

Remoção de herbicidas de matrizes aquosas utilizando adsorventes preparados a partir do caroço de azeitona

Maísa Saldanha Pinheiro

Tese submetida à
Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança
Para a obtenção do **Mestrado em Engenharia Química**
no âmbito do programa de dupla diplomação com a
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil

Orientadores
Prof^a. Doutora Ana Maria Queiroz
Prof. Doutor António Ribeiro
Prof. Doutor Paulo Brito
Co-orientadora
Prof^a. Doutora Maraísa Lopes de Menezes

BRAGANÇA
Maio de 2024

AGRADECIMENTOS

Arrisco dizer que o presente trabalho faz parte de uma das coisas mais importantes da minha vida, pois me proporcionou a vivência de dias muito sonhados. É impossível não agradecer aos orientadores do Instituto Politécnico de Bragança, professores doutores Ana Maria Queiroz, António Ribeiro e Paulo Brito, e da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, a professora doutora Maraísa Lopes de Menezes, que me ampararam e prestaram ajuda do início ao fim. De forma semelhante agradeço às técnicas dos laboratórios que de alguma forma se fizeram presente todos os dias.

Agradeço aos meus amados mãe, irmãs e avós, que mesmo longe, nunca se fizeram distantes e são para quem eu sempre dedicarei com maior amor as minhas conquistas.

Não me esqueço de mencionar a professora doutora Caroline Casagrande Sipoli que, principalmente, fez com que o maior sonho da minha vida se tornasse possível e, com seu enorme coração, me ajudou quando eu mais precisei ainda no Brasil, além de todo o apoio como responsável pelo acordo de estudos.

Agradeço e dedico, também, a presente tese de mestrado, bem como todas as realizações que acumular ao longo da vida, a todos os professores que já tive, os quais são minuciosamente recordados por mim, além de contribuírem para a formação pessoal e profissional de tantas pessoas exercendo a mais bonita das profissões.

Mas agradeço, principalmente, ao meu amigo e colega de pesquisa João Vitor Fabian que, durante esse ano tão importante pessoalmente para mim, incansavelmente prestou todo apoio que necessitei em tudo que envolveu meu trabalho e que tornou todos os meus dias muito mais felizes e leves desde que o conheci, contribuindo para que toda essa experiência fosse tão especial. Meu mais sincero e verdadeiro agradecimento: muito obrigada, João.

RESUMO

Os pesticidas terbutilazina, alacloro e metolacloro são herbicidas que podem ser encontrados na natureza em matrizes aquosas naturais, como rios, ou em estações de tratamento incapazes de removê-los de forma eficaz. Esse fato torna-se uma problemática ambiental por afetar a saúde dos organismos por ele atingidos. Dada essa informação, o presente trabalho visa o preparo, bem como, a caracterização de um material adsorvente oriundo dos resíduos agroindustriais do caroço de azeitona, capaz de remover os herbicidas supracitados de soluções aquosas.

A metodologia do estudo foi dividida no preparo e caracterização do carvão ativado a partir do caroço de azeitona. A ativação física foi feita pela pirólise a 800°C por 1 hora em mufla do resíduo previamente moído e seco (CF) enquanto a ativação química foi realizada com ácido fosfórico (CA). Ambos os carvões foram caracterizados quanto ao rendimento de carbonização, pH_{PCZ} , quantificação de grupos funcionais, FTIR, análise termogravimétrica e determinação de propriedades texturais. Posteriormente, foram realizados os estudos de adsorção baseados na remoção dos herbicidas, cinéticas de adsorção, determinação da energia de ativação para o carvão com melhores resultados de remoção dos herbicidas, além da seleção da fibra da técnica de microextração em fase sólida (SPME) mais apropriada frente aos poluentes analisados, para trabalhos futuros.

Na análise de SPME, a fibra composta por Polidimetilsiloxano/Divinilbenzeno (+OC), foi a que melhor respondeu à quantificação analítica. Entre os dois materiais adsorventes produzidos, o carvão com ativação física foi o que melhor removeu os herbicidas em matriz aquosa. O principal parâmetro de influência na remoção dos herbicidas foi a temperatura, sendo seu aumento responsável por uma maior tendência de remoção tendo como referência o melhor material adsorvente utilizado.

O modelo que melhor descreveu o comportamento da cinética de adsorção foi o de pseudo-segunda ordem, caracterizando a predominância do processo de adsorção por quimissorção e em superfície heterogênea. No equilíbrio de adsorção para o CF na melhor temperatura de remoção (35°C), o modelo de Langmuir se destacou no ajuste, apontando que a adsorção ocorreu em monocamada para a terbutilazina e para o metolacloro. Para o alacloro, o modelo de Freundlich se ajustou melhor, sugerindo adsorção em multicamada.

Os valores de energia de ativação determinados ($-37,57$ e $-33,94$ kJ mol^{-1}) para a terbutilazina e alacloro, respectivamente, evidenciam um comportamento diferente do esperado, isto é, de que a constante cinética da reação diminui com o aumento da temperatura.

Concluiu-se, então, que o caroço de azeitona é um material promissor na produção de diferentes tipos de materiais adsorventes cuja finalidade seja a remoção de poluentes desse tipo, visto que o carvão produzido mostrou capacidade na remoção tanto da terbutilazina, quanto do alacloro e metolacoloro.

Palavras-chave: Caroço de azeitona, Carvão ativado, Adsorção, Herbicidas, Matrizes aquosas.

ABSTRACT

The pesticides terbuthylazine, alachlor, and metolachlor are herbicides that can be found in nature in natural aqueous matrices, such as rivers, or in treatment plants that are unable to effectively remove them. This fact becomes an environmental issue as it affects the health of organisms impacted by it. Given this information, the present study aims to prepare and characterize an adsorbent material derived from agro-industrial olive stone waste, capable of removing the aforementioned herbicides from aqueous solutions.

The study methodology was divided into the preparation and characterization of activated carbon from olive pits. Physical activation was performed by pyrolysis at 800°C for 1 hour in a muffle furnace of the previously ground and dried residue (CF), while chemical activation was carried out with phosphoric acid (CA). Both carbons were characterized in terms of carbonization yield, pH at the point of zero charge (pH_{PZC}), functional group quantification, FTIR, thermogravimetric analysis, and determination of textural properties. Subsequently, adsorption studies were conducted based on the removal of herbicides, adsorption kinetics, determination of activation energy for the carbon with the best herbicide removal results, and the selection of the most appropriate solid-phase microextraction (SPME) fiber for the analyzed pollutants, for future work.

In the SPME analysis, the fiber composed of Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (+OC) responded best to analytical quantification. Among the two adsorbent materials produced, the carbon with physical activation best removed the herbicides from the aqueous matrix. The primary parameter influencing the removal of the herbicides was temperature, with an increase in temperature being responsible for a greater tendency of removal, considering the best adsorbent material used.

The model that best described the behavior of the adsorption kinetics was the pseudo-second-order model, characterizing the predominance of the adsorption process by chemisorption on a heterogeneous surface. In the adsorption equilibrium for the CF at the best removal temperature (35°C), the Langmuir model stood out in the fit, indicating that the adsorption occurred in a monolayer for terbuthylazine and metolachlor. For alachlor, the Freundlich model fit better, suggesting multilayer adsorption.

The activation energy values determined (-37.57 and -33.94 kJ mol⁻¹) for terbuthylazine and alachlor, respectively, indicate a behavior different from what is expected, that is, that the reaction rate constant decreases with increasing temperature.

It was concluded that olive stone is a promising material for the production of different types of adsorbent materials aimed at removing such pollutants, as the produced carbon showed the capacity to remove terbuthylazine, alachlor, and metolachlor.

Keywords: Olive pit, Activated carbon, Adsorption, Herbicides, Aqueous matrices.

Índice

Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	ix
Lista de Abreviaturas	x
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Enquadramento e objetivos	1
1.2 Objetivos.....	3
2. PESTICIDAS NO MEIO AMBIENTE	4
2.1 Pesticidas	4
2.2 Herbicidas.....	6
2.2.1 Alacloro (AC)	7
2.2.2 Metolacloro (MC)	7
2.2.3 Terbutilazina (TA)	8
2.3 Herbicidas no meio ambiente	9
2.4 Presença dos pesticidas em matrizes reais	10
3. REMOÇÃO DE PESTICIDAS DE MEIOS AQUOSOS.....	12
3.1 Processos de remoção	12
3.2 Remoção por adsorção	13
3.3 Adsorventes preparados a partir da biomassa	13
3.4 Remoção de herbicidas utilizando bioadsorventes.....	14
3.5 Métodos de análise de pesticidas	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 Metodologia experimental	21
4.2 Reagentes e materiais	21
4.3 Equipamentos.....	22
4.4 Caracterização do resíduo de caroço de azeitona.....	22
4.4.1 Umidade e cinzas	22
4.4.2 Moagem e análise granulométrica	23
4.5 Preparo dos carvões ativados	23
4.6 Caracterização dos carvões.....	25
4.6.1 Rendimento de carbonização	25
4.6.2 Ponto de carga zero.....	25

4.6.3	Grupos ácidos e básicos da superfície	26
4.6.4	Espetroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	27
4.6.5	Propriedades texturais	27
4.6.6	Análise de termogravimetria.....	27
4.7	Quantificação dos herbicidas.....	28
4.8	Ensaio de adsorção.....	28
4.8.1	Ensaio cinético	29
4.8.2	Energia de ativação	30
4.8.3	Equilíbrio de adsorção	31
4.9	Análise estatística.....	31
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1	Caracterização do resíduo do caroço de azeitona.....	32
5.1.1	Umidade e cinzas	32
5.1.2	Análise granulométrica	33
5.2	Caracterização dos carvões ativados	33
5.2.1	Rendimento de carbonização	34
5.2.2	pH do ponto de carga zero (pH _{PZC}) e grupos funcionais	34
5.2.3	Espetroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	35
5.2.4	Propriedades texturais	37
5.2.5	Análise de termogravimetria.....	37
5.3	Identificação dos herbicidas	38
5.4	Remoção dos herbicidas por adsorção.....	40
5.4.1	Estudo cinético e energia de ativação	40
5.4.2	Equilíbrio de adsorção e isotermas	48
6.	CONCLUSÕES E POSSIBILIDADES FUTURAS.....	51
6.1	Conclusão	51
6.2	Possibilidades futuras.....	52
Apêndice A – Ajustes cinéticos		60
Apêndice B – Certificados		64

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura do alacloro.	7
Figura 2. Estrutura do metolaclo.	8
Figura 3. Estrutura da terbutilazina.....	9
Figura 4. Metodologia experimental.....	21
Figura 5. Fluxograma de produção dos tipos de carvões ativados utilizados neste trabalho.	24
Figura 6. Distribuição granulométrica do resíduo do caroço de azeitona.	33
Figura 7. Análise de FTIR dos materiais.	35
Figura 8. Análise termogravimétrica (—) e DTG (---) em atmosfera de ar sintético.....	38
Figura 9. Curvas de calibração para quantificação dos herbicidas por GC MS.	38
Figura 10. Cinética de adsorção do metolaclo para CF e 35°C.....	39
Figura 11. Pesticidas utilizados no trabalho laboratorial.	40
Figura 12. Cromatograma dos herbicidas estudados (1: terbutilazina, 2: alacloro, 3: metolaclo).	40
Figura 13. Remoção da terbutilazina, alacloro e metolaclo segundo o tempo de contato com o carvão ativado CF de 30 a 1440 min, com agitação de 160 rpm, 30 mg de adsorvente e 50 mL de solução com concentração de 10 ppm de cada herbicida.	42
Figura 14. Cinética de adsorção da terbutilazina para CF e 35°C.	43
Figura 15. Cinética de adsorção do alacloro para CF e 35°C.....	43
Figura 16. Cinética de adsorção do metolaclo para CF e 35°C.....	44
Figura 17. Remoção da terbutilazina, alacloro e metolaclo segundo o tempo de contato com o carvão ativado CA de 30 a 1440 min, com agitação de 160 rpm, 30 mg de adsorvente e 50 mL de solução com concentração de 10 ppm de cada herbicida.	45
Figura 18. Cinética de adsorção da terbutilazina para CA e 25°C.	46
Figura 19. Cinética de adsorção do alacloro para CA e 25°C.	46
Figura 20. Cinética de adsorção do metolaclo para CA e 25°C.	47
Figura 21. Isotermas de adsorção dos herbicidas para o carvão ativado CF a 35°C, no tempo de equilíbrio de 3600 min, com agitação 160 rpm, em 50 mL de solução com concentração inicial de 10 ppm de (a) terbutilazina (b) alacloro e (c) metolaclo.....	49

Lista de Tabelas

Tabela 1. Propriedades físico-química de alguns pesticidas.....	6
Tabela 2. Referência de pesticidas em água potável.....	10
Tabela 3. Concentração de alguns pesticidas em cursos de água, em Portugal.....	11
Tabela 4. Resumo de alguns estudos de remoção de pesticidas em matrizes aquosas encontrados na literatura.....	16
Tabela 5. Dados sobre a caracterização de biocarvões obtidos a partir do caroço de azeitona.....	17
Tabela 6. Condições do método GC-MS para análise de alguns pesticidas.....	20
Tabela 7. Condições de operação do GC-MS.....	28
Tabela 8. Rendimento de carbonização dos materiais adsorventes.....	34
Tabela 9. pH _{PZC} e grupos funcionais dos materiais adsorventes preparados.....	35
Tabela 10. Análise de FTIR - Grupos funcionais identificados.....	36
Tabela 11. Propriedades texturais do CF e CA.....	37
Tabela 12. Curvas de calibração para os herbicidas.....	39
Tabela 13. Identificação das fibras SPME.....	39
Tabela 14. Tempo de retenção para os herbicidas.....	41
Tabela 15. Eficiência de remoção dos herbicidas usando outros adsorventes.....	41
Tabela 16. Parâmetros cinéticos de adsorção dos herbicidas com o CF.....	44
Tabela 17. Parâmetros cinéticos de adsorção dos herbicidas com o CA.....	47
Tabela 18. Energia de ativação segundo o CF.....	48
Tabela 19. Parâmetros dos ajustes das isotermas de adsorção da terbutilazina, alacloro e metolacloro na temperatura de 35°C para o CF.....	50

Lista de Abreviaturas

AC	Alacloro
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CA	Carvão ativado com ácido orto-fosfórico
CB	Carvão ativado com hidróxido de potássio
CF	Carvão ativado fisicamente
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAT	Transportador da Dopamina
DTG	Derivada da Análise Termogravimétrica
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GC	Cromatografia em Fase Gasosa
GC-MS	Cromatografia em fase gasosa acoplada com espectrometria de massa
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
HPLC	Cromatografia em Fase Líquida
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KOH	Hidróxido de potássio
LAMAP	Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Câmpus Apucarana
MC	Metolacloro
OMS	Organização Mundial da Saúde
PAN	Pesticide Action Network
pH	Potencial hidrogeniônico
pH _{PZC}	Potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero
pKa	Log negativo da constante de acidez
SPE	Extração em fase sólida
TA	Terbutilazina
TDAH	Transtorno de Déficit de Atenção e Hiperatividade
TGA	Análise termogravimétrica
TLC	Cromatografia de Camada Fina
UE	União Europeia

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento e objetivos

A água é uma substância imprescindível para a vida. Porém, este recurso está em risco devido ao grande aumento da sua poluição. Muitos são os produtos em mercado, tais como, pesticidas, fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios, entre outros, que quando lançados no ambiente, por meio de várias rotas, ainda se mostram presentes em corpos hídricos, mesmo depois de tratados (Chiavelli *et al.*, 2019; Dembogurski, 2019).

Estas substâncias são atualmente conhecidas como poluentes emergentes, ou seja, são substâncias com elevada toxicidade e de efeitos pouco conhecidos. Os seus malefícios estão comprovados, tais como, o desenvolvimento de bactérias patogênicas, genotoxicidade e distúrbios no sistema endócrino humano, resultados do ambiente aquático contaminado por esta classe de poluentes (Chiavelli *et al.*, 2019).

Os pesticidas são compostos sintéticos ou biológicos usados no controle de pragas ou doenças, dos quais os tipos derivam de suas especificidades, havendo acaricidas, herbicidas, inseticidas, moluscicidas, nematocidas, entre outros (Abubakar *et al.*, 2020; Hassan *et al.*, 2020).

Quando detectados no ambiente acima do limite permitido, estes produtos são, então, classificados como poluentes emergentes. Esta contaminação se dá pela existência de resíduos no solo e na água dispersos por escoamento e lixiviação, por exemplo (Hassan *et al.*, 2020). O prejuízo que esta contaminação causa ao meio ambiente e à saúde humana é amplamente discutido e atualizado constantemente.

Esta questão fomenta a necessidade de monitorar a existência destes poluentes em água, por meio de métodos analíticos eficazes e eficientes para as análises (Soares, 2022).

Em Portugal, a regulamentação do limite de pesticidas em água para o consumo humano é feita pelo Decreto-Lei n.º 236/1998, de 1 de Agosto. Já no Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), entre outras funções, regulamenta a qualidade da água e, em sua Resolução n.º 454/2012 do Ministério do Meio Ambiente, alinha diretrizes acerca do licenciamento de atividades que usam recursos hídricos, mas não deixa claro a entidade responsável pela limitação de pesticidas em cursos hídricos.

Para que exista a adequação aos limites máximos permitidos de detecção de pesticidas em matrizes aquosas e, principalmente, para a preservação do meio ambiente e dos

organismos vivos, há o processo de adsorção como alternativa para a remoção destes poluentes, sobretudo, com o biocarvão originário a partir de biomassa. Este material apresenta um baixo custo associado e eficiência no processo de retenção de analitos (Tan *et al.*, 2015). Além disso, este mecanismo pode, simultaneamente, apresentar um destino a resíduos industriais gerados que se aplicarem ao processo citado, como a palha e o sabugo do milho, o caroço de azeitona e a casca de arroz, rejeitos em grande número em Portugal por serem oriundos de algumas das maiores produções do país, milho, azeitona e azeite e arroz, respectivamente.

1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é estudar a viabilidade da utilização de adsorventes preparados a partir de biomassa na remoção de herbicidas em matrizes aquosas.

Para que o objetivo do trabalho fosse alcançado as seguintes etapas foram consideradas:

- Preparar os carvões ativados física e quimicamente a partir de caroço de azeitona;
- Caracterizar os carvões ativados obtidos por meio da análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); área superficial, volume e diâmetro de poros com ajuste no modelo matemático de Brunauer-Emmett-Teller (BET); termogravimetria (TGA);
- Determinar o ponto de carga zero do adsorvente;
- Análise de amostras com concentrações na gama dos ppm (parte por milhão) e análise de amostras na unidade de concentração de μgL^{-1} pelo método de Microextração em Fase Sólida (SPME);
- Estudo do processo de remoção por adsorção, utilizando método batch;
- Estudo da cinética de adsorção;
- Estudo das isotermas de equilíbrio de adsorção;
- Escolha das melhores condições operatórias e melhor adsorvente preparado para remoção dos herbicidas.

2. PESTICIDAS NO MEIO AMBIENTE

2.1 Pesticidas

Pesticidas são compostos de natureza química cujo emprego é justificado no extermínio de pragas, o que inclui insetos, roedores, fungos, ervas daninhas e plantas indesejadas (World Health Organization, 2020).

