.; MITROPOULOS, A. C.; KYZAS, G. Z. Synthesis of activated carbon from food waste. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 429–438, 28 mar. 2019.

KUNDU, S.; COUMAR, M. V.; RAJENDIRAN, S.; RAO, A.; RAO, A. S. Phosphates from detergents and eutrophication of surface water ecosystem in India. **Current Science**, v. 108, n. 7, p. 1320–1325, 2015.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. DE; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quim. Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **American Chemical Journal**, v. 38, n. 6, p. 1145–1156, 1916.

LATIF, M. M. A. E.-; IBRAHIM, A. M. Adsorption, kinetic and equilibrium studies on removal of basic dye from aqueous solutions using hydrolyzed Oak sawdust. **Desalination and Water Treatment**, v. 6, n. 1–3, p. 252–268, 2009.

LEE, T.; OOI, C.-H.; OTHMAN, R.; YEOH, F.-Y. Activated carbon fiber - the hybrid of carbon fiber and activated carbon. **Rev. Adv. Mater. Sci**, v. 36, p. 118–136, 2014.

LEE, T.; ZUBIR, Z. A.; JAMIL, F. M.; MATSUMOTO, A.; YEOH, F.-Y. Combustion and pyrolysis of activated carbon fibre from oil palm empty fruit bunch fibre assisted through chemical activation with acid treatment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 408–418, nov. 2014.

LENG, L.; XIONG, Q.; YANG, L.; LI, HUI; ZHOU, Y.; ZHANG, W.; JIANG, S.; LI, HAILONG; HUANG, H. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. **Science of The Total Environment**, v. 763, p. 144204, abr. 2021.

LEWOYEHU, M. Comprehensive review on synthesis and application of activated carbon from agricultural residues for the remediation of venomous pollutants in wastewater. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 159, p. 105279, out. 2021.

LI, H.; CHEN, S.; REN, L. Y.; ZHOU, L. Y.; TAN, X. J.; ZHU, Y.; BELVER, C.; BEDIA, J.; YANG, J. Biochar mediates activation of aged nanoscale ZVI by Shewanella putrefaciens CN32 to enhance the degradation of Pentachlorophenol. **Chemical Engineering Journal**, v. 368, p. 148–156, jul. 2019.

LI, J.; HOLZE, R.; MOYO, S.; WANG, S.; LI, S.; TANG, T.; CHEN, X. Three-dimensional hierarchical porous carbon derived from natural resources for highly efficient treatment of polluted water. **Environmental Sciences Europe**, v. 33, n. 1, p. 98, 21 dez. 2021.

LI, L.; WANG, R.; XING, X.; QU, W.; CHEN, S.; ZHANG, Y. Preparation of porous semi-IPN temperature-sensitive hydrogel-supported nZVI and its application in the reduction of nitrophenol. **Journal of Environmental Sciences**, v. 82, p. 93–102, ago. 2019.

LI, X. Q.; ELLIOTT, D. W.; ZHANG, W. X. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 31, n. 4, p. 111–122, 1 dez. 2006.

LI, X. Q.; ZHANG, W. X. Iron nanoparticles: The core-shell structure and unique properties for Ni(II) sequestration. **Langmuir**, v. 22, n. 10, p. 4638–4642, 9 maio 2006.

LI, X.; ZHANG, L.; YANG, Z.; HE, Z.; WANG, P.; YAN, Y.; RAN, J. Hydrophobic modified activated carbon using PDMS for the adsorption of VOCs in humid condition. **Separation and Purification Technology**, v. 239, p. 116517, maio 2020.

LI, X.; ZHAO, Y.; XI, B.; MENG, X.; GONG, B.; LI, R.; PENG, X.; LIU, H. Decolorization of Methyl Orange by a new clay-supported nanoscale zero-valent iron: Synergetic effect, efficiency optimization and mechanism. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 52, p. 8–17, 1 fev. 2017.

LI, Y.; SHAO, J.; WANG, X.; DENG, Y.; YANG, H.; CHEN, H. Characterization of Modified Biochars Derived from Bamboo Pyrolysis and Their Utilization for Target Component (Furfural) Adsorption. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 8, p. 5119–5127, 21 ago. 2014.

LI, Y.; WANG, X.-H.; LIU, Q.; WANG, S.-J.; KONG, F.-G. **Electrochemical degradation of industrial alkali lignin** Proceedings of the 2015 6th International Conference on Manufacturing Science and Engineering. **Anais...** Paris, France: Atlantis Press, 2015

LI, Z. Q.; LU, C. J.; XIA, Z. P.; ZHOU, Y.; LUO, Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. **Carbon**, v. 45, n. 8, p. 1686–1695, 1 jul. 2007.

LINHARES, F. DE A.; MARCILIO, N. R.; MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 74–79, 2016.

LIU, G.; QIU, L.; DENG, H.; WANG, J.; YAO, L.; DENG, L. Ultrahigh surface area carbon nanosheets derived from lotus leaf with super capacities for capacitive deionization and dye adsorption. **Applied Surface Science**, v. 524, p. 146485, set. 2020.

LIU, H.; XU, G.; LI, G. Preparation of porous biochar based on pharmaceutical sludge activated by NaOH and its application in the adsorption of tetracycline. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 587, p. 271–278, abr. 2021.

LIU, S.; TAN, X.; LIU, Y.; GU, Y.; ZENG, G.; HU, X.; WANG, H.; ZHOU, L.; JIANG, L.; ZHAO, B. Production of biochars from Ca impregnated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) and their phosphate removal potential. **RSC Advances**, v. 6, n. 7, p. 5871–5880, 2016.

LIU, S.; YU, X.; LIN, G.; QU, R.; ZHENG, C.; GAO, X. Insights into the Effect of Adsorption–Desorption Cycles on SO₂ Removal over an Activated Carbon. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 19, n. 2, p. 411–421, 2019.

LIU, X.; WEI, J.; HOU, L.; ZHU, Y.; WU, Y.; XING, L.; ZHANG, Y.; LI, J. Feasibility of nanoscale zerovalent iron-loaded sediment-based biochar (nZVI-SBC) for simultaneous removal of nitrate and phosphate: high selectivity toward dinitrogen and synergistic mechanism. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 28, p. 37448–37458, 13 jul. 2021.

LOUREIRO, L. F. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-d em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. Vitória-ES: Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; CALO, J. M.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen. **Carbon**, v. 45, n. 13, p. 2529–2536, nov. 2007.

LV, L.; WANG, J.; JI, M.; ZHANG, Y.; HUANG, S.; CEN, K.; ZHOU, H. Effect of structural characteristics and surface functional groups of biochar on thermal properties of different organic phase change materials: Dominant encapsulation mechanisms. **Renewable Energy**, v. 195, p. 1238–1252, ago. 2022.

MA, F.; ZHAO, B.; DIAO, J.; JIANG, Y.; ZHANG, J. Mechanism of phosphate removal from aqueous solutions by biochar supported nanoscale zero-valent iron. **RSC Advances**, v. 10, n. 64, p. 39217–39225, 2020.

MA, X.; CHEN, R.; ZHOU, K.; WU, Q.; LI, H.; ZENG, Z.; LI, L. Activated Porous Carbon with an Ultrahigh Surface Area Derived from Waste Biomass for Acetone Adsorption, CO₂ Capture, and Light Hydrocarbon Separation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 31, p. 11721–11728, 10 ago. 2020.

MAHARDIKA, D.; PARK, H.-S.; CHOO, K.-H. Ferrihydrite-impregnated granular activated carbon (FH@GAC) for efficient phosphorus removal from wastewater secondary effluent. **Chemosphere**, v. 207, p. 527–533, 1 set. 2018.

MAHMOOD, T.; SADDIQUE, M. T.; NAEEM, A.; WESTERHOFF, P.; MUSTAFA, S.; ALUM, A. Comparison of Different Methods for the Point of Zero Charge Determination of NiO. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 17, p. 10017–10023, 7 set. 2011.

MAHMOUD, A. S.; MAHMOUD, M. S.; MOHAMED, N. Y.; MOSTAFA, M. K. Advanced Wastewater Treatment by Using Entrapped nZVI into Alginate (Ag) Biopolymer: Adsorption Isotherm, Kinetic Models, and Statistical Analysis. **Key Engineering Materials**, v. 921, p. 147–160, 30 maio 2022.

MANGUN, C. L.; BENAK, K. R.; ECONOMY, J.; FOSTER, K. L. Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. **Carbon**, v. 39, n. 12, p. 1809–1820, 1 out. 2001.

MARSOLLA, L. D. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó utilizando água com diferentes qualidades**. Vitória-ES: Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.

