



**GOVERNO DO ESTADO DO CEARÁ
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE REGIONAL DO CARIRI - URCA
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE – CCBS
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM DIVERSIDADE BIOLÓGICA E
RECURSOS NATURAIS - PPGDR**

MARIA DAYRINE DE SOUSA TAVARES

**O USO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO BAGAÇO DA CANA-
DE-AÇÚCAR (*Saccharum officinarum*) COMO BIOADSORVENTE DE
CLORPIRIFÓS-METIL EM ÁGUA**

CRATO- CEARÁ

2024

MARIA DAYRINE DE SOUSA TAVARES

**O USO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO BAGAÇO DA CANA-
DE-AÇÚCAR (*Saccharum officinarum*) COMO BIOADSORVENTE DE
CLORPIRIFÓS-METIL EM ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Diversidade Biológica e Recursos Naturais da Universidade Regional do Cariri-URCA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Diversidade Biológica e Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Nonato Pereira
Teixeira

Maria Dayrine de Sousa Tavares, autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica

Serviço de Biblioteca e Documentação da URCA/Campus Pimenta
Programa de Pós-Graduação em Diversidade Biológica e Recursos Naturais - PPGDR
Dados fornecidos pela autora

Tavares, Maria Dayrine De Sousa

T231u O USO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR (*Saccharum officinarum*) COMO BIOADSORVENTE DE CLORPIRIFÓS-METIL EM ÁGUA / Maria Dayrine De Sousa Tavares. Crato-CE, 2024.

52p. il.

Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Diversidade Biológica e Recursos Naturais da Universidade Regional do Cariri - URCA.

Orientador(a): Prof. Dr. Raimundo Nonato Pereira Teixeira

1.Adsorção, 2.Clorpirifós-metil, 3.Saccharum officinarum, 4.Cana-de açúcar, 5.Pesticida; I.Título.

CDD: 570

MARIA DAYRINE DE SOUSA TAVARES

**O USO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO BAGAÇO DA CANA-
DE-AÇÚCAR (*Saccharum officinarum*) COMO BIOADSORVENTE DE
CLORPIRIFÓS-METIL EM ÁGUA**

Dissertação do Mestrado em Diversidade Biológica e Recursos Naturais apresentada à Universidade Regional do Cariri – URCA, para obtenção do título de Mestre em Diversidade Biológica e Recursos Naturais.

APROVADA EM: 29 / 07 / 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr (Presidente da banca) – Orientador: Raimundo Nonato Pereira Teixeira

Instituição de vínculo: Universidade Regional do Cariri (URCA)

Assinatura:



Prof. Dr. (Membro Externo da banca): Erlânio Oliveira de Sousa

Instituição vínculo: Instituto Centro de Ensino Tecnológico (CENTEC)

Assinatura:



Prof. Dr. (Membro Interno da banca): Luiz Marivando Barros

Instituição vínculo: Universidade Regional do Cariri (URCA)

Assinatura:



Dedico esse trabalho
aos meus pais (Vilma e
Francisco), e a minha
vó (Lourdes).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que vem me dando força e coragem para continuar buscando meu objetivo, e pelas intercessões da Virgem Maria.

Os meus Pais Vilma e Francisco, que me criou com muito amor, e que sempre me incentivaram nos meus estudos desde do início, que são minha expiração de vida, obrigada por tudo, por ter me dado apoio nesses momentos.

Agradeço a minha Vó Maria de Lourdes, por todo apoio e ensinamentos, e por sempre estar presente nos momentos importantes da minha vida.

Aos meus sobrinhos: Raisllan, Icaro, Isaac, Ravi, Heitor e Davi, que fazem os meus dias alegres e felizes, amo vocês.

Aos meus irmãos, Danilo, Drielly e Diego por serem meus companheiros de vida, obrigada!

Ao Professor Dr. Raimundo Nonato Pereira Teixeira, que aceitou o desafio de me orientar nesse o percurso, com muita paciência e atenção, sendo uma pessoa disposta a ajudar o aluno.

Aos meus amigos, Edvanildo, Ellen, Hiago, Larissa e Nayra que foram facilitadores, me ajudaram bastante nesse percuso compartilhando dos mesmos sentimentos.

Aos Laboratórios da URCA: Laboratório de Pesquisa de Produtos Naturais (LPPN) e Laboratório de Limnologia e Aquicultura (LLA), por todo apoio fornecido na pesquisa.

Agradeço a Universidade Regional do Cariri – URCA, por todo o conhecimento dado, e por tantas memórias incríveis construídas até aqui, sou muito grata por fazer parte dessa instituição que tanto amo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).

RESUMO

A água potável é importante para o desenvolvimento da sociedade, porém as práticas de alta produtividade, como o cultivo intensivo, contribuem para a contaminação da água devido ao uso inadequado de pesticidas. Esses produtos, apesar de aumentarem a produtividade agrícola, podem causar danos ambientais e à saúde humana, especialmente quando mal utilizados. O aumento dos casos de intoxicação por agrotóxicos no Brasil evidencia esse problema. Os pesticidas organofosforados, como o clorpirifós-metil, são amplamente utilizados na agricultura, mas sua aplicação requer cuidados devido ao alto potencial de poluição. O bagaço da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) tem apresentado boa eficiência como bioadsorvente na remediação de corpos hídricos contaminados com pesticidas, devido às suas propriedades de alta capacidade de adsorção, área superficial específica e capacidade de troca iônica. O estudo propõe investigar essa utilização do bagaço da *S. officinarum* para remover o pesticida clorpirifós-metil da água, utilizando métodos analíticos como HPLC e extração QuEChERS, para determinar os resíduos de agrotóxicos nas amostras. Com base nisso, foram realizados em triplicatas testes de cinética, isotermas e termodinâmica em batelada. Na microscopia eletrônica de varredura, foram possíveis observar as estruturas: lignina, lúmen, lignocelulósicas e microporos. Para a cinética de adsorção, o biocarvão bruto obteve um equilíbrio em 120 minutos, entretanto, o biocarvão ácido apresentou um melhor equilíbrio em 30 minutos, o modelo de PFO teve uma melhor adequação na cinética. Os resultados de isoterma de adsorção foram realizados nas temperaturas de 283, 298 e 313 K, obtendo melhor correlação com o modelo de Sips para ambos os carvões. Os parâmetros termodinâmicos ΔG° , ΔH° e ΔS° mostraram que a adsorção aconteceu de forma espontânea e favorável. Contudo, o carvão ativado obteve melhores resultados para cinética, isoterma e termodinâmica, ou seja, o material tem maior potencialidade de adsorção quando ativado.

Palavras-Chaves: Adsorção. Clorpirifós-metil. *Saccharum officinarum*. Cana-de-açúcar. Pesticida.

ABSTRACT

Drinking water is important for the development of society; however, high-productivity practices, such as intensive farming, contribute to water contamination due to the improper use of pesticides. These products, although they increase agricultural productivity, can cause environmental damage and harm human health, especially when misused. The increase in cases of pesticide poisoning in Brazil highlights this issue. Organophosphate pesticides, such as chlorpyrifos-methyl, are widely used in agriculture, but their application requires caution due to their high pollution potential. Sugarcane bagasse (*Saccharum officinarum*) has shown good efficiency as a bioadsorbent in the remediation of water bodies contaminated with pesticides, thanks to its properties of high adsorption capacity, specific surface area, and ion exchange capability. The study proposes to investigate the use of *S. officinarum* bagasse to remove chlorpyrifos-methyl pesticide from water, utilizing analytical methods such as HPLC and QuEChERS extraction to determine pesticide residues in the samples. Based on this, triplicate tests of kinetics, isotherms, and batch thermodynamics were conducted. Through scanning electron microscopy, it was possible to observe structures such as lignin, lumen, lignocellulosic fibers, and micropores. For adsorption kinetics, the raw biochar reached equilibrium in 120 minutes; however, acid-treated biochar achieved better equilibrium in 30 minutes. The PFO model showed a better fit for the kinetics. The adsorption isotherm results were conducted at temperatures of 283, 298, and 313 K, showing better correlation with the Sips model for both biochars. The thermodynamic parameters ΔG° , ΔH° , and ΔS° indicated that adsorption occurred spontaneously and favorably. However, the activated biochar showed better results for kinetics, isotherms, and thermodynamics, meaning that the material has greater adsorption potential when activated.

Keywords: Adsorption. Chlorpyrifos-methyl. *Saccharum officinarum*. Sugarcane. Pesticide

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
<i>Problemática do uso de agrotóxicos no Brasil</i>	13
<i>Processo de adsorção</i>	14
<i>O uso da Cana-de-açúcar como bioadsorvente</i>	14
<i>Clorpirifós-metil</i>	15
<i>Justificativa e objetivos</i>	16
MÉTODO	16
REFERÊNCIAS	23
CAPÍTULO 1	27
1- INTRODUÇÃO	28
2- MATERIAIS E MÉTODOS	29
<i>2.1- Preparação do carvão ativo e bruto de cana-de-açúcar</i>	29
<i>2.2- Análise morfológica da Saccharum officinarum</i>	30
<i>2.3- Preparação da solução padrão e amostras sintéticas</i>	30
<i>2.4- Método QuEChERS</i>	31
<i>2.5- Ensaios de equilíbrio e isotermas de adsorção</i>	31
<i>2.6 -Estudos cinéticos</i>	33
<i>2.7- Termodinâmica de adsorção</i>	34
3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
<i>3.1 – Análise morfológica dos biocarvões</i>	35
<i>3.2- Cinética de adsorção</i>	37
<i>3.3- Isoterma de adsorção</i>	39
<i>3.4- Termodinâmica de adsorção</i>	45
4- CONCLUSÕES	48
REFERÊNCIAS	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação estrutural do clorpirifós-metil.....	15
Figura 2: Tipos de isoterma de adsorção.....	20-33
Figuras 3 - a), b), c) e d) – Biocarvão do bagaço da cana-de-açúcar bruta.....	36
Figuras 4 - a), b), c) e d) – Biocarvão do bagaço da cana-de-açúcar com ativação ácida.....	37
Figura 5: Cinética de adsorção do clorpirifós-metil com o carvão bruto da cana-de-açúcar, na concentração de 10 ppm e 283 K. Com os modelos de pseudoprimeira ordem (PFO) e pseudosegunda ordem (PSO).....	38
Figura 6: Cinética de adsorção do clorpirifós-metil com o carvão ativado da cana-de-açúcar, na concentração de 10 ppm e 283 K. Com os modelos de pseudoprimeira ordem (PFO) e pseudosegunda ordem (PSO).....	38
Figura 7: Isotermas de adsorção do carvão bruto da cana-de-açúcar em 283 K.....	41
Figura 8: Isotermas de adsorção do carvão bruto da cana-de-açúcar em 298 K.....	41
Figura 9: Isotermas de adsorção do carvão bruto da cana-de-açúcar em 313 K.....	42
Figura 10: Isotermas de adsorção do carvão ativado da cana-de-açúcar em 283 K.....	42
Figura 11: Isotermas de adsorção do carvão ativado da cana-de-açúcar em 298 K.....	43
Figura 12: Isotermas de adsorção do carvão ativado da cana-de-açúcar em 313 K.....	43
Figura 13: Termodinâmica de adsorção utilizando o carvão bruto da cana-de-açúcar, em (283, 298 e 313 K).....	46
Figura 14: Termodinâmica de adsorção utilizando o carvão ativado da cana-de-açúcar, em (283, 298 e 313 K).....	46

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Quadro 1: Testes para identificar a melhor temperatura e tempo na preparação dos biocarvões da cana-de-aúçúcar.....	17-30
Tabela 1: Parâmetros cinéticos para adsorção de clorpirifós-metil utilizando dois tipos de biocarvão provenientes da cana-de-açúcar.....	39
Tabela 2: Parâmetros de isotermas adsorção e coeficientes de correlação de quatro modelos de isotermas para o carvão bruto da cana-de-açúcar, em 283, 298 e 313 K.....	44
Tabela 3: Parâmetros de isotermas adsorção e coeficientes de correlação de quatro modelos de isotermas para o carvão ativado da cana-de-açúcar, em 283, 298 e 313 K.....	45
Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do utilizando o carvão bruto e ativado da cana-de-açúcar.....	47

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CA	Cana-de-açúcar
CAA	Carvão com ativação
CAB	Carvão bruto
HPLC	High-performance liquid chromatography
PFO	Pseudoprimeira ordem
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PSO	Pseudosegunda ordem
QuEChERS	Referente a “rápido, fácil, barato, efetivo, robusto e seguro”

INTRODUÇÃO

Problemática do uso de agrotóxicos no Brasil

Na Revolução Verde, iniciou-se o uso de insumos agrícolas como adubos e agrotóxicos, com a finalidade de desenvolver uma variedade de vegetais de alta produtividade. Essa revolução propagou-se através do apoio de órgãos governamentais e organizações internacionais, foi possível observar a sistematização das práticas agrícolas e o uso do meio ambiente (Lazzari; Souza, 2007). Quando os agrotóxicos começam a ser utilizados no Brasil, a produção agrícola teve um aumento que favorecia o controle de pragas de plantações, porém, como o uso exacerbado e descontrolado, ocasionada muitos efeitos ao meio ambiente (Benevides; Marinho, 2015).

