



LAURA MARIA SILVA BATISTA

**ADSORÇÃO DE PICLORAM UTILIZANDO
BIOSSORVENTES E BIOCARVÕES: EXPLORANDO O
POTENCIAL DA CASCA DE CACAU MODIFICADA POR
SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO**

**LAVRAS - MG
2025**

LAURA MARIA SILVA BATISTA

**ADSORÇÃO DE PICLORAM UTILIZANDO BIOSSORVENTES E BIOCARVÕES:
EXPLORANDO O POTENCIAL DA CASCA DE CACAU MODIFICADA POR
SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química/Bioquímica, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Orientador

**LAVRAS - MG
2025**

**Ficha Catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração
de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com
dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Batista , Laura Maria Silva.

Adsorção de picloram utilizando biossorventes e biocarvões : Explorando o potencial da casca de cacau modificada por solvente eutético profundo / Laura Maria Silva Batista . - 2025.

169 p. : il.

Orientador: Guilherme Max Dias Ferreira

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2025.
Bibliografia.

1. Adsorção. 2. Biomassa. 3. Herbicida . 4. Resíduo agroindustrial. 5. Solvente eutético profundo. I. Ferreira , Guilherme Max Dias . II. Universidade Federal de Lavras. III. Título.

LAURA MARIA SILVA BATISTA

**ADSORÇÃO DE PICLORAM UTILIZANDO BIOSSORVENTES E BIOCARVÕES:
EXPLORANDO O POTENCIAL DA CASCA DE CACAU MODIFICADA POR
SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO**

**ADSORPTION OF PICLORAM USING BIOSORBENTS AND BIOCHAR:
EXPLORING THE POTENTIAL OF COCOA SHELLS MODIFIED BY DEEP EUTECTIC
SOLVENTS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química/Bioquímica, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 29 de agosto de 2025

Dr^a. Fabiane Carvalho Ballotin UFLA

Dr^a. Renata Pereira Lopes Moreira UFV

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Orientador

Documento assinado digitalmente
 **GUILHERME MAX DIAS FERREIRA**
Data: 30/10/2025 01:06:34-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

**LAVRAS - MG
2025**

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me guiar, sustentar e iluminar cada passo desta jornada, dando forças para seguir mesmo nos momentos mais desafiadores.

À minha família, minha base e minha maior motivação. À minha mãe Adriana, pelo amor incondicional, pelo cuidado incansável, dedicação, apoio em cada etapa e por ser meu exemplo de coragem. Ao meu pai Nivaldo, pelo incentivo constante e pelas palavras que sempre me lembram que sou capaz. Aos meus irmãos Pedro, João e Marco, por estarem sempre presentes, mesmo nas pequenas coisas. Aos meus tios, Nilton e Kátia, pelo apoio e incentivo, e às minhas avós Ivone e Odila, por todo o carinho e ajuda fundamental que me permitiu seguir em frente e dedicar-me a esta etapa da minha vida. E, por fim, à minha irmã gêmea Júlia, minha melhor amiga, com quem compartilho não só a vida, mas também risos, segredos, lágrimas e sonhos. Obrigada por acreditar em mim até quando eu duvidei, por comemorar cada conquista como se fosse sua e por me lembrar, todos os dias, o quanto sou amada.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, Isabella, Letícia, Thamiris, Cecília, Paulo e Carlos Henrique, pela amizade, pelas conversas descontraídas e por todos os momentos que tornaram esta caminhada mais leve. Pelos cafés que aqueceram nossos dias, pelos almoços que viraram ponto de encontro e pelas risadas que aliviaram o peso das horas no laboratório. Um agradecimento especial à Thamiris, pela paciência em me explicar experimentos, tirar dúvidas e estar sempre pronta para ajudar quando eu mais precisava.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira, pela orientação paciente, pelos conselhos valiosos e pela confiança no meu trabalho.

À Universidade Federal de Lavras e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pelo suporte e pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq 407799/2022-2; 406474/2021-4; 309999/2022-7), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG APQ-01134-23; RED-00161-23) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP CT-Agro 2649/22) pelo auxílio financeiro para execução deste projeto. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos.

Aos professores e técnicos que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste estudo.

Ao Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira e sua equipe, da Universidade Federal de Ouro Preto, pela execução das análises de DRX.

Ao CNPEM e ao Laboratório LNNano, pela realização das análises de XPS e pelo

suporte técnico e científico.

À Central de Análises e Prospecção Química da Universidade Federal de Lavras, e a Finep, Fapemig, CNPq e Capes pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para experimentos envolvendo FTIR e TGA.

Por fim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho se tornasse realidade, minha sincera gratidão.

*“Faça o teu melhor, na condição que você tem, enquanto
você não tem condições melhores, para fazer melhor
ainda.”*

Mario Sergio Cortella

RESUMO

A indústria cacaueira gera grandes volumes de resíduos lignocelulósicos, especialmente no Brasil, um dos maiores produtores mundiais. Para cada tonelada de sementes processadas (7% de umidade), são gerados até 120 kg de casca, rica em lignina, celulose e hemicelulose, com potencial para produção de adsorventes para uso ambiental. A modificação dessa biomassa com solventes eutéticos profundos (DES) é estratégia promissora para o manejo sustentável de resíduos e mitigação da poluição por pesticidas persistentes, como o picloram. Este trabalho avaliou a remoção desse herbicida em meio aquoso empregando biossorventes e biocarvões obtidos da casca de cacau modificada com diferentes DES (cloreto de colina, ChCl, combinado com ácidos fórmico, oxálico e metanossulfônico) ou diretamente com ácido metanossulfônico (MSA). Os materiais modificados com MSA e ChCl:MSA apresentaram melhor desempenho e foram caracterizados por FTIR, MEV, pH_{PCZ}, titulação condutimétrica, XPS e TGA. O XPS evidenciou maior acidez superficial e introdução de grupos sulfonados, confirmando a funcionalização. Os estudos adsorptivos foram conduzidos para os biocarvões BC-MSA e BC-MSADES, avaliando-se dosagem, pH, força iônica, cinética e isoterma. O BC-MSADES apresentou remoção superior a 90% em 240 min ($\sim 120 \text{ mg g}^{-1}$), com desempenho estável em ampla faixa de pH e salinidade e melhor ajuste ao modelo de Freundlich. O BC-MSA exibiu maior capacidade em concentrações elevadas, ajustando-se ao modelo de Sips. Ensaios de reuso indicaram maior reversibilidade para o BC-MSADES. Assim, a modificação com MSA ou ChCl:MSA, seguida de pirólise, mostrou-se rota eficiente para obtenção de biocarvões de alta performance, configurando alternativa sustentável para tratamento de águas contaminadas por herbicidas. Como perspectivas, destacam-se a avaliação do desempenho em sistemas contínuos e a integração com processos complementares de degradação do contaminante.

Palavras-chave: Remoção; Biomassa; Herbicida; Resíduo Agroindustrial; DES.

ABSTRACT

The cocoa industry generates large volumes of lignocellulosic residues, especially in Brazil, one of the world's largest producers. For each ton of processed seeds (7% moisture), up to 120 kg of husk is produced, rich in lignin, cellulose, and hemicellulose, with potential for use as environmentally relevant adsorbent precursors. The modification of this biomass using deep eutectic solvents (DES) is a promising strategy for sustainable residue management and mitigation of pollution by persistent pesticides such as picloram. This study evaluated the removal of picloram from aqueous solution using biosorbents and biochars derived from cocoa husk modified with DES based on choline chloride (ChCl) combined with formic, oxalic, or methanesulfonic acid, as well as modification directly with methanesulfonic acid (MSA). The materials modified with MSA and ChCl:MSA exhibited the best performance and were characterized by FTIR, SEM, pHPZC, conductometric titration, XPS, and TGA. XPS analysis confirmed greater surface acidity and the introduction of sulfonated groups. Adsorption studies were conducted for BC-MSA and BC-MSADES, evaluating dosage, pH, ionic strength, kinetics, and isotherms. BC-MSADES achieved removal above 90% within 240 min ($\sim 120 \text{ mg g}^{-1}$), with stable performance over a wide pH and salinity range and best fit to the Freundlich model. BC-MSA exhibited higher uptake at elevated equilibrium concentrations, fitting the Sips model. Reusability assays indicated greater desorption reversibility for BC-MSADES. Therefore, modification with MSA or ChCl:MSA followed by pyrolysis proved to be an efficient route for producing high-performance biochars, representing a sustainable alternative for the treatment of herbicide-contaminated waters. Future perspectives include performance evaluation in continuous systems and integration with complementary contaminant degradation processes.

Keywords: Removal; Biomass; Herbicide; Agro-industrial waste; DES.