- MASEL, R. I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc, 1996. v. 3
- MATSUMURA-TUNDISI, T.; TUNDISI, J. G. Plankton richness in a eutrophic reservoir (Barra Bonita Reservoir, SP, Brazil). **Hydrobiologia**, v. 542, n. 1, p. 367–378, jul. 2005.
- MATTIETTO, R. DE A. **Estudo Tecnológico de um néctar misto de cajá (Spondias lutea L.) e Umbu (Spondia tuberosa, arruda câmara)**. Campinas-SP: Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- MATTIETTO, R. DE A.; LOPES, A. S.; MENEZES, H. C. DE. Caracterização física e físico-química dos frutos da cajazeira (Spondias mombin L.) e de suas polpas obtidas por dois tipos de extrator. **Brazilian journal of food technology**, v. 13, n. 03, p. 156–164, 28 out. 2010.
- MEDEIROS, L. L. **Remoção de cobre (II) de soluções aquosas por carvões ativados de bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco da baía isentos de tratamentos químicos superficiais**. João Pessoa-PB: Universidade Federal da Paraíba, 2008.
- MILZ, B.; AQUINO, P. O. DE; ORTEGA, J. C. G.; BITENCOURT, A. L. V.; NORDI, C. S. F. Spatio-temporal variability of water quality in Billings Reservoir Central Body - São Paulo, Brazil. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 17, n. 3, p. 1–16, 31 maio 2022.
- MIRONYUK, I.; TATARCHUK, T.; NAUSHAD, MU.; VASYLYEVA, H.; MYKYTYN, I. Highly efficient adsorption of strontium ions by carbonated mesoporous TiO₂. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 742–753, jul. 2019.
- MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, n. 1–3, p. 15–25, jul. 2004.
- MONSALVO, V. M.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUEZ, J. J. Activated carbons from sewage sludge. **Desalination**, v. 277, n. 1–3, p. 377–382, ago. 2011.
- MORAIS, F. I.; PAGE, A. L.; LUND, L. J. The Effect of pH, Salt Concentration, and Nature of Electrolytes on the Charge Characteristics of Brazilian Tropical Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 40, n. 4, p. 521–527, jul. 1976.
- MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARÍN, F.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; RIVERA-UTRILLA, J. Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. **Carbon**, v. 36, n. 2, p. 145–151, 1998.
- MORTAZAVIAN, S.; AN, H.; CHUN, D.; MOON, J. Activated carbon impregnated by zero-valent iron nanoparticles (AC/nZVI) optimized for simultaneous adsorption and reduction of aqueous hexavalent chromium: Material characterizations and kinetic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 353, p. 781–795, dez. 2018.

MUNIANDY, L.; ADAM, F.; MOHAMED, A. R.; NG, E. P. The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 197, p. 316–323, 1 out. 2014.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. Toulouse: L'Université de Toulouse, 2010.

MUZARPAR, M. S.; LEMAN, A. M.; RAHMAN, K. A.; SHAYFULL, Z.; IRFAN, A. R. Exploration Sustainable Base Material for Activated Carbon Production Using Agriculture Waste as Raw Materials: A Review. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 864, n. 1, p. 012022, 1 maio 2020.

MYERS, L.; SIROIS, M. J. Spearman Correlation Coefficients, Differences between. *Em: Encyclopedia of Statistical Sciences*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006. .

NABAIS, J. M. V.; LAGINHAS, C.; CARROTT, M. M. L. R.; CARROTT, P. J. M.; AMORÓS, J. E. C.; GISBERT, A. V. N. Surface and porous characterisation of activated carbons made from a novel biomass precursor, the esparto grass. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 919–924, 15 jan. 2013.

NASCIMENTO, B. F. DO. **Adsorção de Furfural em carvão ativado do endocarpo do açaí**. Recife-PE: Universidade Federal de Pernambuco, 2019.

NASCIMENTO, R. F. DO; LIMA, A. C. A. DE; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

NEVES, T. A.; PROTÁSIO, T. DE P.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, V. O.; VIEIRA, C. M. M. Avaliação de clones de Eucalyptus em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 68, p. 319–330, 26 dez. 2011.

NEW YORK DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION. **Applicant's Guide to Wastewater Treatment Plants**. New York: [s.n.].

NUNES, E. N.; ROCHA, A. P. T.; ARAÚJO, G. T. DE; PAZ, A. P. DE; RODRIGUES, L. M. DE S.; BATISTA, R. S. DE A.; MELO, T. B. L. Characterization of yellow mombin biomass (*Spondias mombin* L.) for production of activated carbon. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 135, n. 6, p. 3281–3288, 17 mar. 2019.

NYAM, T. T.; NWOSIBE, P. O.; ATIWURCHA, N. I.; OKECHUKWU, J. O. Use of sugarcane rind activated carbon for removal of organic content in wastewater. **African Journal of Engineering and Environment Research**, v. 1, n. 2, 1 jul. 2020.

OLIVEIRA, R. C. DE; SILVA, R. D. DE S. E. Increase of Agribusiness in the Brazilian Amazon: Development or Inequality? **Earth**, v. 2, n. 4, p. 1077–1100, 14 dez. 2021.

PADOVESI-FONSECA, C.; MENDONÇA-GALVÃO, L. DE; ROCHA, D. L. P. Temporal fluctuation and reproduction of *Thermocyclops decipiens* (Copepoda, Cyclopoida) in an eutrophic lake of central Brazil. **Revista de biología tropical**, v. 50 1, p. 57–68, 2002.

PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, v. 9, n. 3, p. 45, 16 abr. 2019.

PENG, X.; LIU, X.; ZHOU, Y.; PENG, B.; TANG, L.; LUO, L.; YAO, B.; DENG, Y.; TANG, J.; ZENG, G. New insights into the activity of a biochar supported nanoscale zerovalent iron composite and nanoscale zero valent iron under anaerobic or aerobic conditions. **RSC Advances**, v. 7, n. 15, p. 8755–8761, 2017.

PEREIRA, R. G.; ROMEIRO, G. A.; DAMASCENO, R. N.; FERNANDES JUNIOR, L. A. P.; BORDA D'AGUA, J. A. C.; ANDRADE, E. T. DE. Characterization of Char and Oil From Low Temperature Conversion of Biomass from *Eichhornia Crassipes*. **International Journal of Chemistry**, v. 3, n. 4, 29 nov. 2011.

PERILLI, T. A. G.; SICUPIRA, D. C.; MANSUR, M. B.; QUEIROZ LADEIRA, A. C. Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado para remoção de manganês. **HOLOS**, v. 3, p. 264–271, 3 jul. 2014.

PICCIN, J. S.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A. DE; DOTTO, G. L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. *Em: Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 19–51.

PIVOKONSKY, M.; KOPECKA, I.; CERMAKOVA, L.; FIALOVA, K.; NOVOTNA, K.; CAJTHAML, T.; HENDERSON, R. K.; PIVOKONSKA, L. Current knowledge in the field of algal organic matter adsorption onto activated carbon in drinking water treatment. **Science of The Total Environment**, v. 799, p. 149455, dez. 2021.

POPA, N.; VISA, M. The synthesis, activation and characterization of charcoal powder for the removal of methylene blue and cadmium from wastewater. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 8, p. 1866–1876, 1 ago. 2017.

QIAN, J.; LI, K.; WANG, P.; WANG, C.; SHEN, M.; LIU, J.; TIAN, X.; LU, B. Effects of carbon nanotubes on phosphorus adsorption behaviors on aquatic sediments. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 142, p. 230–236, 1 ago. 2017.

QIU, G.; ZHANG, S.; SRINIVASA RAGHAVAN, D. S.; DAS, S.; TING, Y.-P. Towards high through-put biological treatment of municipal wastewater and enhanced phosphorus recovery using a hybrid microfiltration-forward osmosis membrane bioreactor with hydraulic retention time in sub-hour level. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 298–310, nov. 2016.

QU, J.; LIU, Y.; CHENG, L.; JIANG, Z.; ZHANG, G.; DENG, F.; WANG, L.; HAN, W.; ZHANG, Y. Green synthesis of hydrophilic activated carbon supported sulfide nZVI

for enhanced Pb(II) scavenging from water: Characterization, kinetics, isotherms and mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123607, fev. 2021.

QU, Y.; ZHANG, C.; LI, F.; BO, X.; LIU, G.; ZHOU, Q. Equilibrium and kinetics study on the adsorption of perfluorooctanoic acid from aqueous solution onto powdered activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1–3, p. 146–152, 30 set. 2009.

QUADROS, B. R. DE. **Conservação de sementes de Taperebá**. Botucatu-SP: Universidade Estadual Paulista, 2013.

RAFATULLAH, MOHD.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 70–80, maio 2010.

RAST, W.; THORNTON, J. A. Trends in eutrophication research and control. **Hydrological Processes**, v. 10, n. 2, p. 295–313, 1996.

RAZALI, N. S.; ABDULHAMEED, A. S.; JAWAD, A. H.; ALOTHMAN, Z. A.; YOUSEF, T. A.; AL-DUAIJ, O. K.; ALSAIARI, N. S. High-Surface-Area-Activated Carbon Derived from Mango Peels and Seeds Wastes via Microwave-Induced ZnCl₂ Activation for Adsorption of Methylene Blue Dye Molecules: Statistical Optimization and Mechanism. **Molecules**, v. 27, n. 20, p. 6947, 17 out. 2022.

REIS, A. L. V. DOS R. **Projeto básico da Estação de Tratamento de Esgoto do Campus Rondon - UFOPAGTeste**. Santarém: ECOSAN, 2012.

REN, L.; LI, Y.; WANG, K.; DING, K.; SHA, M.; CAO, Y.; KONG, F.; WANG, S. Recovery of phosphorus from eutrophic water using nano zero-valent iron-modified biochar and its utilization. **Chemosphere**, v. 284, p. 131391, dez. 2021.

ROCHA, O. R. S. DA; NASCIMENTO, G. E. DO; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L. DA; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Quim. Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369–1374, 2012.

ROMÁN, S.; VALENTE NABAIS, J. M.; LEDESMA, B.; LAGINHAS, C.; TITIRICI, M.-M. Surface Interactions during the Removal of Emerging Contaminants by Hydrochar-Based Adsorbents. **Molecules**, v. 25, n. 9, p. 2264, 11 maio 2020.