Os agrotóxicos se acumulam nos segmentos bióticos e abióticos dos ecossistemas, prejudicando a comunidade de seres vivos (Maroni *et al.*, 2000). Na Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), dispõe que o país se adapte ao sistema mundial de gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, visando a adoção de sistemas integrados, tendo como objetivo a não geração, redução, reutilização e reciclagem (Brasil, 2012). Na PNRS também são incluídos os resíduos sólidos que são gerados pelo agrosilvopastoril, como as atividades agropecuárias, silviculturais e agroindústrias primárias (Santos *et al.*, 2012).

Segundo a Lei 7.802, dispõe do uso de agrotóxicos podem alterar a composição da fauna ou flora, considerando a preservação de ações danosas aos seres vivos, assim como substâncias inibidoras de crescimento, estimulantes ou dessecantes (Brasil, 1989). Os agrotóxicos podem ser classificados como: herbicidas – eliminam plantas invasoras ou indesejadas e daninhas; fungicidas – para fungos; inseticidas – controlam insetos; acaricidas – removem ácaros; formicidas – eliminam formigas; rodenticidas – removem roedores; moluscicidas – para moluscos; os reguladores e inibidores de crescimento (Pelaez *et al.*, 2010).

No Brasil não há um controle eficaz e efetivo para exposição de agrotóxicos, dificultando a vida dos indivíduos afetados e complicando a mensuração dos impactos na saúde da comunidade, visto que, a ausência de uma sistematização e registro de dados referentes à contaminação dos agrotóxicos em uma base de dados informatizada (Lara; Garcia, 2020). Os agrotóxicos causam diversos impactos ambientais, para a saúde dos seres humanos as reações podem ser diversas, incluindo náuseas, dores de cabeça, irritações na pele e em alguns casos mais graves causam malformações congênitas e alguns tipos de câncer. Isso ocorre principalmente devido o uso incorreto, como a falta de equipamentos de proteção ou contaminação da água (Moraes, 2019).

Processo de adsorção

Quando se pretende analisar os resíduos de pesticidas, as técnicas cromatográficas, são bem eficientes na separação e na identificação dessas substâncias (Gomes *et al.*, 2020). Logo, a adsorção é uma técnica de transferência de massa, que verifica a capacidade de determinados sólidos em se acumular na superfície de um certa substância existente, possibilitando a separação de poluentes, e contribuindo para a purificação de águas, quanto maior for a superfície externa, mais favorável será a adsorção (Nascimento *et al.*, 2020).

A adsorção pode ser dividida em química ou física, que depende da natureza das forças que estão envolvidas. Na quimissorção verifica-se o compartilhamento de elétrons entre os constituintes do processo adsorptivo, resultando em uma reação química que apresenta ligações iônicas ou covalentes. Contudo, na adsorção física a interação entre adsorvente e adsorvato são relativamente fracas, o processo consiste na aderência de uma molécula na superfície do adsorvato (Paz *et al.*, 2018).

Existem diversos fatores que podem afetar no processo de adsorção, sendo relacionados as condições operacionais e natureza do adsorvente e adsorvato. O tamanho do poro, densidade, a área superficial, os grupos funcionais presentes e a hidrofobicidades do material são propriedades do adsorvente que influenciam a adsorção. Para o adsorvato as características de solubilidade, polaridade, tamanho da molécula, acidez ou basicidade, impactam a adsorção. No que concerne as condições operacionais, o pH, temperatura e natureza do solvente afetam o processo de adsorção (Nascimento *et al.*, 2014).

O uso da Cana-de-açúcar como bioadsorvente

A cana-de-açúcar da família Poaceae, mesma do arroz, milho e outras gramíneas, é uma monocotiledônea perene, ou seja, ela continua a crescer e a se reproduzir por vários ciclos de estação, sem precisar ser replantada anualmente (Mauri, 2011). No Brasil a safra de 2022/2023 foi estimada em 8 milhões de hectares, tendo uma produção de 573 milhões de toneladas. O estado de São Paulo apresenta maior área de aproximadamente 49% da produção nacional, com estimativa de 283 milhões de toneladas (Conab, 2022).

Com a grande produção de cana-de-açúcar e suas propriedades químicas e físicas, esse material tem uma variedade de utilização, como na produção de biomassa microbiana, na fabricação de papel e papelão, na indústria química. Além de tudo isso, muitos estudos estão sendo realizados utilizando o bagaço da cana como biomassa adsorvente de contaminantes orgânicos, e apresenta resultados satisfatórios. Se faz necessário garantir o reaproveitamento

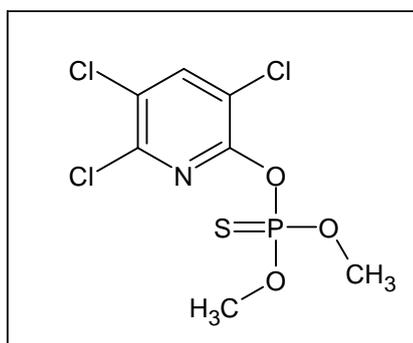
desse resíduo orgânico para evitar descarte inadequado gerando problemas de impacto ambiental (Silva; Gomes; Alsina, 2007).

O uso de adsorventes como carvão ativado para o tratamento de efluentes tem se mostrado altamente eficaz, porém, devido ao seu alto custo, se faz necessário substituir por itens econômicos, como os adsorventes não-convencionais, que são amplamente utilizados por possuírem baixo custo (Peres; Campos, 2007; Vieira; Volesky, 2000). Logo, o bagaço da cana-de-açúcar tem propriedades pertinentes que podem ser utilizados na remediação dos corpos hídricos, essas propriedades estão baseadas na alta capacidade de adsorção, alta área superficial específica, microporosidade e capacidade de troca iônica (Borel *et al.*, 2018; Oliveira *et al.*, 2017).

Clorpirifós-metil

O clorpirifós-metil representado na figura 1, é um organofosforado que contém uma ampla utilização no controle de pragas como ervas daninhas, roedores, insetos, fungos dentre outros patógenos de plantas (Huang *et al.*, 2020). O clorpirifós é considerado o inseticida organofosforado mais utilizado no mundo atualmente (Echeverri-Jaramillo *et al.*, 2021). A presença de clorpirifós-metil nas águas desperta o interesse científico, em virtude dos organismos aquáticos apresentarem os seus efeitos tóxicos, sendo capazes de acumular o inseticida, e gerar alterações nos aspectos comportamentais, neurológicos e reprodutivos (Oruç, 2010; Botté *et al.*, 2012).

Figura 1: Representação estrutural do clorpirifós-metil



Autor: Tavares (2024)

Esse agrotóxico tem sua ação baseada na inibição de acetilcolinesterase, elevando o nível na sinapse, essa ação resulta em espasmos musculares, em alguns casos mais graves isso pode gerar insuficiência respiratória, paralisia e até morte (Rahman *et al.*, 2020; Echeverri-

Jaramillo *et al.*, 2021). Além disso, os efeitos nos seres humanos também envolve estresse oxidativo, provocando alterações endócrinas, controlando a atividade de estrogênico e androgênico, em consequência disso a modificação dos hormônios como testosterona, folículo estimulante e luteinizantes (Nandi *et al.*, 2022; Wołejko *et al.*, 2022). Segundo a ANVISA (2022), o Brasil não apresenta uma discussão sobre o uso do clorpirifós, em relação a sua toxicidade.

Justificativa e objetivos

A curiosidade que motivou este estudo surgiu da preocupação com a contaminação dos recursos hídricos, que atualmente se encontra em alerta devido à crescente contaminação dos lençóis freáticos pelo uso inadequado de agrotóxicos na produção agrícola. Não foi encontrada na literatura a utilização do bagaço da cana-de-açúcar como bioadsorvente de clorpirifós-metil. Dado que o uso de pesticidas compromete cada vez mais a saúde do ecossistema, torna-se crucial buscar métodos que possam remediar essa situação, utilizando recursos de baixo custo e aplicáveis à indústria.

O presente trabalho, tem como finalidade utilizar o bagaço da *Saccharum officinarum* como bioadsorvente na remoção do pesticida clorpirifós-metil em água, utilizando HPLC e o método de extração QuEChERS, para determinação dos resíduos de agrotóxicos nas amostras. Os objetivos específicos foram: desenvolver carvão ativo através do bagaço da cana-de-açúcar, com a finalidade de adsorção; caracterizar o material adsorvente por meio de técnicas morfológicas; verificar a influência da temperatura na adsorção, bem como o tempo de contato; desenvolver, otimizar e validar um método analítico, utilizando QuEChERS, para quantificação de resíduos de agrotóxicos em água; construir isotermas de adsorção dos agrotóxicos através de ensaios em sistemas de batelada e realizar estudos cinéticos e termodinâmicos para descrever os mecanismos envolvidos no processo de adsorção.

MÉTODOS

Preparação do carvão ativo e bruto de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (CA) foi coletado o caule no município de Crato - CE Brasil no ano de 2022. O caldo foi retirado inicialmente para evitar a propagação de microrganismos. Posteriormente o material foi lavado com água destilada para remover impurezas e seco em estufa a 100 °C por 1 hora, foi triturado em partes de 1 cm. Para preparação do carvão ativado,

material foi colocado em contato em uma solução de ácido fosfórico 85% na proporção de 2:1 (p/v) e ficou em contato com o ácido por 24 horas. Após essa etapa, a solução foi retirada, e o bagaço foi lavado três vezes com água destilada para remoção total da solução ácida e secado a 100 °C por 1 hora. Posteriormente, o bagaço passou por uma carbonização à temperatura de 300 °C por 60 minutos em uma mufla (modelo forno 7000 3P / Edg equipamentos) com potência de 60%, os cadinhos com o material foram todos fechados com papel alumínio antes da carbonização, visto que, o material apresentou uma melhor carbonização quando fechado. Ao final do processo, o biocarvão foi macerado para realização dos experimentos de adsorção.

Quadro 1: Testes para identificar a melhor temperatura e tempo na preparação dos biocarvões da cana-de-açúcar.

Testes	Temperatura	Tempo	Resposta
1	200°C	30 min	Sem carbonização
2	300°C	30min	Carbonização parcial
3	300°C	50min	Carbonização parcial
4	300°C	60min	Carbonização total

Esses testes foram realizados de forma gradual, visto que o material da cana-de-açúcar é bastante fino, com temperaturas elevadas o mesmo poderia virar cinzas, o que não seria ideal para a utilização. Os mesmos testes foram realizados com o bagaço sem ativação, e ele seguiu a mesma temperatura e tempo, ambos foram carbonizados a 300 °C em 60 minutos.

Análise morfológica da *Saccharum officinarum*

O adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, por isso, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção (Masel, 1996; Bruch 1997). Nesse contexto, realizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura para caracterização morfológica, as análises foram efetuadas com o material bruto e também no carvão ativado. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas usando um microscópio SU3500 (Hitachi, Tóquio, Japão) equipado com um detector BSE-3D, com uma voltagem de aceleração de 15 kV. As amostras foram inseridas na câmara do microscópio sem metalização, e as análises foram realizadas em baixo vácuo (50 Pa).

Preparação da solução padrão e amostras sintéticas

Foram preparadas soluções de clorpirifós-metil (alta pureza, diluído em metanol, com

uma concentração de 2000 ppm) em acetonitrila (grau HPLC), na concentração de 1000 mg L⁻¹. Foram preparadas todas as soluções nas concentrações referentes à curva de calibração, onde: temperatura em 40°C, volume de injeção 20 µL, 90% de acetonitrila, 10% de água e 290 nm. Essas soluções foram utilizadas durante a etapa de desenvolvimento e validação do método analítico. No processo de adsorção, foram produzidas amostras sintéticas, com acetonitrila e quantidades conhecidas da solução padrão de clorpirifós-metil, as quais foram armazenadas em vidros, a fim de não sofrerem alterações do meio e conservadas em temperatura baixa.

Método QuEChERS

O método de extração QuEChERS foi utilizado em todo o processo da pesquisa. O mesmo foi proposto por Anastassiades *et al.* (2003). O método tem muitas vantagens, pois se utiliza de quantidades pequenas de solvente orgânico, bem como tem uma grande recuperação em uma ampla gama de volatidade e polaridade de agrotóxicos. Durante o método de preparação QuEChERS, foi utilizado um tubo falcon de 50 mL, adicionando 5mL de acetonitrila e 5mL da solução dos testes de adsorção. A mistura foi mantida por 15 minutos em um freezer. Em seguida, retirou-se a solução do congelador e adicionou-se 2g de MgSO₄ e 1g de NaCl ao tubo depois agitado no vórtex por 60 segundos, e levado para centrífuga a 3000 rpm por 5 minutos para separar as fases. Após ocorrer a separação com uma pipeta volumétrica foram retirados 2mL do sobrenadante e colocados em outro tubo falcon de capacidade de 15mL. Posteriormente, foram adicionados 300 mg de MgSO₄ ao tubo para realizar a limpeza dos resíduos, e agitado novamente em um vortex por 60 segundos e colocado na centrífuga por 5 minutos. Após essa etapa, foi retirado o sobrenadante e filtrado com um filtro especial com poros de 0,45 µm, a solução foi posta em um vial específico de cromatografia líquida para a análise.