INDICADORES DE IMPACTO

O presente trabalho avaliou o potencial tecnológico e ambiental da casca de cacau como precursor renovável para a produção de biocarvões funcionalizados destinados à remoção de contaminantes orgânicos em água, com foco no herbicida picloram, contribuindo para a gestão sustentável de resíduos e para o desenvolvimento de soluções de baixo custo para tratamento de efluentes agrícolas. Embora não tenha havido ação extensionista direta, o impacto se manifesta em caráter potencial, com aplicabilidade ampliada não apenas à cadeia produtiva do cacau, mas a qualquer setor agroindustrial que disponha de biomassas lignocelulósicas e enfrente desafios relacionados ao uso e descarte de herbicidas em águas e solos. Os resultados demonstram que a funcionalização ácida e via solvente eutético profundo (ChCl:MSA) aumenta a densidade de grupos superficiais e ajusta o ponto de carga zero, ampliando a afinidade do material por contaminantes aniônicos persistentes. Tais evidências indicam nível de maturidade compatível com validação laboratorial, com potencial de escalonamento futuro para sistemas em coluna e aplicação piloto em contextos agrícolas. O impacto ambiental decorre tanto da valorização de resíduos agroindustriais abundantes quanto da mitigação de contaminantes de interesse difuso, estando alinhado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável ODS 6 (Água potável e saneamento), ODS 9 (Indústria, inovação e infraestrutura), ODS 12 (Consumo e produção responsáveis) e ODS 13 (Ação contra a mudança do clima). No âmbito das áreas temáticas da Política Nacional de Extensão, o trabalho se enquadra prioritariamente em “Meio ambiente” e “Tecnologia e produção”, com impacto potencial sobre a sustentabilidade de territórios agrícolas em escala regional e nacional. Assim, o estudo consolida uma rota tecnológica limpa e economicamente viável para transformação de biomassa residual em materiais avançados, com relevância para a remediação de águas contaminadas e para o fortalecimento de soluções ambientais baseadas em recursos locais.

IMPACT INDICATORS

This study evaluated the technological and environmental potential of cocoa husk as a renewable precursor for the production of functionalized biochars designed to remove organic contaminants from water, with emphasis on the herbicide picloram, contributing to sustainable waste management and the development of low-cost materials for agricultural wastewater treatment. Although no direct extension activity was carried out, the impact is characterized as potential, with applicability not only to the cocoa production chain but to any agroindustrial system that generates lignocellulosic residues and faces challenges related to herbicide contamination in water and soil. The results demonstrate that acidic functionalization and modification via a deep eutectic solvent (ChCl:MSA) increase the density of surface groups and adjust the point of zero charge, enhancing affinity toward persistent anionic contaminants. These findings indicate a level of technological maturity consistent with laboratory validation, with future potential for scaling up to column systems and pilot-scale applications in agricultural contexts. The environmental impact arises from both the valorization of abundant agroindustrial residues and the mitigation of diffuse contamination, in alignment with Sustainable Development Goals SDG 6 (Clean water and sanitation), SDG 9 (Industry, innovation and infrastructure), SDG 12 (Responsible consumption and production), and SDG 13 (Climate action). Within the scope of the National Extension Policy, the project falls primarily under the thematic areas of “Environment” and “Technology and production,” with potential impact on the sustainability of agricultural territories at both regional and national scales. Therefore, the study consolidates a clean and economically viable technological route for converting biomass residues into advanced materials for water remediation, reinforcing the development of environmentally oriented solutions based on local resources.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Estruturas do Picloram	29
Figura 1.2. Esquema conceitual de perfis de isotermas de adsorção (irreversível, extremamente favorável, favorável, linear e desfavorável).....	35
Figura 1.3. Etapas de cinética de adsorção	41
Figura 1.4. Composição da fruta cacau.	47
Figura 1.5. Produção de Cacau: países com maior produção em 2023.	48
Figura 1.6. Interações ácido-base entre cloreto de colina/ureia	59
Figura 1.7. Representação esquemática de um sistema de mistura eutética formada por dois componentes α e β	61
Figura 2.1. Espectros de FTIR dos bioissorventes BIC, BMSA e BMSADES e biocarvões BC-CC, BC-MSA e BC-MSADES.	86
Figura 2.2. Micrografias dos materiais (a, b) BIC, (c, d) BMSA e (f, g) BMSA-DES.	91
Figura 2.3. Micrografias dos materiais (h, i) BC-CC, (j, k) BC-MSA e (l, m) BC-MSADES.	93
Figura 2.4. Análise termogravimétrica dos bioissorventes (a) BIC, (b) BMSA, (c) BMSA-DES e dos biocarvões (d) BC-CC, (e) BC-MSA e (f) BC-MSADES.	98
Figura 2.5. Curvas de ΔpH versus pH_0 para os materiais (a) BIC, BMSA e BMSA-DES e (b) BC-CC, BC-MSA e BC-MSADES. Os valores em destaque correspondem ao pH_{PCZ} de cada material.....	100
Figura 2.6. Curvas de titulação condutimétricas para (a) BC-CC, (b) BC-MSA e (c) BC-MSADES.	102
Figura 2.7. Difractogramas dos bioissorventes (a) BIC, (b) BMSA, (c) BMSA-DES e dos biocarvões (d) BC-CC, (e) BC-MSA e (f) BC-MSADES.	105
Figura 2.8. Espectro de varredura ampla (survey) obtido por XPS para as amostras BC-MSA e BC-MSADES. Os picos foram identificados com base nas energias de ligação características de cada elemento.	108
Figura 2.9. Espectros de alta resolução das amostras (a, b) BC-MSA e (c, d) BC-MSADES, com os elementos C1s e O1s respectivamente, com desdobramento dos picos atribuídos a diferentes grupos funcionais.	111
Figura 2.10. Efeito de dosagem dos materiais BC-CC, BC-MSA e BC-MSADES. Condições: 20,0 mg L ⁻¹ Picloram; dose: 0,05-4,00 g L ⁻¹ ; pH 2,00; 24 h; 120 rpm; e 25,0 °C.	114

Figura 2.11. Efeito a) pH e b) força iônica na remoção de picloram. Condições: 25,0 °C; 120 rpm; 24h de tempo de contato; concentração inicial de 20,0 mg L ⁻¹ ; 1,5 g L ⁻¹ de biocarvão, sem ajuste de pH para o efeito da força iônica.	115
Figura 2.12. a, b) Curvas de cinética de adsorção e c, d) q _t versus t ^{0,5} para BC-MSA e BC-MSADES; e) Gráfico comparativo entre as curvas cinéticas para os biocarvões. Condições de adsorção: picloram 20,0 mg L ⁻¹ ; Dose 1,50 g ⁻¹ , 25,0 °C. As barras de erro representam os desvios-padrões do valor médio. As linhas representam as curvas de ajuste para os modelos avaliados obtidas por regressão não linear.	118
Figura 2.13. a, b) Isoterma de adsorção do picloram e ajustes dos modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Sips, Temkin e Konda; c) Gráfico comparativo entre as isotermas dos biocarvões. Condições de adsorção: Dosagem 1.50 g L ⁻¹ , 25.0 °C. As barras de erro representam os desvios-padrões do valor médio.	122
Figura 2.14. a) % de remoção e b) % de dessorção dos materiais BC-MSA e BC-MSADES em ciclos sucessivos de reuso. Condições de adsorção: picloram 20.0 mg L ⁻¹ ; dose = 2.0 g L ⁻¹ ; 120 rpm; 25.0 °C. As barras de erro representam os desvios-padrão do valor médio.	125
Figura 2.15. Representação esquemática dos mecanismos de adsorção do picloram pelos materiais BC-MSA e BC-MSADES.	129
Figura S1. Espectros de FTIR dos materiais BC-AFDES, BC-AXDES e BC-ACDES.	148
Figura S2. Micrografias dos materiais (n, o) BC-ACDES, (p, q) BC-AXDES e (r, s) BC-AFDES.	150
Figura S3. Mapeamento EDS dos biossorventes obtidos a partir da casca de cacau. (a) Imagem SEM com sobreposição dos elementos no BIC; (a1–a3) Mapas de distribuição dos elementos no BIC: (a1) O, (a2) K e (a3) Mg. (b) Imagem SEM com sobreposição dos elementos no BMSA; (b1-b4) Mapas de distribuição dos elementos BMSA: (b1) O, (b2) N e (b3) S. (c) imagem MEV com sobreposição dos elementos no BMSA-DES; (c1-c4) Mapas de distribuição dos elementos no BMSA-DES: (c1) O, (c2) N, (c3) S e (c4) Cl.	153
Figura S4. Mapeamento EDS dos biocarvões obtidos a partir da casca de cacau. (d) Imagem SEM com sobreposição dos elementos no BC-CC; (d1–d4) Mapas de distribuição dos elementos no BIC: (d1) O, (d2) K, (d3) Mg e (d4) P. (e) Imagem SEM com sobreposição d dos elementos no BC-MSA; (e1–e3) Mapas de distribuição dos elementos no BMSA: (e1) O, (e3) S e (e4) Ca. (f) Imagem SEM com	

sobreposição dos elementos no BMSA-DES; (f1–f4) Mapas de distribuição dos elementos no BMSA-DES: (f1) O, (f2) N, (f3) S e (f4) Cl. 154

Figura S5. Mapeamento EDS dos biocarvões obtidos a partir da casca de cacau. (g) Imagem SEM com sobreposição dos elementos no BC-ACDES; (g1–g5) Mapas de distribuição dos elementos no BC-ACDES: (g1) O, (g2) Mg, (g3) Cl, (g4) K e (g5) Ca. (h) Imagem SEM com sobreposição dos elementos no BC-AXDES; (h1–h5) Mapas de distribuição dos elementos no BC-AXDES: (h1) O, (h2) Mg, (h3) Cl, (h4) K e (h5) Ca. (i) Imagem SEM com sobreposição dos elementos no BC-AFDES; (i1–i6) Mapas de distribuição dos elementos no BC-AFDES: (i1) O, (i2) Mg, (i3) Cl, (i4) K, (i5) Ca e (i6) P. 155