ROQUE, M. I.; GOMES, J.; REVA, I.; VALENTE, A. J. M.; SIMÕES, N. E.; MORAIS, P. V.; DURÃES, L.; MARTINS, R. C. An Opinion on the Removal of Disinfection Byproducts from Drinking Water. **Water**, v. 15, n. 9, p. 1724, 28 abr. 2023.

ROSLI, N. N. B.; MING, L. C.; MAHADI, A. H.; WATTANASIRIWECH, S.; LIM, R. C.; KUMARA, N. T. R. N. Ruthenium Dye (N3) Removal from Simulated Wastewater Using Bamboo Charcoal and Activated Bamboo Charcoal. **Key Engineering Materials**, v. 765, p. 92–98, 2018.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. 2. ed. Oxford: Academic Press, 2013.

ROVANI, S.; CENSI, M. T.; PEDROTTI, S. L.; LIMA, É. C.; CATALUÑA, R.; FERNANDES, A. N. Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 271, p. 311–320, 30 abr. 2014.

RUAN, Y.; ZHANG, H.; YU, Z.; DIAO, Z.; SONG, G.; SU, M.; HOU, L.; CHEN, D.; WANG, S.; KONG, L. Phosphate enhanced uranium stable immobilization on biochar supported nano zero valent iron. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, p. 127119, fev. 2022.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-First and Pseudo-Second Order Kinetic Rate Equations, Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 33, p. 16514–16525, 1 ago. 2006.

SAHA, B.; KAROUNOU, E.; STREAT, M. Removal of 17β -oestradiol and 17α -ethinyl oestradiol from water by activated carbons and hypercrosslinked polymeric phases. **Reactive and Functional Polymers**, v. 70, n. 8, p. 531–544, ago. 2010.

SANTOS, D. H. DA S.; PAULINO, J. C. P. L.; ALVES, G. F. DOS S.; OLIVEIRA, L. M. T. DE M.; NAGLIATE, P. DE C.; DUARTE, J. L. DA S.; MEILI, L.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. DE P. E S. Effluent treatment using activated carbon adsorbents: a bibliometric analysis of recent literature. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 25, p. 32224–32235, 5 jul. 2021.

SANTOS, H. R. DOS. **Coagulação/precipitação de efluentes de reator anaeróbio de leito expandido e de sistema de lodo ativado precedido de reator UASB, com remoção de partículas por sedimentação ou flotação**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2006.

SANTOSO, E.; EDIATI, R.; KUSUMAWATI, Y.; BAHRUJI, H.; SULISTIONO, D. O.; PRASETYOKO, D. Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water. **Materials Today Chemistry**, v. 16, p. 100233, jun. 2020.

SATHYAMOORTHY, G. L.; SUSHMITHA, A. S. **Nutrient (phosphorus) removal from domestic wastewater**2020

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for environmental engineering and science**. [s.l.] McGraw-Hill, 2003.

SAYĞILI, H.; GÜZEL, F. Performance of new mesoporous carbon sorbent prepared from grape industrial processing wastes for malachite green and congo red removal. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 100, p. 27–38, 1 ago. 2015.

SCHULTZ, J. **Obtenção de carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais para adsorção de antibiótico - amoxicilina.** Ponta Grossa-PR: Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2012.

SCHUMACHER, B. A. **Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments.** [s.l.] US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development~..., 2002.

SEBASTIÃO, R. DO R. S. DE O.; QUADROS, B. R. DE; PAMPLONA, V. M. S.; NASCIMENTO, W. M. O. DO; CAVARIAN, C. **Tempo e ambientes na conservação de Taperebá (Spondias mombin L., Anacardiaceae)** CIÊNCIA, TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO RURAL: COMPARTILHANDO CONHECIMENTOS INOVADORES E EXPERIÊNCIAS. *Anais...* Instituto Internacional Despertando Vocações, 2018

SECRETARIA DE COMUNICAÇÃO DO PARÁ - SECOM/PA. **Curionópolis festeja 27 anos com recorde na produção de taperebá | Agência Pará.** Disponível em: <<https://agenciapara.com.br/noticia/8278/curionopolis-festeja-27-anos-com-recorde-na-producao-de-tapereba>>. Acesso em: 7 abr. 2023.

SENTHILKUMAAR, S.; VARADARAJAN, P. R.; PORKODI, K.; SUBBHURAAM, C. V. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, n. 1, p. 78–82, abr. 2005.

SEREDA, J. M.; HUDSON, J. J. Empirical models for predicting the excretion of nutrients (N and P) by aquatic metazoans: Taxonomic differences in rates and element ratios. **Freshwater Biology**, v. 56, n. 2, p. 250–263, fev. 2011.

SHAKYA, A.; VITHANAGE, M.; AGARWAL, T. Influence of pyrolysis temperature on biochar properties and Cr(VI) adsorption from water with groundnut shell biochars: Mechanistic approach. **Environmental Research**, v. 215, p. 114243, dez. 2022.

SHER, F.; HANIF, K.; RAFEY, A.; KHALID, U.; ZAFAR, A.; AMEEN, M.; LIMA, E. C. Removal of micropollutants from municipal wastewater using different types of activated carbons. **Journal of Environmental Management**, v. 278, p. 111302, jan. 2021.

SHI, C.; SHI, H.; LI, H.; LIU, H.; MOSTAFA, E.; ZHAO, W.; ZHANG, Y. Efficient Heating of Activated Carbon in Microwave Field. **C**, v. 9, n. 2, p. 48, 8 maio 2023.

SINGH, A. K.; SINGH, K. P. Optimization of phosphate removal from aqueous solution using activated carbon supported zero-valent iron nanoparticles: application of RSM approach. **Applied Water Science**, v. 8, n. 8, p. 226, 16 dez. 2018.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1 maio 1948.

SIRIPHANNON, P.; HAYASHI, S.; YASUMORI, A.; OKADA, K. Preparation and sintering of CaSiO₃ from coprecipitated powder using NaOH as precipitant and its

apatite formation in simulated body fluid solution. **Journal of Materials Research**, v. 14, n. 2, p. 529–536, 31 fev. 1999.

SOMASUNDARAN, P. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2004 Update Supplement**. Boca Raton: CRC Press, 2004.

SOUSA, F. C. DE; SILVA, L. M. DE M.; LEMOS, D. M.; MOREIRA, I. DOS S.; LINS, A. D. F.; CASTRO, D. S. DE; ROCHA, A. P. T. Secagem de resíduos de Spondias sp. em camada fina. **Agropecuária Técnica**, v. 36, n. 1, p. 197–202, 2015.

SOUSA, M. S. B.; VIEIRA, L. M. V.; SILVA, M. DE J. M. DA; LIMA, A. Caracterização nutricional e compostos antioxidantes em resíduos de polpas de frutas tropicais. **Ciênc. agrotec**, v. 35, n. 3, p. 554–559, 2011.

SOUSA, ROBERTO PEQUENO DE; ASSIS, J. P. DE; LIMA, I. R. P. DE; FRANÇA, J. DE A.; SOUSA, ROBSON PEQUENO DE; RODRIGUES, W. M.; CARDOSO, E. DE A.; LINHARES, P. C. F. Biometric analysis of cajazeira fruits (Spondias mombin L.) in the northeastern Brazil. **OBSERVATÓRIO DE LA ECONOMÍA LATINOAMERICANA**, v. 21, n. 8, p. 8804–8826, 14 ago. 2023.

SOUZA, N. B. A.; LOPES, N. D.; CAMARGO, R. DA S.; CREXI, V. T.; ALMEIDA, A. R. F. DE; DIAS, C. S. Caracterização e Avaliação do Potencial Adsorptivo de Materiais Produzidos à Partir do Resíduo da Casca da Acácia Negra (Acacia Mearnsii De Wild) para o Branqueamento do Óleo de Arroz. **Revista de Ciências Exatas e Tecnologia**, v. 16, n. 16, p. 35–41, 14 dez. 2021.

SOUZA, R. S.; MARIA, S.; CARVALHO, L.; LIMA, M. R.; JÚNIOR, G.; SANTOS, R.; SENA, F. **Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado**. [s.l: s.n.].

SOUZA, S. L. C.; SANTOS FILHO, W. L. G.; PINHEIRO, I. C.; MOREIRA, N. G.; LIMA, W. R.; RODRIGUES, M. R. A.; LIMA, J. L. S.; FERREIRA, I. L. **Caracterização física e rendimento de polpa dos frutos de Cajá (Spondias mombin L.)** Anais do 56º Congresso Brasileiro de Química. Anais...Belém, Pará: 2016

SOUZA, T. N. V. DE; CARVALHO, S. M. L. DE; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. DA; BRASIL, D. DO S. B. Adsorption of basic dyes onto activated carbon: Experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors. **Applied Surface Science**, v. 448, p. 662–670, 1 ago. 2018.

SPERLING, M. VON. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 4. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2011.

SUN, Q. Y.; LU, P.; YANG, L. Z. The adsorption of lead and copper from aqueous solution on modified peat-resin particles. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 26, p. 311–317, 2004.