O desenvolvimento dos pesticidas se iniciou na década de 1930 com a finalidade de proteger a produção estadunidense de alimentos. Mas o efeito expansivo dado por este produto sobre esta produção fez com que muitas comunidades logo o incorporassem. Hoje em dia, aproximadamente, um terço da produção agrícola existente no mundo depende do uso dos pesticidas (Lee, 2023).

Comumente, o método usado para classificar os pesticidas baseia-se na composição química e nos princípios ativos dele. Esta classificação informa sobre a eficácia, propriedades físico-químicas, modo de aplicação, precauções a serem tomadas na aplicação bem como a taxa de aplicação dos pesticidas (Kaur; Mavi; Raghay, 2019). Dentre esta classe de produtos químicos encontram-se algicidas, antimicrobianos, biopesticidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas e moluscicidas, cada um com efeito específico para determinado objetivo.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece que mais de mil tipos de pesticidas são usados no mundo. Os mais comuns são os herbicidas (49%), fungicidas e bactericidas (27%) e inseticidas (19%) (Lee, 2023).

O crescente uso de pesticidas é habitualmente justificado pela constante necessidade de aumento da cultura de alimentos frente à área disponível para que isso seja feito (Tooge, 2019 a).

Une-se a esta previsão dados que mostram que, em 1990, o consumo mundial de pesticidas era de 1,69 milhões de toneladas. Em 2020, este número atingiu 2,66 milhões de toneladas e é suposto pelo Programa Ambiental das Nações Unidas este contínuo crescimento no futuro (Lee, 2023).

Acredita-se que no ano de 2050 a população mundial atinja a marca de 9,7 bilhões de pessoas. Com isso, a velocidade da produção alimentícia crescerá o que, provavelmente, elevará o consumo de pesticidas (Rocha, 2022).

O modo de ação dos pesticidas, por sua vez, divide-se entre a necessidade de absorção pelas plantas ou animais (sistêmico) e o contato com a praga em questão (não sistêmicos). Para os herbicidas, no primeiro caso, por exemplo, o produto penetra efetivamente nos tecidos da planta passando pelo sistema vascular para eliminar a praga que se deseja. No segundo, o pesticida é absorvido pelas pragas por sua epiderme durante o contato (Abubakar *et al.*, 2019).

Apesar do objetivo de combate aos agentes causadores de efeitos prejudiciais aos seres vivos, a exposição desprotegida aos pesticidas e as contaminações oriundas destas substâncias podem gerar problemas à saúde humana (Viero *et al.*, 2016).

Na Europa, foi detectada a presença de níveis excessivos de pesticidas em até um terço das águas de superfície pela Agência Europeia do Ambiente, entre os anos de 2013 e 2019, dentre os quais com maior frequência encontravam-se os herbicidas e os inseticidas (Observador, 2021).

Em Portugal, apenas em grandes rios, foram identificados pesticidas acima do limite permitido em 33% dos pontos monitorados. Esta porcentagem é de 15% para ambientes de rios médios, 12% para águas superficiais e 5% para águas subterrâneas (Observador, 2021).

Os efeitos nocivos à saúde humana causados pelo contato indevido com pesticidas são encontrados em todo o mundo. Os primeiros sintomas devido à exposição a pesticidas envolvem dores de cabeça, náuseas, vertigens e secreção respiratória, que podem evoluir para convulsões e depressão respiratória (quadro clínico pulmonar que oferece ao portador dificuldade de respirar). Vale ressaltar que o impacto causado pelo pesticida no sistema nervoso e sensorial depende da duração do contato, bem como da forma como a exposição ocorreu (BBC, 2023).

Além disso, muitos estudos relacionam doenças neurodegenerativas ao uso de pesticidas como o Transtorno de Déficit de Atenção e Hiperatividade (TDAH) e o mal de Parkinson (Lee, 2023).

Scott Ryan da Universidade de Guelph, no Canadá, realizou um estudo que mostra que as mutações causadas pelos pesticidas em células animais imitam as comumente conhecidas por causarem Parkinson (Lee, 2023).

2.2 Herbicidas

Dentre os tipos de pesticidas existentes, está o herbicida que corresponde a um produto químico que visa inibir o desenvolvimento ou causar a morte de ervas daninhas. Este termo agrônomo faz referência aos danos que este tipo de planta causa à cultura agrícola ou outra atividade econômica (Correia, 2021).

A eficácia de um pesticida depende da suscetibilidade da planta na qual é aplicado, visto que apresentam seletividade sobre determinados vegetais. Dentre os herbicidas, são classificados como os mais perigosos aqueles conhecidos como não seletivos, por ter ação destruidora sobre a vida vegetal em aplicações incorretas (Sherwani; Arif; Khan, 2015).

Dentre as respostas para o deslocamento de alguns herbicidas a partir da erosão do solo até lençóis freáticos e corpos de água está a solubilidade. Este fato apresenta perigo, pois herbicidas podem apresentar risco para animais e seres humanos, mesmo sendo específico para uma ou mais espécies de plantas (Sherwani; Arif; Khan, 2015).

Por serem apontados como alguns dos herbicidas mais usados e detectados em corpos hídricos no mundo, serão analisados neste trabalho o alacloro, metolacloro e a terbutilazina (Hmida, 2019).

A Tabela 1 faz referência à informações relevantes sobre algumas características físico-químicas dos pesticidas anteriormente referidos. Vale ressaltar que apesar da solubilidade, a toxicidade que os herbicidas possuem é fator predominante frente aos malefícios por eles ocasionados e conseqüente necessidade de controle na remoção dos mesmos de matrizes aquosas.

Tabela 1. Propriedades físico-química de alguns pesticidas.

Herbicida	Fórmula molecular	Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	Solubilidade em água a 25°C ($mg \cdot L^{-1}$)	Densidade a 25°C ($g \cdot cm^{-3}$)	pKa
Alacloro	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	269,77	240	1,133	-
Metolacloro	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	283,79	488	1,12	-
Terbutilazina	$C_9H_{16}ClN_5$	229,71	9	1,122	2,0

Fonte: PubChem, 2023.

2.2.1 Alacloro (AC)

O alacloro, de fórmula molecular $C_{14}H_{20}ClNO_2$ e ilustrado na Figura 1, pertence ao grupo químico cloroacetanilida. Segundo o critério do Sistema Globalmente Harmonizado – Globally Harmonized System (GHS) – da Organização das Nações Unidas (ONU), este herbicida é nocivo por ingestão, pode provocar reação alérgica cutânea, é suspeito de provocar câncer e é tóxico para os organismos aquáticos com efeitos de longa duração (Autoridade Para as Condições de Trabalho, 2019).

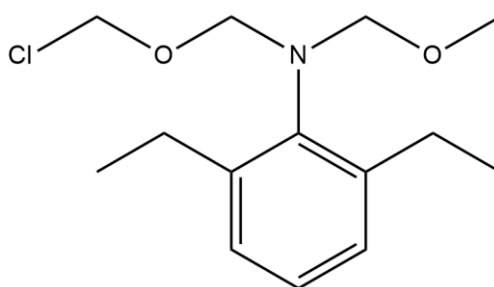


Figura 1. Estrutura do alacloro.

Este herbicida está na lista da Pesticide Action Network (PAN) como altamente perigoso. Pela União Europeia é classificado como uma substância causadora de distúrbios endócrinos, que afeta o sistema hormonal. Em casos mais graves de exposição, o alacloro pode causar colapso e coma (Aranha; Rocha, 2019).

2.2.2 Metolacloro (MC)

O metolacloro, $C_{15}H_{22}ClNO_2$, expresso na Figura 2, é um herbicida residual sistêmico pertencente à família das cloroacetamidas (Autoridade Para as Condições de Trabalho, 2019). É classificado como uma substância de alta persistência extremamente perigoso ao meio ambiente (Portal do alimento, 2019).

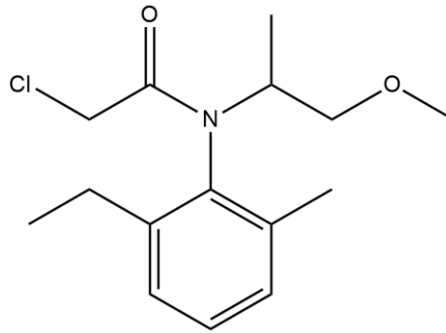


Figura 2. Estrutura do metolacloro.

O S-Metolacloro é classificado como um dos herbicidas mais comercializados no mundo, tendo a segunda colocação nos Estados Unidos. Normalmente, atua intercaladamente com o glifosato no controle de plantas daninhas que tenham criado resistência contra o último defensivo (Tooge, 2019 b).

No Brasil, este pesticida é autorizado para lavouras como as de algodão, cana-de-açúcar, eucalipto, milho e mandioca (Tooge, 2019 b).

O metolacloro apresenta a capacidade de acumular-se em organismos aquáticos e, por consequência, causar citotoxicidade (capacidade de causar alteração metabólica celular) e genotoxicidade (característica de algumas substâncias de induzir alteração no material genético de organismos expostos a elas) em humanos, o que reforça a importância da redução dos danos causados por este pesticida ao ambiente (Thakkar; Randhawa; Wei, 2013; V'arnagy *et al.*, 2003).

Este herbicida tem a capacidade de influenciar diretamente o funcionamento de órgãos ou células imunológicas, reduzindo a resistência do corpo atingido à infecções e até eliminação de células tumorais (Hu, 2009).

2.2.3 Terbutilazina (TA)

A terbutilazina $C_9H_{16}ClN_5$, expressa na Figura 3, é um herbicida seletivo para milho, batata, ervilha, cana-de-açúcar, árvores frutíferas e outras culturas (Gikas *et al.*, 2018). Estudos revelam que a terbutilazina tem efeito potencializador de outros contaminantes em organismos aquáticos, como é o caso do inseticida clorpirifós, para o crustáceo da espécie *Daphnia magna*,

o que contribui para a necessidade de controle frente à contaminação de meios hídricos com tal poluente (Pereira; Cerejeira; Daam, 2017).

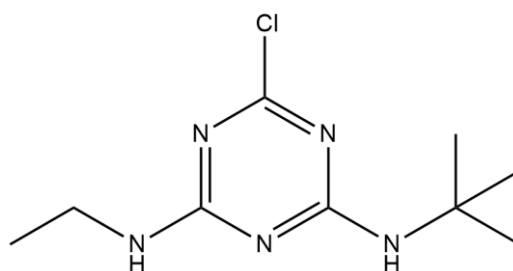


Figura 3. Estrutura da terbutilazina.

Este famoso herbicida, devido ao seu grande uso, já evidenciou alta toxicidade para os organismos aquáticos. De acordo com a dose de contato, é responsável por alterações morfológicas em órgãos como rins e intestino de peixes, além de distúrbios em parâmetros bioquímicos e de estresse oxidativo nas carpas (*Cyprinus carpio*). Estudos mais recentes, apontam a terbutilazina como indutora de estresse oxidativo nas células (Velisek *et al.*, 2016).

2.3 Herbicidas no meio ambiente

Os herbicidas correspondem a 32% dos pesticidas usados na União Europeia, sendo a segunda classe mais comumente empregada (BBC, 2023). No Brasil, a classe é a mais empregada dentre os defensivos agrícolas, correspondendo a 48% do volume total (Agroadvance, 2022).

Os valores expressos na Tabela 2 referem-se ao valor máximo permitido no Brasil e ao valor paramétrico na União Europeia de permissibilidade de detecção dos herbicidas em questão em efluentes aquosos. Os pesticidas para os quais não existe permissibilidade quantificada em água potável são representados na tabela por “-”.

Em Portugal o limite máximo de pesticida de maneira individual em água é de 0,1 µg L⁻¹ (Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, 1998), sendo essa a concentração máxima permitida para os pesticidas cujos nomes não são elencados de forma específica na legislação. Em especial, o Decreto-Lei n.º 306/2007, atualizado em 2018, indica os contaminantes que requerem monitoramento em cada região de Portugal. A terbutilazina encontra-se como um desses contaminantes para a região do distrito de Bragança.

Tabela 2. Referência de pesticidas em água potável.

Parâmetro	Identificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	Brasil	UE
Alacloro	20	-
Metolacloro	10	0,5
Terbutilazina	-	-

Fonte: Adaptado BRASIL (2021); EUROPEAN UNION (2020).

A imposição de limites máximos para a identificação dos pesticidas está associada aos efeitos que estes podem ocasionar nos organismos vivos. Neste contexto, justifica-se o uso de um sistema de adsorção destes contaminantes dos efluentes, de modo a diminuir consideravelmente os efeitos causados em organismos vivos.

2.4 Presença dos pesticidas em matrizes reais

Frente às problemáticas que a exposição indiscriminada aos pesticidas causa, diversos são os monitoramentos destes em matrizes reais.

Em 2010, em Portugal, várias amostras de águas superficiais do Lago Vela expressaram valores superiores ao máximo permitido segundo a legislação portuguesa, nas duas estações às quais foram feitas as análises: verão e outono, para o alacloro (Abrantes; Pereira; Gonçalves, 2010). Em 2019, no Estuário do rio Sado, em Portugal, amostras da água superficial registaram entre outros pesticidas a presença de alacloro na concentração de $0,161 \mu\text{g L}^{-1}$, valor já acima do permitido segundo legislação portuguesa (Rodrigues *et al.*, 2019). Além disso, um estudo realizado em 2022 em organismos aquáticos detectou $25,4 \mu\text{g Kg}^{-1}$ em proporção de peso corporal em tainhas (cujo nome científico é *Mugil cephalus*), um dos peixes mais apreciados em Portugal, do rio Douro (Petarca *et al.*, 2022).

A terbutilazina foi detetada em concentrações que variam de 39 ng L^{-1} a 85 ng L^{-1} nas Bacias do Guadiana. Acredita-se que a presença de tal herbicida seja oriunda de sua aplicação em lavouras de milho e girassol, as quais ocorrem durante todo o ano (Palma *et al.*, 2021). Outras concentrações de terbutilazina já foram registradas em diversas localidades de Portugal: cita-se os valores de $0,369 \mu\text{g L}^{-1}$, em 2011, no rio Douro; $0,254 \mu\text{g L}^{-1}$ no ano de 2014 na

Albufeira do Alqueva (que se trata de um reservatório europeu) e 1,885 $\mu\text{g L}^{-1}$ na bacia do rio Águeda, em 2013 (Mansilha *et al.*, 2011; Palma *et al.*, 2014; Sánchez-González *et al.*, 2013).

Também na Bacia do Guadiana, o metolacloro foi detetado mais de uma vez, sendo que o mesmo não é autorizado em Portugal desde 2003. No entanto, a existência de um pesticida de uso proibido preocupa e requer não só busca pela remoção, mas também, da origem da contaminação (Palma *et al.*, 2021). Em outro estudo de caso, na sub-bacia de Rio Maior (Bacia do Tejo, Portugal) a concentração de metolacloro identificada em amostras atingiu a concentração de 0,74 mg L^{-1} (Palma *et al.*, 2023). Na Tabela 3 apresentam-se os dados atrás referidos.

Tabela 3. Concentração de alguns pesticidas em cursos de água, em Portugal.

Pesticida	Localidade	Ano	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Alacloro	Lago Vela	2010	> 6
	Estuário do rio Sado	2019	0,161
Metolacloro	Bacia do Tejo	2023	740
Terbutilazina	Rio Douro	2011	0,369
	Albufeira de Alqueva	2013	0,254
	Bacia do rio Águeda	2014	1,885
	Bacias do Gadiana	2021	0,039-0,085

Fonte: Adaptado Abrantes, Pereira, Gonçalves (2010); Rodrigues *et al.* (2019); Palma *et al.* (2021); Mansilha *et al.* (2011); Palma *et al.* (2014); Sánchez-González *et al.* (2013); Palma *et al.* (2023).

Ademais, em 2019, Hmida coletou amostras reais de rios na cidade de Bragança e verificou a presença de metolacloro e terbutilazina nos rios Onor e Sabor, além de outros pesticidas. A terbutilazina foi detectada nas concentrações de 26,6 e 44,8 ppb (parte por bilhão) no rio Onor e Sabor, respectivamente. O metolacloro se mostrou presente apenas no rio Onor na concentração de 3,7 ppb.

3. REMOÇÃO DE PESTICIDAS DE MEIOS AQUOSOS

3.1 Processos de remoção

A preocupação com a contaminação oriunda da presença inadequada de pesticidas em águas superficiais resultante da ineficácia ou ausência da aplicação dos tratamentos de remoção atuais, tem motivado inúmeros estudos cuja finalidade é propor métodos eficazes na retirada desses poluentes. As propostas são variadas, abrangem adição de polímeros, adsorção em carvão ativado pulverizado, adsorção em carvão ativado granular ou a associação de mais de um processo.

Em 2018, o pesquisador Fábio Gozzi, em uma pesquisa desenvolvida com o Instituto de Química (Inqui) apresentou um sistema de tratamento eletroquímico capaz de eliminar agrotóxicos e outros compostos na água. O processo baseava-se na aplicação de corrente suficiente para gerar oxidantes peróxido de hidrogênio e radical hidroxila, formando um sistema eletroquímico capaz de eliminar os pesticidas analisados da água (Pimenta, 2018).

Cunha, 2021, analisou a degradação da azoxistrobina (fungicida), difenoconazol (fungicida), imidacloprido (inseticida), empregados na cultura de tomates e presentes em efluentes aquosos por meio da fotólise direta e do processo oxidativo avançado. Esse processo é eficiente na remoção de compostos orgânicos persistentes, devido a geração de radicais hidroxila que reagem com os poluentes podendo os degradar completamente (Bethi et al., 2016; Ameta, Ameta, 2018). O trabalho de Cunha mostrou resultados convincentes com a remoção completa dos pesticidas após 15 minutos do processo (Cunha 2021).

Já Borza-Urzola em 2021, verificou a aplicação de um adsorvente gerado a partir de resíduos de camarão, para a remoção de metribuzina e terbutilazina, ambos herbicidas. Neste estudo, ficou provado que a quitosana-quitina (polissacarídeo natural, encontrado na carapaça de crustáceos) interagiu com os contaminantes por meio de pontes de hidrogênio, interações hidrofóbicas e dipolo-dipolo favorecendo a remoção em soluções aquosas (Borza-Urzola, *et al.*, 2021).

Este trabalho, por sua vez, foca no processo de adsorção a partir da geração de um material adsorvente originário de resíduos abundantemente gerados em Portugal, como sugestão de metodologia, para a remoção dos herbicidas: terbutilazina, alacloro e metolacloro. Isso porque seu potencial uso tem como consequência a contaminação de diversas matrizes

aquosas, as quais são precursoras do contato desses herbicidas não tratados com os organismos que podem ser atingidos por eles.

3.2 Remoção por adsorção

Segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), no processo de adsorção as moléculas concentram-se na camada interfacial de um sólido adsorvente. Neste processo, ocorre a chamada reação equilíbrio-difusão, em que as espécies existentes na solução deslocam-se para a superfície (Chi, 2019). O processo de adsorção pode ocorrer pela chamada fisissorção, apenas na superfície do sólido a partir de fracas ligações a partir das forças de Van der Waals, ou pela quimissorção, na qual a força das ligações existentes torna-se maior pela troca ou compartilhamento de elétrons entre o analito e a superfície do material adsorvente (Vidal *et al.*, 2020a).

Fundamentalmente, há três formas por meio das quais a reação de equilíbrio pode ocorrer. Isto é, segundo a transferência de massa, quando os analitos presentes no líquido encobrem a superfície exterior do adsorvente, a difusão do poro que envolve a difusão dos analitos do líquido para o interior dos poros e, por fim, pela difusão da superfície, na qual os analitos são adsorvidos pela extensão superficial do poro (Vidal *et al.*, 2020b).