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Principais classes de contaminantes emergentes, exemplos representativos, principais fontes e potenciais impactos ambientais.	27
Tabela 1.2. Principais técnicas de tratamento para remoção de contaminantes emergentes em ambientes aquáticos.	32
Tabela 1.3. Trabalhos sobre resíduos de cacau utilizados como bio sorventes.	52
Tabela 1.4. Trabalhos sobre resíduos de cacau utilizados como biocarvão.	54
Tabela 1.5. Tipos de Solventes Eutéticos Profundos (DES).	59
Tabela 1.6. Classificação complementar dos DES.	59
Tabela 1.7. Uso de DES na produção de bio sorventes e biocarvões.	64
Tabela 2.1. Proporções molares e condições de preparo dos DES utilizados.	76
Tabela 2.2. Porcentagens em massa dos elementos obtidas por EDS para os bio sorventes (BIC, BMSA e BMSA-DES) e biocarvões (BC-CC, BC-MSA e BC-MSADES).	94
Tabela 2.3. Energias de ligação (EL) e composição superficial (CA) dos elementos das amostras BC-MSA e BC-MSADES obtida por XPS a partir do espectro de varredura ampla (survey).	109
Tabela 2.4. Parâmetros obtidos a partir da deconvoluções dos espectros de alta resolução de C1s e O1s, das amostras, BC-MSA e BC-MSADES.	111
Tabela 2.5. Parâmetros cinéticos estimados para adsorção de picloram nos biocarvões BC-MSA e BC-MSADES. Condições: [Picloram] = 20,0 mg L ⁻¹ , 1,50 g L ⁻¹ de biocarvão, 120 rpm, sem ajuste de pH, e 25,0 °C.	119
Tabela 2.6. Parâmetros de ajuste dos modelos das isotermas de adsorção estimados para BC-MSA e BC-MSADES. Condições: concentração inicial de 0 a 450,0 mg L ⁻¹ , 1,50 g L ⁻¹ de biocarvão, 120 rpm, sem ajuste de pH, e 25,0 °C.	123
Tabela 2.7. Estimação do custo de produção de 1 kg de BC-MSA e BC-MSADES baseado na escala laboratorial.	130
Tabela S1. Ensaio de adsorção do picloram pelos bio sorventes preparados pela modificação da casca de cacau com os reagentes ChCl:FOR, ChCl:MSA, ChCl:OXA e MSA.	145
Tabela S2. Ensaio de adsorção do picloram pelos biocarvões preparados pela modificação da casca de cacau com os reagentes MSA, ChCl:MSA, ChCl: Ácido oxálico e ChCl: Ácido cítrico.	146

Tabela S3. Porcentagens em massa dos elementos obtidos por Espectroscopia de Energia

Dispersiva de Raios X para: BC-ACDES, BC-AXDES e BC-AFDES..... 152

LISTA DE SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ARfD	Dose de Referência Aguda
BC	Biocarvão
BC-ACDES	Biocarvão modificado com DES de ácido cítrico
BC-AFDES	Biocarvão modificado com DES de ácido fórmico
BC-AXDES	Biocarvão modificado com DES de ácido oxálico
BC-CC	Biocarvão obtido da casca de cacau in natura
BC-MSA	Biocarvão modificado com ácido metanossulfônico
BC-MSADES	Biocarvão modificado com solvente eutético profundo à base de cloreto de colina e ácido metanossulfônico
BIC	Biossorvente in natura da casca de cacau
BMSA	Biossorvente modificado com ácido metanossulfônico
BMSA-DES	Biossorvente modificado com solvente eutético profundo à base de cloreto de colina e ácido metanossulfônico
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CE	Contaminantes Emergentes
Ce	Concentração do Adsorvato no Equilíbrio (mg L ⁻¹)
CNPEN	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DES	Solvente eutético profundo (Deep Eutectic Solvent)
DRX	Difratometria de Raios X
EDC	Substâncias Químicas Disruptoras Endócrinas
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
EFSA	European Food Safety Authority
EPA	Environmental Protection Agency
EUA	Estados Unidos da América
FAO	Food and Agriculture Organization
FAPEMIG	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
FR	Retardantes de Chamas
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
ICCO	International Cocoa Organization
IPCS	Programa Internacional de Segurança Química
K _{OC}	Coeficiente de Sorção Padronizado para o Carbono Orgânico do solo
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MCL	Maximum Contaminant Level
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MSA	Ácido metanossulfônico
OMS	Organização Mundial da Saúde
PFAS	Substâncias Per e Polifluoroalquiladas
pH _{P CZ}	pH no ponto de carga zero
PPCP	Produtos de Cuidados Pessoais
q _{max}	Capacidade máxima de adsorção (isoterma de Langmuir)
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
Rpm	Rotações por minuto
TGAAnálise	Termogravimétrica
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	22
1. INTRODUÇÃO	22
2. OBJETIVOS.....	25
2.1. Objetivo Geral:.....	25
2.2. Objetivos Específicos:.....	25
3. Revisão Bibliográfica.....	26
3.1. Contaminantes Emergentes.....	26
3.1.1. Herbicidas: Picloram.	28
3.1.2. Métodos de remoção.....	31
3.1.3. Isotermas de Adsorção.....	34
3.1.3.1. Modelo de Langmuir.....	36
3.1.3.2. Modelo de Freundlich.....	37
3.1.3.3. Modelo de Temkin	38
3.1.3.5. Modelo de Konda.....	39
3.1.4. Cinética de Adsorção	40
3.1.4.1. Modelo de pseudoprimeira ordem	42
3.1.4.2. Modelo de pseudossegunda ordem	43
3.2. Resíduos agroindustriais	46
3.2.1. Casca de cacau e seu potencial como adsorvente	48
3.2.1.1. Biossorventes	51
3.2.1.2. Biocarvões.....	53
3.2.2. Biocarvão <i>versus</i> Biossorvente	55
3.2.2.1. Processos de modificação química	56
3.2.2.2. Solventes Eutéticos Profundos (DES)	58
3.2.2.3. DES e Adsorção: Biossorvente e Biocarvão	63
SEGUNDA PARTE	69
ARTIGO 1 – BIOSSORVENTES E BIOCARVÕES DE CASCA DE CACAU PARA REMOÇÃO DE PICLORAM DE MEIO AQUOSOS: Explorando a modificação por solventes eutéticos profundos.....	70
1. INTRODUÇÃO	72
2. METODOLOGIA	75
2.1. Materiais	75
2.2. Obtenção e preparo dos materiais	75

2.2.1.	Preparo dos Solventes Eutéticos Profundos (DES)	75
2.2.2.	Preparo dos Biossolventes	76
2.2.3.	Preparo dos Biocarvões	77
2.3.	Caracterização dos materiais obtidos.....	77
2.3.1.	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ...	77
2.3.2.	Difratometria de Raios X (DRX).....	77
2.3.3.	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a energia dispersiva de raio x (EDS).....	78
2.3.4.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	78
2.3.5.	Determinação do pH no ponto de carga zero e números de funções ácidas e básicas	78
2.3.6.	Espectroscopia de Fotoelétrons Emitidos por Raio X (XPS)	79
2.4.	Ensaio de adsorção	80
2.4.1.	Ensaio inicial de adsorção	80
2.4.2.	Efeito da dose, pH e força iônica sobre a adsorção	81
2.4.3.	Estudos cinéticos e de isoterma de adsorção	81
2.4.4.	Modelos cinéticos e de equilíbrio.....	82
2.4.5.	Ensaio de reuso do adsorvente	84
3.	RESULTADOS.....	85
3.1.	Caracterizações dos Materiais.....	85
3.1.1.	FTIR.....	85
3.1.2.	MEV e EDS	90
3.1.3.	TGA.....	96
3.1.4.	pH no ponto de carga zero (pH _{PCZ}) e número de funções ácidas e básicas	99
3.1.5.	Difratometria de Raios X (DRX).....	104
3.1.6.	Espectroscopia de Fotoelétrons Emitidos por Raio X (XPS)	107
3.2.	Estudos adsorptivos	113
3.2.1.	Efeito de dose	114
3.2.2.	Efeito de pH e força iônica	115
3.2.3.	Cinética de adsorção e estudos de equilíbrio.....	117
3.2.4.	Reuso	125
3.4.	Avaliação de custo	129
4.	CONCLUSÃO	133
	REFERÊNCIAS	135
	MATERIAL SUPLEMENTAR	144

S1. Ensaio adsorptivo inicial	145
S2. Desempenho e rendimento dos biocarvões	146
S3. FTIR dos biocarvões com DES carboxílicos (cítrico, fórmico e oxálico)	147
S4. MEV e EDS dos biocarvões com DES carboxílicos	149
REFERÊNCIAS	156
TERCEIRA PARTE.....	158
considerações Finais e perspectivas	158
REFERÊNCIAS	159

PRIMEIRA PARTE

1. INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental tem se tornado uma preocupação crescente nos últimos anos, afetando não apenas os ecossistemas, mas também a saúde humana e o desenvolvimento econômico. A agricultura moderna, embora essencial para garantir a segurança alimentar global, é uma das principais fontes de poluição, devido ao uso extensivo e muitas vezes inadequado de agroquímicos. Dentre esses, os pesticidas se destacam como contaminantes emergentes por sua persistência, mobilidade no solo e ambientes aquáticos e efeitos adversos prolongados, mesmo em concentrações muito baixas (CHEN; LIN; ZHUANG, 2022; FOONG; MA; LAM; PENG *et al.*, 2020).