Ensaio de equilíbrio e isotermas de adsorção

Para Chen (2015), o processo de avaliação quantitativa da adsorção por isoterma inicia-se com o contato entre o adsorvente e a solução contendo o material a ser adsorvido, utilizando diferentes massas adsorventes, até atingir o equilíbrio. Logo após, ocorre a separação para obter a concentração de equilíbrio (C_e em mg L⁻¹) e a quantidade de material adsorvente (q em mg g⁻¹) na solução. Os estudos de isoterma foram realizados em triplicatas, as concentrações tinham uma variação de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 ppm e com 50 mg de biocarvão. Todas as soluções foram colocadas em uma mesa agitadora orbital (Nova Técnica, modelo NT712, Brasil), e filtradas posteriormente.

Nas isotermas de adsorção foram utilizados quatro modelos: Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips. No modelo de Langmuir, a adsorção ocorre em uma monocamada, com número finito de sítios de energias uniformes, os quais podem comportar apenas uma molécula adsorvida (Langmuir, 1918). Segundo Soares (1998), o modelo assume que a energia de adsorção está em uma superfície homogênea, com uma monocamada de material adsorvente e temperatura constante. A taxa de adsorção deve ser proporcional à concentração do adsorvato em solução e à área superficial do adsorvente livre onde ocorre a adsorção. A isoterma de Langmuir está descrita na equação 1:

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

Onde q_e representa a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente em equilíbrio (mg g^{-1}), q_{max} representa a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L representa a constante de interação adsorbato (L mg^{-1}), C_e representa a concentração de equilíbrio do adsorbato (mg L^{-1}).

O modelo proposto por Freundlich considera a superfície heterogênea e a adsorção em multicamada, com vários sítios de adsorção possuindo diferentes energias adsorptivas (Nascimento *et al.*, 2014). A equação **Erro! Fonte de referência não encontrada.** representa esse modelo de isoterma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Onde q_e representa a quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}), K_F a constante da isoterma de Freundlich (mg L^{-1}) (L g^{-1})^{1/n}, C_e a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}) e $1/n$ a constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

Na isoterma Temkin o calor de adsorção para todas as moléculas que cobrem o adsorvente diminui de forma linear à medida que o revestimento avança. Esta diminuição é atribuída às interações entre as moléculas de adsorção, e o processo de adsorção é caracterizado por uma dispersão uniforme das energias de ligação (Hamdaoui *et al.*, 2007).

$$q_e = q_T \ln (1 + K_T C_e) \quad (3)$$

Onde q_T representa a capacidade superficial de adsorção de contaminantes por unidade de energia de ligação e $K_T K_F$ a constante da isoterma de Temkin.

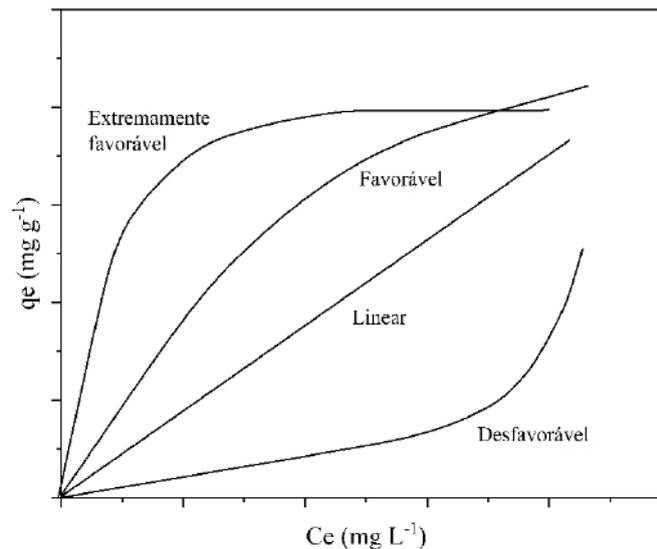
Sips desenvolveu um modelo isotérmico puramente teórico, inspirado nos modelos previamente estabelecidos por Langmuir e Freundlich. Este modelo, conhecido como modelo isotérmico de Langmuir-Freundlich ou modelo generalizado de Freundlich, abrangia a generalização das equações de Freundlich e Langmuir (Freundlich, 1932; Sips 1950) A equação que rege o modelo Sips está expresso na equação (4):

$$q_e = \frac{q_{max}K_S C_e^{1/n}}{1+K_S C_e^{1/n}} \quad (4)$$

Onde K_S ($(L \text{ mg}^{-1})^{1/n}$) é a constante de Sips.

Na figura 2 exemplifica os tipos de isotermas de adsorção, que podem apresentar diferentes modos. Como foram definidas por Nascimento *et al.*, (2014), desfavorável: refere-se a uma curva convexa para cima, indicando que a massa de adsorvente retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato. Linear: indica uma relação direta e proporcional entre a quantidade de adsorvato adsorvido e a concentração do adsorvato na solução. Favorável e extremamente favorável: quando a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta, para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluída.

Figura 2: Tipos de isoterma de adsorção



Fonte: adaptado de (Nascimento, 2014)

Estudos cinéticos

Para os estudos de adsorção em batelada foram realizados em triplicatas, no qual desenvolve uma solução de 10 mL contendo 10 ppm de agrotóxico e 50 mg do biocarvão, as triplicadas foram agitadas nos tempos de 1, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. O processo de agitação foi realizado em uma mesa agitadora com controle de temperatura (Nova Técnica, modelo NT712, Brasil), após a agitação a solução foi filtrada com um papel de celulose para retirar do adsorvato, e posteriormente foi adicionado 5 mL de acetonitrila com 5 mL da solução filtrada em tubos falcon, os mesmos foram levados ao freezer para separação das fases.

Na cinética de adsorção, foi analisada pelos modelos de pseudoprimeira ordem (PFO) e pseudosegunda ordem (PSO) não-linear. A equação de Lagergren é muito utilizada para modelar o processo de adsorção em solução que contém água (Carvalho; Fungaro; Izidoro, 2010). A equação (Lagergren, 1898), de pseudoprimeira ordem, baseada na capacidade dos sólidos, é dada pela equação 5:

$$q_t = q_e [1 - e^{-k_1 t}] \quad (5)$$

Onde:

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

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

Os dados cinéticos foram também analisados usando as cinéticas de pseudosegunda ordem, onde a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. O modelo de pseudosegunda ordem não-linear é descrito na equação (Ho; Mckay, 1999), nesse modelo, serão considerados os tempos mínimos operacionais, constantes de velocidade e as capacidades máximas de adsorção para os biocarvões.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

Onde:

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

Termodinâmica de adsorção

Na etapa da termodinâmica, foi avaliada a influência da temperatura nas faixas de 283, 298, 328 K, sendo eles, baseados nos dados das isotermas de adsorção. Após a realização desse processo, os seguintes parâmetros termodinâmicos serão determinados: variação de entalpia padrão (ΔH°), variação de entropia padrão (ΔS°), variação da energia livre padrão (ΔG°), a fim de verificar em qual temperatura a adsorção teve a sua melhor capacidade. . Os valores de ΔH° e ΔS° foram determinados a partir da inclinação e interceptação do gráfico de van't Hoff de $\ln K_{ads}$ versus $1/T$, usando a expressão dada na equação 7.

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7)$$

Onde K_{ads} é a constante de equilíbrio, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T (K) é a temperatura absoluta. Além disso, os valores de ΔG° foram calculados a partir da equação 8 .

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

Onde:

ΔG° : Variação da Energia Livre de Gibbs Padrão;

ΔH° : Variação da Entalpia Padrão

$T\Delta S^\circ$: Temperatura / Variação da Entropia Padrão

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Reavaliação de agrotóxicos. Available at: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acesoainformacao/perguntasfrequent/agrotoxicos/reavaliacao-de-agrotoxicos-2/reavaliacao-de-agrotoxicos>, 2022. Acesso em: 22 jan. 2023.

ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S. J. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction, Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC International**, v. 86, n. 2, p. 412–431, 2003.

BENEVIDES, Jorgeana Almeida J.; MARINHO, Glória. DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS POR FUNGOS - UMA REVISÃO. **HOLOS**, [S. l.], v. 2, p. 110–129, 2015. DOI: 10.15628/holos.2015.1488. Disponível em: <https://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1488>. Acesso em: 10 jul. 2023.

BOREL. L, D, M, S; LIRA. T, S; RIBEIRO. A, J; ATAÍDE. C, H; BARROZO. M, A, S. Pyrolysis of brewer’s spent grain: Kinect study and products identification. **Industrial Crops and Products**, v. 121, p. 388-395, 20 mai 2018.

BOTTÉ, E. S., JERRY, D. R., CODI KING, S., SMITH-KEUNE, C., NEGRI, A. P., Effects of chlorpyrifos on cholinesterase activity and stress markers in the tropical reef fish *Acanthochromis polyacanthus*. **Marine Pollution Bulletin**, Nova York, v. 65, 65 n. 4, p. 384-393, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025326X11004449>. Acesso em: 07 Set. 2022.

BRASIL, **Lei nº 12.305**, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, 2012.

BRASIL, **Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989**. Agrotóxicos e afins. Brasil, 1989. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L7802.htm. Acesso em: 2 out. 2023.

BRUCH, L. W.; COLE, M. W.; ZAREMBA, E. **Physical Adsorption: Forces and Phenomena**. 1 ed. Oxford: Claredon Press. 1997.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, 358-363, 2010.

CHEN, Z.; LIU, R.; HU, X.; XU, C.; LI, J. Adsorption kinetics of Cu (II) and Pb (II) onto biochar derived from waste wood: Kinetic modeling, rate-controlling steps, and equilibrium studies. **Journal of Environmental Management**, v. 304, p. 114-122, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11783-021-1491-6>. Acesso em: 20 mai 2023.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**, v 9, n.2, Brasília: Conab, 2022.

ECHEVERRI-JARAMILLO, G., JARAMILLO-COLORADO, B., SABATER-MARCO,

C. *et al.* Atividade citotóxica e estrogênica do clorpirifós e seu metabólito 3,5,6-tricloro-2-piridinol. Estudo de leveduras marinhas como potenciais indicadores de toxicidade. **Ecotoxicologia** 30 , 104–117 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10646-020-02315-z>. Acesso em: 01 mai 2024.

FREUNDLICH, H. Of the adsorption of gases. section ii. kinetics and energetics of gas adsorption. introductory paper to section ii. **Transactions of the Faraday Society**, v. 28, p. 195–201, 1932.

GOMES, H., MENEZES, J. M. C., DA COSTA, J. G. M., COUTINHO, H. D. M., TEIXEIRA, R. N. P., & DO NASCIMENTO, R. F. Socio-environmental perspective on pesticide use and food production. **Ecotoxicology and environmental safety**, vol. 197, 2020. Disponível em: [doi:10.1016/j.ecoenv.2020.110627](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110627). Acesso em 7 jun. 2022.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of hazardous Materials**, vol. 147, p. 381.2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021>. Acesso em 7 jun. 2022.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–65, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/s0032-9592(98)00112-5). Acesso em 1 jul. 2023.

HUANG, X.; CUI, E.; DUAN, C. Ecotoxicidade de clorpirifós para aquático organismos: A análise. **Ecotoxicologia e Segurança Ambiental**, v. 200, n. 110731, 2020. Disponível em: https://library.org/document/q7wg40mo-ecotoxicidade-inseticida-clorpirif%C3%B3s-para-caramujo-neotropical-%C3%A1gua-resumo.html#google_vignette. Acesso em 12 dez. 2023.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

LARA, T.I.C; GARCIA, S.D. O impacto do uso dos agrotóxicos na saúde pública: revisão de literatura. **Revista Saúde e Desenvolvimento Humano**, 8(1), 85-96, 2020. Disponível em: <https://bjhs.emnuvens.com.br/bjhs/article/view/715>. Acesso em 23 jan. 2023.

LAZZARI, Francini M.SOUZA .Andressa S. Revolução verde: Impactos sobre os conhecimentos tradicionais. **Anais do 4º Congresso Internacional de Direito e Contemporaneidade: mídias e direitos da sociedade em rede**. 2017. Disponível em: <http://coral.ufsm.br/congressodireito/anais/2017/4-3.pdf>. Acesso em 7 jun. 2022.

MARONI, M.; COLOSIO, C.; FERIOLI, A.; FAIT, A. Organochlorine pesticides. **Toxicology**, Amsterdã, v. 143, n. 1, p. 61-75, 2000. Disponível em: <https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=880128>. Acesso em 10 jun. 2023.

MASEL, R. I.; **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. 3 ed. John Wiley & Sons: NY, 1996.

MAURI, R. **Relações hídricas na fase inicial de desenvolvimento da cana-de-açúcar submetida a déficit hídrico variável**. 2011. 103 f. Dissertação (Mestrado em Irrigação e Drenagem) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Peracicaba. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11143/tde-14032012-091040/pt-br.php>. Acesso em 10 jun. 2022.

MORAES, R. F. Agrotóxicos no Brasil: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória. **Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA)**. Brasília, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ipea.gov.br/handle/11058/9371>. Acesso em 10 set. 2023.