Algumas características inerentes ao material adsorvente tornam-no mais eficiente. É o caso da área superficial, distribuição de tamanhos de poros e a presença de grupos funcionais na superfície (Qiaoning, 2020).

3.3 Adsorventes preparados a partir da biomassa

Devido ao seu baixo custo e grande disponibilidade, a biomassa lignocelulósica é uma matéria-prima amplamente utilizada na produção de biossorventes (Rocha; Monteiro; Andrade, 2015). Em geral, são resultado de produtos de diferentes origens orgânicas, podendo ser fontes agrícolas, florestais, municipais, alimentares ou biológicas (Melo *et al.*, 2014; Basu, 2018).

A biomassa apresenta em sua composição celulose e lignina (aromáticos) numa variação de 40-60%, 15-30% e 10-25%, respectivamente (Wang *et al.*, 2017). Além disso, em

sua estrutura muitos carbonos são ligados a grupos funcionais que contêm oxigênio (Deng *et al.*, 2016).

A biomassa influencia as condições de produção dos bioadsorventes, devido à individualidade de cada matéria-prima seja nas suas propriedades físico-químicas ou na sua composição. Ademais, o uso da biomassa na produção de um bioadsorvente ainda pode ser responsável por apresentar um destino a algum resíduo antes sem aproveitamento. É o caso do bagaço da cana-de-açúcar, cortiça, caroço de azeitona, entre outros.

Em Portugal, da produção de azeite de 2019-2020 resultou 658 mil toneladas de biorresíduos e subprodutos dentre os quais está o caroço de azeitona (GPP/SIAZ, 2021).

Apesar de haver destinações para estes resíduos, como extração do óleo para uso em ração animal, ou transformação em biocombustível (Creto *et al.*, 2018), grande parte não é passível de ser aproveitada. O uso do caroço de azeitona como matéria-prima na produção do carvão é, então, uma das alternativas propostas para a redução da disposição deste rejeito.

3.4 Remoção de herbicidas utilizando bioadsorventes

Desde o conhecimento da periculosidade que o contacto com os pesticidas acarreta, removê-los de efluentes onde são identificados se tornou uma preocupação. Acrescente-se que o uso de meios sustentáveis para este fim é cada vez mais uma necessidade.

A Tabela 4 traz um compilado de informações referentes à remoção dos pesticidas de interesse neste estudo de matrizes aquosas, relacionando a concentração do defensivo agrícola na matriz aquosa, os métodos de quantificação e extração, o tipo e a massa de adsorvente e a taxa de remoção alcançada.

Na Tabela 4 são abordadas diferentes pesquisas que objetivaram a remoção dos poluentes supracitados de efluentes. Cada uma delas, porém, segundo uma determinada biomassa, massa do carvão produzido, concentração de pesticida e método de quantificação.

Os melhores valores em relação à remoção de cada um dos herbicidas foram 83,9% para o alacloro, aproximadamente 89,9% para o metolacloro e 73% para a terbutilazina. Para as informações supracitadas foram utilizados carvões ativados obtidos a partir do sabugo de milho com ativação ácida, da casca de noz com ativação física e da madeira de carvalho com ativação física e envelhecida, isto é, o carvão produzido foi armazenado em malha e enterrado

em solo argiloso de composição: 14% de areia, 71% de silite e 15% de argila e em seguida, corrigido pela própria adição de 2% (m/m) do biocarvão, respectivamente.

Os dados evidenciam a preocupação com a remoção destes poluentes a partir do processo de adsorção, mas com diferentes materiais adsorventes, seja em relação a sua origem, ou ativação.

Tabela 4. Resumo de alguns estudos de remoção de pesticidas em matrizes aquosas encontrados na literatura.

Nome	Pesticidas		Adsorvente		Taxa de remoção (%)	Referência
	Concentração (mg L ⁻¹)	Método de quantificação	Tipo	Massa (mg)		
Alacloro	100	HPLC	Sabugo de milho com ativação ácida (HCl)	500	83,9	Soares (2022)
	2,7	HPLC	Resíduo de café moído sem ativação	50	6	Lee <i>et al.</i> (2021)
	2,7	HPLC	Resíduo de café moído com ativação básica (NaOH)	50	56,6	Lee <i>et al.</i> (2021)
Metolacloro	10	HPLC	Casca de noz ativada fisicamente	800	89,85	Liu <i>et al.</i> (2021)
	100	HPLC	Sabugo de milho com ativação ácida (HCl)	500	86,4	Soares (2022)
Terbutilazina	1	HPLC	Madeira de carvalho ativada fisicamente	40	39	Gámiz <i>et al.</i> (2019)
	1	HPLC	Madeira de carvalho ativada fisicamente e envelhecida (armazenamento em solo argiloso por 6 meses)	40	73	Gámiz <i>et al.</i> (2019)

Fonte: Adaptado Soares (2022); Liu *et al.* (2021); Lee *et al.* (2021); Gámiz *et al.* (2019).

O biocarvão consiste em um material sólido rico em carbono, gerado pela pirólise de alguma biomassa, sendo econômico e cuja eficiência na adsorção de pesticidas é atestada (Yavari; Malakahmad; Sapari, 2015). Sua produção é feita pelo processo de pirólise, ou seja, pela decomposição da biomassa pelo aquecimento na ausência de oxigênio (Wang *et al.*, 2017).

Todo tipo de biomassa pode ser usado como fonte de produção de um biocarvão, o que muda são os parâmetros empregados na pirólise, devido às propriedades físicas e químicas que podem mudar de acordo com a matéria-prima (Maia, 2011).

O processo de pirólise elimina a água e materiais voláteis da biomassa até a temperatura de 250°C, degrada a celulose e a hemicelulose de 250 a 400°C e a lignina, que é imprescindível para formação da estrutura do biocarvão, até 500°C (Maia, 2011; Garcia; Caraschi; Ventrone, 2016).

Quanto à composição química, sabe-se que nas estruturas de açúcares, os grupos funcionais que possuem oxigênio podem ser perdidos originando poros. Já com a lignina, os compostos aromáticos de sua estrutura podem ser mantidos (Deng *et al.*, 2016).

Para a adsorção dos analitos de interesse, características como a área específica e o desenvolvimento de micro e macroporos no biocarvão são fundamentais (Lehmann; Joseph, 2015). Esta adsorção pode ocorrer por interações químicas pela troca de íons, atração eletrostática, redox, ou de outras formas (Zhang *et al.*, 2020).

O desempenho da adsorção do material pode ser favorecido pela ativação química com reagentes, com a finalidade de aumentar os grupos funcionais, ou pela ativação física com temperaturas estabelecidas a fim de favorecer parâmetros superficiais (Zhang *et al.*, 2020).

A caracterização de qualquer material é uma etapa de suma importância por ser a responsável por permitir a verificação de propriedades do material e, então, selecionar adequadamente o material (Pio *et al.*, 2022).

A Tabela 6 é baseada em trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa que inclui a presente investigação, focados na produção de carvão ativado a partir do caroço de azeitona para diferentes fins. Estes trabalhos apresentaram dados referentes à caracterização dos materiais adsorventes, os quais foram consultados.

Tabela 5. Dados sobre a caracterização de biocarvões obtidos a partir do caroço de azeitona.

Ativação	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Área de microporos	pH _{pzc}	Rendimento global
Física	375	351,8150	7,71±0,19	25,85%
H ₃ PO ₄	590	556	3,84±0,05	57,45%
KOH	870	754,2599	8,39±0,55	21,23%

Fonte: Adaptado Camilo (2023); Milani (2023).

Quanto às características apresentadas em cada um dos bioadsorventes preparados e expostos sabe-se que, carvões com alta microporosidade tendem a ter maiores áreas superficiais, uma das características mais importantes deste tipo de material, pois está diretamente ligada com a capacidade de adsorção (Bansal; Goyal, 2005; Cruz Junior, 2010; Awoyemi, 2011).

Por sua vez, o pH (potencial hidrogeniônico) no qual a superfície do sólido tem carga neutra, o chamado ponto de carga zero (pH_{PZC}), corresponde ao valor do pH onde os componentes da carga superficial são iguais a zero, não significando que não existem cargas na superfície para o chamado PH_{PZC} , mas sim que as quantidades de cargas positivas e negativas são iguais. Já o rendimento global apresentado, faz referência à perda de massa do material inicialmente moído e seco e o respectivo carvão produzido (Essandoh *et al.*, 2015).

3.5 Métodos de análise de pesticidas

A extração em fase sólida (Solid Phase Extraction – SPE) é um método de purificação de amostras líquidas antes da análise cromatográfica, tais como, a cromatografia em fase líquida (HPLC), a cromatografia em fase gasosa (GC) e a cromatografia em camada delgada (TLC). Nesta técnica, a partir de um adsorvente sólido, os analitos (adsorvatos) são isolados (Sigma aldrich, 2023).

A aplicação da SPE inclui um sistema a vácuo e a realização de quatro etapas básicas: (1) Remoção de possíveis interferentes e preparo do adsorvente para receber a amostra por meio de condicionamento. Ressalta-se que a escolha dos solventes depende do próprio adsorvente e da matriz da amostra; (2) Adição da amostra líquida a qual contém os analitos de interesse. O volume de amostra deve ser pequeno, previamente definido e sua passagem pelo adsorvente deve ocorrer de forma lenta; (3) Limpeza, necessária quando compostos indesejáveis presentes na matriz da amostra ficam retidos junto aos analitos; (4) Eluição com solventes apropriados para a extração e recuperação dos compostos desejados (Nascimento *et al.*, 2018).

A técnica de microextração em fase sólida (SPME), por sua vez, é uma tecnologia sensível do preparo de amostras consolidada no princípio de adsorção/absorção e dessorção a partir de uma fibra revestida que concentra os compostos voláteis e semivoláteis de uma

amostra. A técnica possibilita o ajuste e escolha dos tipos de fibra de extração utilizados na análise, cuja dessorção, separação e detecção dos compostos podem ser feitas com o uso da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS) (Garcia *et al.*, 2021).

O funcionamento da técnica se dá por meio de uma fibra revestida com uma fase de extração. Esta fibra fica alojada em uma agulha de proteção e presa em um suporte semelhante a uma seringa. Na exposição da fibra à amostra os analitos se particionam da matriz amostral para a fase estacionária até o estabelecimento do equilíbrio (Martos; Pawliszyn, 1999). Após a extração, cujo tempo é pré-definido, a fibra é então inserida diretamente em um instrumento cromatográfico. Se este equipamento for de cromatografia em fase gasosa, a dessorção dos analitos acontece termicamente.

A principal vantagem do uso da SPME é a possibilidade de resultados consistentes da quantificação da amostra mesmo com analitos dispostos em concentrações muito baixas. Isso acontece devido à combinação de amostragem, isolamento e enriquecimento de analitos em uma etapa simples, feita pela técnica (Martos; Pawliszyn, 1999).

É comum que após o processo escolhido para a purificação das amostras líquidas e consequente concentração dos pesticidas, realize-se a quantificação dos compostos de interesse. A cromatografia é uma das técnicas mais empregadas na separação dos compostos que são distribuídos através de uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa, líquida ou fluido supercrítico) (Peres, 2002).

A Cromatografia Líquida (LC) e a Cromatografia Gasosa (GC) são as técnicas de separação mais empregadas na análise de pesticidas. A cromatografia gasosa se destaca por disponibilizar uma gama de detectores que permitem determinar pesticidas e seus produtos de degradação desde quantidades muito pequenas, de maneira rápida e podendo ser feita simultaneamente para mais de um pesticida. Nesta técnica a separação dos constituintes de uma mistura de componentes voláteis ocorre quando essa mistura passa por uma coluna cromatográfica, devido as interações com uma fase estacionária e uma fase móvel. A identificação e quantificação dos componentes da amostra, ocorre porque quando eles se separam ao passar pela coluna seu registro no detector ocorre em tempos distintos (Santos *et al.*, 2016).

Quando a cromatografia gasosa é acoplada à espectrometria de massas a detecção dos analitos da amostra é ampliada com maior sensibilidade e identificação precisa. Para que esse acoplamento seja possível, é necessária uma interface de ligação e a adaptação de algumas funções. O funcionamento ocorre com a injeção da amostra na coluna de cromatografia gasosa, onde há a separação dos componentes individuais. Os componentes são ionizados e transferidos

para o analisador de massas, é então que ocorre a fragmentação pela razão massa/carga e a ampliação do sinal no detector (Santos *et al.*, 2016).

Em seu estudo, Freitas (2020) desenvolveu uma metodologia analítica de monitoramento de pesticidas em meio hídrico. No trabalho, empregou-se a SPE e a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) como método de quantificação. As condições do último método citado encontram-se na Tabela 5.

Tabela 6. Condições do método GC-MS para análise de alguns pesticidas.

Volume de injeção	Coluna	Gás de arraste	Programa de temperatura	Pesticidas
2 μ L	Rxi-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m)	Hélio (37 cm/s)	120 °C (2 min) - 10 °C/min - 180 °C (2min) - 10 °C/min - 250 °C (1,25 min)	AC, MC e TA

Fonte: Adaptado Freitas (2020).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Metodologia experimental

A metodologia do presente trabalho pode ser dividida em etapas principais, com a finalidade de atingir-se os objetivos propostos. A Figura 4 mostra o esquema da metodologia experimental.

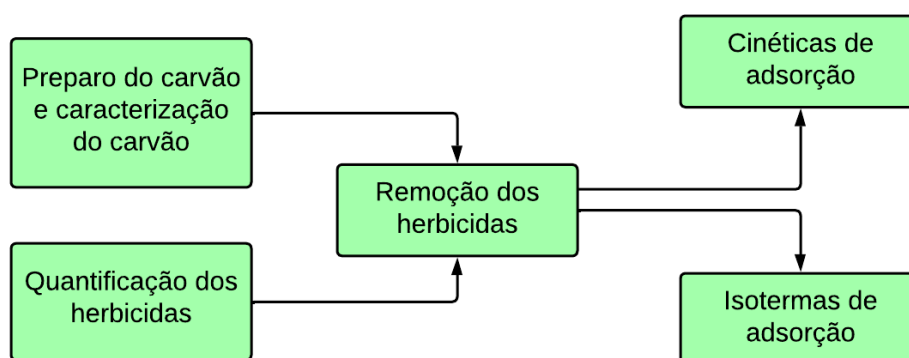


Figura 4. Metodologia experimental.

4.2 Reagentes e materiais

Como reagentes foram utilizados os herbicidas da Sigma-Aldrich: alacloro, metolaclo e terbutilazina; ácido fosfórico ($\geq 85\%$); ácido clorídrico ($\geq 37\%$), cloreto de sódio, metanol ($\geq 99,8\%$) da Honeywell; além dos indicadores ácido-base fenolftaleína e vermelho de metila.

Como material, usou-se o resíduo de caroço de azeitona cedido pela Casa Santo Amaro, oriundos do processo de extração a frio da espécie *Olea europea*.

4.3 Equipamentos

Os equipamentos que foram utilizados para a elaboração do presente trabalho contam com moinho ultracentrífuga ZM 200 da marca Tetsch GmbH, para moagem do caroço de azeitona; forno mufla 6000 da marca Thermolyne para os processos de carbonização do material precursor; espectrômetro Spetrum Two FT-IR da marca PerkinElmer para a análise FTIR dos materiais; balança analítica ADA 210/C, $\pm 0,0002$ g, da marca Adam; agitador orbital KS-130 (IKA); medidor de pH HI 2020-02 da marca Hanna; incubadora orbital Shell Lab; sistema de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GCMS), em equipamento de marca Shimadzu além das fibras .

4.4 Caracterização do resíduo de caroço de azeitona

O material precursor do trabalho, isto é, o resíduo do caroço de azeitona resíduos cedidos pela Casa Santo Amaro, oriundos do processo de extração a frio da espécie *Olea europea*, foi caracterizado a partir da determinação dos teores de umidade e cinzas e da caracterização granulométrica, a qual determinou-se a distribuição normal.

4.4.1 Umidade e cinzas

Para se determinar a umidade pesou-se 1 g do material precursor em cadinhos calcinados que, em seguida, foram encaminhados para estufa por 24 horas a 110°C. Antes de serem pesados novamente, os cadinhos foram depositados em dessecador até atingir a temperatura ambiente. O cálculo da umidade foi feito a partir da Equação 1.

$$w = \frac{m_s}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

Sendo m_i e m_s os valores das massas da amostra antes e após o processo de secagem, em g, respectivamente.

Após a secagem, a amostra foi levada à mufla à 800°C por 2 horas para que só restasse a matéria inorgânica correspondente ao teor de cinzas. Por sua vez, o teor de cinzas foi obtido segundo a Equação 2, na qual m_f é a massa final (g).

$$A = \frac{m_f}{m_s} \times 100 \quad (2)$$

4.4.2 Moagem e análise granulométrica

Primeiramente, o resíduo do caroço de azeitona passou pela secagem em estufa a 110°C por 24 horas. Após, a amostra foi levada a um moinho de impacto, cuja rotação era de 12000 rpm e abertura de 500 μm .

A análise granulométrica foi feita com 250 g do material antes submetido a moinho e peneiras com aberturas de 200, 100, 50 e 40 μm , já que na secagem do material as partículas resultantes têm tamanhos diferentes entre si. Essas peneiras foram levadas a uma base agitadora pelo tempo de 10 minutos e depois permaneceram em repouso por 30 minutos, para que houvesse a garantia de que o material se depositaria no fundo das peneiras, as quais foram posteriormente pesadas.

4.5 Preparo dos carvões ativados

A produção dos carvões ativados aconteceu segundo mostra o fluxograma disposto na Figura 5, que conta com todas as etapas do processo.

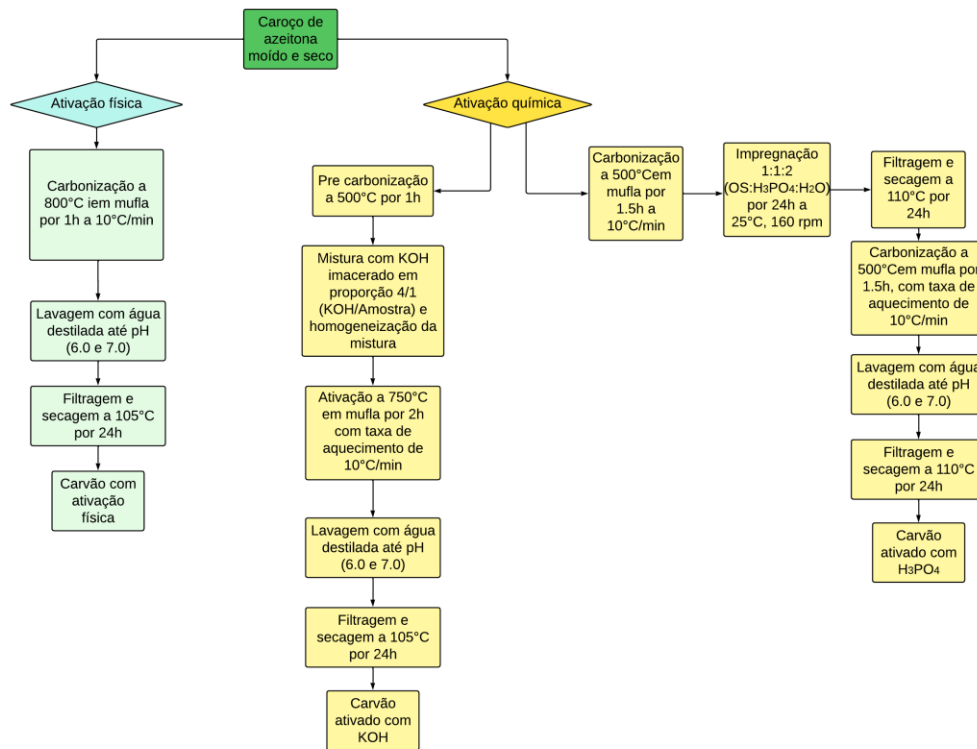


Figura 5. Fluxograma de produção dos tipos de carvões ativados utilizados neste trabalho.