No Brasil, a gravidade desse cenário é evidenciada por levantamentos que identificaram a presença de até 27 tipos de agrotóxicos na água de abastecimento em cidades como São Paulo, Fortaleza e Campinas. Dados de 2019 indicam que 1 em cada 4 municípios brasileiros detectou todos os pesticidas monitorados em suas amostras de água potável (EMBRAPA, 2023; FREITAS; CUBAS, 2023). Esse panorama reforça a urgência em desenvolver soluções tecnológicas capazes de mitigar os impactos ambientais desses compostos.

O picloram, por exemplo, é um herbicida amplamente utilizado em culturas como trigo, cevada, cana-de-açúcar, aveia, milho e arroz devido à sua eficácia no controle de plantas daninhas. No entanto, sua solubilidade relativamente elevada em água comparada a outros pesticidas (430 mg L^{-1}) e persistência no ambiente (tempo de meia-vida variando de 20 a 300 dias com possibilidade de permanência no solo por até três anos) o tornam uma substância de elevado risco ambiental (BARROS; REIS; MONTES; LOPES *et al.*, 2021; MUTHARANI; RANGANATHAN; CHEN; CHEN *et al.*, 2021).

No Brasil, a ANVISA estabeleceu uma dose de referência aguda de $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso corporal e um critério derivado para a água de consumo humano de $60 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2021). Nos Estados Unidos, a EPA define uma concentração máxima de contaminante de $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para a água potável, enquanto que, na União Europeia, o limite de referência é de $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para substâncias químicas de forma geral em água potável (DIRECTIVE, 1998; WATER, 2019). Essas regulamentações rigorosas refletem a preocupação com a saúde pública e a proteção ambiental, evidenciando a necessidade de equilibrar a eficácia agrícola com a segurança ambiental.

A busca por tecnologias acessíveis, eficientes e sustentáveis para a remoção de agroquímicos, como o picloram, tem se intensificado nos últimos anos. Nesse contexto, a adsorção se destaca por ser um método simples, eficaz e de baixo custo relativo, com ampla aplicabilidade em sistemas de tratamento (RATHI; KUMAR, 2021). Esse processo consiste na remoção de moléculas de contaminantes utilizando um material sólido, conhecido como adsorvente. A eficiência do processo adsorptivo está diretamente relacionada às propriedades físico-químicas do adsorvente, como área superficial, porosidade, polaridade e a presença de grupos funcionais específicos capazes de interagir com os poluentes-alvo (FALLAH; ZARE; GHOMI; AHMADIJOKANI *et al.*, 2021).

Entre os materiais mais empregados como adsorventes, destaca-se o carvão ativado, devido à sua alta área superficial e boa capacidade de remoção para uma ampla gama de contaminantes. No entanto, seu uso em larga escala é limitado pelo alto custo de produção e pelas etapas energeticamente intensivas exigidas para sua ativação (GAYATHIRI; PULINGAM; LEE; SUDESH, 2022; HEIDARINEJAD; DEHGHANI; HEIDARI; JAVEDAN *et al.*, 2020; LAN; WANG; BO; GONG *et al.*, 2023). Diante disso, a utilização de resíduos agroindustriais como precursores de novos adsorventes tem ganhado destaque, oferecendo alternativas de menor custo, maior sustentabilidade e potencial de customização funcional (CHONG; SOH; YONG, 2023).

A casca de cacau, um subproduto amplamente descartado da indústria do cacau, oferece uma alternativa promissora para a produção de adsorventes eficazes e sustentáveis. Estima-se que apenas 10% do peso total do fruto do cacau é utilizado para sua comercialização, enquanto os 90% restantes são descartados como resíduos ou subprodutos (VELOSO; PIRES; VILLELA; SCATOLINO *et al.*, 2020). Esse resíduo apresenta composição química rica em lignina, celulose e hemicelulose, favorecendo sua conversão em biossorventes e biocarvões para aplicação ambiental.

Adicionalmente, a modificação química de materiais lignocelulósicos com solventes eutéticos profundos (DES), seguidas ou não de pirólise, tem se destacado como estratégia inovadora para aprimorar suas propriedades adsorptivas. Os DES são formados pela combinação de dois ou mais componentes, resultando em um líquido com ponto de fusão inferior ao dos seus constituintes isolados (RADOVIĆ; PANIĆ; RADOŠEVIĆ; CVJETKO BUBALO *et al.*, 2021; RAO, 2023). Essa classe de solventes é atrativa não apenas pelas possíveis melhorias estruturais como aumento de área superficial, porosidade e funcionalização da biomassa, mas também pelo seu potencial alinhamento com os princípios da química verde, uma vez que muitos DES são considerados

biodegradáveis, de baixa toxicidade e deriváveis de fontes renováveis (PRABHUNE; DEY, 2023; RADOVIĆ; PANIĆ; RADOŠEVIĆ; CVJETKO BUBALO *et al.*, 2021). No entanto, é importante ressaltar que essas características variam conforme os precursores utilizados, e a sustentabilidade dos sistemas deve ser analisada com base em critérios específicos de toxicidade, origem e biodegradabilidade (ABRANCHES; COUTINHO, 2023).

Dessa forma, explorar o uso de solventes eutéticos profundos na modificação de biossorventes e biocarvões produzidos a partir de resíduos como a casca de cacau configura-se como uma abordagem promissora tanto do ponto de vista ambiental quanto tecnológico, gerando conhecimento técnico-científico relevante para o desenvolvimento de tecnologias de remediação mais eficazes, sustentáveis e de baixo custo.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL:

Avaliar e comparar o desempenho de biossorventes e biocarvões derivados da casca de cacau modificados com diferentes solventes eutéticos profundos (DES) e com ácido metanossulfônico, visando à remoção do herbicida picloram de soluções aquosas e à compreensão das relações entre modificação química, propriedades superficiais e eficiência adsortiva.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Modificar a casca de cacau por meio de diferentes solventes eutéticos profundos (DES) à base de cloreto de colina e ácidos orgânicos e ácido metanossulfônico.
- Produzir biossorventes e biocarvões a partir da biomassa *in natura* e da biomassa modificada com DES.
- Caracterizar os materiais selecionados quanto à sua morfologia, estrutura e composição superficial, com ênfase na comparação entre os diferentes tipos de modificação e na correlação com o desempenho adsortivo, utilizando as técnicas de FTIR, TGA, DRX, MEV, XPS, titulação condutimétrica e determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ});
- Avaliar o desempenho adsortivo dos materiais obtidos na remoção do herbicida picloram de soluções aquosas, por meio de ensaios em batelada;
- Investigar os parâmetros operacionais que influenciam o processo de adsorção, incluindo tempo de contato, pH, concentração inicial do contaminante, força iônica e dosagem do adsorvente;
- Elucidar os mecanismos de adsorção envolvidos, com base em análises físico-químicas, modelagem cinética e isotérmica, e testes de reuso e regeneração dos materiais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Contaminantes Emergentes

Os contaminantes emergentes (CE) representam uma classe diversificada de substâncias químicas, caracterizadas por sua presença crescente no meio ambiente e potencial impacto na saúde humana e nos ecossistemas (YADAV; RANGABHASHIYAM; VERMA; SINGH *et al.*, 2021). Diferente dos contaminantes tradicionais, que são regulamentados e amplamente monitorados, essa classe emergente é marcada por sua relativa novidade e pela falta de legislação específica para sua gestão. Muitos desses compostos são introduzidos no meio ambiente devido ao uso generalizado na sociedade moderna e à falta de tratamento adequado em sistemas de saneamento e descarte de resíduos (SIVARANJANEE; KUMAR, 2021).

Esses contaminantes podem se referir a vários produtos químicos sintéticos ou naturais (Tabela 1.1), incluindo, mas não se limitando a produtos farmacêuticos e produtos de cuidados pessoais (PPCP), retardantes de chama (FR), substâncias químicas disruptoras endócrinas (EDC) e substâncias per e polifluoroalquiladas (PFAS) (SHI; XIONG; KAUR; SY *et al.*, 2022). Entre os diversos tipos de contaminantes emergentes, os pesticidas merecem especial atenção devido ao seu amplo uso na agricultura e ao seu potencial de causar impactos ambientais irreversíveis a curto e médio prazo. Os pesticidas são produtos químicos desenvolvidos para controlar pragas, ervas daninhas e doenças nas plantações, e são subdivididos em categorias como herbicidas, fungicidas, inseticidas e nematicidas (FOONG; MA; LAM; PENG *et al.*, 2020). Sua utilização extensiva na agroquímica resulta na introdução de quantidades consideráveis desses compostos no meio ambiente, muitas vezes sem um tratamento adequado para sua remoção.

Tabela 1.1 Principais classes de contaminantes emergentes, exemplos representativos, principais fontes e potenciais impactos ambientais.