- SUN, Z.; CHAI, L.; SHU, Y.; LI, Q.; LIU, M.; QIU, D. Chemical bond between chloride ions and surface carboxyl groups on activated carbon. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 530, p. 53–59, out. 2017.
- TAMJID FARKI, N. N. A. N. L.; ABDULHAMEED, A. S.; SURIP, S. N.; ALOTHMAN, Z. A.; JAWAD, A. H. Tropical fruit wastes including durian seeds and rambutan peels as a precursor for producing activated carbon using H_3PO_4 -assisted microwave method: RSM-BBD optimization and mechanism for methylene blue dye adsorption. **International Journal of Phytoremediation**, v. 25, n. 12, p. 1567–1578, 15 out. 2023.
- TANG, X.; RAN, G.; LI, J.; ZHANG, Z.; XIANG, C. Extremely efficient and rapidly adsorb methylene blue using porous adsorbent prepared from waste paper: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p. 123579, jan. 2021.
- TANHAEI, B.; AYATI, A.; LAHTINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 1–10, 1 jan. 2015.
- TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de métodos de análise de solo**. 3^a Ed. ed. Brasília, DF : Embrapa, 2017.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Revisão Quim. Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.
- TIBURSKI, J. H.; ROSENTHAL, A.; DELIZA, R.; OLIVEIRA GODOY, R. L. DE; PACHECO, S. Nutritional properties of yellow mombin (*Spondias mombin* L.) pulp. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 2326–2331, 1 ago. 2011.
- TRIFI, I. M.; TRIFI, B.; AYED, S. BEN; HAMROUNI, B. Removal of phosphate by Donnan dialysis coupled with adsorption onto calcium alginate beads. **Water Science and Technology**, v. 80, n. 1, p. 117–125, 1 jul. 2019.
- ULLAH, S.; FAIZ, P.; LENG, S. Synthesis, Mechanism, and Performance Assessment of Zero-Valent Iron for Metal-Contaminated Water Remediation: A Review. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 48, n. 9, 21 set. 2020.
- USMAN, M. O.; ATURAGABA, G.; NTALE, M.; NYAKAIRU, G. W. A review of adsorption techniques for removal of phosphates from wastewater. **Water Science and Technology**, v. 86, n. 12, p. 3113–3132, 15 dez. 2022.

VARGAS, A. M. DE M. **Preparação e caracterização de carvões ativados obtidos a partir de vagens de Flamboyant (*Delonix regia*) mediante ativação química com NaOH**. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2010.

VEERAKUMAR, P.; HUNG, S.-T.; HUNG, P.-Q.; VISHNU PRIYA, V. Synthesis of Activated Porous Carbon from Red Dragon Fruit Peel Waste for Highly Active Catalytic Reduction in Toxic Organic Dyes. **Catalysts**, v. 13, n. 2, p. 449, 20 fev. 2023.

VOGTT, C. DE M.; ALCANTARA ALENCAR, D.; FOCHEZATTO, A. The economic impact of organic production in Brazil: A study based on municipal production hotspots. **PLOS ONE**, v. 17, n. 3, p. e0264095, 9 mar. 2022.

VOLLENWEIDER, RICHARD A. Coastal marine eutrophication: principles and control. *Em: VOLLENWEIDER, R A; MARCHETTI, R.; VIVIANI, R. (Eds.). . Marine Coastal Eutrophication*. Amsterdam: Elsevier, 1992. p. 1–20.

VUKČEVIĆ, M. M.; KALIJADIS, A. M.; VASILJEVIĆ, T. M.; BABIĆ, B. M.; LAUŠEVIĆ, Z. V.; LAUŠEVIĆ, M. D. Production of activated carbon derived from waste hemp (*Cannabis sativa*) fibers and its performance in pesticide adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 156–165, 30 maio 2015.

WANG, B.; LAN, J.; BO, C.; GONG, B.; OU, J. Adsorption of heavy metal onto biomass-derived activated carbon: review. **RSC Advances**, v. 13, n. 7, p. 4275–4302, 2023.

WANG, C.; XU, Y.; HOU, J.; WANG, P.; ZHANG, F.; ZHOU, Q.; YOU, G. Zero valent iron supported biological denitrification for farmland drainage treatments with low organic carbon: Performance and potential mechanisms. **Science of The Total Environment**, v. 689, p. 1044–1053, nov. 2019.

WANG, D.; CHEN, N.; YU, Y.; HU, W.; FENG, C. Investigation on the adsorption of phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 464, p. 277–284, 15 fev. 2016.

WANG, J.; DENG, Z.; FENG, T.; FAN, J.; ZHANG, W. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) encapsulated within tubular nitride carbon for highly selective and stable electrocatalytic denitrification. **Chemical Engineering Journal**, v. 417, p. 129160, ago. 2021.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 122156, maio 2020.

WANG, J.; LEI, S.; LIANG, L. Preparation of porous activated carbon from semi-coke by high temperature activation with KOH for the high-efficiency adsorption of aqueous tetracycline. **Applied Surface Science**, v. 530, p. 147187, nov. 2020.

WANG, Y.; HAN, T.; XU, Z.; BAO, G.; ZHU, T. Optimization of phosphorus removal from secondary effluent using simplex method in Tianjin, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 121, n. 1–3, p. 183–186, 20 maio 2005.

- WEN, Z.; ZHANG, Y.; DAI, C. Removal of phosphate from aqueous solution using nanoscale zerovalent iron (nZVI). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 457, n. 1, p. 433–440, 5 set. 2014.
- WESOLOWSKI, D. J.; BÉNÉZETH, P.; PALMER, D. A. ZnO Solubility and Zn²⁺ Complexation by Chloride and Sulfate in Acidic Solutions to 290°C with In-Situ pH Measurement. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, n. 6, p. 971–984, mar. 1998.
- WESTPHALEN, A. P. C.; CORÇÃO, G.; BENETTI, A. D. Utilização de carvão ativado biológico para o tratamento de água para consumo humano. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 3, p. 425–436, 1 jul. 2016.
- WISCONSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES. **NR 217: Effluent Standards and Limitations for Phosphorus**. Madison: [s.n.].
- WISSLER, C. The Spearman Correlation Formula. **New Series**, v. 22, n. 558, p. 309–311, 1905.
- WU, F.-C.; TSENG, R.-L.; HUANG, S.-C.; JUANG, R.-S. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1–3, p. 1–9, ago. 2009.
- WU, F.-C.; TSENG, R.-L.; JUANG, R.-S. Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, n. 1, p. 49–56, mar. 2005.
- _____. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 153, n. 1–3, p. 1–8, nov. 2009.
- WU, H.-Y. *et al.* Assessment of agricultural waste-derived activated carbon in multiple applications. **Environmental Research**, v. 191, p. 110176, dez. 2020.
- WU, L.; ZHANG, S.; WANG, J.; DING, X. Phosphorus retention using iron (II/III) modified biochar in saline-alkaline soils: Adsorption, column and field tests. **Environmental Pollution**, v. 261, p. 114223, jun. 2020.
- WU, Y.; YUE, Q.; REN, Z.; GAO, B. Immobilization of nanoscale zero-valent iron particles (nZVI) with synthesized activated carbon for the adsorption and degradation of Chloramphenicol (CAP). **Journal of Molecular Liquids**, v. 262, p. 19–28, jul. 2018.
- XIA, D.; TAN, F.; ZHANG, C.; JIANG, X.; CHEN, Z.; LI, H.; ZHENG, Y.; LI, Q.; WANG, Y. ZnCl₂ -activated biochar from biogas residue facilitates aqueous As(III) removal. **Applied Surface Science**, v. 377, p. 361–369, jul. 2016.
- XIONG, W.; PENG, J. Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent. **Water Research**, v. 42, n. 19, p. 4869–4877, 1 dez. 2008.
- XIONG, W.; TONG, J.; YANG, Z.; ZENG, G.; ZHOU, Y.; WANG, D.; SONG, P.; XU, R.; ZHANG, C.; CHENG, M. Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-

zirconium modified activated carbon nanofiber: Performance and mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 493, p. 17–23, maio 2017.

XU, B.; CHEN, Y.; WEI, G.; CAO, G.; ZHANG, H.; YANG, Y. Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 1, p. 504–509, nov. 2010.

XU, L.; ZHANG, W.; YANG, Q.; DING, Y.; YU, W.; QIAN, Y. A novel route to hollow and solid carbon spheres. **Carbon**, v. 43, n. 5, p. 1090–1092, 1 jan. 2005.

XU, Q.; XIAO, K.; WANG, H.; WU, Q.; LIANG, S.; YU, W.; HOU, H.; LIU, B.; HU, J.; YANG, J. Insight into effects of organic and inorganic phosphorus speciations on phosphorus removal efficiency in secondary effluent. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 11, p. 11736–11748, 23 abr. 2020.

XU, W.; LIU, J.; SUN, K.; LIU, Y.; CHEN, C.; WANG, A.; SUN, H. Effect of activation temperature on properties of H₃PO₄-activated carbon. **BioResources**, v. 16, n. 2, p. 4007–4020, 20 abr. 2021.

YAĞMUR, H. K.; KAYA, İ. Synthesis and characterization of magnetic ZnCl₂-activated carbon produced from coconut shell for the adsorption of methylene blue. **Journal of Molecular Structure**, v. 1232, p. 130071, maio 2021.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; ANG, H. M. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 223, n. 8, p. 5267–5282, set. 2012.

YAHIA, E. **Postharvest biology and technology of tropical and subtropical fruits: fundamental issues**. 1. ed. Cambridge-UK: Woodhead Publishing, 2011.

YAN, W.; RAMOS, M. A. V.; KOEL, B. E.; ZHANG, W. X. As(III) sequestration by iron nanoparticles: Study of solid-phase redox transformations with X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 9, p. 5303–5311, 8 mar. 2012.

YAN, Z.; HAN, W.; PEÑUELAS, J.; SARDANS, J.; ELSEY, J. J.; DU, E.; REICH, P. B.; FANG, J. **Phosphorus accumulates faster than nitrogen globally in freshwater ecosystems under anthropogenic impacts**. *Ecology Letters* Blackwell Publishing Ltd, , 1 out. 2016.