Para o carvão com ativação física (CF), foi feita a carbonização a 800°C em mufla, com auxílio de cadinhos (altura de 5,6 cm, diâmetro interno de 3,9 cm e espessura de 3 mm) com tampa. Para isso, pesou-se 15 g do resíduo de caroço de azeitona em cada cadinho, os quais foram levados à mufla com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ por 1h. Após, os cadinhos foram colocados em dessecador para que a temperatura fosse arrefecida até a ambiente e as próximas análises fossem realizadas.

O carvão por ativação química ácida (CA) foi feito com H₃PO₄ 1:1:2 (adsorvente: ácido: água – proporção mássica), durante 24 horas, a 25°C e 160 rpm seguido, de filtração para retirada do excesso de água. Em sequência, os carvões foram encaminhados à estufa a 110°C por 24 horas. Já para a carbonização, foi pesado 15 g de carvão em cada cadinho, que foi colocado em mufla por 1,5 h a 500°C. O carvão cuja ativação química era de natureza básica não obteve sucesso em sua preparação e, por isso, não foi utilizado na continuidade do trabalho.

4.6 Caracterização dos carvões

A caracterização dos adsorventes produzidos compreendeu rendimento de carbonização, o pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}), grupos ácidos e básicos da superfície, análise por FTIR, análise termogravimétrica, além de parâmetros referentes a área específica (S_{BET}), área de microporos (S_{mic}), volume específico total (V_{tot}) e diâmetro médio de poros (D_{P}) como propriedades texturais.

4.6.1 Rendimento de carbonização

O rendimento de carbonização, isto é, a relação em porcentagem entre a massa do material precursor e do carvão ativado já pronto para os dois materiais adsorventes produzidos: CF e CA. A determinação do rendimento de carbonização dos carvões se deu a partir da Equação 3.

$$R(\%) = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

Sendo: m_i a massa anterior à carbonização (g) e m_f a massa posterior à carbonização (g).

4.6.2 Ponto de carga zero

O pH onde o material encontra-se eletricamente neutro é o chamado pH do ponto de carga zero (pH_{PZC}). Quando o pH do meio é maior que o pH_{PZC} há a geração de cargas negativas no adsorvente e de forma análoga, cargas positivas são geradas no adsorvente quando o pH do meio é menor que o pH_{PZC} . Essa caracterização foi determinada a partir do preparo de erlenmeyers contendo 25 mL de solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹, os quais tiveram seu pH

ajustado de 2 a 12 a partir de soluções de NaOH e HCl nas concentrações de 0,02 e 1 mol L⁻¹, respectivamente, seguindo o método de equilíbrio de sistema batelada de Rovani (2015).

Foram adicionados a cada Erlenmeyer 150 mg dos adsorventes. Em sequência, cada mistura foi encaminhada à agitação a 160 rpm por 24 horas à 25°C. A determinação do pH inicial (pH_i) e pH final (pH_f), por sua vez, foram feitas em pHmetro. Todos os ensaios foram realizados em duplicata e o pH_{PCZ} para cada adsorvente foi determinado pela curva de pH_f em função de pH_i.

4.6.3 Grupos ácidos e básicos da superfície

Essa análise é responsável pela determinação quantitativa do número de grupos funcionais ácidos e básicos existentes na superfície dos materiais adsorventes produzidos.

Para isso, o Q_b, número de grupos básicos, foi determinado a partir da metodologia de Batista *et al.*, (2022), onde foram pesados 300 mg de cada adsorvente, sobre o qual, adicionou-se 50 mL de solução 0,02 mol L⁻¹ de HCl e levado à incubadora *shaker* a 160 rpm por 24 horas e 25°C. Uma alíquota de 10 mL da suspensão filtrada foi então titulada com solução de NaOH a 0,02 mol L⁻¹. Além disso, titulou-se o mesmo volume da solução de HCl sem adição do adsorvente com mesma solução de NaOH. A Equação 4 é a que descreve o fornecimento de Q_b.

$$Q_b = \frac{5(V_B - V_t)M}{m} m \times 1000 \quad (4)$$

De forma análoga, o número de grupos ácidos (Q_a) foi determinado a partir de 300 mg de cada adsorvente, 50 mL de solução 0,02 mol L⁻¹ de NaOH, sendo encaminhado à incubadora *shaker* a 160 rpm por 24 horas e 25°C. Em sequência, a titulação da alíquota da suspensão foi feita com solução de HCl a 0,02 mol L⁻¹, na presença de 5 gotas de fenolftaleína como indicador. A Equação 5 enuncia o cálculo necessário.

$$Q_a = \frac{5(V_B - V_t)M}{m} m \times 1000 \quad (5)$$

Sendo,

Q_b : o número de grupos básicos (mmol g^{-1});

Q_a : o número de grupos ácidos (mmol g^{-1});

V_B : o volume de NaOH (L) gasto para titular o HCl sem adsorvente;

V_t : o volume de NaOH (L) para titular a suspensão filtrada;

M : a concentração da solução de NaOH (mol L^{-1});

m : a massa de adsorvente utilizada (g).

4.6.4 Espetroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de Espetroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada com o preparo de pastilhas do material precursor, ou seja, o resíduo do caroço de azeitona anterior a qualquer tratamento para a produção do carvão e de cada um dos adsorventes, com KBr na proporção 1:100 em massa, cuja análise foi feita no espectro entre 4000 e 500 cm^{-1} .

4.6.5 Propriedades texturais

Os materiais adsorventes produzidos tiveram parâmetros como área superficial, porosidade e diâmetro médio de poros determinados, a partir de um analisador volumétrico de adsorção na temperatura de -196°C . Primeiramente, as amostras foram desgaseificadas e secas por 24 horas em atmosfera de nitrogênio, para então ser feita a análise. Por fim, os valores fornecidos foram ajustados em modelo matemático de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.).

4.6.6 Análise de termogravimetria

A análise termogravimétrica avaliou a estabilidade térmica dos carvões produzidos. As condições de análise foram: atmosfera de ar sintético, ou seja, 21% de oxigênio e 79% de

nitrogênio, fluxo de 100 mL min⁻¹, com rampa de aquecimento na taxa de 10°C por minuto de 40 a 900°C.

4.7 Quantificação dos herbicidas

A quantificação dos herbicidas foi feita em sistema de cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS), em equipamento de marca Shimadzu, a partir da adaptação da metodologia utilizada por Ferroni (2021). A Tabela 7 traz o modo de operação tanto da cromatografia em fase gasosa (GC), quanto do espectro de massa (MS).

Tabela 7. Condições de operação do GC-MS.

GC	Temperatura inicial do forno	120°C
	Temperatura do injetor	250°C
	Volume de injeção	2 µL
	Modo Split	1:10
MS	Modo	FullScan
	m/z	35-450
	Temperatura de íons	200°C
	Temperatura de linha de transferência	270°C

Além disso, no que envolve o processo de quantificação, foi realizada a análise de SPME com o intuito de se verificar qual das fibras disponíveis se apresentaria como melhor para o processo de adsorção dos herbicidas de interesse da matriz amostral realizada. Para cada uma das fibras utilizou-se uma solução contendo a mistura dos três herbicidas, com pH de 2 e com 10% de NaCl, na concentração de 5 ppb, cuja exposição se deu à 60°C por 60 minutos.

4.8 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram feitos com o objetivo de verificar para cada carvão a remoção em porcentagem (%R) e a capacidade de adsorção, q (mg de adsorvato/g de adsorvente), ambas seguindo a metodologia usada por Milani (2023) e calculadas pelas

Equações 6 e 7, respectivamente. A Equação 8, por sua vez, é responsável pela determinação do erro (E%) dos ajustes feitos.

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (6)$$

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (7)$$

$$E\% = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,modelo})^2} \quad (8)$$

Em que,

C_i : concentração inicial (mg L^{-1});

C_f : concentração final (mg L^{-1});

V : volume do meio (L);

m : massa do adsorvente (g);

n : número de pontos experimentais;

p : número de parâmetros determinados;

$q_{i,exp}$: valor de q calculado com os dados experimentais (mg g^{-1});

$q_{i,modelo}$: valor de q calculado pelo modelo (mg g^{-1}).

4.8.1 Ensaios cinéticos

Para a realização dos ensaios cinéticos adaptou-se a metodologia que Milani (2023) utilizou e para cada adsorvente, adicionou-se 50 mL de solução contendo os três herbicidas à 10 mg L^{-1} em Erlenmeyers contendo 30 mg do carvão. A agitação empregada foi de 160 rpm, sob as temperaturas de 25, 35 e 45°C e em intervalos de tempo dispostos entre 0,5 e 24 horas, amostras eram retradas. Dois modelos teóricos foram ajustados aos dados experimentais, sendo eles, o de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, conforme as Equações 9 e 10, respectivamente.

$$q_t = q_e [1 - e^{-k_1 t}] \quad (9)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{k_2 q_e t + 1} \quad (10)$$

Em que,

q_t : quantidade de adsorbato adsorvido pelo adsorvente (mg g^{-1}) em qualquer tempo;

q_e : quantidade de adsorbato adsorvido pelo adsorvente (mg g^{-1}) no equilíbrio;

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

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

t : tempo de contato (min);

4.8.2 Energia de ativação

A chamada energia de ativação nada mais é que a mínima energia necessária para que a molécula possa reagir. No presente trabalho, foi empregada a metodologia empregada por Hussain *et al.* (2021). Tal metodologia fez uso do postulado de Arrhenius, cuja equação, bem como a sua forma linearizada, fornece o valor da energia de ativação, de acordo com as Equações 12 e 13, respectivamente.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (12)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (13)$$

Em que,

E_a : energia de ativação (J mol^{-1});

R : constante dos gases ideais ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$);

T : temperatura (K);

A : fator pré exponencial;

k : constante cinética da reação ($\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$).

4.8.3 Equilíbrio de adsorção

Para o estudo de equilíbrio de adsorção foram selecionados a melhor condição de temperatura e tempo, na remoção dos herbicidas para cada carvão produzido. Para cada adsorvente, variou-se a massa de 5 a 150 mg em diferentes Erlenmeyers. Após, adicionou-se 50 mL da solução contendo a mistura dos três pesticidas e sob agitação de 160 rpm, foi realizado o estudo. Novamente empregou-se a metodologia que Milani (2023) fez uso.

Foi possível elaborar o gráfico de capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e concentração residual (C_e). As Equações 14 e 15 representam os modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir, respectivamente, os quais foram ajustados aos dados experimentais.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (14)$$

$$q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (15)$$

Em que,

q_e : quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e : concentração residual do herbicida no equilíbrio (mg L^{-1});

K_F : constante de equilíbrio de Freundlich ($\text{mg g}^{-1} \text{L}^{-1/n}$);

N : expoente adimensional da equação de Freundlich;

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

Q_{max} : capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg L^{-1}).

4.9 Análise estatística

Para a análise da dispersão das amostras no processo de caracterização dos materiais adsorventes produzidos foi empregada a análise do desvio padrão. Essa ferramenta demonstra a distância dos valores comparados à média do conjunto analisado (Medeiros, 2023).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do resíduo do caroço de azeitona

Os carvões ativados tanto pelo processo físico quanto o com ácido fosfórico foram produzidos a partir dos resíduos de caroço de azeitona cedidos pela Casa Santo Amaro, oriundos do processo de extração a frio da espécie *Olea europea*.

5.1.1 Umidade e cinzas

O teor de umidade de um material está proporcionalmente relacionado com a proliferação de bactérias no produto advindo deste mesmo material e, por isso, é uma determinação de suma importância. O teor de cinzas, por sua vez, mostra a quantidade de matéria inorgânica no material e pode influenciar negativamente na capacidade de adsorção, pois seu aumento pode ter relação com o método de ativação empregado e à retenção dos materiais inorgânicos presentes no material precursor após a pirólise (a partir da oclusão ou ligação ao material carbonáceo), não sendo lixiviados no processo de lavagem (Ramos *et al.*, 2009).

O resíduo de foco deste estudo apresentou os valores de 14,62% e 1,29% para os teores de umidade e cinza, respectivamente. Análises anteriormente feitas para resíduos do caroço de azeitona apresentaram umidade de 7,4 e 12,13% e teor de cinzas 0,92 e 1,09%, respectivamente (Biron, 2016; Milani, 2023). O alto valor de umidade determinado mostra que para que não haja maiores complicações no processo de moagem e na produção do carvão, a matéria-prima necessita ser seca. O teor de cinzas, por sua vez, por ter apresentado um baixo resultado, indica o possível sucesso do uso do resíduo na produção de carvão, já que seu resultado é inversamente proporcional à quantidade de matéria orgânica.

5.1.2 Análise granulométrica

A análise granulométrica do material precursor está apresentada na Figura 6.

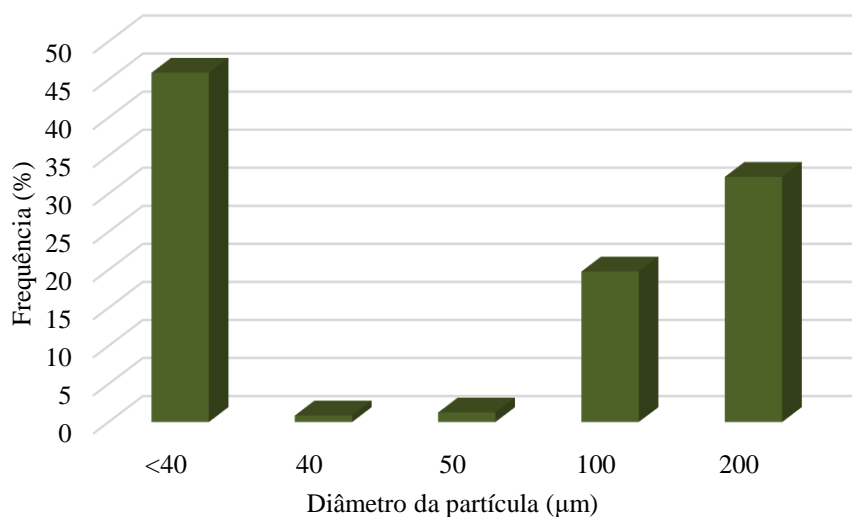


Figura 6. Distribuição granulométrica do resíduo do caroço de azeitona.

A distribuição granulométrica permite observar que a magnitude predominante do material precursor é inferior a 40 µm (46%). No trabalho de Biron (2016) o diâmetro predominante das partículas para resíduos de mesma natureza (caroço de azeitona) foi de 125 µm. Para Milani (2023) esse valor foi de 188 µm.

5.2 Caracterização dos carvões ativados

Dois materiais foram produzidos: caroço de azeitona pirolisado (CF) à 800°C e o carvão ativado a partir do ácido orto-fosfórico (CA). Diferentes análises dos materiais produzidos permitem que algumas características específicas sejam definidas para cada um deles.

5.2.1 Rendimento de carbonização

O rendimento de carbonização retorna em porcentagem a massa de carvão ativado obtida após a carbonização em relação à massa de resíduo inicialmente utilizada. A Tabela 8 mostra quais foram os valores obtidos para essa caracterização para cada um dos adsorventes produzidos.

Tabela 8. Rendimento de carbonização dos materiais adsorventes.

Ativação	Rendimento de carbonização (%)
Física	19,40 ± 0,90
Ácida	59,19 ± 0,95

O rendimento de carbonização do presente trabalho, se mostrou próximo obtido por Milani, 2023, com resíduo do mesmo tipo, cujos valores foram de 23,03 e 57,45% para CF e CA de mesma ativação, isto é com H₃PO₄, respectivamente. Para Camilo (2023), esses resultados variaram entre 25,85 e 35,96%, sendo utilizado também o caroço de azeitona, as mesmas condições de ativação física que a usada neste trabalho, e o mesmo ácido na ativação química.

5.2.2 pH do ponto de carga zero (pH_{PZC}) e grupos funcionais

A influência que o pH_{PZC} pode causar na adsorção está no fato de que o pH do meio altera as cargas superficiais do material adsorvente. Os valores obtidos para o pH_{PZC} para CF e CA são 7,24 e 2,55, respectivamente. Estes resultados evidenciam, primeiramente, que a ativação ácida atribuiu caráter de mesma natureza para o pH_{PZC}, isso devido à incorporação ou preservação dos grupos ácidos do carvão, que pode ocorrer devido formação de cadeias de celulose dopadas de H₃PO₄, oriundas da reação entre a celulose e o ácido (Jiang; Qiao, Hong, 2012).

A análise do pH_{PZC} também se relaciona com a análise de grupos funcionais da superfície dos adsorventes, isto é, no material cujo pH_{PZC} foi mais baixo (o CA) atestou-se, também, a maior presença de grupos funcionais ácidos. A Tabela 9 relaciona os dois carvões com seus respectivos valores de pH_{PZC} e grupos funcionais quantificados.

Tabela 9. pH_{PZC} e grupos funcionais dos materiais adsorventes preparados.

Adsorvente	pH _{PZC}	Grupos funcionais básicos (mmol g ⁻¹)	Grupos funcionais ácidos (mmol g ⁻¹)
CF	7,24 ± 0,34	0,39 ± 0,05	0,48 ± 0,08
CA	2,55 ± 0,01	2,53 ± 0,1	11,20 ± 0,13

A consulta de pesquisas anteriores envolvendo adsorventes produzidos a partir do mesmo tipo de resíduo mostraram valores de pH_{PZC} de 3,86 e 5,43 (Biron, 2016; Milani, 2023), quando com ativação física e 5,93 e 3,84 com ativação de mesmo ácido (Cheng *et al.*, 2014; Milani, 2023). Para o caso de Biron, 2016, o baixo valor do pH_{PZC}, mesmo no carvão sem agente químico de ativação, se deve a origem e composição da matéria prima, que continha mais grupos ácidos.

5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 7 faz referência à análise de FTIR, buscando destacar as bandas de maior destaque e o que elas podem descrever diante dos materiais.

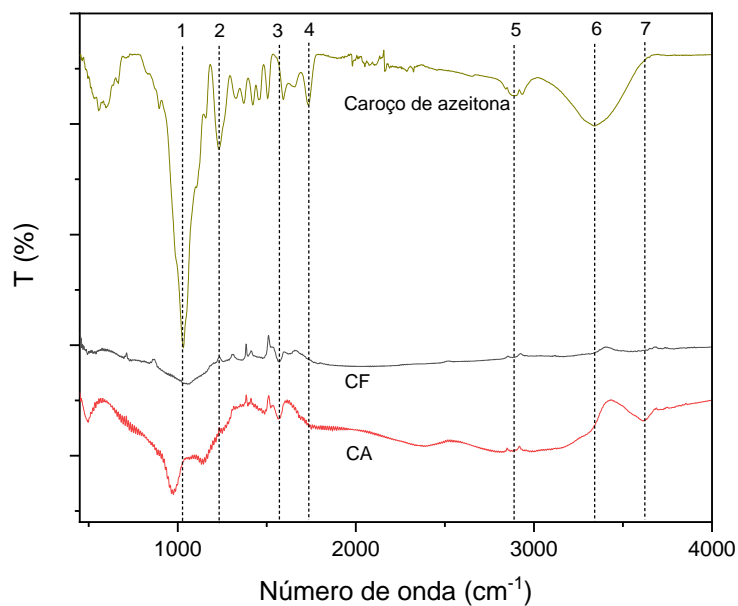


Figura 7. Análise de FTIR dos materiais.