Classe de contaminante	Exemplos de compostos	Aplicações/Fontes	Possíveis impactos ambientais
PPCPs - Produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais	Ibuprofeno, parabenos	Medicamentos, cosméticos, produtos de higiene	Bioacumulação, interferência nos sistemas hormonais de organismos aquáticos
FR - Retardantes de chama	PBDEs (Polibromodifeniléteres), HBCD (Hexabromociclododecano)	Plásticos, têxteis, eletrônicos, espumas	Persistência ambiental, toxicidade, bioacumulação
EDCs - Compostos Disruptores Endócrinos	Bisfenol A, Nonilfenol	Plásticos, detergentes, embalagens	Alterações hormonais, infertilidade, problemas reprodutivos
PFAS - Substâncias per e polifluoroalquiladas	Ácido perfluorooctanoico (PFOA), Sulfonato de perfluorooctano (PFOS)	Revestimentos antiaderentes, têxteis impermeáveis, espumas anti-incêndio	Alta persistência, contaminação de solos e águas, bioacumulação
Pesticidas - Incluem herbicidas, fungicidas, inseticidas e nematicidas	Glifosato (herbicida), Clorpirifós (inseticida)	Agricultura, controle de pragas urbanas e rurais	Contaminação de águas superficiais e subterrâneas, toxicidade para fauna e flora

Fonte: Da Autora (2025).

Como parte dos CE, os pesticidas, apresentam diversas propriedades físico-químicas e níveis variados de toxicidade. Essas substâncias, tanto orgânicas quanto inorgânicas, se originam de resíduos industriais, domésticos, pecuários, agrícolas e até radioativos (RATHI; KUMAR, 2021). Dada sua natureza complexa e diversificada, representam um desafio significativo para a gestão ambiental contemporânea. Sua presença ubíqua em sistemas aquáticos e terrestres, juntamente com seus potenciais efeitos adversos na saúde humana e nos ecossistemas, destaca a necessidade urgente de compreender melhor esses compostos e desenvolver estratégias eficazes para sua detecção, monitoramento e remediação (CHEN; LIN; ZHUANG, 2022).

Em particular, os herbicidas são essenciais para o controle químico de ervas daninhas, que competem por recursos como água, luz e nutrientes, aumentando os custos

de produção e dificultando a colheita. Essas plantas invasoras também podem hospedar pragas e doenças, diminuindo a qualidade e o valor comercial das lavouras (ARGÜELLES; MARCH, 2021). As perdas devido às plantas daninhas podem ultrapassar 90% em situações extremas, com uma média de 13 a 15% na produção de grãos, segundo dados da Embrapa. Assim, o uso de herbicidas é indispensável, representando mais de 50% dos produtos fitossanitários empregados na agricultura brasileira (EMBRAPA, 2023).

Portanto, no contexto da melhoria da qualidade da água dos recursos hídricos de água doce, várias autoridades reguladoras, como o Programa Internacional de Segurança Química (IPCS), a Organização Mundial da Saúde (OMS) e a Agência de Proteção Ambiental da América do Norte (EPA), estão estabelecendo diretrizes e estruturas legais para lidar com a questão dos CE (DHANGAR; KUMAR, 2020). A fim de desenvolver soluções para essa problemática, é fundamental considerar não apenas os contaminantes comumente conhecidos, mas também os emergentes, como herbicidas e pesticidas. Garantir uma abordagem abrangente e sustentável para a gestão dessas substâncias implica reconhecer a centralidade dos pesticidas nas questões dos CE e desenvolver tecnologias e políticas específicas para mitigar seu impacto ambiental.

3.1.1. Herbicidas: Picloram.

Os herbicidas, um tipo específico de pesticida, substâncias químicas projetadas para eliminar plantas daninhas em áreas agrícolas, jardins e espaços urbanos, atuam interferindo em processos bioquímicos essenciais para o crescimento das plantas, comprometendo sua sobrevivência. A definição precisa e o manejo adequado desses produtos são essenciais para minimizar seus impactos negativos e garantir a segurança alimentar e ambiental (CHENG; WANG; SHEN; YAN *et al.*, 2022; GUNTI; KANDUKURI; ANIYA; SATYAVATHI *et al.*, 2020).

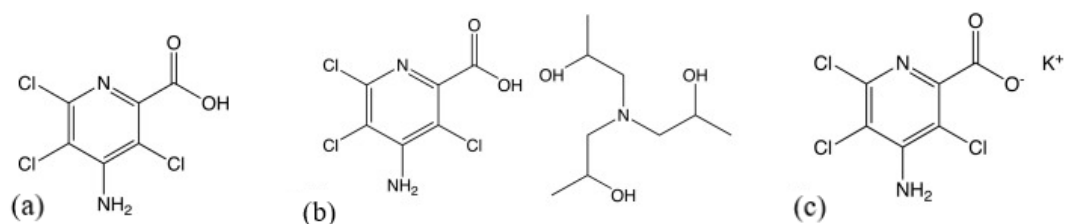
A quantidade de agrotóxicos usados e suas tendências ao longo do tempo são cruciais para decisões regulatórias e estratégias de fiscalização. No Brasil, empresas que produzem, importam, exportam e comercializam agrotóxicos devem relatar anualmente essas atividades aos órgãos federais competentes, conforme o Decreto nº 4.074/2002 (BRASIL, 2022). Esses relatórios ajudam a monitorar o uso comercial, identificar ingredientes ativos e classificar os produtos por tipo e uso agrícola, além de apoiar estudos e decisões. O IBAMA avalia o impacto ambiental desses produtos, classificando-os

quanto ao potencial de periculosidade ambiental e ampliar a divulgação de dados acerca da comercialização de agrotóxicos no Brasil, de forma dinâmica.

Em 2023, 262 empresas reportaram suas atividades ao Ibama, totalizando a venda de 755.489 mil toneladas de ingredientes ativos, o que representa uma redução de 5,64% em comparação ao ano anterior. Dentre os produtos comercializados, os herbicidas corresponderam à maior parcela, com 422,5 mil toneladas, o equivalente a 61,49% do total de produtos fitossanitários aplicados nas lavouras brasileiras (BRASIL, 2023). Entre os herbicidas utilizados destaca-se o picloram, que, em 2022, alcançou um volume de 3,90 mil toneladas de produtos formulados vendidos no país (BRASIL, 2022).

O picloram foi desenvolvido e introduzido comercialmente nos Estados Unidos em 1963, sob as marcas "Tordon" e "Grazon", sendo oficialmente registrado pela Dow Chemical Company em 1964. Este composto pertence à família dos ácidos piridinocarboxílicos, sendo um ácido com substituições de grupos cloro nas posições 3, 5 e 6, e um grupo amino na posição 4. Três formas de picloram são registradas para uso como herbicidas: ácido picloram (ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico) (Fig. 1.1a), formulação contendo picloram e triisopropanolamina (Fig. 1.1b: moléculas neutras separadas, antes da protonação/deprotonação) e sal de potássio de picloram (Fig. 1.1c) (DUMANCAS; RODNEY; SUBONG; HIKKADUWA KORALEGE *et al.*, 2024).

Figura 1.1. Estruturas do Picloram



Fonte: DUMANCAS; RODNEY; SUBONG; HIKKADUWA KORALEGE *et al.*, 2024.

O picloram é amplamente utilizado em culturas como trigo, cevada, cana-de-açúcar, aveia, milho e arroz, sendo um composto com caráter aniônico em pH típico de solos e ambientes aquáticos ($pK_a = 2.3$), o que resulta em uma baixa absorção pelas partículas do solo e alta mobilidade do composto no solo, classificando-o como um herbicida com alto potencial de lixiviação. Por essa razão, muitas formulações comerciais são produzidas na forma de sais (por exemplo, sais de potássio), que apresentam maior

solubilidade em água e estabilidade, favorecendo a aplicação agrícola.(BARROS; REIS; MONTES; LOPES *et al.*, 2021; MWAKALESI; POTTER, 2020). Os impactos ambientais associados ao picloram são significativos, especialmente devido à sua persistência prolongada no solo, o que impede o cultivo de várias espécies agrícolas não seletivas a curto e médio prazo. (MUTHARANI; RANGANATHAN; CHEN; CHEN *et al.*, 2021)

A metabolização lenta por microrganismos e fotodegradação confere ao picloram um tempo de meia-vida de 20 a 300 dias, resultando na presença de seus resíduos no solo por até dois ou três anos após a aplicação. Além disso, sua alta solubilidade (430 mg/L a 25 °C) em água aumenta o risco de contaminação de águas subterrâneas, com estudos indicando uma correlação entre o tempo de permanência do herbicida no solo e o risco de contaminação do lençol freático (ISLAM; ISLAM; FURUKAWA; TATEISHI *et al.*, 2020; LEMMA; MARQUES RUIZ; OLIVEIRA; CONSTANTINO, 2019; MWAKALESI; POTTER, 2020).

A legislação para herbicidas no Brasil é regulada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que é responsável por estabelecer os critérios de registro, uso e comercialização desses produtos. A legislação específica para herbicidas pode ser encontrada na Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 177/2017, que dispõe sobre os critérios para a avaliação da toxicidade e da segurança dos agrotóxicos no país. Além disso, a ANVISA também emite normas complementares e atualizações sobre o tema, que podem ser consultadas no site oficial da agência ou em seu portal específico para agrotóxicos.

Para o picloram, os critérios e regulamentações podem variar entre diferentes países e organizações reguladoras. No Brasil, a ANVISA estabeleceu uma dose de referência aguda (ARfD) de 0,3 mg kg⁻¹ de peso corporal e um critério derivado para a água de consumo humano de 60 µg L⁻¹ (microgramas por litro). Este último, atualizado em 2021, é regulamentado pela Portaria GM/MS Nº 888/2021, que estabelece os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água. O picloram foi incluído na tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas com risco à saúde (BRASIL, 2021).