YANG, H.; LI, X.; WANG, Y.; WANG, J.; YANG, L.; MA, Z.; LUO, J.; CUI, X.; YAN, B.; CHEN, G. Effective Removal of Ammonium from Aqueous Solution by Ball-Milled Biochar Modified with NaOH. **Processes**, v. 11, n. 6, p. 1671, 31 maio 2023.

YANG, Q. *et al.* Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 537–544, jan. 2018.

YANG, X.; YI, H.; TANG, X.; ZHAO, S.; YANG, Z.; MA, Y.; FENG, T.; CUI, X. Behaviors and kinetics of toluene adsorption-desorption on activated carbons with

varying pore structure. **Journal of Environmental Sciences**, v. 67, p. 104–114, maio 2018.

YAQOOB, A. A.; KHATOON, A.; MOHD SETAPAR, S. H.; UMAR, K.; PARVEEN, T.; MOHAMAD IBRAHIM, M. N.; AHMAD, A.; RAFATULLAH, M. Outlook on the Role of Microbial Fuel Cells in Remediation of Environmental Pollutants with Electricity Generation. **Catalysts**, v. 10, n. 8, p. 819, 22 jul. 2020.

YAZDANI, M.; VIROLAINEN, E.; CONLEY, K.; VAHALA, R. Chitosan–Zinc(II) Complexes as a Bio-Sorbent for the Adsorptive Abatement of Phosphate: Mechanism of Complexation and Assessment of Adsorption Performance. **Polymers**, v. 10, n. 1, p. 25, 25 dez. 2017.

YEBOAH, N. N. N.; SHEARER, C. R.; BURNS, S. E.; KURTIS, K. E. Characterization of biomass and high carbon content coal ash for productive reuse applications. **Fuel**, v. 116, p. 438–447, 2014.

YENER, J.; KOPAC, T.; DOGU, G.; DOGU, T. Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 294, n. 2, p. 255–264, 15 fev. 2006.

YIN, Y.; XU, G.; LI, L.; XU, Y.; ZHANG, Y.; LIU, C.; ZHANG, Z. Fabrication of Ceramsite Adsorbent from Industrial Wastes for the Removal of Phosphorus from Aqueous Solutions. **Journal of Chemistry**, v. 2020, p. 1–13, 26 out. 2020.

YUAN, C.; WANG, B.; PENG, Y.; LI, X.; ZHANG, Q. Simultaneous enhanced biological phosphorus removal and semi-nitritation (EBPR-SN) followed by anammox process treating municipal wastewater at seasonal temperatures: From summer to winter. **Science of The Total Environment**, v. 757, p. 144048, fev. 2021.

YUAN, J.; WEN, Y.; RUIZ, G.; SUN, W.; MA, X. Enhanced phosphorus removal and recovery by metallic nanoparticles-modified biochar. **Nanotechnology for Environmental Engineering**, v. 5, n. 3, p. 26, 2 dez. 2020.

YUAN, Z.; CHENG, S.; LEITCH, M.; XU, C. (CHARLES). Hydrolytic degradation of alkaline lignin in hot-compressed water and ethanol. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 23, p. 9308–9313, dez. 2010.

YUAN, Z.-F.; ZHAO, W.-N.; LIU, Z.-P.; XU, B.-Q. NaOH alone can be a homogeneous catalyst for selective aerobic oxidation of alcohols in water. **Journal of Catalysis**, v. 353, p. 37–43, set. 2017.

YUSO, A. M. DE; IZQUIERDO, M. T.; VALENCIANO, R.; RUBIO, B. Toluene and n-hexane adsorption and recovery behavior on activated carbons derived from almond shell wastes. **Fuel Processing Technology**, v. 110, p. 1–7, 2013.

YUVAKKUMAR, R.; ELANGO, V.; RAJENDRAN, V.; KANNAN, N. Preparation and characterization of zero valente iron nanoparticles. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 6, n. 4, p. 1771–1776, 2011.

ZARE, K. *et al.* A comparative study on the basis of adsorption capacity between CNTs and activated carbon as adsorbents for removal of noxious synthetic dyes: a review. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 227–236, 1 jun. 2015.

ZHANG, B.; WANG, D. Preparation of Biomass Activated Carbon Supported Nanoscale Zero-Valent Iron (Nzvi) and Its Application in Decolorization of Methyl Orange from Aqueous Solution. **Water**, v. 11, n. 8, p. 1671, 12 ago. 2019.

ZHANG, G.; CHEN, YUEMEI; CHEN, YIGANG; GUO, H. Activated biomass carbon made from bamboo as electrode material for supercapacitors. **Materials Research Bulletin**, v. 102, p. 391–398, 1 jun. 2018.

ZHANG, G.; LIU, H.; LIU, R.; QU, J. Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 335, n. 2, p. 168–174, 15 jul. 2009.

ZHANG, J. Physical insights into kinetic models of adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 229, p. 115832, dez. 2019.

ZHANG, M.; CHI, Y.; LI, S.; FU, C.; YUAN, H.; WANG, X.; CHEN, F. Chemical phosphorus removal optimization from coating wastewater using iron-calcium salt. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 264, p. 164–171, 2022.

ZHANG, Z.; JIANG, C.; LI, D.; LEI, Y.; YAO, H.; ZHOU, G.; WANG, K.; RAO, Y.; LIU, W.; XU, C.; ZHANG, X. Micro-mesoporous activated carbon simultaneously possessing large surface area and ultra-high pore volume for efficiently adsorbing various VOCs. **Carbon**, v. 170, p. 567–579, dez. 2020.

ZHAO, Y.; LIU, H.; CHEN, T.; CHEN, D.; CHEN, C.; QING, C. Performance of Nano Zero-Valent Iron Derived from the Decomposition of Siderite in the Removal of Phosphate. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 21, n. 1, p. 623–631, 1 jan. 2021.

ZHOU, Y.; GAO, B.; ZIMMERMAN, A. R.; CHEN, H.; ZHANG, M.; CAO, X. Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 152, p. 538–542, jan. 2014.

ZHU, D.; ZHANG, P.; XIE, C.; ZHANG, W.; SUN, J.; QIAN, W.-J.; YANG, B. Biodegradation of alkaline lignin by *Bacillus ligniniphilus* L1. **Biotechnology for Biofuels**, v. 10, n. 1, p. 44, 21 dez. 2017.

ZHU, R.; YU, Q.; LI, M.; ZHAO, H.; JIN, S.; HUANG, Y.; FAN, J.; CHEN, J. Analysis of factors influencing pore structure development of agricultural and forestry waste-derived activated carbon for adsorption application in gas and liquid phases: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105905, out. 2021.

ZHU, X. *et al.* Sustainable activated carbons from dead ginkgo leaves for supercapacitor electrode active materials. **Chemical Engineering Science**, v. 181, p. 36–45, 18 maio 2018.

ANEXO A – Valores para o teste de Grubbs

Tabela 56- Valores para o teste de detecção de outliers de Grubbs

Número de observações n	Nível de confiança (%)					
	99,9	99,5	99,0	97,5	95	90
3	1,155	1,155	1,155	1,155	1,153	1,148
4	1,499	1,496	1,492	1,481	1,463	1,425
5	1,780	1,764	1,749	1,715	1,672	1,602
6	2,011	1,973	1,944	1,887	1,822	1,729
7	2,201	2,139	2,097	2,020	1,938	1,828
8	2,358	2,274	2,221	2,126	2,032	1,909
9	2,492	2,387	2,323	2,215	2,110	1,977
10	2,606	2,482	2,410	2,290	2,176	2,036
11	2,705	2,564	2,485	2,355	2,234	2,088
12	2,791	2,636	2,550	2,412	2,285	2,134
13	2,867	2,699	2,607	2,462	2,331	2,175
14	2,935	2,755	2,659	2,507	2,371	2,213
15	2,997	2,806	2,705	2,549	2,409	2,247
16	3,052	2,852	2,747	2,585	2,449	2,279
17	3,103	2,894	2,785	2,620	2,475	2,309
18	3,149	2,932	2,821	2,651	2,504	2,335
19	3,191	2,968	2,854	2,681	2,532	2,361
20	3,230	3,001	2,884	2,709	2,557	2,385
30	3,507	3,236	3,103	2,903	2,745	2,563
40	3,673	3,381	3,240	3,036	2,866	2,682
50	3,789	3,483	3,336	3,128	2,956	2,768
60	3,874	3,560	3,411	3,199	3,025	2,837
70	3,942	3,622	3,471	3,257	3,082	2,893
80	3,998	3,673	3,521	3,305	3,130	2,940
90	4,044	3,716	3,563	3,347	3,171	2,981
100	4,084	3,754	3,600	3,383	3,207	3,017

Fonte: ASTM (2002)

APÊNDICE A – Resultado do teste de Grubbs para os CAs de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Tabela 57- Valores para o teste de detecção de outliers de Grubbs nos dados de ativação dos CAs ativados com sulfato de alumínio

(continua)