A análise permitiu a observação dos grupos funcionais dispostos na superfície de cada um dos materiais adsorventes. As imagens apresentadas mostram que em todos os materiais adsorventes a presença do estiramento C-O de éteres existentes na celulose em aproximadamente 1033 cm^{-1} . No material precursor há uma banda em aproximadamente 1236 cm^{-1} relacionada à ligação C-O de ésteres, advindos da estrutura da lignina. Ainda nesse material, identificou-se o estiramento O-H de álcoois e fenóis, em 3354 cm^{-1} , que não se repete nos materiais ativados devido a redução que esses materiais sofreram quando submetidos a altas temperaturas (Fadzail *et al.*, 2022; Daoud *et al.*, 2017).

Tanto o carvão com ativação física quanto o com ativação ácida evidenciam a banda característica da ligação C=C de alcenos e aromáticos, bandas que ocorrem entre 1639 e 1589 cm^{-1} (Fadzail *et al.*, 2022).

Ainda no carvão ácido o estiramento O-H dos álcoois livres é visto em 3613 cm^{-1} (Pavia, Lampman, Kriz, 1996).

A seguir, é apresentada a Tabela 10, que relaciona o que fora supracitado de modo a dinamizar as informações referentes às bandas, conforme numeração descrita na figura acima, bem como os comprimentos de onda aproximados tidos como referências e os grupos funcionais então, identificados.

Tabela 10. Análise de FTIR - Grupos funcionais identificados.

Banda	Comprimento de onda (cm^{-1})	Grupos funcionais
1	1033	O-C (éter)
2	1236	O-C (éster)
3	1574	C=C (alcenos e aromáticos)
4	1738	O=C
5	2900	H-C
6	3354	O-H (álcoois e fenóis)
7	3613	O-H (livre)

Quando comparado com o trabalho de Milani (2023) é possível observar consonância de todas as bandas presentes, visto que as mesmas apresentaram-se no referido trabalho, cujo carvão produzido também fora do resíduo do caroço de azeitona.

5.2.4 Propriedades texturais

A Tabela 11 mostra os parâmetros verificados na análise referente à textura dos materiais adsorventes produzidos, tais como, área específica (S_{BET}), área de microporos (S_{mic}), volume específico total (V_{tot}) e diâmetro médio de poros (D_p). A análise precursora desses resultados foi realizada pelo Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Câmpus Apucarana – LAMAP, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, em Apucarana no Brasil.

Tabela 11. Propriedades texturais do CF e CA.

Adsorvente	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_{mic} (m^2g^{-1})	V_{tot} (cm^3g^{-1})	V_{mic} (cm^3g^{-1})	V_{mic}/V_{tot} (%)	D_p (nm)
CF	379,26	354,17	0,21	0,19	90,48	0,88
CA	402,50	362,45	0,23	0,19	83,61	0,97

Sendo S_{BET} : área específica, S_{mic} : área de microporos, V_{tot} : volume específico total e D_p : diâmetro médio de poros

5.2.5 Análise de termogravimetria

A Figura 8 apresenta os resultados das análises termogravimétricas (TGA) e as respectivas derivadas termogravimétricas (DTG) tanto do CF quanto do CA.

O carvão com ativação física mostrou sua primeira perda de massa entre 40 e 150°C, característica da perda de voláteis e, a segunda a partir de 400°C, que pode caracterizar a degradação da lignina (que ocorre entre 350 e 500°C (Castells *et al.*, 2023; Rasam *et al.*, 2022)). Já o carvão com ativação ácida apresentou, primeiramente, a perda de voláteis entre 40 e 150°C, seguida da degradação da hemicelulose que ocorre entre 220 e 290°C e por fim com a perda de massa da lignina iniciada em aproximadamente 400°C.

Perdas de massa nas mesmas regiões também foram identificadas na pesquisa de Milani (2023).

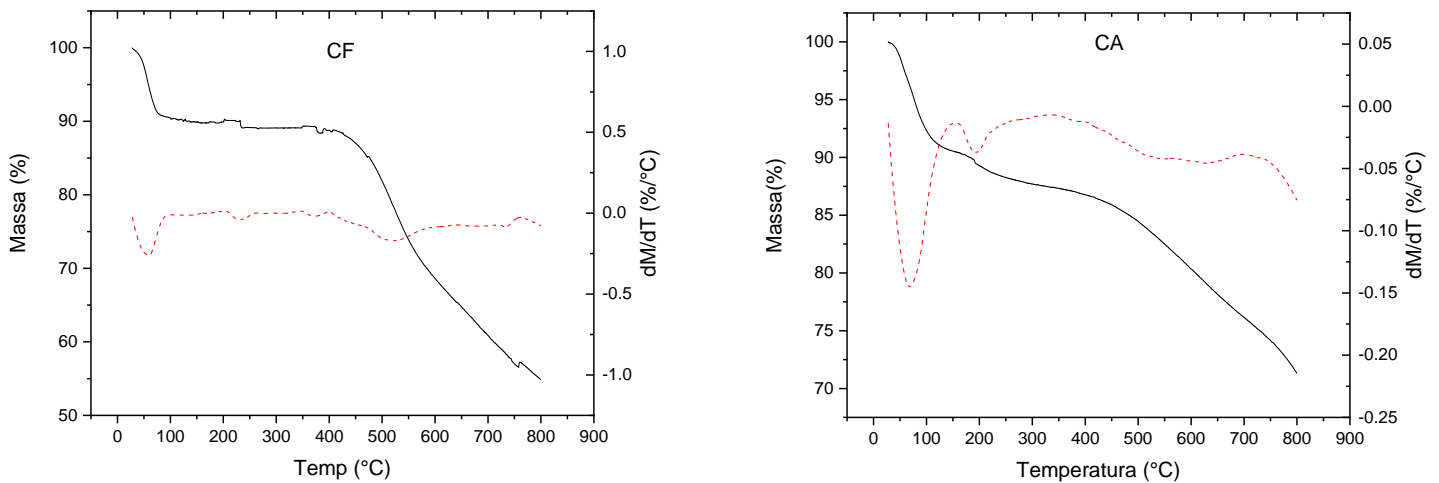


Figura 8. Análise termogravimétrica (—) e DTG (---) em atmosfera de ar sintético.

5.3 Identificação dos herbicidas

A Figura 9 mostra a curva de calibração para os três herbicidas estudados, elaborada após análises feitas em duplicata. A Tabela 12 traz os parâmetros das curvas de calibração citadas. Apesar dos três herbicidas serem retidos em tempo suficientemente diferentes, os mesmos foram identificados isoladamente.

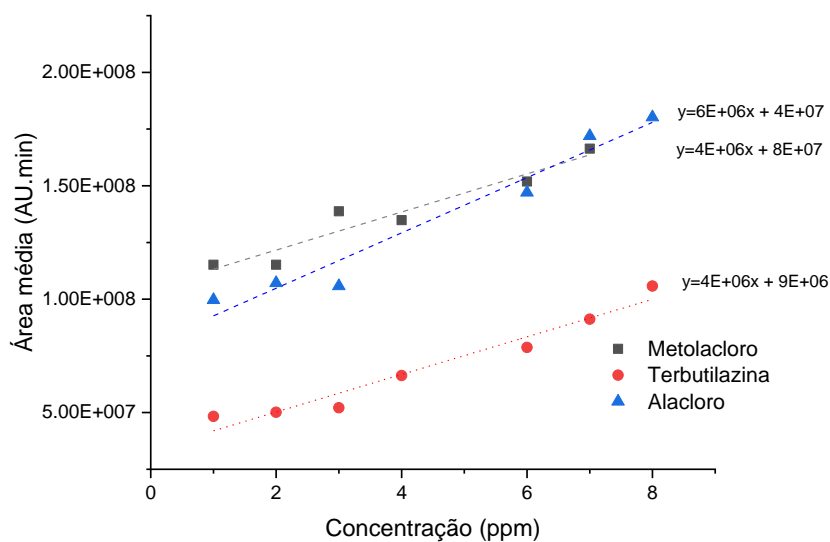


Figura 9. Curvas de calibração para quantificação dos herbicidas por GC MS.

Tabela 12. Curvas de calibração para os herbicidas.

Regressão linear ($y = a + bx$)				
Pesticida	Ordenada (a)	Declive (b)	R ²	Tempo de retenção (min)
Terbutilazina	4,1431E+06	8,8117E+06	0,9538	10,37
Alacloro	6,0960E+06	4,3868E+07	0,9584	12,60
Metolacloro	4,1966E+06	7,9672E+07	0,9252	13,60

A seleção do melhor tipo de fibra, por sua vez, consistiu na detecção mais acentuada da terbutilazina, alacloro e metolacloro. A composição de cada fibra segundo sua coloração, bem como a comparação entre todas baseada nos dados cromatográficos são apresentados na Tabela 13 e Figura 10.

Tabela 13. Identificação das fibras SPME.

Cor	Composição
Branca	Poliacrilato
Vermelha	Polidimetilsiloxano
Azul	Polidimetilsiloxano/Divinilbenzeno (+OC)
Preta	Carboxeno/Polidimetilsiloxano

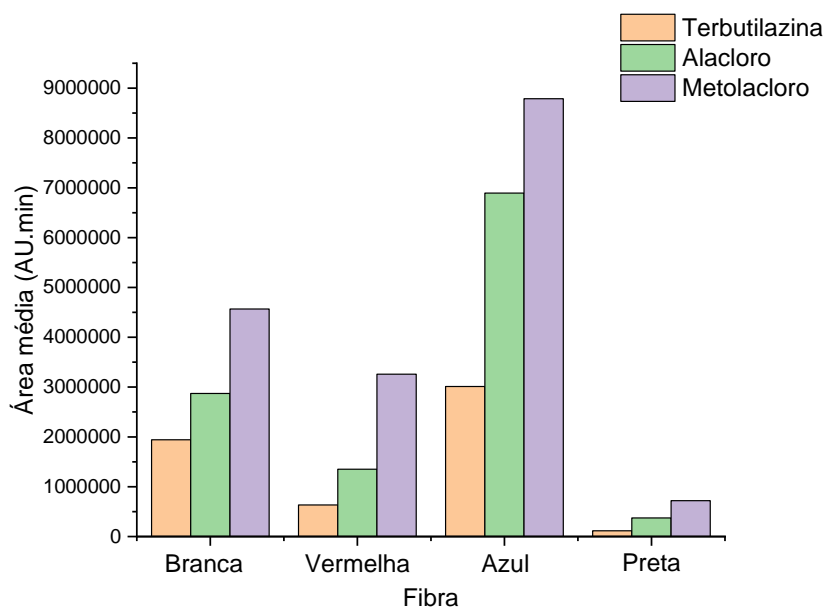


Figura 10. Cinética de adsorção do metolacloro para CF e 35°C.

Foi notório que a fibra composta por Polidimetilsiloxano/Divinilbenzeno (+OC), foi a que melhor respondeu à quantificação analítica, sendo assim uma proposta para projetos a serem futuramente realizados segundo as mesmas diretrizes da presente pesquisa.

5.4 Remoção dos herbicidas por adsorção

5.4.1 Estudo cinético e energia de ativação

São vários os fatores que influenciam na cinética de adsorção, tais como pH, temperatura e massa de adsorvente utilizado. O presente trabalho estudou o efeito do tempo de adsorção na remoção da terbutilazina, alacloro e metolacloro, para a massa de 30 mg de adsorvente nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.

Nos ensaios com ambos os carvões, utilizou-se uma solução precursora de 10 ppm dos três pesticidas. As Figuras 11 e 12 mostram os pesticidas utilizados no trabalho atual e um cromatograma típico para a análise de uma mistura contendo os três herbicidas.



Figura 11. Pesticidas utilizados no trabalho laboratorial.

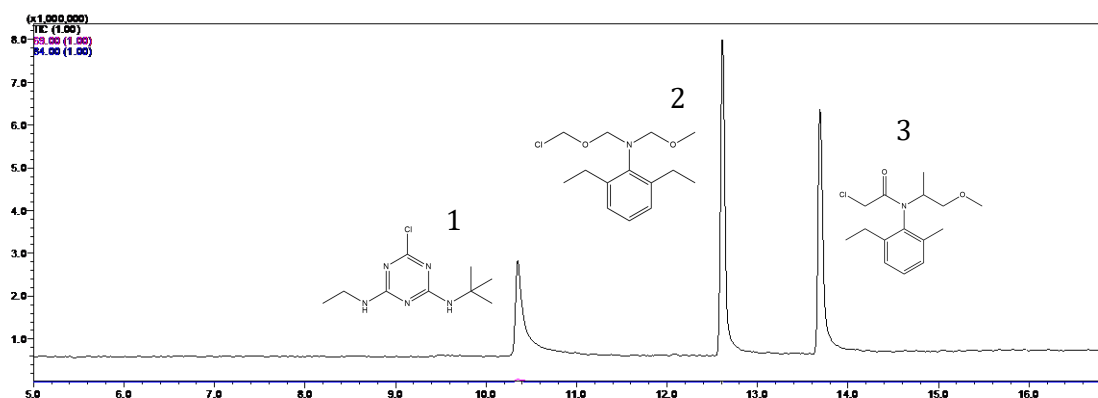


Figura 12. Cromatograma dos herbicidas estudados (1: terbutilazina, 2: alacloro, 3: metolacloro).

Ademais, a Tabela 14 reflete para cada um dos herbicidas o tempo de retenção identificado nos estudos.

Tabela 14. Tempo de retenção para os herbicidas.

Identificação	Herbicida	Tempo de retenção (min)
1	Terbutilazina	10,37
2	Alacloro	12,60
3	Metolacloro	13,60

Tendo como base os dois materiais adsorventes, o que se notou foi que a tendência de remoção com o aumento da temperatura foi diferente para cada carvão produzido.

A Tabela 15, apresentada a seguir, tem o objetivo de comparar os resultados de remoção percentual dos herbicidas, com trabalhos feitos anteriormente e seus respectivos materiais usados como adsorventes.

Tabela 15. Eficiência de remoção dos herbicidas usando outros adsorventes.

Contaminante	Material adsorvente	Eficiência	Referência
Terbutilazina	Lodo de esgoto	64% de remoção	Tasca <i>et al.</i> (2020)
	Casca de camarão (quitosana-calcita)	76% de remoção	Pourmortazavi <i>et al.</i> (2019)
Alacloro	Carvão ativado granular comercial (Cabot Corporation)	29% de remoção	Ilavský, Barloková, Marton, (2021)
	Carvão ativado granular comercial (Calgon Advances in Environmental Engineering)	23% de remoção	Ilavský, Barloková, Marton, (2021)
Metolacloro	Carvão ativado granular comercial (Cabot Corporation)	58% de remoção	Ilavský, Barloková, Marton, (2021)
	Carvão ativado granular comercial (Calgon Advances in Environmental Engineering)	55% de remoção	Ilavský, Barloková, Marton, (2021)

O carvão ativado que aparece primeiramente na tabela acima, foi realizado a partir da carbonização hidrotérmica da lama de esgoto, seguida da ativação com hidróxido de potássio (KOH) na proporção 1:3 (KOH:hidrocarvão).

Para o CF, verificou-se que o tempo de equilíbrio de remoção foi atingido no mesmo intervalo de horas para todos os herbicidas, sendo de 6 horas e a melhor temperatura foi a de 35°C, na qual a remoção atingiu 96,40; 89,52 e 90,37%, para a terbutilazina, alacloro e metolacloro, respectivamente, no tempo de equilíbrio.

A Figura 13 mostra a disposição dos dados experimentais referentes ao CF para a temperatura de 35°C, bem como a remoção em porcentagem atingida.

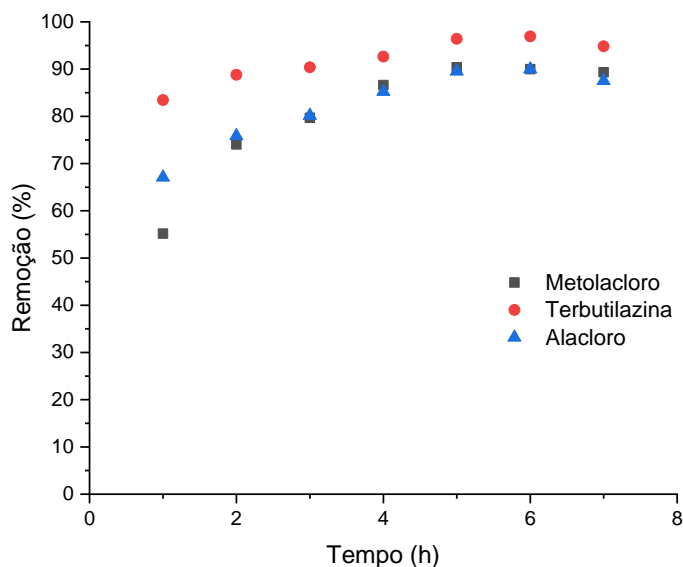


Figura 13. Remoção da terbutilazina, alacloro e metolacloro segundo o tempo de contato com o carvão ativado CF de 30 a 1440 min, com agitação de 160 rpm, 30 mg de adsorvente e 50 mL de solução com concentração de 10 ppm de cada herbicida.

Para tornar possível a análise da cinética de adsorção para a terbutilazina, alacloro e metolacloro, ajustou-se os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos dados obtidos experimentalmente. O melhor ajuste foi dado por meio da função erro (E%), sendo relacionado o melhor ajuste com o menor valor de erro calculado.

As Figuras de 14 a 16, mostram a relação dos dados experimentais com os modelos ajustados para o CF, segundo a melhor temperatura de remoção, dos quais o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou, indicando o processo de quimissorção como predominante na adsorção. No Apêndice A são apresentados os ajustes cinéticos análogos feitos para o CF, nas demais temperaturas de ensaio, para os três pesticidas.

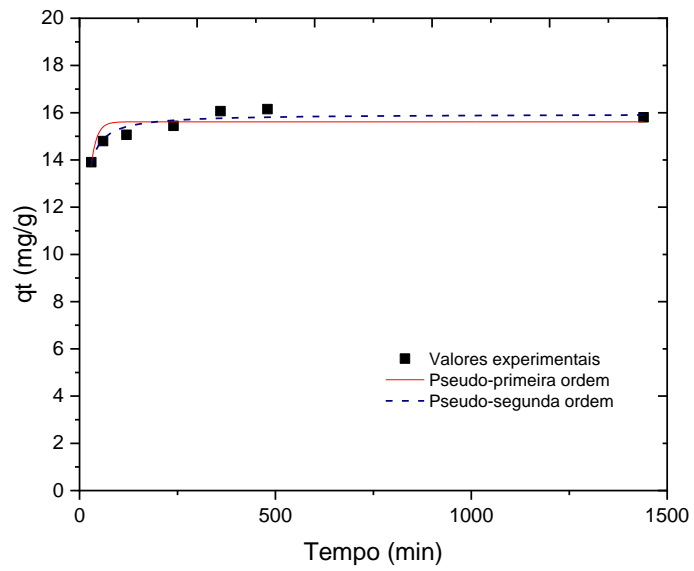


Figura 14. Cinética de adsorção da terbutilazina para CF e 35°C.