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) estabeleceu uma dose de referência de 0,2 mg kg⁻¹ dia⁻¹, estabelecendo *um Maximum Contaminant Level* (MCL) para o picloram na água potável de 500 µg L⁻¹ (microgramas por litro) (WATER, 2019). Já para a União Europeia, os critérios podem ser diferentes,

com padrões específicos estabelecidos pela *European Food Safety Authority* (EFSA) e pela legislação de cada país membro, adotando, geralmente, um limite mais rigoroso, com um valor de referência de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (microgramas por litro) para substâncias químicas em água potável (DIRECTIVE, 1998).

Em suma, a regulação do picloram exemplifica os esforços contínuos para equilibrar a eficácia agrícola com a proteção ambiental e da saúde pública. As normas estabelecidas pelas agências reguladoras, como a ANVISA, EPA e EFSA, refletem a preocupação crescente com a segurança dos alimentos e da água, bem como com a preservação dos ecossistemas naturais. No entanto, é importante reconhecer que os desafios associados ao controle de contaminantes emergentes, como o picloram, requerem uma abordagem holística e colaborativa entre governos, indústrias, comunidades e cientistas. Pesquisas adicionais são necessárias para entender completamente os efeitos do picloram e desenvolver estratégias de manejo mais eficazes, como o aproveitamento da biomassa derivada de resíduos agroindustriais para a remoção e degradação de herbicidas em ambientes agrícolas. Além disso, a educação pública sobre o uso responsável de herbicidas e outras substâncias químicas agrícolas desempenha um papel fundamental na promoção da sustentabilidade e na proteção do meio ambiente para as gerações futuras.

3.1.2. Métodos de remoção

A necessidade urgente de considerar os impactos de longo prazo dos contaminantes emergentes (CE), como os pesticidas, em ambientes aquáticos é evidenciada pela sua capacidade de se distribuir no ambiente e se acumular em espécies aquáticas (DHANGAR; KUMAR, 2020). Para mitigar os riscos dos pesticidas no solo e na água, as pesquisas têm se concentrado em várias estratégias, que incluem medidas de remediação química, contenção e técnicas de biorremediação (PARIDA; SAIDULU; MAJUMDER; SRIVASTAVA *et al.*, 2021). Nesse contexto, as tecnologias de remoção de contaminantes como pesticidas podem ser amplamente categorizadas em tratamentos físicos, biológicos e químicos, conforme apresentado na Tabela 1.2 (PARIDA; SAIDULU; MAJUMDER; SRIVASTAVA *et al.*, 2021).

Tabela 1. 2. Principais técnicas de tratamento para remoção de contaminantes emergentes em ambientes aquáticos.

Tipo de Tratamento	Exemplo(s)	Descrição/Aplicação
Biológico não convencional	Bioissorção, biorreatores de membrana	Alternativas para remoção de poluentes persistentes, como contaminantes emergentes, por meio de biomassa inativa ou processos integrados
Químico	Oxidação avançada (ozônio, H ₂ O ₂ , catalisadores metálicos), coagulação-floculação	Transformação ou remoção de poluentes por reações químicas que reduzem toxicidade ou aumentam biodegradabilidade, incluindo processos oxidativos ou de precipitação química
Físico	Adsorção, separação por membranas	Remoção de contaminantes por retenção física ou transferência de fase, utilizando adsorventes sólidos ou barreiras seletivas como membranas

Fonte: Da Autora (2025)

A utilização de tratamentos biológicos representa uma alternativa consolidada, baseada na capacidade de microrganismos de degradar, transformar ou mineralizar compostos orgânicos presentes em efluentes. Esses processos podem ser convencionais, como o lodo ativado e os filtros percoladores, ou não convencionais, envolvendo bioissorção e biorreatores de membrana, especialmente investigados para a remoção de contaminantes emergentes mais persistentes (SINGH; PAL; MOHAMMAD; ALHAZMI *et al.*, 2022).

Muitos contaminantes emergentes podem ser removidos eficazmente por processos biológicos e/ou físicos adaptados às características do efluente. Novas tecnologias de tratamento químico, como a oxidação em fase aquosa, visam aprimorar essas eficiências, convertendo contaminantes em compostos menos prejudiciais ou mais biodegradáveis com agentes como ozônio, peróxido de hidrogênio e catalisadores à base de óxidos metálicos. A oxidação avançada, por exemplo, busca mineralizar ou converter os contaminantes em moléculas inorgânicas como água, dióxido de carbono e nitrogênio (AHMED; MOFIJUR; NUZHAT; CHOWDHURY *et al.*, 2021; GHIME; GHOSH, 2020).

Tratamentos físicos incluem processos como adsorção, que utilizam materiais naturais ou sintéticos para remover contaminantes, e tecnologias de membrana, nas quais as soluções são submetidas à filtração, retraindo os contaminantes na membrana. Características como tamanho do poro, hidrofobicidade e carga superficial, determinadas

por diferentes membranas, influenciam a remoção dos contaminantes (DHANGAR; KUMAR, 2020; PARIDA; SAIDULU; MAJUMDER; SRIVASTAVA *et al.*, 2021). A capacidade das tecnologias de converter a transferência de uma fase (por exemplo, fase aquosa) para outra (por exemplo, fase sólida) é denominada tecnologias de mudança de fase.

Como um dos métodos mais importantes para a remoção de contaminantes da água e efluentes, as técnicas de adsorção são amplamente utilizadas para remover poluentes (RATHI; KUMAR, 2021). A adsorção é um fenômeno físico-químico de caráter superficial, caracterizado pela transferência seletiva e espontânea de um soluto (adsorvato) dissolvido em um fluido para uma interface sólida, permitindo a separação das substâncias do meio (MISHRA; CHENG; MAITI, 2021). Essa concentração ocorre devido às interações entre as moléculas do fluido e os sítios ativos na superfície do sólido (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020). Existem dois tipos principais de adsorção: a quimiossorção, com ligação química entre adsorvato e adsorvente, e a fisissorção, com interações predominantemente físicas, influenciadas por forças de Van der Waals e interações eletrostáticas (MOZAFFARI MAJD; KORDZADEH-KERMANI; GHALANDARI; ASKARI *et al.*, 2022).

Devido à alta área de superfície específica e porosidade, o adsorvente mais utilizado é o carvão ativado (CA), cuja matéria-prima impacta significativamente na eficiência de remoção (HEIDARINEJAD; DEHGHANI; HEIDARI; JAVEDAN *et al.*, 2020; VÖLKER; STAPF; MIEHE; WAGNER, 2019). A adsorção de herbicidas envolve mecanismos complexos, incluindo difusão no *bulk*, difusão em filme líquido, difusão intrapartícula ou poro, e adsorção superficial. O tipo de interação predominante, seja quimiossorção ou fisissorção, depende da química da solução, como pH e pKa do herbicida, e da natureza do adsorvente, como o pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Outros mecanismos podem ocorrer simultaneamente no processo de adsorção. A compreensão completa desse processo requer uma análise detalhada dos dados de adsorção, incluindo estudos termodinâmicos, de dessorção e análises espectroscópicas (IGHALO; ADENIYI; ADELODUN, 2021).

Os autores VALENTÍN-REYES; GARCÍA-REYES; GARCÍA-GONZÁLEZ; SOTO-REGALADO *et al.* (2019), avaliaram diferentes tratamentos aplicados para modificar a superfície do carvão ativado visando a remoção de cromo hexavalente (Cr(VI)) de soluções aquosas. A oxidação com ácido nítrico, o aquecimento sob atmosfera inerte e o tratamento com amônia foram testados, revelando que os grupos funcionais

ácidos do carvão ativado desempenham um papel crucial na remoção do Cr(VI). Os materiais obtidos por pirólise apresentaram melhor capacidade de adsorção, especialmente em concentrações mais baixas de Cr(VI), além de cinética de adsorção mais rápida. Os resultados indicaram uma redução de 50% do Cr(VI) para Cr(III) com os adsorventes oxidados, 35% com os adsorventes tratados termicamente e 20% com o carvão ativado tratado com amônia. Esses resultados sugerem que o carvão ativado tratado termicamente pode ser uma opção eficaz para a remoção de Cr(VI) de efluentes aquosos.

Além da escolha adequada do adsorvente e da otimização das condições experimentais, a compreensão dos mecanismos envolvidos na remoção de contaminantes por adsorção depende da aplicação de ferramentas de modelagem teórica. Modelos de isoterma e de cinética são amplamente utilizados para descrever o comportamento do sistema, prever o desempenho dos adsorventes e interpretar as interações físico-químicas entre o contaminante e o material adsorvente. Nesse contexto, o ajuste dos dados experimentais a diferentes modelos contribui para uma análise mais aprofundada do processo, permitindo avaliar a capacidade máxima de adsorção, o tipo de interação predominante (física ou química) e os parâmetros cinéticos envolvidos no transporte e na fixação dos poluentes na superfície do adsorvente.