CA-AL-250-2					
	Ponto de Dados com Maior G	G	Valor Crítico	P Valor	Outlier Significativo
Rendimento	0,9346	1,05549	1,1543	0,79748	0
pH	3,78	1,13881	1,1543	0,31718	0
Teor de Umidade	0,0672	1,05397	1,1543	0,80364	0
Teor de Cinzas	0,0308	1,1161	1,1543	0,49522	0
CA-AL-250-3					
Rendimento	0,5302	1,07871	1,1543	0,69676	0
pH	3,65	1	1,1543	1	0
Teor de Umidade	0,0773	1,08602	1,1543	0,66204	0
Teor de Cinzas	0,0359	1,1547	1,1543	<0.0001	1
CA-AL-250-4					
Rendimento	0,4877	1,15327	1,1543	0,09493	0
pH	4,13	1,14065	1,1543	0,29828	0
Teor de Umidade	0,0421	1,11577	1,1543	0,49736	0
Teor de Cinzas	0,0639	1,14255	1,1543	0,27728	0
CA-AL-300-2					
Rendimento	0,4243	1,09675	1,1543	0,60762	0
pH	4	1,11137	1,1543	0,52488	0
Teor de Umidade	0,0902	1,14968	1,1543	0,1781	0
Teor de Cinzas	0,0498	1,12703	1,1543	0,41893	0
CA-AL-300-3					
Rendimento	0,3357	1,11267	1,1543	0,51685	0
pH	3,95	1,04407	1,1543	0,84283	0
Teor de Umidade	0,0571	1,04828	1,1543	0,82638	0
Teor de Cinzas	0,0475	1,08386	1,1543	0,67245	0
CA-AL-300-4					
Rendimento	0,3593	1,0897	1,1543	0,64386	0
pH	4,3	1,1547	1,1543	--	1
Teor de Umidade	0,0802	1,06601	1,1543	0,75341	0

Tabela 55 - Valores para o teste de detecção de outliers de Grubbs nos dados de ativação dos CAs ativados com sulfato de alumínio

(conclusão)

Teor de Cinzas	0,0492	1,05227	1,1543	0,81051	0
CA-AL-350-2					
Rendimento	0,256	1,07047	1,1543	0,73401	0
pH	4,9	1,13677	1,1543	0,33699	0
Teor de Umidade	0,0807	1,12431	1,1543	0,43912	0
Teor de Cinzas	0,0406	1,00494	1,1543	0,98354	0
CA-AL-350-3					
Rendimento	0,2718	1,11688	1,1543	0,49016	0
pH	4	1,14348	1,1543	0,26647	0
Teor de Umidade	0,053	1,07058	1,1543	0,73353	0
Teor de Cinzas	0,0547	1,04549	1,1543	0,83733	0
CA-AL-350-4					
Rendimento	0,1729	1,12869	1,1543	0,40617	0
pH	4,72	1,10642	1,1543	0,55424	0
Teor de Umidade	0,0743	1,12387	1,1543	0,4423	0
Teor de Cinzas	0,0689	1,15015	1,1543	0,16953	0
CA-AL-400-2					
Rendimento	0,2576	1,14065	1,1543	0,29828	0
pH	6,94	1,14405	1,1543	0,25955	0
Teor de Umidade	0,2497	1,15284	1,1543	0,10829	0
Teor de Cinzas	0,0286	1,06984	1,1543	0,73676	0
CA-AL-400-3					
Rendimento	0,2547	1,1094	1,1543	0,53674	0
pH	4,6	1,07932	1,1543	0,6939	0
Teor de Umidade	0,0524	1,15388	1,1543	0,07188	0
Teor de Cinzas	0,0556	1,13231	1,1543	0,37673	0
CA-AL-400-4					
Rendimento	0,2351	1,15327	1,1543	0,09521	0
pH	4,69	1,12543	1,1543	0,43094	0
Teor de Umidade	0,0698	1,14301	1,1543	0,27205	0
Teor de Cinzas	0,0996	1,1464	1,1543	0,22915	0

APÊNDICE B – Resultado do teste de Grubbs para os CAs de ClZn₂

Tabela 58- Valores para o teste de detecção de outliers de Grubbs nos dados de ativação dos CAs ativados com cloreto de zinco

(continua)

CA-ZN-250-2					
	Ponto de Dados com Maior G	G	Valor Crítico	P Valor	Outlier Significativo
Rendimento	0,7071	1,07905	1,1543	0,69518	0
pH	6,23	1,04053	1,1543	0,85645	0
Teor de Umidade	0,1276	1,06986	1,1543	0,7367	0
Teor de Cinzas	0,04	1,07763	1,1543	0,70172	0
CA-ZN-250-3					
Rendimento	0,6435	1,12893	1,1543	0,40426	0
pH	5,78	1,14531	1,1543	0,2437	0
Teor de Umidade	0,0915	1,15114	1,1543	0,15005	0
Teor de Cinzas	0,0606	1,12924	1,1543	0,4018	0
CA-ZN-250-4					
Rendimento	0,6241	1,10771	1,1543	0,54674	0
pH	6,35	1,13881	1,1543	0,31718	0
Teor de Umidade	0,0923	1,03162	1,1543	0,88986	0
Teor de Cinzas	0,0954	1,0863	1,1543	0,66068	0
CA-ZN-300-2					
Rendimento	0,4432	1,15384	1,1543	0,07377	0
pH	6	1,09109	1,1543	0,63689	0
Teor de Umidade	0,1681	1,00294	1,1543	0,99024	0
Teor de Cinzas	0,0599	1,04977	1,1543	0,8205	0
CA-ZN-300-3					
Rendimento	0,4808	1,15244	1,1543	0,11941	0
pH	5,92	1,1094	1,1543	0,53674	0
Teor de Umidade	0,1306	1,01041	1,1543	0,965	0
Teor de Cinzas	0,0719	1,13881	1,1543	0,31718	0
CA-ZN-300-4					
Rendimento	0,4331	1,11818	1,1543	0,48164	0
pH	5,9	1,15171	1,1543	0,13759	0
Teor de Umidade	0,1517	1,0035	1,1543	0,98835	0
Teor de Cinzas	0,0757	1,13165	1,1543	0,38223	0
CA-ZN-350-2					
Rendimento	0,3901	1,12551	1,1543	0,43038	0
pH	5,75	1	1,1543	1	0
Teor de Umidade	0,1153	1,08129	1,1543	0,68468	0
Teor de Cinzas	0,0644	1,15311	1,1543	0,10015	0
CA-ZN-350-3					
Rendimento	0,3507	1,10956	1,1543	0,53579	0
pH	6,04	1,13389	1,1543	0,36311	0
Teor de Umidade	0,0891	1,07222	1,1543	0,72623	0

Tabela 56 - Valores para o teste de detecção de outliers de Grubbs nos dados de ativação dos CAs ativados com cloreto de zinco

(conclusão)					
Teor de Cinzas	0,0647	1,11556	1,1543	0,49872	0
CA-ZN-350-4					
Rendimento	0,352	1,1424	1,1543	0,279	0
pH	5,71	1,15097	1,1543	0,15353	0
Teor de Umidade	0,0957	1,09049	1,1543	0,63989	0
Teor de Cinzas	0,0902	1,10314	1,1543	0,57289	0
CA-ZN-400-2					
Rendimento	0,2653	1,14404	1,1543	0,25974	0
pH	5,84	1,1209	1,1543	0,46326	0
Teor de Umidade	0,051	1,09285	1,1543	0,62792	0
Teor de Cinzas	0,041	1,14586	1,1543	0,23648	0
CA-ZN-400-3					
Rendimento	0,2688	1,04255	1,1543	0,8487	0
pH	5,76	1,11727	1,1543	0,48758	0
Teor de Umidade	0,0803	1,05181	1,1543	0,81235	0
Teor de Cinzas	0,056	1,08168	1,1543	0,68282	0
CA-ZN-400-4					
Rendimento	0,3456	1,07222	1,1543	0,72623	0
pH	5,75	1,06486	1,1543	0,75834	0
Teor de Umidade	0,0564	1,05678	1,1543	0,79221	0
Teor de Cinzas	0,0891	1,02294	1,1543	0,92128	0

APÊNDICE C – Resultado do teste de Grubbs para os CAs de NaOH

Tabela 59- Valores para o teste de detecção de outliers de Grubbs nos dados de ativação dos CAs ativados com hidróxido de sódio

(continua)

CA-NA-250-2					
	Ponto de Dados com Maior G	G	Valor Crítico	P Valor	Outlier Significativo
Rendimento	0,5869	1,09932	1,1543	0,59389	0
pH	5,81	1,14764	1,1543	0,21134	0
Teor de Umidade	0,1032	1,01474	1,1543	0,9501	0
Teor de Cinzas	0,0347	1,1547	1,1543	--	1
CA-NA-250-3					
Rendimento	0,4237	1,12173	1,1543	0,4575	0
pH	7,04	1,01598	1,1543	0,94579	0
Teor de Umidade	0,1473	1,15144	1,1543	0,14355	0
Teor de Cinzas	0,0491	1,14782	1,1543	0,20853	0
CA-NA-300-2					
Rendimento	0,4878	1,06838	1,1543	0,74315	0
pH	6,92	1,10185	1,1543	0,58007	0
Teor de Umidade	0,0748	1,088	1,1543	0,65232	0
Teor de Cinzas	0,0418	1,07222	1,1543	0,72623	0
CA-NA-300-3					
Rendimento	0,3401	1,14587	1,1543	0,23637	0
pH	9,11	1,02326	1,1543	0,92014	0
Teor de Umidade	0,108	1,1391	1,1543	0,31433	0
Teor de Cinzas	0,0585	1,11662	1,1543	0,49188	0
CA-NA-350-2					
Rendimento	0,2105	1,15224	1,1543	0,12479	0
pH	5,81	1,15332	1,1543	0,0935	0
Teor de Umidade	0,1023	1,03364	1,1543	0,88239	0
Teor de Cinzas	0,0506	1,15392	1,1543	0,07035	0
CA-NA-350-3					
Rendimento	0,3324	1,09258	1,1543	0,62931	0
pH	6,98	1,12534	1,1543	0,43161	0
Teor de Umidade	0,0762	1,15414	1,1543	0,05941	0
Teor de Cinzas	0,0573	1,01211	1,1543	0,95917	0
CA-NA-400-2					
Rendimento	0,2576	1,14065	1,1543	0,29828	0
pH	6,94	1,14405	1,1543	0,25955	0
Teor de Umidade	0,2497	1,15284	1,1543	0,10829	0
Teor de Cinzas	0,0286	1,06984	1,1543	0,73676	0
CA-NA-400-3					
Rendimento	0,2085	1,1411	1,1543	0,29338	0
pH	6,97	1,10867	1,1543	0,54108	0
Teor de Umidade	0,0708	1,02294	1,1543	0,92128	0