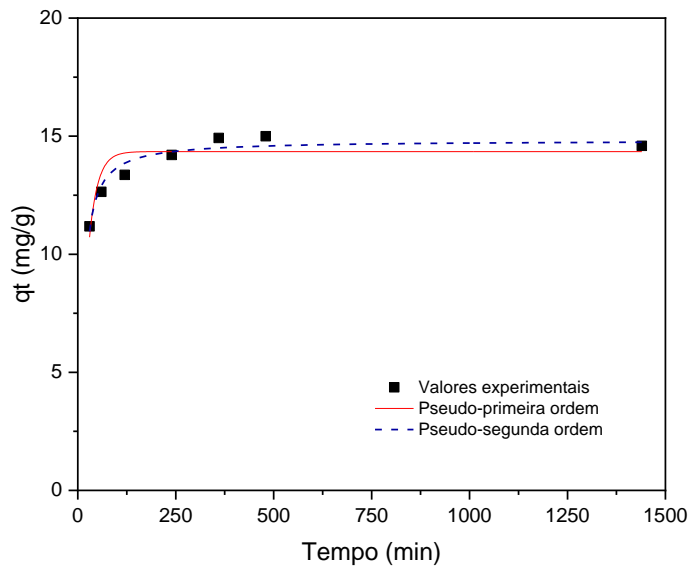


Figura 15. Cinética de adsorção do alacloro para CF e 35°C.

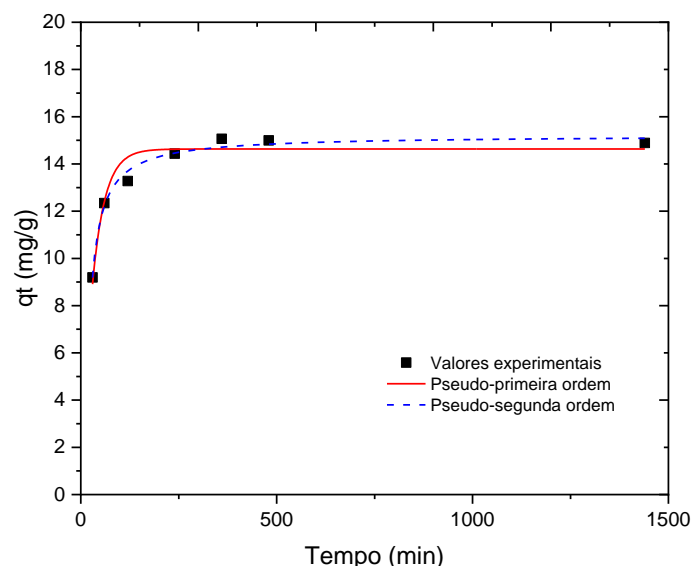


Figura 16. Cinética de adsorção do metolacloro para CF e 35°C.

Os parâmetros obtidos para cada um dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Parâmetros cinéticos de adsorção dos herbicidas com o CF.

Modelos	25°C			35°C			45°C		
	Terbutilazina	Alacloro	Metolacloro	Terbutilazina	Alacloro	Metolacloro	Terbutilazina	Alacloro	Metolacloro
$q_{e_{exp}}$ (mg g ⁻¹)	14,8101	12,4242	12,3790	15,4408	14,2039	14,4346	11,5961	7,3966	14,7471
Pseudo-primeira ordem									
k_1 (min ⁻¹)	0,0674	0,0318	0,0790	0,07102	0,0458	0,0313	0,03525	0,0132	0,0977
q_{e_1} (mg g ⁻¹)	14,8193	12,6385	12,3445	15,6139	14,3468	14,6325	12,0558	8,4326	15,0329
Erro (%)	0,6017	0,8484	0,1973	1,2388	2,5270	1,5288	0,8165	2,3773	1,5647
Pseudo-segunda ordem									
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,01315	0,0041	0,0232	0,01324	0,0062	0,0035	0,005012	0,0017	0,0253
q_{e_2} (mg g ⁻¹)	15,1708	13,3981	12,5548	15,9855	14,9732	15,5131	12,7026	9,5519	15,2760
Erro (%)	0,1129	0,8284	0,0177	0,3694	0,5368	0,6980	1,0833	2,5032	1,0046

O mesmo foi realizado para o CA, no entanto para as temperaturas de 25 e 35°C. O tempo de equilíbrio de remoção foi atingido em 8 horas para todos os herbicidas com valores de remoção de 82,50; 68,31 e 72,97%, para terbutilazina, alacloro e metolacloro respectivamente. A Figura 17 apresenta os dados experimentais relacionados com a porcentagem de remoção e o tempo em horas analisados no ensaio para o CA, para a temperatura de 25°C, na qual se apresentaram os melhores resultados.

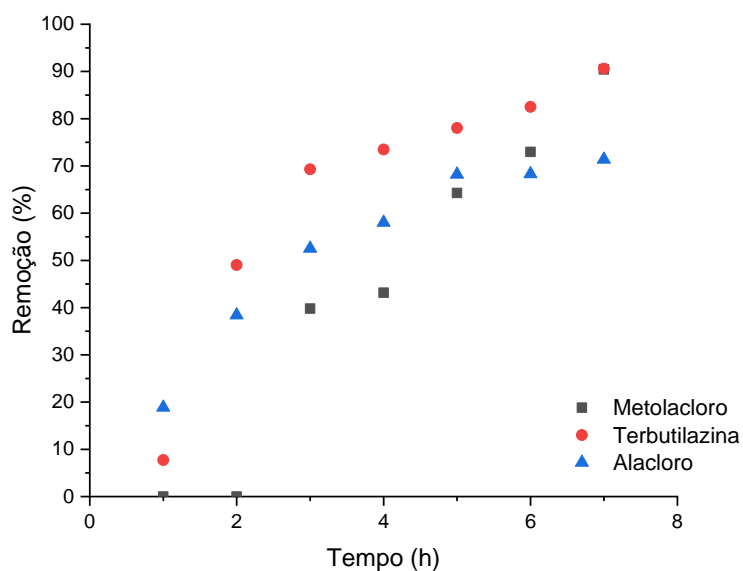


Figura 17. Remoção da terbutilazina, alacloro e metolacloro segundo o tempo de contato com o carvão ativado CA de 30 a 1440 min, com agitação de 160 rpm, 30 mg de adsorvente e 50 mL de solução com concentração de 10 ppm de cada herbicida.
 Fonte: Autor (2024).

Também foram ajustados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Sendo o melhor ajuste dado pelo menor valor da função erro (E%). As Figuras de 18 a 20, mostram os ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais para o CA, na melhor temperatura de remoção. Novamente, no Apêndice A, são apresentados os ajustes cinéticos análogos feitos para o CA, na temperatura de 35°C para os pesticidas.

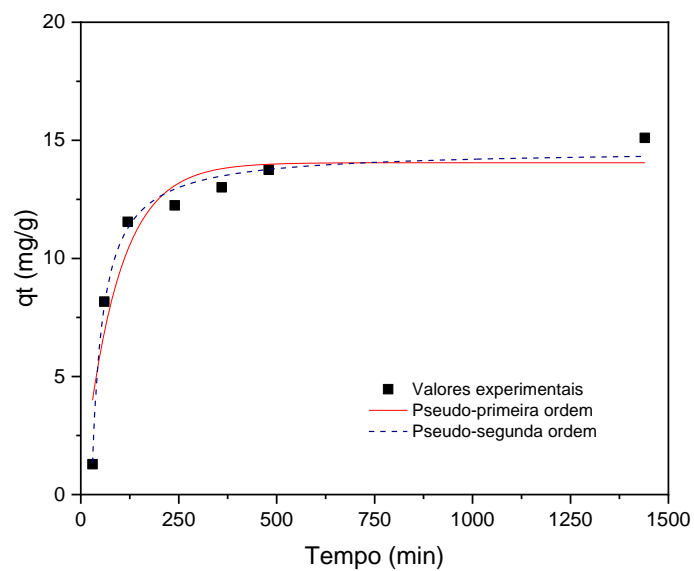


Figura 18. Cinética de adsorção da terbutilazina para CA e 25°C.
Fonte: Autor (2024).

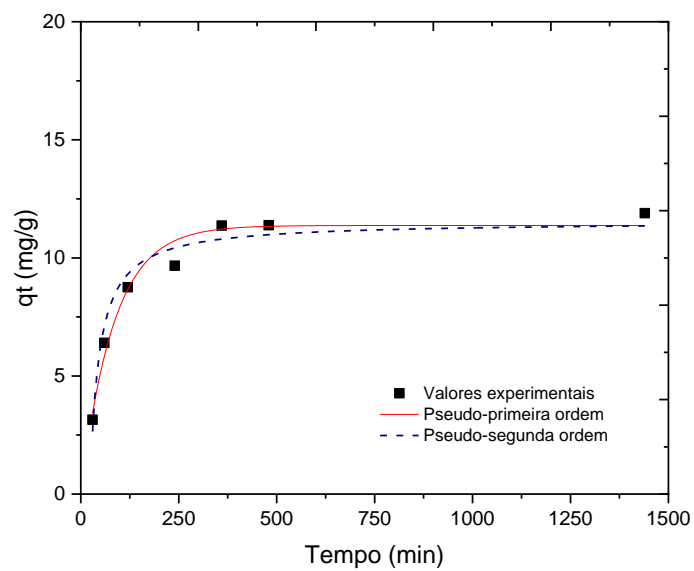


Figura 19. Cinética de adsorção do alacloro para CA e 25°C.
Fonte: Autor (2024).

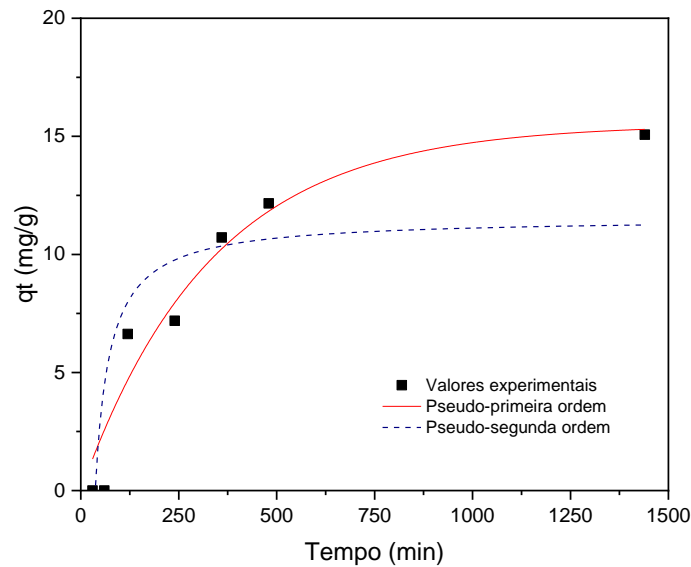


Figura 20. Cinética de adsorção do metolacloro para CA e 25°C.
Fonte: Autor (2024).

A Tabela 17 apresenta os parâmetros tidos no ajuste dos modelos ao experimento.

Tabela 17. Parâmetros cinéticos de adsorção dos herbicidas com o CA.

Modelos	25°C			35°C		
	Terbutilazina	Alacloro	Metolacloro	Terbutilazina	Alacloro	Metolacloro
$q_{e_{exp}}$ (mg g ⁻¹)	12,2444	9,6709	7,1920	10,3473	7,0544	6,14
k_1 (min ⁻¹)	0,0112	0,0120	0,0030	0,0059	0,0030	0,0027
q_{e_1} (mg g ⁻¹)	14,0527	11,3732	15,5040	13,7577	13,0509	12,4253
Erro (%)	12,9586	1,8340	13,0462	11,4434	4,9984	6,2287
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0008	0,0012	0,0001	0,0004	0,0002	0,0002
q_{e_2} (mg g ⁻¹)	16,2609	12,8741	19,5978	16,4318	16,1934	15,6362
Erro (%)	14,7821	1,6314	15,6249	8,5805	5,2313	6,2314

O carvão ativado fisicamente apresentou maiores valores de remoção e menor tempo de equilíbrio de adsorção para todos os herbicidas, portanto os demais ensaios e análises foram feitos para este carvão.

A energia de ativação foi estimada para o CF, carvão cujas remoções foram maiores para os herbicidas analisados, e no qual o tempo de equilíbrio de remoção estabeleceu-se mais rapidamente, no modelo cinético cujo erro foi menor, ou seja, o de pseudo-segunda ordem. A Tabela 18 apresenta os dados referentes à energia de ativação.

Tabela 18. Energia de ativação segundo o CF.

Pesticida	Ea (kJ mol ⁻¹)	R ²
Terbutilazina	-37,57	0,7282
Alacloro	-33,94	0,4251
Metolacloro	1,76	0,0004

Nos resultados experimentais obtidos para a terbutilazina, alacloro e metolacloro, encontrou-se os valores de energia de ativação de -37,57; -33,94 e 1,76 kJ mol⁻¹, respectivamente. Valores negativos para E_a indicam um comportamento invulgar da constante cinética da reação (k) que, ao contrário do que é esperado, diminui com o aumento da temperatura. Ressalta-se que para o metolacloro o valor do coeficiente de determinação (R²) mostrou-se demasiadamente baixo, aderindo característica inconclusiva para o valor de E_a para este herbicida.

Shariff, 2011, analisou o efeito da adsorção do metolacloro em amostras de solos secas de importantes regiões agroindustriais da região do Curdistão, seguindo uma abordagem cinética e em seu estudo, obteve o valor de E_a de -14,67 para uma dessas amostras (Shariff, 2011).

5.4.2 Equilíbrio de adsorção e isotermas

Os modelos de Freundlich e Langmuir foram ajustados aos dados experimentais obtidos seguindo a temperatura mais promissora no estudo de remoção para o alacloro, metolacloro e terbutilazina, conforme aparece na Figura 21.

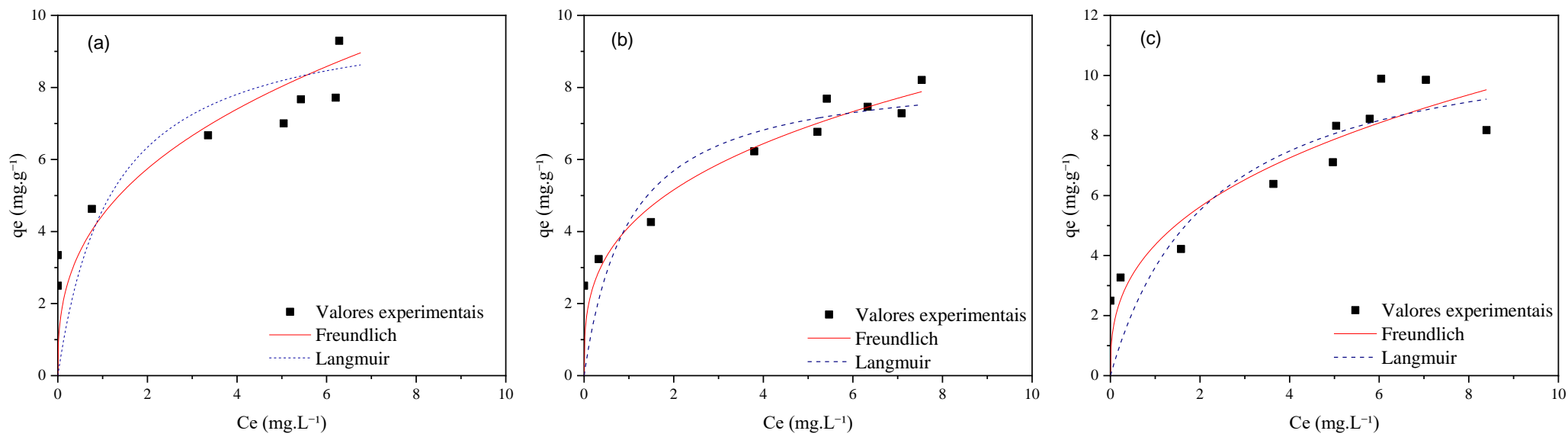


Figura 21. Isotermas de adsorção dos herbicidas para o carvão ativado CF a 35°C, no tempo de equilíbrio de 3600 min, com agitação 160 rpm, em 50 mL de solução com concentração inicial de 10 ppm de (a) terbutilazina (b) alacloro e (c) metolachloro.

A Tabela 19 apresenta os parâmetros dos modelos de isoterma ajustados.

Tabela 19. Parâmetros dos ajustes das isotermas de adsorção da terbutilazina, alacloro e metolacloro na temperatura de 35°C para o CF.

Modelos	Constantes	Terbutilazina	Alacloro	Metolacloro
Freundlich	K_F ($\text{mg g}^{-1} \text{L}^{-1/n}$)	5,8294	4,1309	4,3586
	n	7,6251	6,1247	2,7223
	E (%)	4,1863	4.8450	1,2785
Langmuir	K_L (L mg^{-1})	2,0447	1,0065	0,4476
	$Q_{\text{máx}}$	8,0973	8,5110	11,5529
	E (%)	4,1393	3,8839	1,6658

O modelo que melhor traduz os resultados experimentais para o CF é o de Langmuir, sugerindo que a adsorção ocorre em monocamada para a terbutilazina e o metolacloro. Mesmo que a diferença entre o E (%) seja pequena para o alacloro, no caso deste herbicida o modelo de Freundlich foi o que melhor se aproximou dos dados, induzindo adsorção em multicamada.

Em pesquisas anteriores realizadas para cada um dos herbicidas, o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados. Para a terbutilazina, o alacloro e o metolacloro os valores das constantes de Freundlich foram 94,70; 11,09 e 19,00, respectivamente. Nesses trabalhos, os estudos baseavam-se no uso de carvão ativado granular comercial (DARCO®, 12-20 mesh, Sigma-Aldrich, Espanha) para a terbutilazina, carvão ativado da casca de noz com ativação de ácido sulfúrico para o alacloro e carvão ativado da palha de colza com H_3PO_4 para o metolacloro (Álvarez *et al.*, 2016; Ahmad, 2018; Gomis-Berenguer, Sidoli, Cagnon, 2021). Nesses casos é indicado que o processo de adsorção ocorre em multicamada, favorecendo a capacidade de adsorção, sendo comum maiores valores de $Q_{\text{máx}}$.

6. CONCLUSÕES E POSSIBILIDADES FUTURAS

6.1 Conclusão

O principal objetivo do presente trabalho foi estudar a remoção dos herbicidas: alacloro, terbutilazina e metolaclo de efluentes aquosos pelo uso do carvão ativado preparado a partir do caroço de azeitona.

O caroço de azeitona apresentou baixo valor de cinzas (1,29%), mostrando-se um bom precursor para produção de carvão ativado. A umidade do resíduo, por sua vez apresentou-se alta (14,62%), destacando a necessidade de secagem antes da moagem do material.

Foram preparados dois carvões ativados, um deles apenas pelo processo de carbonização (CF) e o outro, com ácido fosfórico (CA). O maior rendimento de carbonização ocorreu para o CA (59,19%). O tipo de ativação influenciou diretamente nos valores do pH_{PZC} e na quantidade de grupos funcionais na superfície do material adsorvente.