NANDI, N. K.; VYAS, A.; JAWAID AKHTAR, M. D.; KUMAR, B. The growing concern of chlorpyrifos exposures on human and environmental health, **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 185, n. 105138, 2022. Disponível em: <https://ouci.dntb.gov.ua/en/works/4axWaOg7/>. Acesso em 20 jan. 2024.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Imprensa Universitária: Fortaleza. 2014. 255 p. ISBN 978-85-7485-186-0.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 20 set 2022.

OLIVEIRA, F. R.; PATEL, A. K.; JAISI, D. P.; ADHIKARI, S.; LU, H.; KHANAL, S. K. Environmental application of biochar: Current status and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 110-122, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.122>. Acesso em: 21 set 2023.

ORUÇ, E. O. Oxidative stress, steroid hormone concentrations and acetylcholinesterase activity in *Oreochromis niloticus* exposed to chlorpyrifos. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, Amsterdam, v. 96, n. 3, p.160-166, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048357509001527>. Acesso em: 19 set. 2022.

PAZ, J. E. M.; GARNICA, A. I. C.; CURBELO, F. D. S. Estudo da adsorção de chumbo utilizando como adsorvente bagaço de cana-de-açúcar ativado. **HOLOS**. Rio Grande do Norte, v. 8, p. 3-18, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/rmtQyyvC88wFS98w3xR7xpg/>. Acesso em: 21 jan 2023.

PELAEZ, V.; TERRA, F. H. B.; SILVA, L. R. A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder de mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente. **Revista de Economia**, v.36, n. 1, p. 27-48, 2010. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/economia/article/view/20523>. Acesso em: 29 set. 2022.

PERES, A. G.; CAMPOS, M. A. Tratamento e reciclagem de efluentes finais de lavanderias com uso de carvão ativado de osso bovino. 2007, V EPCC **Encontro Internacional de Produção Científica**, Cesumar, Maringá, 2007. Disponível em: http://www.cesumar.br/prppge/pesquisa/epcc2007/anais/aline_galhado_peres.pdf . Acesso em: 30 Maio 2022.

RAHMAN, H.U.; ASGHAR, E.; NAZIR, W.; SANDHU, M.A.; AHMED, A.; KHALID, N.

A comprehensive analysis of chlorpyrifos toxicity with special reference to endocrine disruption: Evidence of mechanisms, exposures, and mitigation strategies. **Science of the Total Environment**, v. 755, n. 2, p. 142, 2021. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33059141/>. Acesso em: 30 set. 2022.

SANTOS, F., EICHLER, P., MACHADO, G., DE MATTIA, J., DE SOUZA, G. By-products of the sugarcane industry. **Sugarcane Biorefinery**, p. 21 - 48, 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814236-3.00002-0>. Acesso em: 14 jan. 2024.

SILVA, V. L. M. M; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. S. Ilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **REMAP**, [s. l.], v. 2, 2007. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/28/64>. Acesso em: 11 dez. 2023.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface II. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, p. 1024–1026, 1950.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 1998. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/30358935.pdf>. Acesso em: 10 maio. 2022.

VIEIRA, Regine H.; VOLESKY, Boya. Biosorption: a solution to pollution?. **International microbiology**, v. 3, n. 1, p. 17-24, 2000.

WOŁEJKO, E.; ŁOZOWICKA, B.; JABŁOŃSKA-TRYPUĆ, A.; PIETRUSZYŃSKA, M.; WYDRO, U. Chlorpyrifos occurrence and toxicological risk assessment: **A review**. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 19, p. 1-25, 2022. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9566616/>. Acesso em: 20 jan. 2024.

CAPÍTULO 1

O USO DE CARVÃO ATIVADO DO BAGAÇO DA *Saccharum officinarum*, COMO BIOADSORVENTE DE CLORPIRIFÓS-METIL EM ÁGUA

Maria Dayrine Sousa Tavares ^a, Hiago de Oliveira Gomes ^b, Ellen Cristine Lopes da Silva Bento ^c, Jorge Marcell Coelho Menezes ^d, Naiara Cipriano Oliveira ^e, José Galberto Martins da Costa ^c, Raimundo Nonato Pereira Teixeira ^{a, c}

Afiliações: ^a Departamento de Diversidade Biológica e Recursos Naturais (PPGDR), Universidade Regional do Cariri, R. Cel. Antonio Luis 1161, 63105000, Crato, CE, Brasil

^b Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Campus Iguatu, Rodovia Iguatu/Várzea Alegre S/N, 63500000, Iguatu, CE, Brasil

^c Departamento de Química Biológica, Universidade Regional do Cariri, R. Cel. Antonio Luis 1161, 63105000, Crato, CE, Brasil

^d Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Cariri, Av. Ten. Raimundo Rocha, 1639, 63048-080, Juazeiro do Norte, CE, Brasil

^e Museu de Paleontologia Plácido Cidade Nuvens (MPPCN), Universidade Regional do Cariri, R. R. Plácido Cidade Nuvens 326, 63190-000, Santana do Cariri, CE, Brasil

Endereços de e-mail: dayrine.tavares@urca.br (Maria Dayrine S. Tavares); hiago.gomes@urca.br (Hiago de O. Gomes); ellen.bento@urca.br (Ellen Cristine Lopes S. Bento); jorge.menezes@ufca.edu.br (Jorge Marcell C. Menezes); naiara.cipriano@urca.br (Naiara C. Oliveira); galberto.martins@gmail.com (José Galberto M. da Costa); raimundo.teixeira@urca.br (Raimundo N. Pereira Teixeira).

1. INTRODUÇÃO

Para que a sociedade se desenvolva, a água potável deve estar disponível. Contudo, dadas as necessidades contemporâneas, a procura de uma elevada produtividade, seja nos alimentos ou com bens de consumo, ignorando por vezes os danos ambientais causados, que podem ser irreversíveis. À medida que os recursos hídricos se tornam escassos, as águas subterrâneas ficam contaminadas, as chuvas diminuem, os fluxos dos rios diminuem e o uso impróprio ou não intencional leva ao aumento da poluição. Na era atual, os problemas ambientais desvinculados de políticas públicas eficazes e da falta de coerência entre essas políticas e os setores produtivos para garantir a quantidade e a qualidade desses recursos naturais para as gerações futuras (Soares; Signor, 2021).

O cultivo intensivo é uma das principais causas da poluição da água, pois o uso de pesticidas leva à degradação da qualidade da água (Carneiro *et al.*, 2017). Os pesticidas desempenham um papel importante na agricultura moderna, pois controlam eficazmente as pragas e contribuem para o aumento da produtividade e da qualidade dos alimentos. No entanto, embora os pesticidas possam ter efeitos benéficos na produção agrícola, a sua utilização indevida pode causar graves problemas ambientais e de saúde humana porque também são tóxicos para espécies não-alvo (Coutinho, 2005; Diez, 2010).

Também é necessário enfatizar que o número de envenenamentos e mortes por pesticidas no país aumenta ano a ano. Em 2019, 25 mil pessoas no Brasil foram tratadas por intoxicações relacionadas a agrotóxicos e substâncias derivadas de agrotóxicos de 2007 a 2014. Em 2017 foram 5.238, sem contar que para cada um caso registrado, 50 não foram. A julgar pelo número de mortes por envenenamento, 2.186 pessoas morreram de 2007 a 2014 (Bombardi, 2019).

Os pesticidas organofosforados formam uma categoria heterogênea de compostos. É usado mundialmente na agricultura, controle de vetores e aplicações de pragas domésticas (Edwards; Tchounwou, 2005; Yang *et al.*, 2008). O clorpirifós, registrado em 1965, é um pesticida relativamente perigoso (classe de toxicidade II) com baixa solubilidade em água e alta absorção pelo solo (Xu, 2007). Clorpirifós-metil é um organofosfato, que é (O,O-dimetil dihidrogentiofosfato, no qual o hidrogênio do grupo hidroxila é substituído por um grupo 3,5,6-tricloropiridin-2-il). Atua como inibidor de produtos químicos agrícolas, EC 3.1.1.7 (acetilcolinesterase), poluentes ambientais, xenobióticos e pesticidas. É um inseticida usado para controlar insetos em frutas, vegetais e cereais, é um sólido cristalino granular com odor de mercaptano e solúvel em acetona, acetonitrila, benzeno, dissulfeto de carbono, tetracloreto de carbono, clorofórmio, éter, etanol, metanol, n-octanol e hexano (PubChem, 2004).

Para a determinação de resíduos de agrotóxicos, os modernos métodos de cromatografia (líquida ou gasosa) e espectroscopia se destacam por apresentarem alta eficiência de separação e permitirem obter informações sobre a estrutura do analito (Gomes *et al.*, 2020). A busca por alternativas aos métodos convencionais com baixo custo e eficiência é crescente, nos últimos anos têm sido realizadas pesquisas sobre a utilização de diversos biossorventes na adsorção (Demirbas, 2008; Kurniawan, 2006). Atualmente, o uso de carvão ativado no tratamento de efluentes tem sido muito eficaz, porém, seu alto custo aumenta a necessidade de pesquisa de fontes mais econômicas de adsorvente (Peres; Campos, 2007).

De acordo com Bandão (2006), o bagaço de cana possui grande capacidade de adsorção por ser hidrofóbico e possuir elevada área superficial. Esta eficiência é garantida pela presença de grupos funcionais responsáveis por criar uma ligação entre o adsorvente e a superfície biossorvente (Abdelhafez; Li, 2016). Além disso, não há estudos relacionados à adsorção com clorpirifós-metil utilizando a *Saccharum officinarum*. Assim, o presente trabalho buscou avaliar o potencial do carvão ativo desenvolvido através do bagaço de cana-de-açúcar, como bioadsorvente de clorpirifós-metil em meio aquoso, aplicando estudo de adsorção em processos de batelada e utilizando QuEChERS e HPLC, para quantificação de resíduos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação do carvão ativo e bruto de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (CA) foi coletado o caule no município de Crato - CE Brasil no ano de 2022. O caldo foi retirado inicialmente para evitar a propagação de microrganismos. Posteriormente o material foi lavado com água destilada para remover impurezas e seco em estufa a 100 °C por 1 hora, foi triturado em partes de 1 cm. Para preparação do carvão ativado, material foi colocado em contato em uma solução de ácido fosfórico 85% na proporção de 2:1 (p/v) e ficou em contato com o ácido por 24 horas. Após essa etapa, a solução foi retirada, e o bagaço foi lavado três vezes com água destilada para remoção total da solução ácida e secado a 100 °C por 1 hora. Posteriormente, o bagaço passou por uma carbonização à temperatura de 300 °C por 60 minutos em uma mufla (modelo forno 7000 3P / Edg equipamentos) com potência de 60%, os cadinhos com o material foram todos fechados com papel alumínio antes da carbonização, visto que, o material apresentou uma melhor carbonização quando fechado. Ao final do processo, o biocarvão foi macerado para realização dos experimentos de adsorção.

Quadro 1: Testes para identificar a melhor temperatura e tempo na preparação dos biocarvões da cana-de-açúcar.

Testes	Temperatura	Tempo	Resposta
1	200°C	30 min	Sem carbonização
2	300°C	30min	Carbonização parcial
3	300°C	50min	Carbonização parcial
4	300°C	60min	Carbonização total

Esses testes foram realizados de forma gradual, visto que o material da cana-de-açúcar é bastante fino, com temperaturas elevadas o mesmo poderia virar cinzas, o que não seria ideal para a utilização. Os mesmos testes foram realizados com o bagaço sem ativação, e ele seguiu a mesma temperatura e tempo, ambos foram carbonizados a 300 °C em 60 minutos.

2.2 Análise morfológica da *Saccharum officinarum*

O adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, por isso, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção (Masel, 1996; Bruch 1997). Nesse contexto, realizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura para caracterização morfológica, as análises foram efetuadas com o material bruto e também no carvão ativado. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas usando um microscópio SU3500 (Hitachi, Tóquio, Japão) equipado com um detector BSE-3D, com uma voltagem de aceleração de 15 kV. As amostras foram inseridas na câmara do microscópio sem metalização, e as análises foram realizadas em baixo vácuo (50 Pa).

2.3 Preparação da solução padrão e amostras sintéticas

Foram preparadas soluções de clorpirifós-metil (alta pureza, diluído em metanol, com uma concentração de 2000 ppm) em acetonitrila (grau HPLC), na concentração de 1000 mg L⁻¹. Foram preparadas todas as soluções nas concentrações referentes à curva de calibração, onde: temperatura em 40°C, volume de injeção 20 µL, 90% de acetonitrila, 10% de água e 290 nm. Essas soluções foram utilizadas durante a etapa de desenvolvimento e validação do método analítico. No processo de adsorção, foram produzidas amostras sintéticas, com acetonitrila e quantidades conhecidas da solução padrão de clorpirifós-metil, as quais foram armazenadas em vidros, a fim de não sofrerem alterações do meio e conservadas em temperatura baixa.