Tabela 57 - Valores para o teste de detecção de outliers de Grubbs nos dados de ativação dos CAs ativados com hidróxido de sódio

	(conclusão)				
Teor de Cinzas	0,0499	1,09331	1,1543	0,62556	0

APÊNDICE D – Estatística descritiva dos dados de ativação

Tabela 60- Estatística descritiva dos dados de ativação dos CAs de sulfato de alumínio, cloreto de zinco e hidróxido de sódio

(continua)

Carvão	Variável	N	Média	DesvPad	Variância	CoefVar	Mínimo	Mediana	Máximo
CA-AL-250-2	Rendimento (%)	3	0,7950	2,22	0,0005	2,79	0,7725	0,7955	0,8169
CA-AL-250-2	pH	3	3,8833	0,09	0,0082	2,34	3,78	3,92	3,95
CA-AL-250-2	Teor de Cinzas (%)	3	0,0382	0,66	0,00004	17,36	0,0308	0,0402	0,0436
CA-AL-250-2	Teor de Umidade (%)	3	0,0811	1,32	0,00017	16,29	0,0672	0,0827	0,0935
CA-AL-250-3	Rendimento (%)	3	0,5582	2,59	0,0007	4,64	0,5302	0,5629	0,5814
CA-AL-250-3	pH	3	3,6900	0,04	0,0016	1,08	3,65	3,69	3,73
CA-AL-250-3	Teor de Cinzas (%)	2	0,0305	0,00	0	0	0,0305	0,0305	0,0305
CA-AL-250-3	Teor de Umidade (%)	3	0,0711	0,57	0,00003	8,08	0,066	0,0699	0,0773
CA-AL-250-4	Rendimento (%)	3	0,5005	1,11	0,00012	2,21	0,4877	0,5063	0,5074
CA-AL-250-4	pH	3	4,0200	0,10	0,0093	2,4	3,95	3,98	4,13
CA-AL-250-4	Teor de Cinzas (%)	3	0,0536	0,90	0,00008	16,75	0,0472	0,0498	0,0639
CA-AL-250-4	Teor de Umidade (%)	3	0,0412	0,08	0,000001	1,88	0,0406	0,041	0,0421
CA-AL-300-2	Rendimento (%)	3	0,4148	0,86	0,00007	2,08	0,4074	0,4128	0,4243
CA-AL-300-2	pH	3	3,8567	0,13	0,0166	3,34	3,75	3,82	4
CA-AL-300-2	Teor de Cinzas (%)	3	0,0397	0,90	0,00008	22,57	0,0327	0,0366	0,0498
CA-AL-300-2	Teor de Umidade (%)	3	0,0748	1,34	0,00018	17,95	0,0658	0,0683	0,0902

Tabela 58 - Estatística descritiva dos dados de ativação dos CAs de sulfato de alumínio, cloreto de zinco e hidróxido de sódio

(continuação)

CA-AL-300-3	Rendimento (%)	3	0,3434	0,69	0,00005	2,02	0,3357	0,3454	0,3491
CA-AL-300-3	pH	3	3,9133	0,04	0,0012	0,9	3,88	3,91	3,95
CA-AL-300-3	Teor de Cinzas (%)	3	0,0431	0,41	0,00002	9,42	0,0395	0,0423	0,0475
CA-AL-300-3	Teor de Umidade (%)	3	0,0641	0,67	0,00004	10,42	0,0571	0,0648	0,0704
CA-AL-300-4	Rendimento (%)	3	0,3367	2,07	0,0004	6,15	0,3186	0,3323	0,3593
CA-AL-300-4	pH	2	4,1700	0,00	0	0	4,17	4,17	4,17
CA-AL-300-4	Teor de Cinzas (%)	3	0,0446	0,44	0,00002	9,8	0,0405	0,0441	0,0492
CA-AL-300-4	Teor de Umidade (%)	3	0,0690	1,05	0,00011	15,28	0,0593	0,0674	0,0802
CA-AL-350-2	Rendimento (%)	3	0,2691	1,23	0,00015	4,56	0,256	0,2711	0,2803
CA-AL-350-2	pH	3	4,4470	0,40	0,159	8,97	4,15	4,29	4,9
CA-AL-350-2	Teor de Cinzas (%)	3	0,0440	0,34	0,00001	7,62	0,0406	0,044	0,0473
CA-AL-350-2	Teor de Umidade (%)	3	0,0819	0,11	0,000001	1,34	0,0807	0,0823	0,0828
CA-AL-350-3	Rendimento (%)	3	0,2762	0,39	0,00002	1,43	0,2718	0,2774	0,2794
CA-AL-350-3	pH	3	3,8767	0,11	0,0116	2,78	3,8	3,83	4
CA-AL-350-3	Teor de Cinzas (%)	3	0,0398	1,43	0,0002	35,81	0,0263	0,0384	0,0547
CA-AL-350-3	Teor de Umidade (%)	3	0,0550	0,19	0	3,4	0,053	0,0553	0,0567
CA-AL-350-4	Rendimento (%)	3	0,2614	7,84	0,0061	30	0,1729	0,2891	0,3222
CA-AL-350-4	pH	3	5,0100	0,26	0,069	5,23	4,72	5,08	5,23
CA-AL-350-4	Teor de Cinzas (%)	3	0,0605	0,73	0,00005	12,13	0,0556	0,0569	0,0689

Tabela 58 - Estatística descritiva dos dados de ativação dos CAs de sulfato de alumínio, cloreto de zinco e hidróxido de sódio

(continuação)

CA-AL-350-4	Teor de Umidade (%)	3	0,0672	0,63	0,00004	9,4	0,0622	0,0651	0,0743
CA-AL-400-2	Rendimento (%)	3	0,2179	4,01	0,0016	18,41	0,172	0,2354	0,2463
CA-AL-400-2	pH	3	5,1530	0,49	0,235	9,41	4,67	5,15	5,64
CA-AL-400-2	Teor de Cinzas (%)	3	0,0466	1,48	0,00022	31,76	0,0309	0,0487	0,0603
CA-AL-400-2	Teor de Umidade (%)	3	0,0643	0,31	0,00001	4,82	0,0612	0,0643	0,0674
CA-AL-400-3	Rendimento (%)	3	0,2471	0,69	0,00005	2,77	0,2414	0,2452	0,2547
CA-AL-400-3	pH	3	4,8730	0,25	0,064	5,2	4,6	4,92	5,1
CA-AL-400-3	Teor de Cinzas (%)	3	0,0591	0,31	0,00001	5,18	0,0556	0,0602	0,0614
CA-AL-400-3	Teor de Umidade (%)	3	0,0493	0,27	0,00001	5,39	0,0477	0,0479	0,0524
CA-AL-400-4	Rendimento (%)	3	0,2513	1,41	0,0002	5,59	0,2351	0,2587	0,2601
CA-AL-400-4	pH	3	4,9670	0,25	0,06	4,95	4,69	5,05	5,16
CA-AL-400-4	Teor de Cinzas (%)	3	0,0709	2,51	0,0006	35,37	0,0535	0,0595	0,0996
CA-AL-400-4	Teor de Umidade (%)	3	0,0646	0,46	0,00002	7,09	0,0613	0,0626	0,0698
CA-ZN-250-2	Rendimento (%)	3	0,7365	2,72	0,0007	3,7	0,7071	0,7415	0,7609
CA-ZN-250-2	pH	3	6,1100	0,12	0,0133	1,89	6	6,1	6,23
CA-ZN-250-2	Teor de Cinzas (%)	3	0,0460	0,56	0,00003	12,1	0,04	0,047	0,051
CA-ZN-250-2	Teor de Umidade (%)	3	0,1067	1,95	0,0004	18,31	0,0889	0,1036	0,1276
CA-ZN-250-3	Rendimento (%)	3	0,5989	3,95	0,0016	6,6	0,5683	0,5849	0,6435
CA-ZN-250-3	pH	3	5,9600	0,16	0,0247	2,64	5,78	6,03	6,07

Tabela 58 - Estatística descritiva dos dados de ativação dos CAs de sulfato de alumínio, cloreto de zinco e hidróxido de sódio

(continuação)