A análise termogravimétrica mostrou a variação de massa dos adsorventes de acordo com a temperatura. Para ambos os carvões a primeira perda de massa foi referente aos compostos voláteis. A degradação da lignina se mostrou aparente nos dois carvões e no CA foi possível sugerir a degradação da hemicelulose.

A remoção dos pesticidas de matrizes aquosas se mostrou maior para o CF tanto na temperatura de 25°C quanto na de 35°C. Por isso este carvão foi destinado aos posteriores estudos e ensaios de adsorção.

O estudo cinético com 30 mg do CF nas temperaturas de 25, 35 e 45°C para a remoção dos três herbicidas constatou o tempo de equilíbrio de 6 horas e a temperatura de 35°C, como melhores condições de remoção. Os modelos cinéticos analisados tiveram bons ajustes, tendo pequena diferença nos valores de erros usados para escolher o melhor modelo, no entanto, o que melhor traduziu os dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem o que indica que o processo de adsorção ocorreu por quimissorção e em superfície heterogênea. Os valores de energia de ativação calculados (-37,57; -33,94 kJ mol⁻¹ para terbutilazina e alacloro, respectivamente), mostram que a constante cinética da reação (k), ao contrário do que é esperado, diminuiu com o aumento da temperatura.

No estudo das isotermas de equilíbrio de adsorção, analisou-se o ajuste dos modelos de Freundlich e Langmuir para o CF e a melhor temperatura de remoção (35°C). O modelo de

Langmuir se destacou no ajuste, apontando que a adsorção ocorreu em monocamada para a terbutilazina e para o metolacloro, sendo a formação da monocamada advinda do pressuposto de que as forças intermoleculares diminuem à medida que a distância aumenta, havendo apenas uma camada de soluto adsorvido. Para o alacloro, o modelo de Freundlich se ajustou melhor, sugerindo adsorção em multicamada.

Pode-se concluir, portanto, que o caroço de azeitona é um precursor promissor para a produção de diferentes tipos de materiais adsorventes. Mesmo com valores altos de remoção para o carvão ativado com ácido, o carvão oriundo apenas do processo de carbonização, denominado carvão físico foi o que se destacou no estudo. Além disso, a origem do material precursor, apresenta uma alternativa de destinação para um resíduo amplamente gerado em Portugal, oriundo da olivicultura. Dessa forma, o carvão ativado fisicamente tem potencial para a remoção da terbutilazina, alacloro e metolacloro.

6.2 Possibilidades futuras

Como possíveis ideias para trabalhos futuros pode-se salientar:

- Realização de ensaios de isoterma de adsorção para todas as temperaturas analisadas nos ensaios de remoção, seguida de estudos termodinâmicos;
- Elaboração de ensaios de dessorção dos herbicidas do carvão em caso de fisissorção, alterando as condições ótimas de remoção;
- A realização dos ensaios de adsorção em leito fixo para comparação da eficiência do processo em relação ao descontínuo;
- Avaliação da competição de outros poluentes comuns em matrizes reais;
- Otimização da técnica SPME para os herbicidas estudados nas menores concentrações nas quais são encontrados em matrizes aquosas reais.

Referências Bibliográficas

Abrantes, N; Pereira, R; Gonçalves, F. Ocorrência de pesticidas em água, sedimentos e tecidos de peixes em um lago cercado por terras agrícolas: riscos preocupantes para humanos e receptores ecológicos. **Poluição da Água, do Ar e do Solo**, v. 77-88, 2010.

Abubakar, Y. *et al.* *Pesticides, history, and classification. In: Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control.* [s.I.] Elsevier, 2019. P. 29-42.

Ahmad, K. S. Sorção e remoção mediada por carvão ativado derivado de Juglans regia do herbicida Alachlor à base de anilina de solos contaminados. **Ciências ambientais da Terra**, v. 77, n. 12, pág. 437, 2018.

Al-Mamoori, S. K *et al.* (2020). *Geotechnical Maps for Angle of Internal Friction of An-Najaf Soil-Iraq Using GIS Wasit Journal of Engineering Sciences* 8.

Álvarez, P. M. *et al.* *Insights into the removal of terbuthylazine from aqueous solution by several treatment methods.* **Water research**, v. 98, p. 334-343, 2016.

Ameta, S. C.; Ameta, R. *Introduction.* In: Ameta, S. C.; Ameta, R. (Ed.) **Advanced oxidation process for wastewater treatment: emerging green Chemical technology.** Londres: Elsevier, 2018. Cap. 1, p. 1-8.

Andrade-Eiroa, A *et al.* Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review. part II. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 80, 655–667.

Bakatula E. N *et al.* (2018). *Determination of point of zero charge of natural organic materials* *Environmental Science and Pollution Research* 25 7823-33.

Batista, G. F., *et al.* (2022). *Assessment of Pretreatments for Highly Concentrated Leachate Waters to Enhance the Performance of Catalytic Wet Peroxide Oxidation with Sustainable LowCost Catalysts.* *Catalysts*. **12**(2): 238.

Bethi, B. *et al.* *Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: a review.* **Chemical Engineering and Processing**, v. 109, p. 178-189, 2016.

Biron, C. (2016). Carço de azeitona (*Olea europea* L.): Preparação, caracterização e sua aplicação como biossorbente na remoção do corante violeta de metila de solução aquosa. **Tese de Mestrado**, Universidade Federal do Pampa. Bagé, Brasil, 102 pp.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria GM/MS no 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS no 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, v. 85, p. 127, 7 maio 2021a.

Borja-Urzola, A. del C., García-Gómez, R. S., Bernal-González, M., & Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. del C. (2021). *Chitosan-calcite from shrimp residues: A low-cost adsorbent for three triazines removal from aqueous media.* **Materials Today Communications**, 26, 102131. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102131>

Camilo, G. L. *Production and purification of biodiesel based on residual cooking oils*. 2023. (Tese de Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2023.

Castells, B., Varela, A., Castillo-Ruiz, F. J., Calvo, L. F., Medic, L., Tascón, A. (2023). *Ignition and explosion characteristics of olive-derived biomasses*. *Powder Technology*. **420**: 118386.

Centro Nacional de Informações sobre Biotecnologia (2023). Alacloro. Acedido em 08 de Maio de 2023, em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2078>.

Centro Nacional de Informações sobre Biotecnologia (2023). S-Metolacloro. Acedido em 08 de Maio de 2023, em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11140605>.

Centro Nacional de Informações sobre Biotecnologia (2023). Terbutilazna. Acedido em 08 de Maio de 2023, em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/22206>.

Cheng, C., Zhang, J., Mu, Y., Gao, J., Feng, Y., Liu, H., Zhang, C. (2014). *Preparation and evaluation of activated carbon with different polycondensed phosphorus oxyacids (H₃PO₄, H₄P₂O₇, H₆P₄O₁₃ and C₆H₁₈O₂₄P₆) activation employing mushroom roots as precursor*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **108**: 41-46.

Chi, T. *Introduction to adsorption: basics, analysis, and applications*. Amsterdam: **Elsevier**, 2019.

Chiavelli, H. G. R *et al.* Remoção de fármacos por adsorção em carvão ativado granular e pulverizado em águas de abastecimento.

Coelho, G. F. *et al.* Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. *Journal of Agronomic Sciences*, v.3, n. especial, p.297-317, 2014.

Creto, Ana Rita Soares, et al. O potencial nacional para a produção de biocombustíveis a partir de resíduos agroindustriais. 2018. *PhD Thesis*.

Cunha, I. L. C. **Avaliação de processos oxidativos avançados na remoção de pesticidas presentes em efluentes da agroindústria**. 2021. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

Daoud, M., Benturki, O., Kecira, Z., Girods, P., Donnot, A. (2017). *Removal of reactive dye (BEZAKTIV Red S-MAX) from aqueous solution by adsorption onto activated carbons prepared from date palm rachis and jujube stones*. *Journal of Molecular Liquids*. **243**: 799-809.

Decreto-Lei n.º 236/1998 de 1 de Agosto. (1998). Estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em. Diário da República, 1ª Série, n.º 176 de 1/8/1998, 3676-3722.

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

Deng, J. *et al.* *Effects of cellulose, hemicellulose, and lignin on the structure and morphology of porous carbons.* **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, 2016, 7, 3750–3756.

Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. Disponível em: <https://pdf.blucher.com.br/chemistryproceedings/5erq4enq/am1.pdf>. Acessado em maio de 2024.

Essandoh, M. *et al.* *Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar.* **Chemical Engineering Journal**, 2015, 265, 219-277.

EUROPEAN UNION. THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL. DIRECTIVE (EU) 2020/2184 of 16 December 2020. *Quality of water intended for human consumption.* **Official Journal of the European Union: Brussels**, p. L 435/1-L 435/62, 23 dez. 2020.

Extração em Fase Sólida (SPE) (2023). Acedido em 15 de Maio de 2023, em: <https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/applications/analytical-chemistry/sample-preparation/solid-phase-extraction>.

Fadzail, F., Hasan, M., Mokhtar, Z., Ibrahim, N. (2022). *Removal of naproxen using low-cost Dillenia Indica peels as an activated carbon.* **Materials Today: Proceedings**. **57**: 1108-1115.

Ferroni, F. B. C. *Optimization of a SPME/GC-MS analytical method using response surface methodology for pesticides monitoring in a aqueous matrices.* 2021. **(Tese de Mestrado em Engenharia Química)** - Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2021.

Fiol, N; Villaescusa, I. *Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies.* **Environ Chem Lett**, v. 7, p. 79-84, 2009.

Freitas, G. L.T. *Desenvolvimento de uma metodologia analítica de monitorização de pesticidas em meios hídricos.* 2020. **(Tese de Mestrado em Engenharia Química)** - Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2020.

Gámiz, Beatriz *et al.* *Mudanças na sorção e biodisponibilidade de herbicidas em solo corrigido com biocarvão fresco e envelhecido.* **Geoderma**, v. 341-349, 2019.

García, Y. M. *et al.* *Extração e análise de compostos orgânicos voláteis por SPMEHS e CG-MS: Um breve referencial teórico.* *Ciências Agrárias: O Avanço da Ciência no Brasil*. 1ed. Guarujá-SP: Editora Científica, v. 1, p. 68-83, 2021.

Microextração em Fase Sólida (SPME). Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/applications/analytical-chemistry/sample-preparation/solid-phase-microextraction>. Acessado em maio de 2024.

Gikas, G. D *et al.* *Low-cost approaches for the removal of terbuthylazine from agricultural wastewater: Constructed wetlands and biopurification system.* **Chemical Engineering Journal**, 335 647-656, 2018.

Gomis-Berenguer, A.; Sidoli, P.; Cagnon, B. *Adsorção de Metolaclo e Seus Produtos de Transformação, ESA e OXA, em Carvões Ativadas.* **Ciências Aplicadas**, v. 11, n. 16, pág. 7342, 2021.

Hassan, N. S. *et al.* *Biofuels and renewable chemicals production by catalytic pyrolysis of cellulose: a review.* **Environmental Chemistry Letters**, 2020, 5, 1625–1648.

Hmida, R. B. *Monitoring of pesticides in water media of northeast Portugal.* 2019. **Tese (Mestrado)** – Curso de Engenharia Química, Instituto Politécnico de Bragança.

Hu J (2009) *Study on the immunotoxic effect of metolachlor in mice.* *J Harbin Med Univ* 1:57–59.

Hussain, S., *et al.* (2021). *Adsorption, kinetics and thermodynamics studies of methyl orange dye sequestration through chitosan composites films.* **International Journal of Biological Macromolecules**. **168**: 383-394.

Ilavský, J.; Barloková, D.; Marton, M. *Remoção de pesticidas selecionados da água usando carvão ativado granular.* In: **Série de Conferências IOP: Ciências da Terra e do Meio Ambiente.** Publicação IOP, 2021. p. 012011.

Jasim I. A *et al.* 2021 *The relationship between traffic congestion and land uses: A case study of Al-Kut city, Iraq* **Journal of Urban Regeneration & Renewal/** Henry Stewart Publications 14 264-71.

Jiang, G., Qiao, J., Hong, F. (2012). *Application of phosphoric acid and phytic acid doped bacterial cellulose as novel proton-conducting membranes to PEMFC.* **International Journal of Hydrogen Energy**. **37**: 9182-9192.

Kaur, R.; Mavi, G. K.; Raghav, S. *Pesticides classification and its impact on environment.* **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 8, n. 3, p. 1889-1897, 2019.

Kosmulski M. 2020. *The pH dependent surface charging and points of zero charge. VIII. Update* **Advances in Colloid and Interface Science** 275 102064.

Lee, C. *Como os pesticidas podem alterar nossos sentidos.* Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/articles/c6pqqpzdmpo>. Acessado em agosto de 2023.

Lee, Y. G.; Shin, J.; Kwak, J.; Kim, S.; Son, C.; Cho, K.H.; Chon, K. *Effects of NaOH Activation on Adsorptive Removal of Herbicides by Biochars Prepared from Ground Coffee Residues.* **Energies** **2021**, 14, 1297. <https://doi.org/10.3390/en14051297>.

Liu, L; Dai, Y. *Strong adsorption of metolachlor by biochar prepared from walnut shells in water.* **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 35, p. 48379-48391, 2021. *Andrade-Eiroa, A.; Canle, M.; Leroy-Cancellieri, V.; Cerda, V. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review. part II. TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 80, 655–667.

Mandal, A.; Singh, N.; Purakayastha, T. J. *Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal.* **Science of the Total Environment**, 2017, 577, 376–385.

Mansilha, C., *et al.* (2011). *Groundwater from infiltration galleries used for small public water supply systems: contamination with pesticides and endocrine disruptors*. *Bull Environ Contam Toxicol* 87: 312–318. <https://doi.org/10.1007/s00128-011-0337-5> Centro Nacional de Informações sobre Biotecnologia (2023). Alaclor. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2078>. Acessado em 08 de Maio de 2023

Martos, P. A.; Pawliszyn, J. *Time-weighted average sampling with solid-phase microextraction device: Implications for enhanced personal exposure monitoring to airborne pollutants*. *Analytical Chemistry*, v. 71, n. 8, p. 1513-1520, 1999.

Medeiros, E. S. F. Tutorial R Módulo 6. Análise de outliers baseada no desvio padrão do centróide. 2023.

Milani, E. C. Preparação e caracterização de adsorventes obtidos de caroço de azeitona para remoção de estrogênios. 2023. (**Tese de Mestrado em Engenharia Química**) - Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2023.

Nascimento, R. F *et al.* Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018.

Palma P *et al.* (2014) *Risk assessment of pesticides detected in surface water of the Alqueva reservoir (Guadiana basin, southern of Portugal)*. *Sci Total Environ* 488-489:208–219. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.088>.

Palma, P *et al.* Ocorrência e avaliação de risco de pesticidas numa Bacia do Mediterrâneo com forte pressão agrícola (Bacia do Guadiana: Sul de Portugal). **Ciência do Meio Ambiente Total**, v. 794, p. 148703, 2021.

Palma, P *et al.* *Chemical and Ecotoxicological Assessment of Agricultural Drainage Water from a Maize Crop Area: A Case Study in the Tejo Basin (Portugal)*. *Water*, v. 15, n. 13, p. 2434, 2023.

Pavia, Lampman; Lampman, Gary M. Kriz, *Introduction to spectroscopy*. **Harcourt College Publisher**, v. 3, n. 5, p. 124-126, 1996.

Pesticidas encontrados em até um terço de águas superficiais na Europa. Disponível em: <https://observador.pt/2021/12/09/pesticidas-encontrados-em-ate-um-terco-de-aguas-superficiais-na-europa/>. Acessado em agosto de 2023.

Peres, T. B. Noções básicas de cromatografia. **Biológico**, 2002, 64, 227-229.

Petrarca, M. H. *et al.* Ocorrência e avaliação de risco de compostos desreguladores endócrinos no músculo do peixe: O estudo de caso do estuário do Rio Douro (Nordeste do Oceano Atlântico). **Pesquisa Ambiental**, v. 215, pág. 114236, 2022. Centro Nacional de Informações sobre Biotecnologia (2023). S-Metolaclo. Acedido em 08 de Maio de 2023, em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11140605>.

Pimenta, P. Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. **Processo eletroquímico elimina agrotóxicos da água**. Disponível em: <https://www.ufms.br/processo-eletroquimico-elimina-agrotoxicos-da-agua/>. Acessado em maio de 2024.

Pourmortazavi, S. M. *et al.* (2019). *Fabrication of Fe₃O₄ nanoparticles coated by extracted shrimp peels chitosan as sustainable adsorbents for removal of chromium contaminates from wastewater: The design of experiment. Composites Part B: Engineering*, 175, 107130. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107130>

Qiaoning, H.; Jing, W.; Bernard, A. G.; Junkang, X.; Zuguang, L. *High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue, Powder Technol.* 366 (2020) 239–248.

Rasam, S., Azizi, K., Moraveji, M. K., Akbari, A., Soria-Verdugo, A (2022). *Insights into the co-pyrolysis of olive stone, waste polyvinyl chloride and Spirulina microalgae blends through thermogravimetric analysis. Algal Research.* **62**: 102635.

Ramos, Paulize H. *et al.* Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química nova**, v. 32, p. 1139-1143, 2009.

Rocha, L. <https://www.cnnbrasil.com.br/saude/populacao-mundial-se-aproxima-de-8-bilhoes-numero-deve-ser-atingido-na-terca-15/>. Acessado em setembro de 2023.

Rodrigues, E. T. *et al.* *The environmental condition of an estuarine ecosystem disturbed by pesticides. Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 24075-24087, 2019.

Rovani, S. (2015). Preparo e caracterização de carvão e carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais e aplicação na remoção de estrogênios. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 153 pp, Brasil.

Sánchez-González S, *et al.* (2013) *Pesticide residues in groundwaters and soils of agricultural areas in the Águeda River Basin from Spain and Portugal. Int J Environ Anal Chem* 93:1585–1601. <https://doi.org/10.1080/03067319.2013.814122>.

Santos, M. T. *et al.* Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massas (CG-EM) e suas Diversas Aplicações. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE. p. 9. 2016.

Segurança química: Pesticidas (2020). Acedido em 08 de Maio de 2023, em: <https://www.who.int/news-room/questions-and-answers/item/chemical-safety-pesticides>.

Shariff, R. M. Adsorção-dessorção termodinâmica de metolaclo e 2, 4-D em solos agrícolas. **Revista Internacional de Química**, v. 4, pág. 134, 2011.

Sherwani, S. S; Arif, I. A; Khan, H. A. *Modes of Action of Different Classes of Herbicides*, 166-186, 2015.

Soares, P. R. L. Produção de biocarvão e sua aplicação para a extração em fase sólida de agrotóxicos em água. 2022. **(Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós – Graduação em Química)** – Universidade Federal de Sergipe, 2022.

Tasca, Andrea Luca et al. Investigando a ativação do hidrochar de lodo de esgoto para a remoção de terbutilazina de soluções aquosas. **Revista de Ciclos de Materiais e Gestão de Resíduos**, v. 22, p. 1539-1551, 2020.

Thakkar. M, Randhawa. V, Wei. L, Respostas comparativas de duas espécies de fitoplâncton marinho a exposição ao metolacloro, *Aquat. Toxicol.* 126 (2013) 198–206.

Tooge, R a. <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2019/10/07/por-que-a-producao-rural-depender-de-agrotoxicos.ghtml>. Acessado em maio de 2023.