2.4 Método QuEChERS

O método de extração QuEChERS foi utilizado em todo o processo da pesquisa. O mesmo foi proposto por Anastassiades *et al.* (2003). O método tem muitas vantagens, pois se utiliza de quantidades pequenas de solvente orgânico, bem como tem uma grande recuperação em uma ampla gama de volatidade e polaridade de agrotóxicos. Durante o método de preparação QuEChERS, foi utilizado um tubo falcon de 50 mL, adicionando 5mL de acetonitrila e 5mL da solução dos testes de adsorção. A mistura foi mantida por 15 minutos em um freezer. Em seguida, retirou-se a solução do congelador e adicionou-se 2g de $MgSO_4$ e 1g de NaCl ao tubo depois agitado no vórtex por 60 segundos, e levado para centrífuga a 3000 rpm por 5 minutos para separar as fases. Após ocorrer a separação com uma pipeta volumétrica foram retirados 2mL do sobrenadante e colocados em outro tubo falcon de capacidade de 15mL. Posteriormente, foram adicionados 300 mg de $MgSO_4$ ao tubo para realizar a limpeza dos resíduos, e agitado novamente em um vortex por 60 segundos e colocado na centrífuga por 5 minutos. Após essa etapa, foi retirado o sobrenadante e filtrado com um filtro especial com poros de 0,45 μm , a solução foi posta em um vial específico de cromatografia líquida para a análise.

2.5 Ensaios de equilíbrio e isotermas de adsorção

Para Chen (2015), o processo de avaliação quantitativa da adsorção por isoterma inicia-se com o contato entre o adsorvente e a solução contendo o material a ser adsorvido, utilizando diferentes massas adsorventes, até atingir o equilíbrio. Logo após, ocorre a separação para obter a concentração de equilíbrio (C_e em $mg L^{-1}$) e a quantidade de material adsorvente (q em $mg g^{-1}$) na solução. Os estudos de isoterma foram realizados em triplicatas, as concentrações tinham uma variação de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 ppm e com 50 mg de biocarvão. Todas as soluções foram colocadas em uma mesa agitadora orbital (Nova Técnica, modelo NT712, Brasil), e filtradas posteriormente.

Nas isotermas de adsorção foram utilizados quatro modelos: Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips. No modelo de Langmuir, a adsorção ocorre em uma monocamada, com número finito de sítios de energias uniformes, os quais podem comportar apenas uma molécula adsorvida (Langmuir, 1918). Segundo Soares (1998), o modelo assume que a energia de adsorção está em uma superfície homogênea, com uma monocamada de material adsorvente e temperatura constante. A taxa de adsorção deve ser proporcional à concentração do adsorvato em solução e à área superficial do adsorvente livre onde ocorre a adsorção. A isoterma de Langmuir está descrita na equação 1:

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

Onde q_e representa a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente em equilíbrio (mg g^{-1}), q_{max} representa a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L representa a constante de interação adsorbato (L mg^{-1}), C_e representa a concentração de equilíbrio do adsorbato (mg L^{-1}).

O modelo proposto por Freundlich considera a superfície heterogênea e a adsorção em multicamada, com vários sítios de adsorção possuindo diferentes energias adsorptivas (Nascimento *et al.*, 2014). A equação **Erro! Fonte de referência não encontrada.** representa esse modelo de isoterma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Onde q_e representa a quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}), K_F a constante da isoterma de Freundlich (mg L^{-1}) (L g^{-1})^{1/n}, C_e a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}) e $1/n$ a constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

Na isoterma Temkin o calor de adsorção para todas as moléculas que cobrem o adsorvente diminui de forma linear à medida que o revestimento avança. Esta diminuição é atribuída às interações entre as moléculas de adsorção, e o processo de adsorção é caracterizado por uma dispersão uniforme das energias de ligação (Hamdaoui *et al.*, 2007).

$$q_e = q_T \ln (1 + K_T C_e) \quad (3)$$

Onde q_T representa a capacidade superficial de adsorção de contaminantes por unidade de energia de ligação e K_T K_F a constante da isoterma de Temkin.

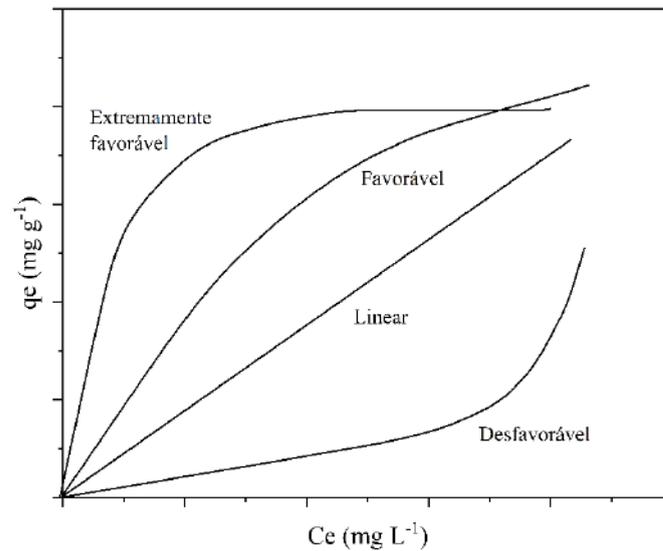
Sips desenvolveu um modelo isotérmico puramente teórico, inspirado nos modelos previamente estabelecidos por Langmuir e Freundlich. Este modelo, conhecido como modelo isotérmico de Langmuir-Freundlich ou modelo generalizado de Freundlich, abrangia a generalização das equações de Freundlich e Langmuir (Freundlich, 1932; Sips 1950) A equação que rege o modelo Sips está expresso na equação (4):

$$q_e = \frac{q_{max}K_S C_e^{1/n}}{1+K_S C_e^{1/n}} \quad (4)$$

Onde $K_S ((L \text{ mg}^{-1})^{1/n})$ é a constante de Sips.

Na figura 2 exemplifica os tipos de isotermas de adsorção, que podem apresentar diferentes modos. Como foram definidas por Nascimento *et al.*, (2014), desfavorável: refere-se a uma curva convexa para cima, indicando que a massa de adsorvente retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato. Linear: indica uma relação direta e proporcional entre a quantidade de adsorvato adsorvido e a concentração do adsorvato na solução. Favorável e extremamente favorável: quando a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta, para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluída.

Figura 2: Tipos de isoterma de adsorção



Fonte: adaptado de (Nascimento, 2014)

2.6 Estudos cinéticos

Para os estudos de adsorção em batelada foram realizados em triplicatas, no qual desenvolve uma solução de 10 mL contendo 10 ppm de agrotóxico e 50 mg do biocarvão, as triplicadas foram agitadas nos tempos de 1, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. O processo de agitação foi realizado em uma mesa agitadora com controle de temperatura (Nova Técnica, modelo NT712, Brasil), após a agitação a solução foi filtrada com um papel de celulose para retirar do adsorvato, e posteriormente foi adicionado 5 mL de acetonitrila com 5 mL da solução filtrada em tubos falcon, os mesmos foram levados ao freezer para separação das fases.

Na cinética de adsorção, foi analisada pelos modelos de pseudoprimeira ordem (PFO) e pseudosegunda ordem (PSO) não-linear. A equação de Lagergren é muito utilizada para modelar o processo de adsorção em solução que contém água (Carvalho; Fungaro; Izidoro, 2010). A equação (Lagergren, 1898), de pseudoprimeira ordem, baseada na capacidade dos sólidos, é dada pela equação 5:

$$q_t = q_e [1 - e^{-k_1 t}] \quad (5)$$

Onde:

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

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

Os dados cinéticos foram também analisados usando as cinéticas de pseudosegunda ordem, onde a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. O modelo de pseudosegunda ordem não-linear é descrito na equação (Ho; Mckay, 1999), nesse modelo, serão considerados os tempos mínimos operacionais, constantes de velocidade e as capacidades máximas de adsorção para os biocarvões.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

Onde:

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

2.7 Termodinâmica de adsorção

Na etapa da termodinâmica, foi avaliada a influência da temperatura nas faixas de 283, 298, 328 K, sendo eles, baseados nos dados das isotermas de adsorção. Após a realização desse processo, os seguintes parâmetros termodinâmicos serão determinados: variação de entalpia padrão (ΔH°), variação de entropia padrão (ΔS°), variação da energia livre padrão (ΔG°), a fim de verificar em qual temperatura a adsorção teve a sua melhor capacidade. Os valores de ΔH° e ΔS° foram determinados a partir da inclinação e interceptação do gráfico de van't Hoff de $\ln K_{\text{ads}}$ versus $1/T$, usando a expressão dada na equação 7.

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7)$$

Onde K_{ads} é a constante de equilíbrio, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T (K) é a temperatura absoluta. Além disso, os valores de ΔG° foram calculados a partir da equação 8 .

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

Onde:

ΔG° : Variação da Energia Livre de Gibbs Padrão;

ΔH° : Variação da Entalpia Padrão

$T\Delta S^\circ$: Temperatura / Variação da Entropia Padrão

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise morfológica dos biocarvões

A caracterização morfológica para observar as estruturas presentes nos biocarvões foi realizado no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Nesse microscópio um feixe de elétrons que contém alta energia é utilizado para examinar a superfície do material, auxiliando na identificação da composição do adsorvente (Lim *et al.*, 2021). O bagaço da CA é um material fibroso composto por 50% de celulose, 25% de lignina e 25% de hemicelulose. As fibras são importantes para a produção de biocombustíveis, papel, e biocompósitos, no entanto, a lignina é uma fonte de energia renovável. Ainda é válido ressaltar que as fibras têm a finalidade de promover a sustentabilidade ambiental ao contribuir para o sequestro de carbono (Su *et al.*, 2015).

Nas figuras 3:(a) e 4:(a) nota-se que ambos os biocarvões apresentam estruturas porosas internas de alimentação do vegetal, que indica um elemento favorável para o processo de adsorção. Na fig. 4:(a), contém uma cavidade oca chamada de lúmen que armazena substâncias celulares e desempenha uma função no transporte de substância dentro da célula. Durante o processo com tratamento ácido, o lúmen pode aumentar significativamente sua cavidade (Smith *et al.*, 2014).

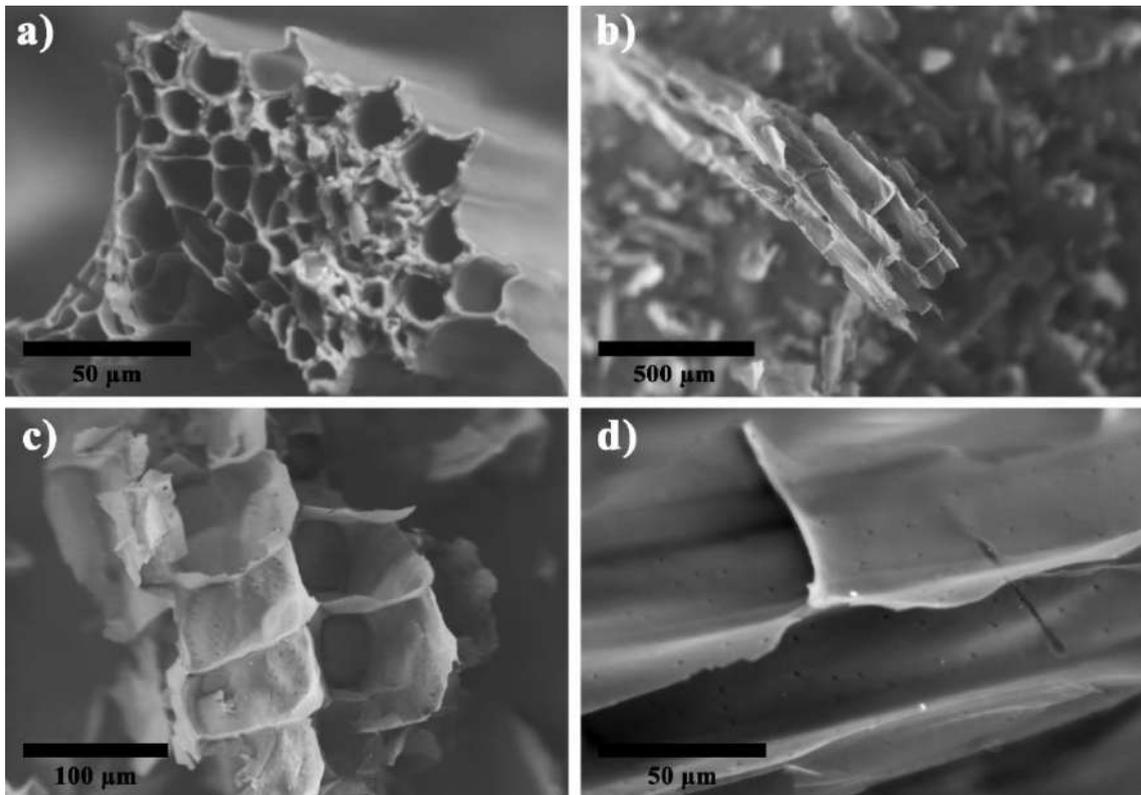
As figuras 3:(b) e 4:(b) é possível ver o carvão bruto e ácido, respectivamente, com as mesmas estruturas fibrosas presentes em vegetais. Entretanto, o biocarvão ácido na fig. 4:(b) apresenta uma parede celular solta com afrouxamento da parte fibrosa. Para Silva (2014), o

tratamento com ácido diluído favorece o rompimento da parede celular, e a matriz do vegetal apresenta uma forma solta.