CA-ZN-250-3	Teor de Cinzas (%)	3	0,0655	0,43	0,00002	6,58	0,0606	0,067	0,0688
CA-ZN-250-3	Teor de Umidade (%)	3	0,0827	0,76	0,00006	9,24	0,0777	0,0789	0,0915
CA-ZN-250-4	Rendimento (%)	3	0,6427	1,68	0,00028	2,62	0,6241	0,6473	0,6568
CA-ZN-250-4	pH	3	6,1430	0,18	0,033	2,95	6,01	6,07	6,35
CA-ZN-250-4	Teor de Cinzas (%)	3	0,0839	1,06	0,00011	12,66	0,0745	0,0817	0,0954
CA-ZN-250-4	Teor de Umidade (%)	3	0,0985	0,60	0,00004	6,1	0,0923	0,0989	0,1043
CA-ZN-300-2	Rendimento (%)	3	0,4761	2,85	0,0008	5,98	0,4432	0,4914	0,4936
CA-ZN-300-2	pH	3	5,9000	0,09	0,0084	1,55	5,82	5,88	6
CA-ZN-300-2	Teor de Cinzas (%)	3	0,0651	0,49	0,00002	7,56	0,0599	0,0656	0,0697
CA-ZN-300-2	Teor de Umidade (%)	3	0,1228	4,52	0,002	36,82	0,0777	0,1225	0,1681
CA-ZN-300-3	Rendimento (%)	3	0,4753	0,48	0,00002	1,01	0,4722	0,4728	0,4808
CA-ZN-300-3	pH	3	6,1200	0,18	0,032	2,95	5,92	6,17	6,27
CA-ZN-300-3	Teor de Cinzas (%)	3	0,0760	0,36	0,00001	4,77	0,0719	0,0775	0,0787
CA-ZN-300-3	Teor de Umidade (%)	3	0,1179	1,26	0,00016	10,69	0,1054	0,1176	0,1306
CA-ZN-300-4	Rendimento (%)	3	0,4831	4,47	0,002	9,25	0,4331	0,4969	0,5192
CA-ZN-300-4	pH	3	6,0600	0,14	0,0193	2,29	5,9	6,13	6,15
CA-ZN-300-4	Teor de Cinzas (%)	3	0,0868	0,98	0,0001	11,3	0,0757	0,0904	0,0943
CA-ZN-300-4	Teor de Umidade (%)	3	0,0757	7,57	0,0057	99,96	0,0003	0,0752	0,1517
CA-ZN-350-2	Rendimento (%)	3	0,3946	0,40	0,00002	1,02	0,3901	0,396	0,3978

Tabela 58 - Estatística descritiva dos dados de ativação dos CAs de sulfato de alumínio, cloreto de zinco e hidróxido de sódio

(continuação)

CA-ZN-350-2	pH	3	5,8200	0,07	0,0049	1,2	5,75	5,82	5,89
CA-ZN-350-2	Teor de Cinzas (%)	3	0,0655	0,10	0,000001	1,46	0,0644	0,066	0,0661
CA-ZN-350-2	Teor de Umidade (%)	3	0,1071	0,76	0,00006	7,05	0,1004	0,1057	0,1153
CA-ZN-350-3	Rendimento (%)	3	0,3329	1,61	0,00026	4,83	0,3195	0,3284	0,3507
CA-ZN-350-3	pH	3	6,1300	0,08	0,0063	1,29	6,04	6,16	6,19
CA-ZN-350-3	Teor de Cinzas (%)	3	0,0705	0,52	0,00003	7,41	0,0647	0,0721	0,0748
CA-ZN-350-3	Teor de Umidade (%)	3	0,0917	0,24	0,00001	2,64	0,0891	0,0921	0,0939
CA-ZN-350-4	Rendimento (%)	3	0,3916	3,47	0,0012	8,86	0,352	0,4064	0,4165
CA-ZN-350-4	pH	3	5,9970	0,25	0,062	4,15	5,71	6,12	6,16
CA-ZN-350-4	Teor de Cinzas (%)	3	0,0883	0,17	0,000003	1,92	0,0869	0,0879	0,0902
CA-ZN-350-4	Teor de Umidade (%)	3	0,1088	1,20	0,00014	11,04	0,0957	0,1114	0,1193
CA-ZN-400-2	Rendimento (%)	3	0,2801	1,29	0,00017	4,61	0,2653	0,2857	0,2892
CA-ZN-400-2	pH	3	6,0267	0,17	0,0277	2,76	5,84	6,08	6,16
CA-ZN-400-2	Teor de Cinzas (%)	3	0,0633	1,94	0,0004	30,71	0,041	0,072	0,0768
CA-ZN-400-2	Teor de Umidade (%)	3	0,0554	0,40	0,00002	7,27	0,051	0,0563	0,0589
CA-ZN-400-3	Rendimento (%)	3	0,2604	0,80	0,00006	3,08	0,2528	0,2597	0,2688
CA-ZN-400-3	pH	3	6,0030	0,22	0,047	3,63	5,76	6,07	6,18
CA-ZN-400-3	Teor de Cinzas (%)	3	0,0594	0,31	0,00001	5,29	0,056	0,06	0,0622
CA-ZN-400-3	Teor de Umidade (%)	3	0,0825	0,21	0	2,5	0,0803	0,0827	0,0844

Tabela 58 - Estatística descritiva dos dados de ativação dos CAs de sulfato de alumínio, cloreto de zinco e hidróxido de sódio

(continuação)

CA-ZN-400-4	Rendimento (%)	3	0,3491	0,32	0,00001	0,93	0,3456	0,3496	0,352
CA-ZN-400-4	pH	3	5,4330	0,30	0,088	5,47	5,16	5,39	5,75
CA-ZN-400-4	Teor de Cinzas (%)	3	0,0848	0,42	0,00002	4,96	0,0807	0,0846	0,0891
CA-ZN-400-4	Teor de Umidade (%)	3	0,0544	0,19	0	3,42	0,0527	0,0542	0,0564
CA-NA-250-2	Rendimento (%)	3	0,6137	2,43	0,0006	3,97	0,5869	0,6196	0,6345
CA-NA-250-2	pH	3	6,6930	0,77	0,592	11,5	5,81	7,05	7,22
CA-NA-250-2	Teor de Cinzas (%)	2	0,0353	0,00	0	0	0,0353	0,0353	0,0353
CA-NA-250-2	Teor de Umidade (%)	3	0,0909	1,22	0,00015	13,38	0,0789	0,0905	0,1032
CA-NA-250-3	Rendimento (%)	3	0,3670	5,06	0,0026	13,78	0,3266	0,3506	0,4237
CA-NA-250-3	pH	3	7,3500	0,31	0,093	4,15	7,04	7,36	7,65
CA-NA-250-3	Teor de Cinzas (%)	3	0,0465	0,23	0,00001	4,94	0,0449	0,0454	0,0491
CA-NA-250-3	Teor de Umidade (%)	3	0,0875	5,19	0,0027	59,35	0,0537	0,0615	0,1473
CA-NA-300-2	Rendimento (%)	3	0,4439	4,11	0,0017	9,26	0,4063	0,4375	0,4878
CA-NA-300-2	pH	3	6,5700	0,32	0,101	4,83	6,3	6,49	6,92
CA-NA-300-2	Teor de Cinzas (%)	3	0,0388	0,28	0,00001	7,3	0,0362	0,0383	0,0418
CA-NA-300-2	Teor de Umidade (%)	3	0,0977	2,10	0,0004	21,54	0,0748	0,1021	0,1162
CA-NA-300-3	Rendimento (%)	3	0,3642	2,11	0,0004	5,78	0,3401	0,3737	0,3789
CA-NA-300-3	pH	3	6,6400	2,42	5,84	36,42	4,28	6,52	9,11
CA-NA-300-3	Teor de Cinzas (%)	3	0,0513	0,65	0,00004	12,64	0,046	0,0493	0,0585

Tabela 58 - Estatística descritiva dos dados de ativação dos CAs de sulfato de alumínio, cloreto de zinco e hidróxido de sódio

(conclusão)

CA-NA-300-3	Teor de Umidade (%)	3	0,0885	1,71	0,00029	19,3	0,076	0,0816	0,108
CA-NA-350-2	Rendimento (%)	3	0,3005	7,81	0,0061	25,99	0,2105	0,3404	0,3506
CA-NA-350-2	pH	3	7,8100	1,74	3,02	22,23	5,81	8,73	8,9
CA-NA-350-2	Teor de Cinzas (%)	3	0,0475	0,27	0,00001	5,72	0,0458	0,046	0,0506
CA-NA-350-2	Teor de Umidade (%)	3	0,1290	2,58	0,0007	20	0,1023	0,1308	0,1538
CA-NA-350-3	Rendimento (%)	3	0,2699	5,72	0,0033	21,18	0,2202	0,2572	0,3324
CA-NA-350-3	pH	3	7,3570	0,34	0,112	4,55	6,98	7,47	7,62
CA-NA-350-3	Teor de Cinzas (%)	3	0,0546	0,27	0,00001	4,95	0,0519	0,0545	0,0573
CA-NA-350-3	Teor de Umidade (%)	3	0,0595	1,45	0,00021	24,32	0,0507	0,0516	0,0762
CA-NA-400-2	Rendimento (%)	3	0,2528	0,42	0,00002	1,65	0,2498	0,2511	0,2576
CA-NA-400-2	pH	3	7,9530	0,89	0,785	11,14	6,94	8,34	8,58
CA-NA-400-2	Teor de Cinzas (%)	3	0,0452	1,56	0,00024	34,37	0,0286	0,0477	0,0594
CA-NA-400-2	Teor de Umidade (%)	3	0,1785	6,18	0,0038	34,6	0,1394	0,1464	0,2497
CA-NA-400-3	Rendimento (%)	3	0,2525	3,86	0,0015	15,27	0,2085	0,2686	0,2804
CA-NA-400-3	pH	3	8,1400	1,06	1,114	12,96	6,97	8,43	9,02
CA-NA-400-3	Teor de Cinzas (%)	3	0,0569	0,64	0,00004	11,21	0,0499	0,0583	0,0624
CA-NA-400-3	Teor de Umidade (%)	3	0,0665	0,42	0,00002	6,32	0,0624	0,0663	0,0708