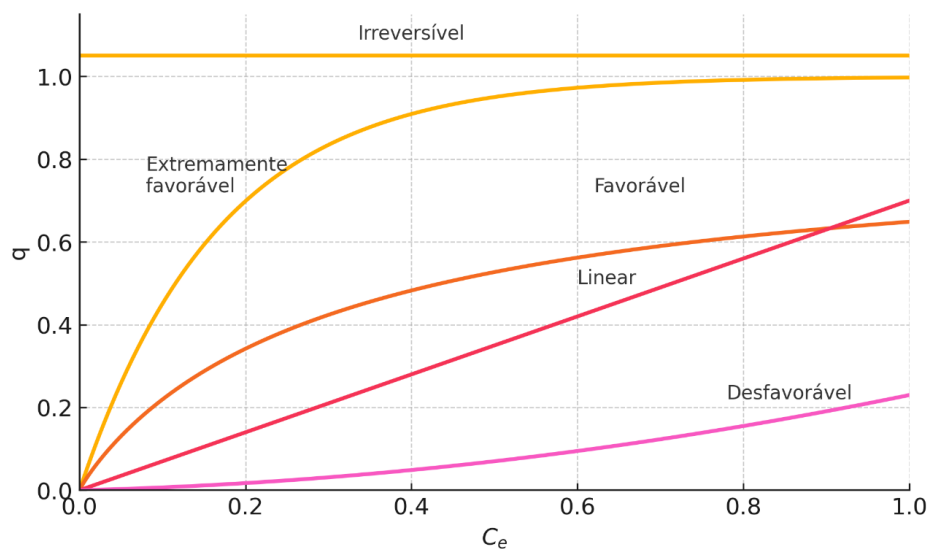
3.1.3. Isotermas de Adsorção

O equilíbrio de adsorção é um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre os materiais e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de adsorvente entra em contato com um dado volume de adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

Dessa forma, com os dados experimentais é possível plotar-se gráficos, chamados de isotermas de adsorção, que mostram a relação de equilíbrio entre a quantidade do adsorvato adsorvido e a concentração na fase fluida em uma dada temperatura. Portanto, as isotermas podem assumir diversos formatos em função do tipo de interação estabelecida entre o adsorvato e o adsorvente, fornecendo informações importantes sobre

o favorecimento do processo e por vezes do próprio mecanismo de adsorção. como demonstrado na Figura 1.2 (WANG; GUO, 2020a).

Figura 1.2. Esquema conceitual de perfis de isotermas de adsorção (irreversível, extremamente favorável, favorável, linear e desfavorável).



Fonte: Adaptado NASCIMENTO; LIMA; VIDAL; MELO et al.(2020).

De acordo com os autores NASCIMENTO; LIMA; VIDAL; MELO et al. (2020), com o intuito de criar condições mais favoráveis no processo de adsorção para a eliminação de contaminantes em solução aquosa, é relevante estabelecer a correlação mais apropriada para a curva de equilíbrio. Uma descrição matemática da capacidade de adsorção de equilíbrio dos materiais é indispensável para a previsão segura dos parâmetros de adsorção e a comparação quantitativa do comportamento da adsorção em diferentes sistemas de adsorventes.

A isoterma linear demonstra que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Enquanto que para as isotermas favorável e extremamente favorável, previnem que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já para a isoterma desfavorável indica que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato. Por fim, a isoterma irreversível caracteriza um sistema no qual a quantidade adsorvida permanece constante, independentemente da concentração de equilíbrio, sugerindo forte retenção do adsorvato e comportamento

semelhante à impossibilidade de dessorção ou regeneração do adsorvente (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; NASCIMENTO; LIMA; VIDAL; MELO *et al.*, 2020) .

Existem muitas isotermas de equilíbrio que são comumente utilizadas para modelar comportamentos de adsorção em diferentes sistemas. Neste trabalho foram avaliados os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips e Konda. Estes modelos são bastante utilizados para descrever o comportamento de uma isoterma em tratamento de águas e efluentes (FREUNDLICH, 1907; KONDA; CZINKOTA; FÜLEKY; MOROVJÁN, 2002; LANGMUIR, 1918; SIPS, 1948; TEMKIN, 1940).

3.1.3.1. Modelo de Langmuir

O Modelo de Langmuir, que inicialmente foi utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos, baseia-se no modelo de isoterma que assume cobertura da monocamada na superfície do adsorvente (LANGMUIR, 1918). Esse modelo afirma que a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície; a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto, ou seja, não há interações entre moléculas adsorvidas em sítios próximos; a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente (MOZAFFARI MAJD; KORDZADEH-KERMANI; GHALANDARI; ASKARI *et al.*, 2022).

A isoterma de Langmuir obedece a seguinte expressão matemática (Equação1):

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

em que q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); $q_{e,m\acute{a}x}$ é o parâmetro de Langmuir relacionado à capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); K_L é a constante de Langmuir relativa à energia de adsorção (L mg^{-1}). O $q_{e,m\acute{a}x}$ representa a capacidade de adsorção limite que corresponde à cobertura total da superfície do adsorvente com moléculas de adsorvato, sendo um parâmetro útil para comparar o desempenho da adsorção do material (MOZAFFARI MAJD; KORDZADEH-KERMANI; GHALANDARI; ASKARI *et al.*, 2022).

Por fim, de acordo com WANG; GUO (2020), o ajuste dos dados experimentais de adsorção pela equação de Langmuir não contribui com informações sobre o mecanismo da reação, ou seja, os parâmetros obtidos são validos apenas para as condições nas quais

o ensaio foi desenvolvido. Entretanto, ela tem sido utilizada por muitos pesquisadores para estimar a capacidade de adsorção de vários solutos.

3.1.3.2. Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é um dos mais amplamente aplicados na descrição de processos de adsorção, especialmente em sistemas heterogêneos e não ideais. Diferentemente do modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich não se restringe à formação de monocamadas, permitindo a representação de processos de adsorção em multicamadas. Além disso, esse modelo empírico admite que a energia de adsorção e as afinidades entre adsorvente e adsorvato não sejam distribuídas de forma uniforme na superfície do material, o que o torna adequado para sistemas com superfícies heterogêneas e sítios ativos de diferentes naturezas. O modelo de Freundlich também descreve processos reversíveis de adsorção, sendo utilizado para representar tanto a adsorção de compostos orgânicos quanto inorgânicos em diversos tipos de materiais (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; FREUNDLICH, 1907). A equação é definida por:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

em que q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); K_F é a constante de Freundlich, associado a capacidade de adsorção do sólido (mg g^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}) e n é um parâmetro adimensional relacionado a eficiência e/ou capacidade de adsorção do processo.

O modelo de Freundlich descreve a adsorção por meio de uma função potencial, sendo o parâmetro n fundamental para interpretar a favorabilidade e a intensidade do processo. Quando $n = 1$, o sistema apresenta comportamento linear, no qual a quantidade adsorvida é diretamente proporcional à concentração do adsorvato em solução, indicando um processo de partição de fase em superfície homogênea. Valores de n entre 1 e 10 indicam adsorção favorável, sendo que quanto maior o valor de n , maior a afinidade entre adsorvente e adsorvato e maior a eficiência do processo. Por outro lado, quando n está entre 0 e 1, o sistema apresenta comportamento desfavorável, com baixa eficiência de adsorção, cenário menos comum, mas que pode ocorrer em materiais com baixa afinidade pelo contaminante (HU; LAN; HE; LIU *et al.*, 2023).

3.1.3.3. Modelo de Temkin

A isoterma de Temkin é um modelo com dois parâmetros que considera as interações adsorvente-adsorvato e o efeito da cobertura da superfície no calor de adsorção. Diferentemente do modelo de Langmuir, que assume entalpia de adsorção constante, o modelo de Temkin pressupõe que o calor de adsorção das moléculas adsorvidas diminui de forma linear à medida que aumenta a cobertura da superfície do adsorvente. Essa redução é atribuída tanto às interações entre as moléculas adsorvidas quanto à heterogeneidade dos sítios ativos da superfície. Originalmente desenvolvido para descrever processos em fase gasosa, como a síntese de amônia, o modelo também pode ser aplicado a sistemas sólido-líquido, desde que as suposições teóricas sejam atendidas (HU; LAN; HE; LIU *et al.*, 2023; TEMKIN, 1940).

O modelo é particularmente útil para representar sistemas onde há uma distribuição relativamente uniforme das energias de ligação, ignorando concentrações extremamente baixas ou elevadas, e oferecendo uma interpretação mais realista dos sistemas heterogêneos em que o calor de adsorção não é constante ao longo de toda a superfície e possui a seguinte equação (MOZAFFARI MAJD; KORDZADEH-KERMANI; GHALANDARI; ASKARI *et al.*, 2022):

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (4)$$

em que q_e é a quantidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}); R é a constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$); T representa a temperatura (K); b_T é a constante de Temkin em relação ao calor de sorção; A_T é a constante da isoterma de Temkin (L mg^{-1}) e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

3.1.3.4. Modelo de SIPS

A isoterma de Sips é uma forma combinada das expressões de Langmuir e Freundlich deduzidas para prever a heterogeneidade sistemas de adsorção e contornando a limitação da concentração crescente de adsorvato associada à isoterma de Freundlich (SIPS, 1948). Logo, a isoterma de Sips também é conhecida como isoterma de Langmuir-Freundlich e, em baixas concentrações de adsorvato, a isoterma tem um comportamento semelhante à de Freundlich e em elevadas concentrações de adsorvato, assemelha-se à de Langmuir (WANG; GUO, 2020a)

Os parâmetros da equação são essencialmente governados pelas condições de operação, tais como pH, temperatura e concentração de adsorvato, introduzindo um terceiro parâmetro, o expoente n , análogo ao expoente do modelo de Freundlich. Este modelo é explicitado pela Equação 5 (MOZAFFARI MAJD; KORDZADEH-KERMANI; GHALANDARI; ASKARI *et al.*, 2022):

$$q_e = \frac{q_{e\text{ máx}} K_F C_e^n}{1 + K_F C_e^n} \quad (5)$$

em que q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); $q_{e\text{ máx}}$ relacionado à capacidade máxima de adsorção teórica (mg g^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); K_F é a constante de Sips relativa à energia de adsorção (L mg^{-1}) e n é um parâmetro para descrever a heterogeneidade da superfície do sistema de adsorção.