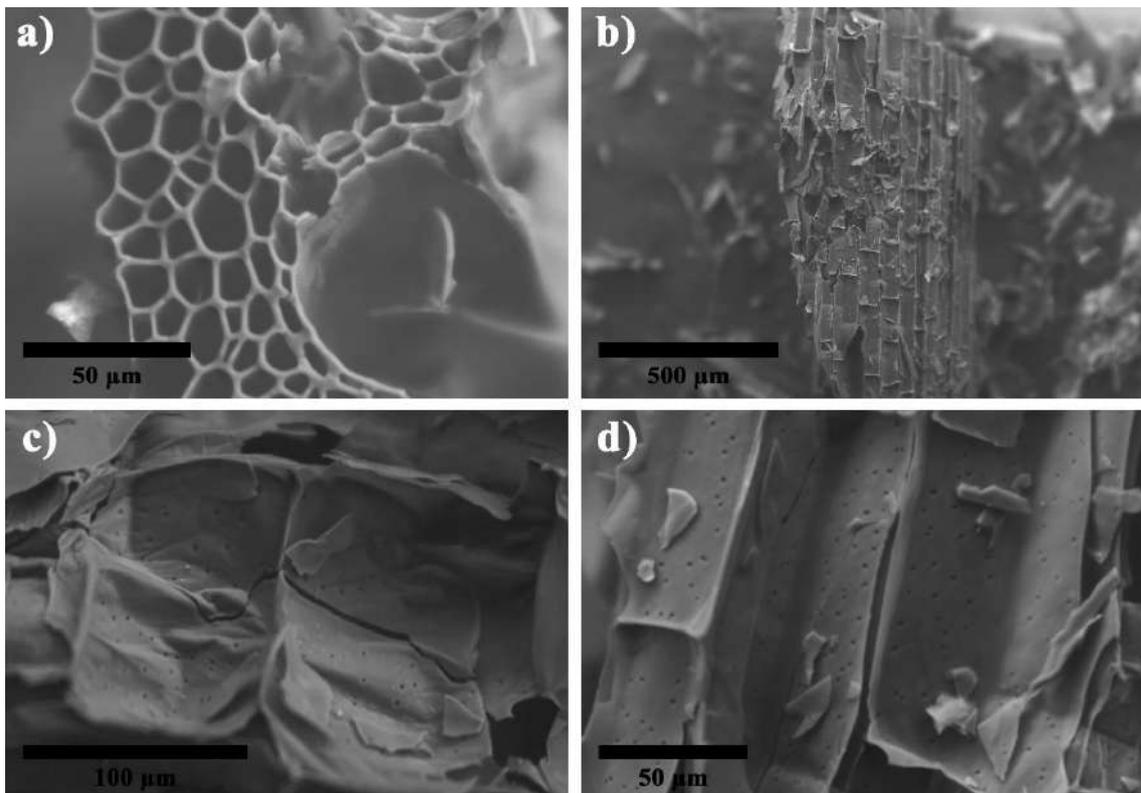
A fig. 3:(c) do biocarvão bruto contém uma estrutura semelhante ao favo de mel, que se refere a primeira camada dos vegetais (lignina), porém, após a ativação desse material na fig. 4:(c), observa-se a ausência dessa estrutura de cera superficial, tendo uma superfície lisa e, conseqüentemente, a lignina ausente. A mesma foi perdida durante o processo de ativação, seja por contato direto com o ácido fosfórico e/ou na lavagem para a retirada do ácido. Segundo Zhang *et al.*, (2021), na ativação com NaOH, o bagaço de cana-de-açúcar tem uma remoção parcial tanto da lignina como hemicelulose, deixando a superfície macia e com alguns microporos na superfície.

Baseando na afirmação anterior, as figuras 3:(d) e 4:(d) possuem a presença de microporos nos dois materiais, porém, no biocarvão com ativação esses microporos contêm uma maior quantidade, logo, o contato com o ácido favoreceu o aparecimento desses microporos na estrutura do bagaço da cana-de-açúcar. Os microporos ou pits, são estruturas essenciais para a comunicação celular, para o transporte de fluidos em uma planta, permitindo a passagem de íons, águas e outros componentes. Nas plantas vasculares, como a cana-de-açúcar (CA), o transporte de seiva bruta através do xilema. Para Reddy e Yang (2008), os pits estão presentes em fibras lignocelulósicas, contudo, a estrutura aparece recoberta com as camadas superficiais do vegetal, que após o tratamento químico foram retiradas.

Figuras 3 - a), b), c) e d) – Biocarvão do bagaço da cana-de-açúcar bruta.



Figuras 4 - a), b), c) e d) – Biocarvão do bagaço da cana-de-açúcar com ativação ácida.



3.2 Cinética de adsorção

A cinética é a taxa de remoção, definida pelo tempo de contato entre o adsorvente

(material que adsorve) e o adsorvato (substância adsorvidas). Nesse processo ocorre a transferência de massa de um ou mais componentes que estão em uma massa líquida externa, para interior do adsorvente. Esses componentes migram através dos macroporos até alcançarem as regiões mais internas da partícula do adsorvente (Nascimento *et al.*, 2014). Esse processo é importante para várias aplicações na indústria, como separação de gases, bem como na purificação de água.

As figura 5 e 6 ilustram o impacto do período de agitação na adsorção do agrotóxico em duas amostras de biocarvões. O carvão bruto (CAB) na fig. 5, obteve o equilíbrio de adsorção em 120 minutos, contudo, para o carvão ativo (CAA) na fig. 6 esse equilíbrio ocorreu de aproximadamente 30 minutos. Segundo Wang e Guo (2020), nos estudos de cinética de adsorção, o alcance do equilíbrio é dado pela taxa de adsorção de uma molécula na superfície do adsorvente se equivale à taxa de dessorção de moléculas de volta na fase fluida, logo, a quantidade que foi adsorvida permanece constante.

Quando observado as duas amostras, o CAA apresentou um equilíbrio mais rápido quando comparado ao CAB, por consequência da ativação com ácido fosfórico. Para Zhang *et al.*, (2021), quando o material é ativado aumenta significativamente a porosidade e a área superficial, melhorando assim, a capacidade de adsorção e a cinética, oferecendo mais sítios ativos para o contato com os adsorvatos. Diante dessa afirmação é possível concluir que a ativação do bagaço da CA favorece o tempo de adsorção.

Figura 5: Cinética de adsorção do clorpirifós-metil com o carvão bruto da cana-de-açúcar, na concentração de 10 ppm e 283 K. Com os modelos de pseudoprimeira ordem (PFO) e pseudosegunda ordem (PSO).

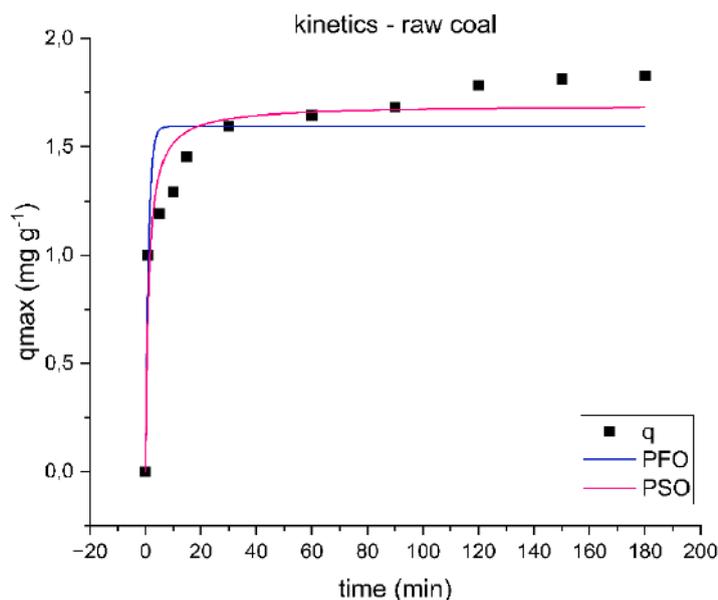
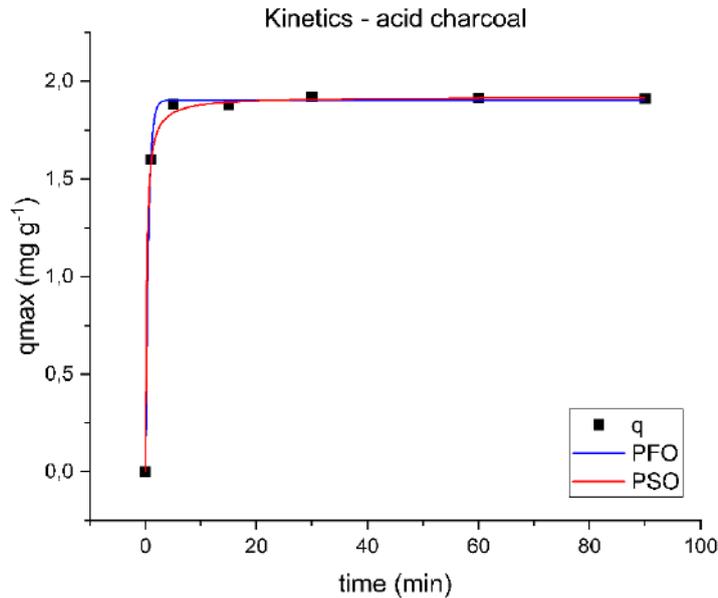


Figura 6: Cinética de adsorção do clorpirifós-metil com o carvão ativado da cana-de-açúcar, na concentração de 10 ppm e 283 K. Com os modelos de pseudoprimeira ordem (PFO) e pseudo segunda ordem (PSO).



Os modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO), são bastantes utilizados para descrever a cinética de adsorção, possibilitando verificar os parâmetros cinéticos, prever a eficiência dos processos de adsorção, e os tempos necessário para ocorrer o equilíbrio (Chen *et al.*, 2022; Araújo *et al.*, 2023). O PFO tem um modelo linear entre a quantidade de adsorvente que foi adsorvida e o tempo, entretanto, o PSO assume uma relação não-linear, com fundamento na adsorção em superfícies heterogêneas ou a difusão intrapartícula (Gupta *et al.*, 2021). Os parâmetros do modelo cinético, juntamente com os valores ajustados do coeficiente de correlação (R^2_{ajustado}) e a soma dos quadrados dos resíduos (RSS) obtidos, estão apresentados na Tabela 1.

A avaliação da adequação dos modelos cinéticos foi realizada com base na proximidade dos valores de R^2_{ajustado} a 1 e nos menores valores de RSS. Com isso, observou-se que o modelo PFO foi o mais adequado para descrever a adsorção de clorpirifós-metil utilizando o adsorvente CAA. Para Silva *et al.*, (2023), o PFO é mais adequando para sistemas que apresentam a adsorção rápida no início e diminui quando o equilíbrio se encontra próximo, considerando a adsorção em uma superfície homogênea. Contudo, o modelo PSO mostrou-se mais adequado para descrever a adsorção utilizando o CAB. De acordo com Xu *et al.*, (2022), o modelo de PSO é mais propício para descrever a cinética de adsorção quando contém uma alta concentração inicial do adsorvato e quando a adsorção é influenciada pela interação química entre adsorvato e sítios ativos do carvão.

Tabela 1: Parâmetros cinéticos para adsorção de clorpirifós-metil utilizando dois tipos de biocarvão provenientes da cana-de-açúcar.

Adsorvente	PFO			PSO		
	K_1	$R^2_{\text{ajust.}}$	RSS	K_2	$R^2_{\text{ajust.}}$	RSS
Carvão bruto	0,90032	0,84077	0,40933	0,5055	0,92404	0,19526
Carvão ativado	1,83703	0,99944	0,00141	2,33616	0,9176	1,05216

3.3 Isoterma de adsorção

A relação das isotermas de adsorção está associada à quantidade de partículas adsorvidas por unidade de massa do adsorvente, em equilíbrio com a concentração do adsorvato, em uma temperatura específica que permanece constante (Oliveira, 2018). Alterações nas formas das isotermas, podem ocorrer por alguns fatores, como: temperatura, parâmetros e o tipo de adsorvente utilizado (Nascimento *et al.*, 2014; Gomes, 2013; Saraiva, 2017). Para a obtenção de uma isoterma de adsorção, ocorre quando uma massa de um determinado adsorvente é inserida em um volume com série de soluções por meio de concentrações iniciais diferentes e conhecidas (Nascimento *et al.*, 2014). Os resultados são esquematizados usando q_e (capacidade de adsorção em equilíbrio (mg g^{-1})) versus C_e (concentração de pesticida na alíquota em equilíbrio (mg L^{-1})).