Tooge, R b. Lista: quais são e para que servem os ingredientes dos agrotóxicos mais vendidos. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2019/10/07/quais-sao-e-para-que-servem-os-principais-ingredientes-dos-agrotoxicos-mais-vendidos.ghtml>. Acessado em agosto de 2023.

Tunucci, M. C. (2014). Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametaxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: Estudo cinético e termodinâmicos. **Tese de Mestrado**. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro preto, Brasil. 109 pp.

V´arnagy. L. *et al.* Toxicidade e degradação de metolacloro (ouro duplo 960EC) em embriões de galinha, *Commun. Agrícola. Apl. Biol. Ciência.* 68 (2003) 807-811.

Velisek, Josef et al. Efeitos do metabólito terbutilazina terbutilazina-desetil em embriões e larvas de carpa comum. **Ciência do Meio Ambiente Total**, v. 539, p. 214-220, 2016.

Vidal, C. B.; Lima, A. C. A. de; Melo, D. de Q.; Raulino, G. S. C.; Nascimento, R. 64 F. do. Cinética de adsorção. In: Nascimento, R. F. Do et al. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2. Ed; Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

Viero, C. M.; Camponogara, S.; Cezar-Vaz, M. R.; Costa, V. Z. Da; Beck, C. L. C. Sociedade de risco: o uso dos agrotóxicos e implicações na saúde do trabalhador rural. *Escola Anna Nery*, 2016, 20, 99-105.

Zhu, H. *et al.* (2023). *Removal of anionic and cationic dyes using porous chitosan/carboxymethyl cellulose-PEG hydrogels: Optimization, adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies.* **International Journal of Biological Macromolecules.** **231:** 123213.

Apêndice A – Ajustes cinéticos

Em sequência serão apresentadas as figuras que mostram os ajustes cinéticos de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, para as temperaturas de 25°C e 45°C no caso do CF e para a temperatura de 35°C para o CA.

As Figuras enumeradas de A.1 a A.3 apresentam a terbutilazina, o alacloro e o metolacoloro, nessa ordem, respectivamente. Cada figura é composta por duas representações gráficas, estando à esquerda os dados relacionados à temperatura de 25°C e à direita 45°C.

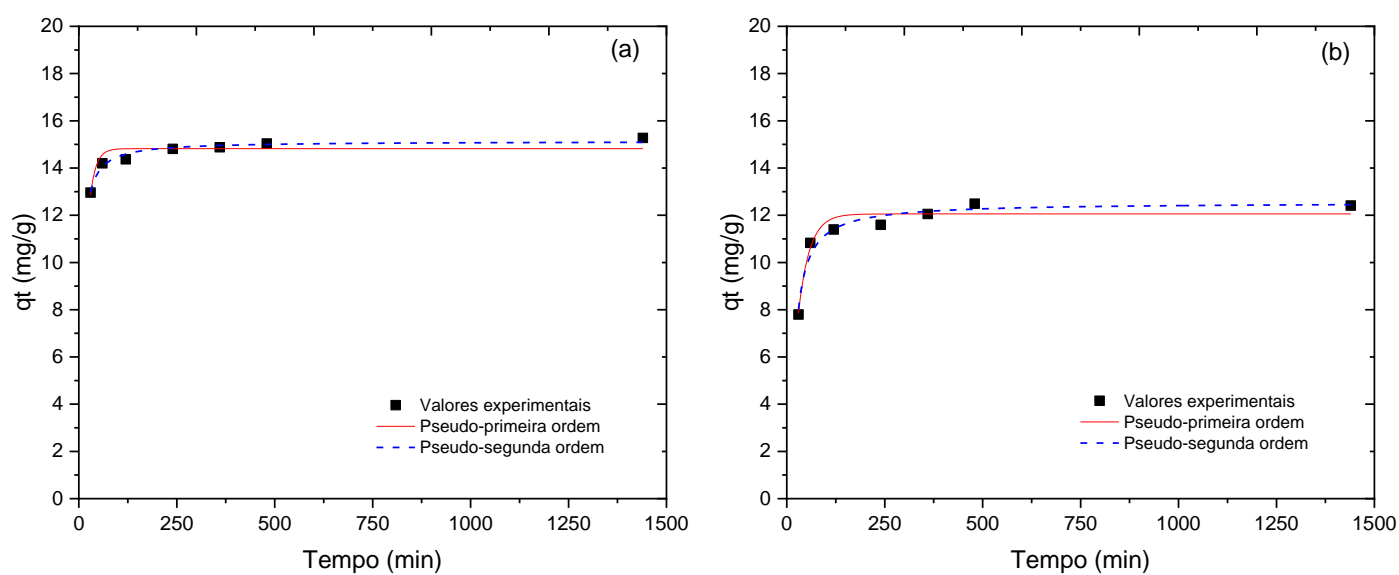


Figura A1. Ajustes cinéticos do CF para a terbutilazina a 25°C e 45°C. A cinética (a) é na temperatura de 25°C e (b) na temperatura de 45°C
Fonte: Autor (2024).

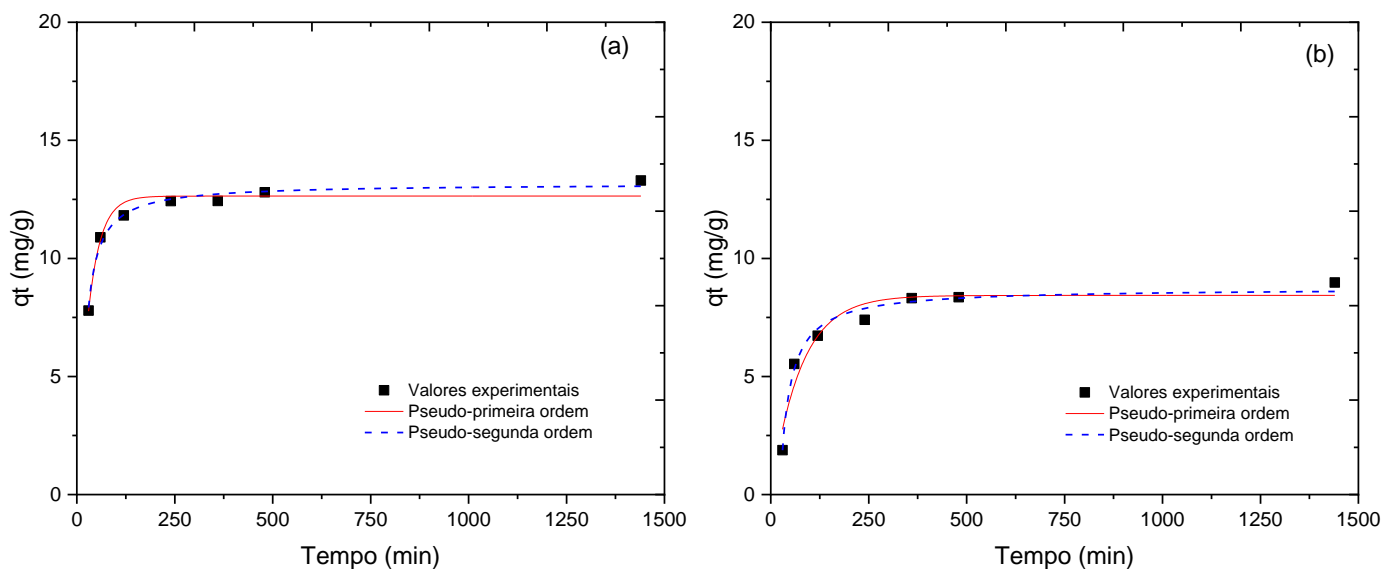


Figura A2. Ajustes cinéticos do CF para o alacloro a 25°C e 45°C. A cinética (a) é na temperatura de 25°C e (b) na temperatura de 45°C
 Fonte: Autor (2024).

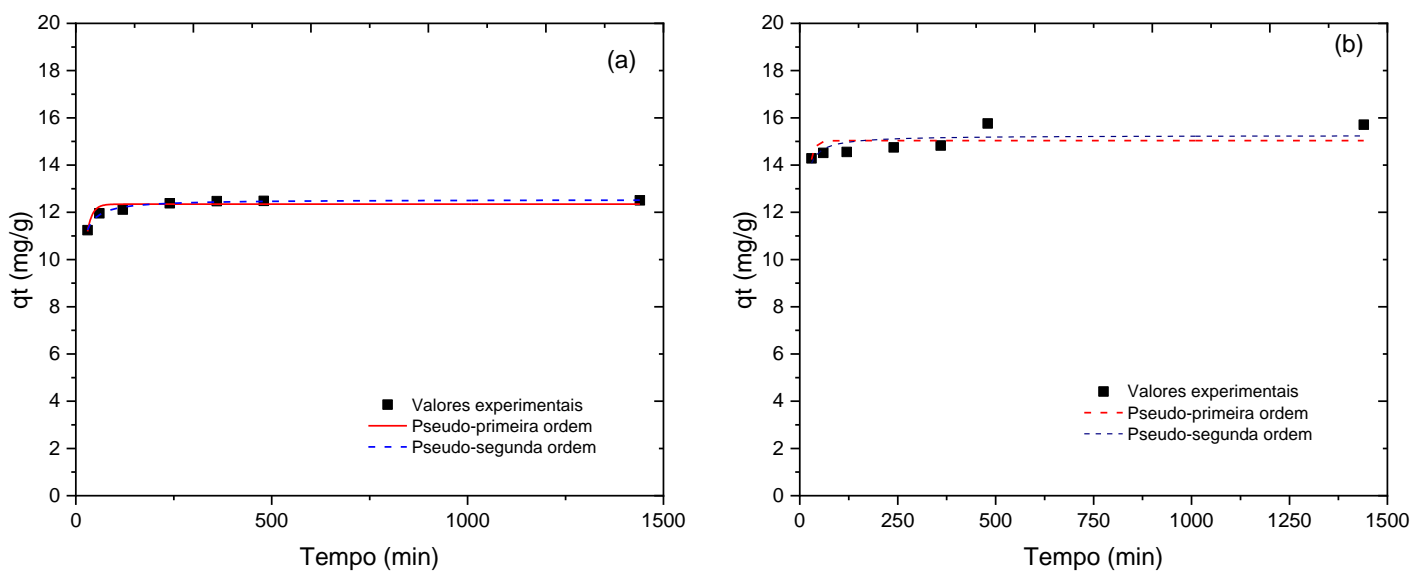


Figura A3. Ajustes cinéticos do CF para o metolcloro a 25°C e 45°C. A cinética (a) é na temperatura de 25°C e (b) na temperatura de 45°C
 Fonte: Autor (2024).

Por sua vez, as Figuras enumeradas de A.4 a A.6 apresentam os ajustes cinéticos para a terbutilazina, o alacloro e o metolaclo na temperatura de 25°C.

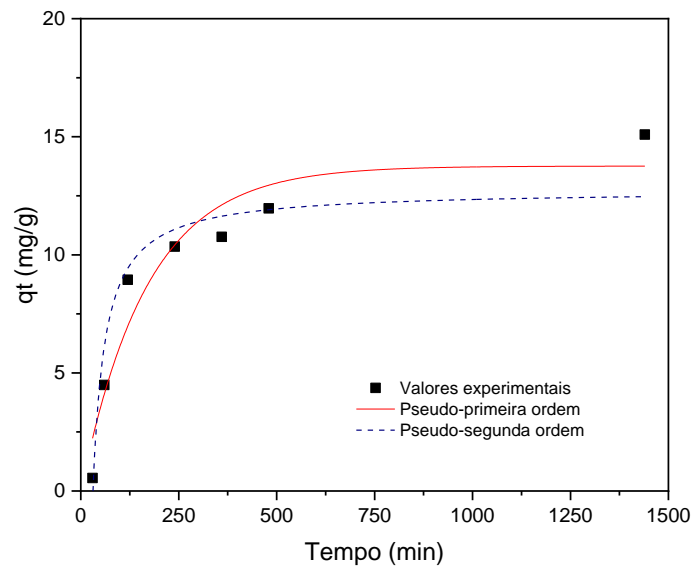


Figura A4. Ajustes cinéticos do CA para a terbutilazina a 35°C
Fonte: Autor (2024)

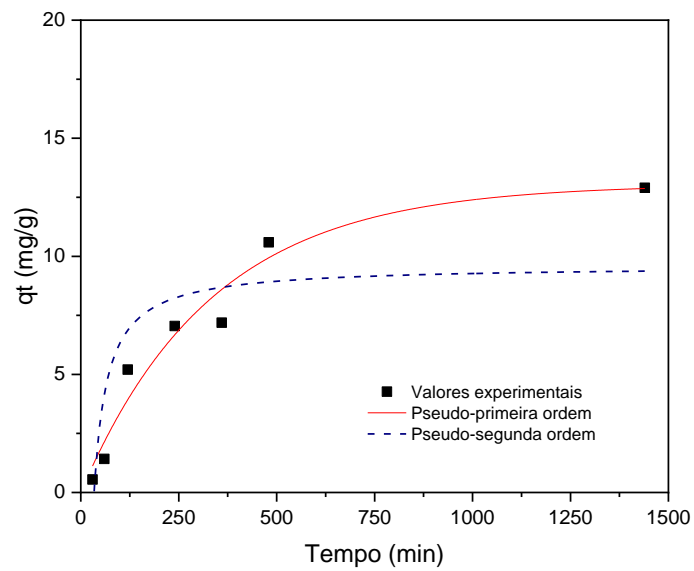


Figura A5. Ajustes cinéticos do CA para o alacloro a 35°C
Fonte: Autor (2024)

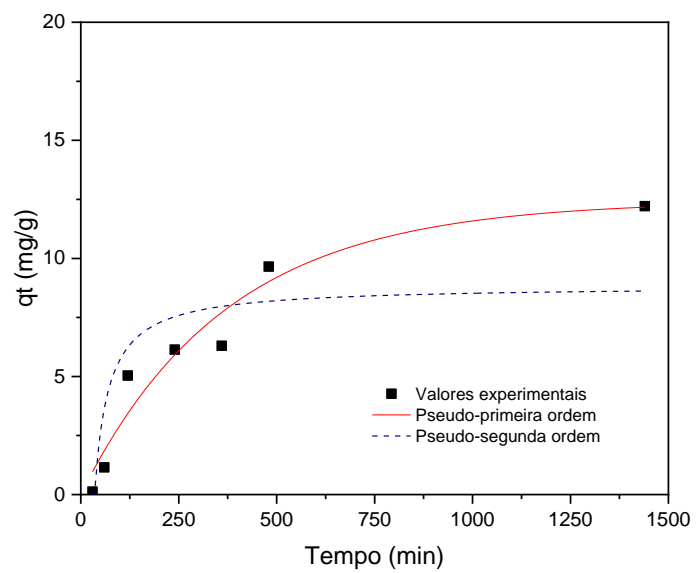


Figura A6. Ajustes cinéticos do CA para metolacloro a 35°C
Fonte: Autor (2024)

Apêndice B – Certificados

O presente trabalho elaborado tornou possível a submissão de um resumo no XXVII Encontro Luso Galego de Química, cujo registro e certificados de participação e apresentação estão dispostos a seguir.

Registro de resumo ao XXVII Encontro Luso Galego de Química

Maísa Saldanha Pinheiro
Instituto Politécnico de Bragança

Participante

XXVII Encontro Luso Galego de Química

Fundação Dr. António Cupertino de Miranda
22 a 24 novembro 2023

Participante

Maísa Saldanha Pinheiro

Instituição: Instituto Politécnico de Bragança

Email: maisapinheiro@alunos.utpr.edu.br

Telefone:

País: Portugal

Registo

- Estudantes de licenciatura/mestrado - Não Sócio

Emitido em: Dezembro 4, 2023

XXVII Encontro Luso-Galego de Química

Remoção de herbicidas usando carvão ativado produzido a partir de caroço de azeitona

Maisa Saldanha Pinheiro^{1,2*}, Tairone Cesar da Silva Pereira Junior^{1,2}, Maraísa Lopes de Menezes³, Ana Queiroz^{1,2}, António E. Ribeiro^{1,2}, Paulo Brito^{1,2}

¹Centro de Investigação de Montanha (CIMO), Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal

²Laboratório para a Sustentabilidade e Tecnologia em Regiões de Montanha, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal

³Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Jardim Paraíso, 86812-460, Apucarana, Brasil

**maisasaldanhapinheiro@gmail.com*

Os pesticidas são compostos sintéticos ou biológicos utilizados no controlo de pragas na agricultura. Os herbicidas são uma importante classe de pesticidas, sendo responsáveis por inibir o desenvolvimento de ervas daninhas nocivas, sendo de extrema importância na manutenção sanitária de diferentes culturas agrícolas [1]. O alacloro, o metolaclo e a terbutilazina encontram-se entre os herbicidas mais usados em todo o território nacional, mais especificamente na região do Nordeste e do Alto Trás-os-Montes [2]. O crescente uso de herbicidas tem como consequência, entre outros, a contaminação indesejada de corpos hídricos, como rios, estações de tratamento ou outros ambientes aquáticos. Diferentes estudos já publicados, demonstraram que a concentração dos herbicidas referidos, excedia, em determinado momento, o limite máximo permitido pela legislação Europeia [3].

Em estudos recentes, desenvolvidos dentro do nosso grupo de trabalho, otimizaram-se as metodologias analíticas necessárias para a deteção e quantificação destes pesticidas em matrizes aquosas [4]. No presente trabalho apresentam-se alguns resultados experimentais obtidos no desenvolvimento de um carvão ativado obtido de caroço de azeitona, um resíduo da olivicultura, para a remoção por adsorção de diferentes herbicidas. Os estudos agora desenvolvidos envolvem a preparação, ativação e caracterização do adsorvente assim como alguns resultados de equilíbrio de adsorção e de cinética de adsorção.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT, Portugal) pelo apoio financeiro através de fundos nacionais FCT/MCTES (PIDDAC) ao CIMO (UIDB/00690/2020 e UIDP/00690/2020) e SusTEC (LA/P/0007/2021).

Referências

- [1] M. Rodrigues, Científica Digital, 2 (2021) 290-305.
- [2] Lista de pesticidas a pesquisar em água destinada ao consumo humano, Triénio 2019-2021”, Direção Geral de alimentação e veterinária. República Portuguesa. Lisboa 2018.
- [3] Directive (EU). Official Journal of the European Union. L 435/2. 23.12.2020.
- [4] R. Hmida, (Tese de Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2019.



CERTIFICADO DE PARTICIPAÇÃO

Por este meio certifica-se que

Maísa Saldanha Pinheiro

esteve presente no XXVII Encontro Luso Galego de Química organizado pela Delegação do Porto da SPQ e pelo Colégio Oficial de Químicos da Galiza (COLQUIGA), realizado na Fundação Dr. António Cupertino de Miranda, de 22 a 24 novembro 2023.

A Comissão Organizadora



CERTIFICADO DE APRESENTAÇÃO

Por este meio certifica-se que

Maísa Saldanha Pinheiro

apresentou o trabalho

Remoção de herbicidas usando carvão ativado produzido a partir de caroço de azeitona

Maísa Saldanha Pinheiro, Tairone Cesar da Silva Pereira Junior, Maraísa Lopes de Menezes, Ana Queiroz, António E. Ribeiro, Paulo Brito

no XXVII Encontro Luso Galego de Química, organizado pela Delegação do Porto da SPQ e pelo Colégio Oficial de Químicos da Galiza (COLQUIGA), realizado na Fundação Dr. António Cupertino de Miranda, de 22 a 24 novembro 2023.

A Comissão Organizadora