As isotermas de adsorção para os biocarvões CAB e CAA, foram realizadas em três temperaturas 283, 298 e 313 K. Para a figura 7 referente ao CAB 283 K, os dois modelos que convergiram com os dados mostrou uma isoterma desfavorável, visto que, algumas isotermas podem funcionar bem em uma determinada concentração, e fora dessas fixas o ajuste pode não ocorrer. Entretanto, é possível verificar nas figuras 8 e 9 o CAB 298 e 313 K todos os modelos de isoterma seguiram a forma linear. Observa-se na figura 10 apresenta o CAA 283 K, os modelos de isotermas mostraram formas lineares no gráfico. Para as figuras 11 e 12, nas temperaturas 298 e 313 K respectivamente do mesmo carvão, apenas o modelo de Sips para ambas temperaturas apresentou uma isoterma favorável, enquanto os demais modelos seguiram um padrão de isoterma linear.

Nas isotermas de adsorção foram utilizados quatro modelos: Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips. Cada modelo de isoterma tem sua especificidade e, se o comportamento da adsorção do sistema não se alinhar, a convergência pode não ocorrer. Exemplo disso: a isoterma do CAB expôs adversidades na convergência dos dados, como os modelos de isoterma, para as temperaturas de 283 e 313 K, apenas Sips e Freundlich conseguiram ajuste aos pontos da curva. Contudo, a isoterma do CAA teve uma boa correlação dos dados para todos os quatro modelos

utilizados na pesquisa, como exemplifica as figuras 10, 11 e 12. De acordo com Wang e Guo (2020), uma boa concordância dos modelos de isoterma com os dados valida a aplicabilidade do modelo para o sistema específico, mostrando que os parâmetros calculados são representativos dos fenômenos reais observados no processo de adsorção.

Figura 7: Isotermas de adsorção do carvão bruto da cana-de-açúcar em 283 K.

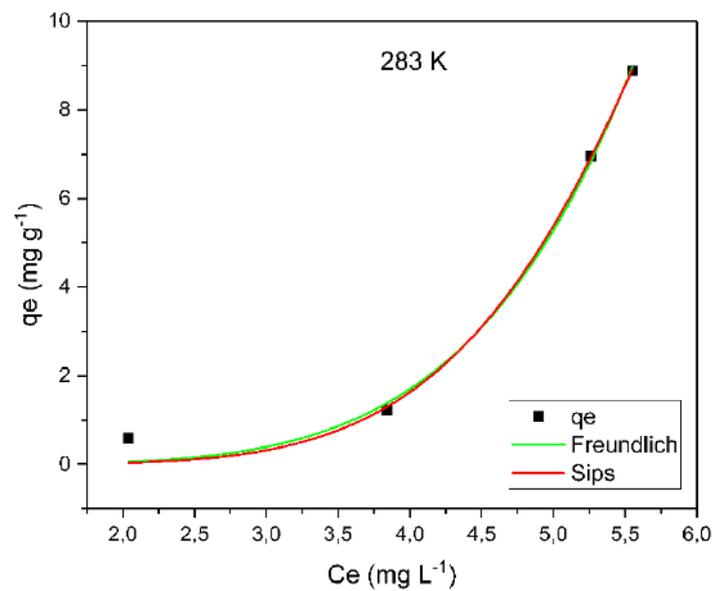


Figura 8: Isotermas de adsorção do carvão bruto da cana-de-açúcar em 298 K.

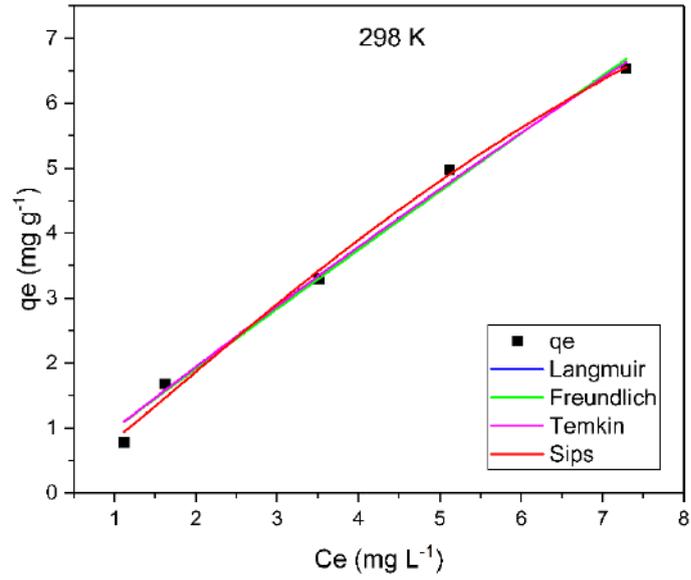


Figura 9: Isotermas de adsorção do carvão bruto da cana-de-açúcar em 313 K.

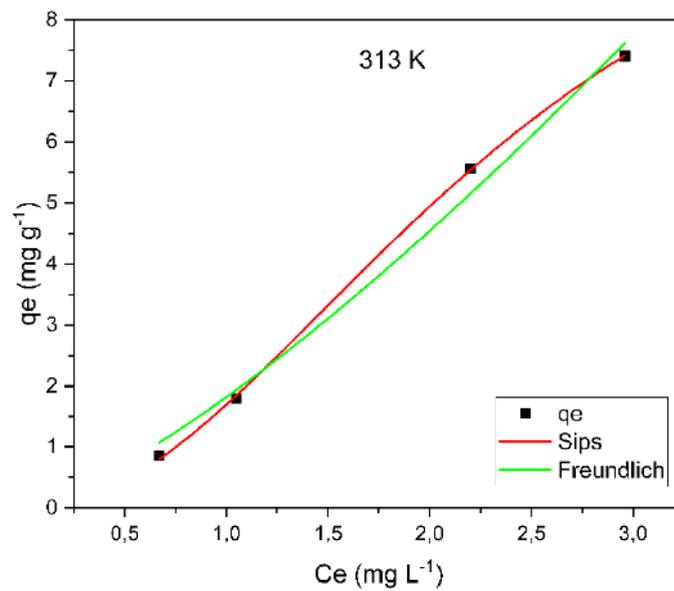


Figura 10: Isotermas de adsorção do carvão ativado da cana-de-açúcar em 283 K.

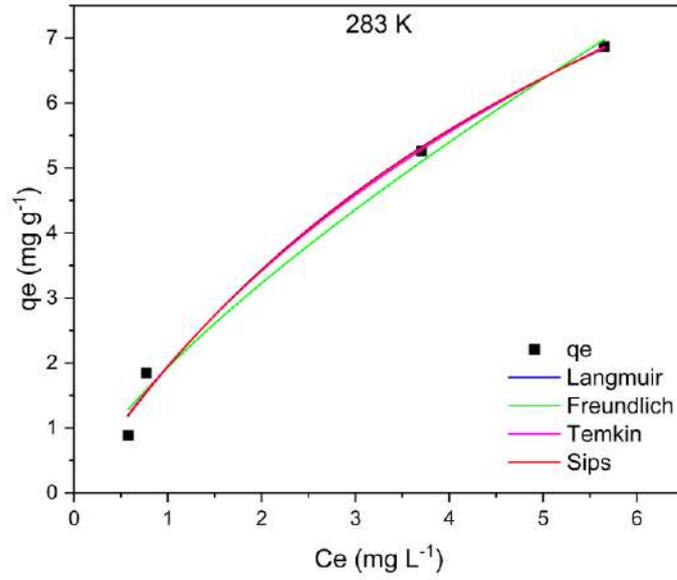


Figura 11: Isotermas de adsorção do carvão ativado da cana-de-açúcar em 298 K.

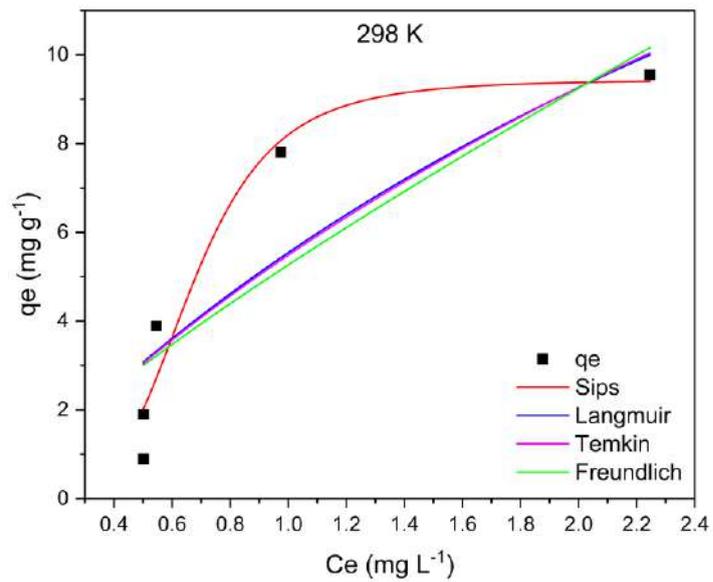
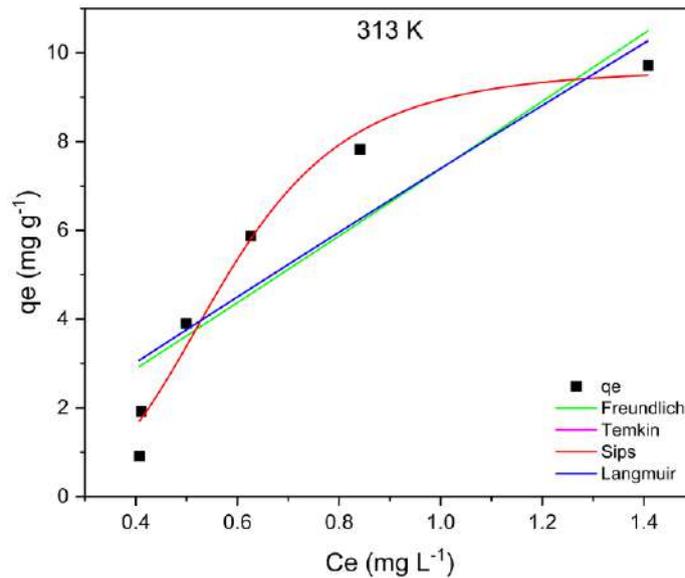


Figura 12: Isotermas de adsorção do carvão ativado da cana-de-açúcar em 313 K.



O R^2_{ajustado} indica a proporção da variabilidade nos dados, que é identificada pelo modelo de regressão. Um valor próximo de 1 significa que quase toda a variação nos dados de adsorção pode ser explicada pelo modelo escolhido. Dada essa informação, os valores de R^2_{ajustado} nas isotermas de adsorção do CAB na temperatura de 283 K, mostraram que o melhor modelo é Freundlich, entretanto, para as temperaturas de 298 e 313 K, Sips obteve o resultado do R^2_{ajustado} mais ideal. Considerando a isoterma do CAA, apresentou os mesmos modelos com melhor R^2_{ajustado} , sendo 283 K Freundlich e 298 e 313 K para Sips.

O RSS é uma medida que quantifica a diferença entre os valores que foram observados e os valores previstos no modelo. Nos estudos de isotermas de adsorção, o RSS menor indica que o modelo apresenta está bem ajustado aos dados experimentais (Foo e Hameed, 2010). Entretanto, um RSS maior sugere que o modelo não teve um ajuste com a variabilidade dos dados. Com base nessa afirmação, é possível verificar na tabela 2 o CAB na temperatura de 283 e 313 K obteve Sips com o melhor RSS, para 298 K Freundlich obteve o mais adequado. Para o CAA na tabela 3, o RSS na temperatura de 283 K o modelo de Temkin apresentou o menor número, nas condições de 298 e 313 K o modelo de Sips é melhor.

O q_{max} em uma isoterma de adsorção, refere-se à quantidade máxima de adsorbato que pode ser adsorvida por unidade de massa do adsorvente, quando todos os sítios de adsorção estão preenchidos. Na tabela 2 e 3, apresentam o modelo de Sips como mais favorável para descrever o q_{max} de ambos os carvões, em virtude do modelo de Langmuir não exibir uma boa

		K	R ² _{ajust.}	RSS	q _{max}	
Ativado	298K	Langmuir	0,24495	0,70696	12,31912	-
		Freundlich	5,26633	0,67917	13,48725	-
		Temkin	0,56131	0,70307	12,48282	-
		Sips	6,64012	0,90274	2,72584	9,43528
			K	R ² _{ajust.}	RSS	q _{max}
	313K	Langmuir	0,03617	0,78041	10,2611	-
		Freundlich	7,38724	0,78013	10,27439	-
		Temkin	0,06966	0,78035	10,26371	-
Sips		12,60006	0,96821	1,11424	9,65667	

3.4 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos, tais como a mudança de energia livre de Gibbs (ΔG°), a entropia (ΔS°) e a entalpia (ΔH°), desempenham um papel importante na determinação do tipo de adsorção, seja ela exotérmica, endotérmica ou espontânea. Os testes de equilíbrio foram conduzidos em temperaturas de 283, 298 e 313 K. Os dados da tabela 4, indicaram que, em temperatura mais baixa, a capacidade de adsorção do CAA e CAB verificou-se mais viável, logo, sugere que ambos apresentaram natureza exotérmica. O ΔG° de ambos carvões apresentaram valores negativos, indicando que o processo é espontâneo e favorável.

Figura 13: Termodinâmica de adsorção utilizando o carvão bruto da cana-de-açúcar, em (283, 298 e 313 K).

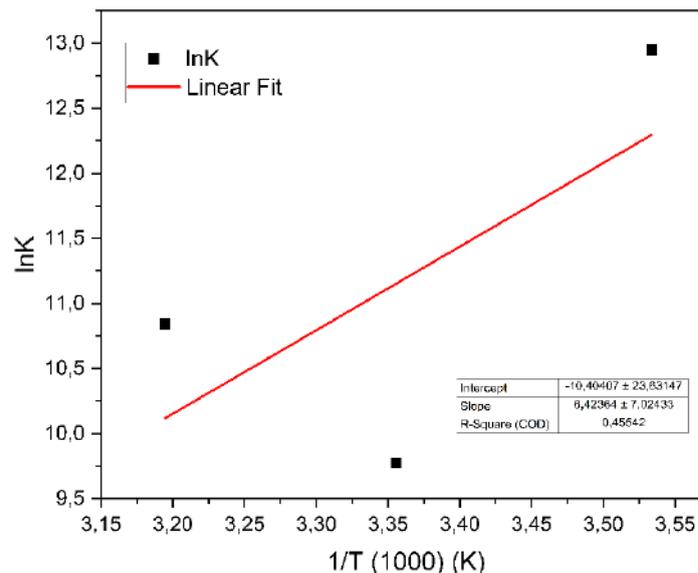


Figura 14: Termodinâmica de adsorção utilizando o carvão ativado da cana-de-açúcar, em (283, 298 e 313 K).

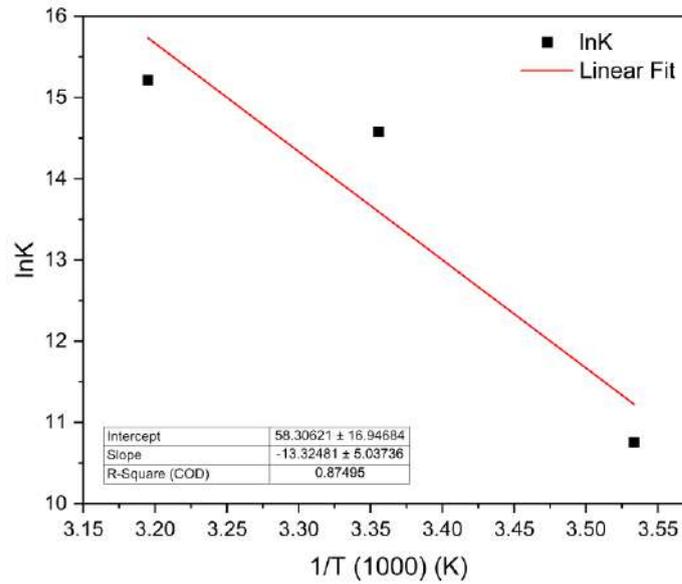


Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do utilizando o carvão bruto e ativado da cana-de-açúcar.

Adsorvente	ΔH° (kJ mol ⁻¹) 1)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹) 1)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)		
			283 K	298 K	313 K
Bruto	-53,4061	-0,0865	-28,9268	-27,6293	-26,3318
Ativado	110,78405	0,484756	-26,40192	-33,67326	-40,9446

4. CONCLUSÕES

- O estudo mostrou que o biocarvão derivado da cana-de-açúcar possui uma capacidade de adsorção significativa.
- As análises morfológicas demonstraram as principais estruturas que favoreceram o processo de adsorção.
- O modelo PFO revelou-se mais apropriado para descrever a adsorção do clorpirifós-metil usando o adsorvente, da mesma forma que o modelo PSO demonstrou ser mais adequado para descrever a adsorção usando o CAB.
- O modelo de Sips apresentou uma correlação mais robusta com os dados experimentais para as duas amostras de biocarvões, na isoterma o processo se descreveu como exotérmico.
- A termodinâmica de adsorção, o CAA e o CAB apresentaram-se de forma espontânea e favorável.
- Contudo, o CAA obteve melhores resultados para cinética, isoterma e termodinâmica, ou seja, o material tem maior potencialidade de adsorção quando ativado.

REFERÊNCIAS

- ABDELHAFEZ, A. A.; LI, J. Removal of Pb (II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 61, p. 367–375, 2016.
- ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S. J. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC International**, v. 86, n. 2, p. 412–431, 2003.
- ARAÚJO, L. G. S.; SILVA, R. R. S.; SANTOS, T. F.; MARTINS, A. C. C.; SANTOS, S. C. L. Adsorption kinetics of methylene blue onto activated carbon: Comparison of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 4, p. 106195, 2023.
- BOMBARDI, L. Discutir agrotóxicos é discutir nosso projeto de nação. **ABRASCO**, Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <https://abrasco.org.br/larissa-bombardi-discutir-agrotoxicos-e-discutir-qual-projeto-de-nacao-a-gente-tem/>. Acesso em: 17 fev. 2024.
- BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso de bagaço de cana como bioadsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes**. 2006. 160f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Uberlândia, Brasil. 2006.
- BRUCH, L. W.; COLE, M. W.; ZAREMBA, E. **Physical Adsorption: Forces and Phenomena**. 1 ed. Oxford: Clarendon Press. 1997.
- CARNEIRO, J. J.; CARDOSO, I. M.; SILVA, A. L. M. S.; FERRARI, L. T.; PONTES, L. M.; FERNANDES, R. B. A.; CARVALHO, A. F.; FERNANDES FILHO, E. I. Agricultores afirmam: a água aumenta com a transição agroecológica. **Revista Brasileira de Agroecologia**, v. 12, n. 1, p. 52-58, 2017.
- CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, 358-363, 2010.
- CHEN, X. Modeling of experimental adsorption isotherm data. **Information**, v. 6, n. 1, p. 14-22, 2015.
- CHEN, Z.; LIU, R.; HU, X.; XU, C.; LI, J. Adsorption kinetics of Cu(II) and Pb(II) onto biochar derived from waste wood: Kinetic modeling, rate-controlling steps, and equilibrium studies. **Journal of Environmental Management**, v. 304, p. 114122, 2022.
- COUTOINHO, C.F. B.; TANIMOTO, S. T.; GALLI, A.; GARBELLINI, G. S.; TAKAYAMA, M.; AMARAL, R. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Pesticidas: mecanismo de ação, degradação e toxidez. **Pesticidas**, v. 15, p 65-72, 2005.
- DEMIRBAS, A. A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: review. **Journal of hazardous Materials**, vol.157, p. 220, 2008.
- DIEZ, M. Biological aspects involved in the degradation of organic pollutants. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 10, n. 3, p.244-267, 2010.
- EDWARDS, F. L.; TCHOUNWOU, P. B. Environmental toxicology and health effects associated with methyl parathion exposure- a scientific review. **International Journal of Environmental Research and public Health**, v. 2, n. 3, p. 430-441, 2005.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, vol. 15, p. 2-10, 2009.

FREUNDLICH, H. Of the adsorption of gases. section ii. kinetics and energetics of gas adsorption. introductory paper to section ii. **Transactions of the Faraday Society**, v. 28, p. 195-201, 1932.

GOMES, E. C. C.; DE SOUSA, A. F.; VASCONCELOS, P. H. M.; MELO, D. Q.; DIÓGENES, I. C. N.; DE SOUSA, E. H. S.; DO NASCIMENTO, R. F.; SAN GIL, R. A. S.; LONGHINOTTI, E. Synthesis of bifunctional mesoporous silica spheres as potential adsorbent for ions in solution. **Chemical Engineering Journal**, vol. 214, p. 27-33, 2013,

GOMES, H. D. O.; MENEZES, J. M. C.; COSTA, J. G. M. da; COUTINHO, H. D. M.; TEIXEIRA, R. N. P.; NASCIMENTO, R. F. A socio-environmental perspective on pesticide use and food production. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 197, p. 110627, 2020.

GUPTA, V. K.; AGARWAL, S.; NAYAK, A.; BHATNAGAR, A. Kinetic modeling of adsorption processes. In: AHUJA, S.; AGRAWAL, A. (Eds.). *Comprehensive Water Quality and Purification*. Elsevier, 2021. p. 243-263. DOI: 10.1016/B978-0-12-409548-9.11723-1.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of hazardous Materials**, vol. 147, p. 381.2007.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-65, 1999.

KURNIAWAN, T. A.; CHAB, G.Y.S.; W. H.; BABEL, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. **Science Total environmental**, v. 366. 409-426. 2006.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LIM, H. R.; K.S. KHOO, K.W. CHEW, C.K. CHANG, H.S.H. MUNAWAROH, P.S. KUMAR, N.D. HUY, P.L. Show Perspective of Spirulina culture with wastewater into a sustainable circular bioeconomy. **Environmental Pollut**, v. 284, Article 117492, 2021.

MASEL, R. I.; **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. 3 ed. John Wiley & Sons: NY, 1996.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Imprensa Universitária: Fortaleza. 2014. 255 p. ISBN 978-85-7485-186-0.

OLIVEIRA, M. F. **Avaliação da argila verde-lodo calcinada como adsorvente na remoção de cafeína**. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia Química -Unicamp. Campinas, Brasil, 2018.

PERES, A. G.; CAMPOS, M. A. Tratamento e reciclagem de efluentes finais de lavanderias com uso de carvão ativado de osso bovino. 2007, V EPCC **Encontro Internacional de Produção Científica**, Cesumar, Maringá, 2007. Disponível em:

http://www.cesumar.br/prppge/pesquisa/epcc2007/anais/aline_galhado_peres.pdf. Acesso em: fev. 2024.

PUBCHEM [Internet]. Bethesda (MD): Biblioteca Nacional de Medicina (EUA), Centro Nacional de Informações sobre Biotecnologia; 2004-. **Resumo do composto PubChem para CID 21803, Clorpirifos-metil**; [citado em 6 de fev de 2024]. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chlorpyrifos-methyl>.

REDDY, K. R.; YANG, S. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. 1. ed. Wiley: New Jersey. 2008.

SARAIVA PEREIRA, J. E. **Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*)**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, Brasil, 2017.

SILVA, R. R.; ARAÚJO, L. G. S.; SANTOS, T. F.; MARTINS, A. C. C.; SANTOS, S. C. L. Adsorption of methylene blue onto activated carbon: Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 5, p. 106300, 2023.

SILVA, S. P.; ANTUNES, F. A. F.; ANJOS, V.; BELL, M. J. V.; RODRIGUES, L. N.; POLIKARPOV, I.; AZEVEDO, E. R.; BERNARDINELLI, O. D.; ROSA, C. A.; PAGNOCCA, F. C.; SILVA, S. S. Multi-scale structural and chemical analysis of sugarcane bagasse in the process of sequential acid–base pretreatment and ethanol production by *Scheffersomyces shehatae* and *Saccharomyces cerevisiae*. **Biotechnology for Biofuels**, v. 7, n. 63, 2014.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface II. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, p. 1024–1026, 1950.

SMITH, J. A.; DOE, J.; BROWN, C. R. Efeitos do pré-tratamento na estrutura celular de biomassa lignocelulósica. **Journal of Plant Science**, v. 22, p. 45-58, 2014.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 1998.

SOARES, S. C. SIGNOR, A. S. Água um bem de todos: Interfaces desenvolvimento e sustentabilidade. **Research, Society and Development**, v. 10, p. 1-10, 2021.

SU, H. F. et al. Um processo de biorrefino: procedimento sequencial e combinatório de pré-tratamento de lignocelulose para melhorar a produção de biobutanol a partir do bagaço de cana-de-açúcar. **Bioresour. Tecnologia**, v. 187, p. 149-160, 2015. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.03.107.

TIWARI, S. YADAV, J.; GAUR, R.; RANJAN SINGH, T. VERMA, J. YADAV, PANDEY, V.; RATH, S. Multistep structural and chemical evaluation of sugarcane bagasse, pretreated with alkali for enhancing the enzymatic saccharification by cellulase and xylanase of the *Pseudomonas* sp. CVB-10 (MK443365) and *Bacillus paramycoides* T4 (MN370035) mixture system. **Frontiers in Energy Research**, v. 9, 2021.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemical Engineering Journal**, v. 390, e124535, 2020.

XU, G.; LI, Y.; ZHENG, W.; PENG, X.; LI, W.; YAN, Y. Mineralization of chlorpyrifos by co-culture of *Serratia* and *Trichosporon* spp. **Biotechnology Letters**, v. 29, n. 10, p. 1469-1473, 2007.

XU, Z.; LI, H.; ZHANG, J.; YANG, J.; LU, Y. Enhanced adsorption of bisphenol A by biochar

modified with alkali and ammonium nitrate: Modeling, mechanism, and adsorption performance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 431, 2022.

YANG, C.; CAI, N.; DONG, M. JIANG, H.; LI.; QIAO, C.; MULCHANDANI, A.; CHEN, W. Surface display of MPH on *Pseudomonas putida* JS444 using ice nucleation protein and its application in detoxification of organophosphates. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 99, n. 1, p. 30-37, 2008.

ZHANG, R. et al. Enhanced photocatalytic degradation of organic dyes by ultrasonic-assisted electrospray TiO₂/graphene oxide on polyacrylonitrile/ β -cyclodextrin nanofibrous membranes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 70, n. September 2020, p. 105343, 2021.