É observado que em situações na qual $n = 1$, a isoterma de Sips é reduzida à isoterma de Langmuir para superfícies ideais (WANG; GUO, 2020a).

3.1.3.5. Modelo de Konda

O modelo isotérmico de Konda foi desenvolvido para descrever sistemas de adsorção em múltiplas etapas, especialmente em superfícies heterogêneas, onde ocorrem diferentes mecanismos de interação ao longo do processo (KONDA; CZINKOTA; FÜLEKY; MOROVJÁN, 2002). Esse modelo é matematicamente representado como a soma de duas isotermas do tipo Langmuir, incorporando a possibilidade de adsorção em camadas sucessivas e a presença de sítios ativos com diferentes energias e características estéricas. Além disso, o modelo considera as possíveis interações entre as espécies adsorvidas, bem como a existência de uma concentração crítica (b_2), a partir da qual um novo mecanismo de adsorção passa a atuar. (MARTINS; CATONE SOARES; ALVES GURGEL; GIL, 2022).

Dessa forma, o primeiro termo da equação representa o processo inicial de adsorção, que ocorre abaixo da concentração crítica, enquanto o segundo termo descreve o estágio subsequente, iniciado somente após atingir esse limite (KONDA; CZINKOTA; FÜLEKY; MOROVJÁN, 2002). O modelo é representado pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{q_{\text{max}K} K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} + \frac{q_{\text{max}K} K_2 ((C_e - b_2) + |C_e - b_2|)}{1 + K_2 ((C_e - b_2) + |C_e - b_2|)} \quad (6)$$

A equação do modelo de Konda envolve cinco parâmetros principais. O termo $q_{m\acute{a}x}$ representa a capacidade máxima teórica de adsorção, considerando a contribuição combinada de diferentes etapas do processo; as constantes K_1 e K_2 são os coeficientes de afinidade de adsorção para a primeira e segunda etapa, respectivamente, refletindo a força das interações entre o adsorvente e o adsorvato em cada estágio; o parâmetro b_2 corresponde à concentração crítica, que delimita o início da segunda etapa de adsorção, indicando o ponto em que novas interações moleculares ou mecanismos adicionais se tornam relevantes; a equação também incorpora o valor absoluto de $(C_e - b_2)$, o que matematicamente assegura que o segundo estágio só seja ativado quando a concentração de equilíbrio do sistema (C_e) ultrapassar o valor crítico estabelecido.

A interpretação conjunta desses parâmetros fornece uma visão detalhada da dinâmica de adsorção em materiais heterogêneos, permitindo compreender tanto o comportamento em baixas concentrações quanto os mecanismos envolvidos em concentrações mais elevadas.

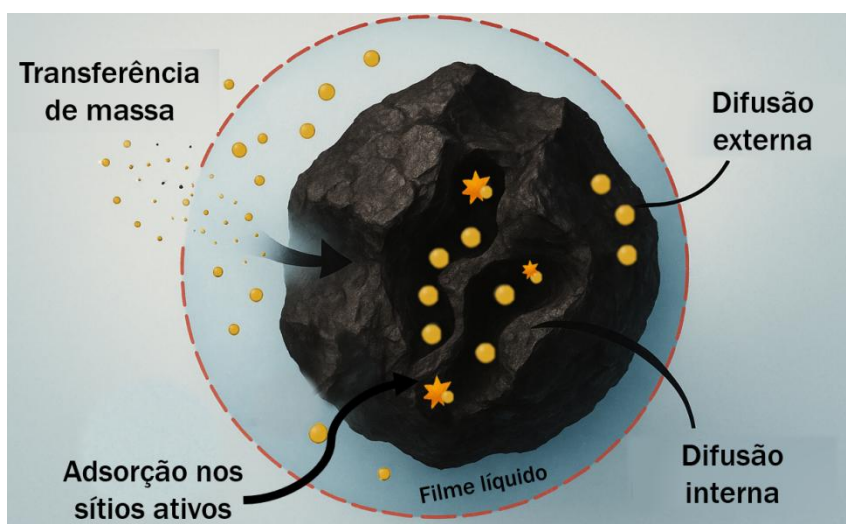
3.1.4. Cinética de Adsorção

Estudos de cinética de adsorção podem expressar como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida se dá em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes presentes na fase líquida externa para a partícula do adsorvente (NASCIMENTO; LIMA; VIDAL; MELO et al., 2020). Os estudos de cinética são importantes para a compreensão da interação entre o adsorvente e o adsorvato e estabelecem os tempos necessários para se alcançar o equilíbrio de adsorção para determinadas condições experimentais. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza, peso molecular, solubilidade etc.), do adsorvato (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração) (WANG; GUO, 2020b).

A cinética de adsorção envolve uma sequência de etapas que controlam o transporte das moléculas de adsorvato até os sítios ativos do adsorvente. Inicialmente, ocorre a transferência de massa externa, que corresponde ao deslocamento das moléculas da fase fluida até a superfície externa da partícula adsorvente, atravessando uma fina camada de fluido que envolve o sólido. Em seguida, tem início o processo de difusão interna, no qual as moléculas se difundem através dos poros do adsorvente em direção ao interior da estrutura. Esse fenômeno pode ocorrer tanto por difusão no volume dos poros quanto por difusão na superfície, caracterizada pela migração das moléculas adsorvidas

ao longo da parede interna dos poros, em busca dos sítios ativos energeticamente mais favoráveis. Por fim, as moléculas alcançam os sítios ativos, onde ocorre a adsorção efetiva, representando a fixação final do adsorvato na superfície do material. A compreensão detalhada dessas etapas é fundamental para o entendimento dos mecanismos que regem a eficiência e a dinâmica do processo adsorptivo e está representado na imagem a seguir (LARGITTE; PASQUIER, 2016; WANG; GUO, 2020b).

Figura 1.3. Etapas de cinética de adsorção



Fonte: Da Autora (2025).

Sendo assim, a primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do soluto pode acelerar a sua difusão da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos. Diferentes modelos de cinética são utilizados para compreender a cinética de adsorção e os fenômenos químicos que controlam esse processo. Os modelos mais utilizados são os de pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula (HO; MCKAY, 1999; LAGERGREN, 1898; ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934; WEBER JR; MORRIS, 1963).

3.1.4.1. Modelo de pseudoprimeira ordem

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem (PPO), também conhecido como equação de taxa de primeira ordem de Lagergren, foi um dos primeiros modelos desenvolvidos para descrever o processo de adsorção em sistemas heterogêneos na interface sólido/líquido (LAGERGREN, 1898). Esse modelo assume que a adsorção

ocorre exclusivamente em sítios ativos localizados na superfície do adsorvente, sem considerar interações entre as moléculas ou íons adsorvidos. Além disso, presume que a energia de adsorção não depende do grau de cobertura da superfície e que o processo é governado por uma cinética de primeira ordem, sendo a taxa de adsorção diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em um dado instante de tempo. O modelo também supõe que a adsorção segue um mecanismo de camada única (monocamada) e que a concentração do adsorvato na solução permanece constante durante o processo (LARGITTE; PASQUIER, 2016; VAREDA, 2023). A equação diferencial que expressa esse comportamento é apresentada pela Equação 6:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

em que q_e e q_t são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente (mg g^{-1}) e k_1 é constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}). Integrando a Eq. (6), usando-se os limites de integração $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtêm-se a Eq. (7):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

Portanto, por meio de regressão não linear dos dados experimentais, os valores de k_1 e q_e podem ser determinados, formando um gráfico de q_t versus t (VAREDA, 2023). Regressão não linear, entretanto, tem sido proposta a fim de obter equações mais precisas.

3.1.4.2. Modelo de pseudosegunda ordem

O modelo cinético de pseudosegunda ordem (PSO), proposto por Ho e McKay (1999), é amplamente utilizado para descrever a cinética de adsorção em sistemas líquido/sólido. Esse modelo assume que a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado da diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) e a quantidade adsorvida em um dado tempo (q_t). Embora seja um modelo empírico, o PSO tem apresentado bom ajuste em processos de adsorção em que a etapa limitante está associada à interação entre o adsorvato e os sítios ativos do adsorvente, especialmente em sistemas onde se observa o

predomínio de quimissorção (WANG; GUO, 2020b). A equação diferencial correspondente a esse modelo é apresentada na Equação 8:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

em que k_2 é constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (min^{-1}). Integrando a Eq. (8) usando os limites de integração $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtêm-se a Eq. (9):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (9)$$

Assim, por meio de regressão não linear dos dados experimentais, os valores de k_2 e q_e podem ser determinados, formando um gráfico de q_t versus t (VAREDA, 2023).

3.1.4.3. Elovich

O modelo cinético de Elovich foi originalmente proposto para descrever a adsorção química de gases em superfícies sólidas (ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934), mas tem sido amplamente aplicado também em sistemas líquido/sólido. Essa equação é adequada para representar processos de quimissorção em superfícies heterogêneas, onde as taxas de adsorção diminuem ao longo do tempo devido ao aumento da cobertura superficial do adsorvente. O modelo assume que a adsorção ocorre de forma irreversível e desconsidera o fenômeno de dessorção, sendo, portanto, mais aplicável às etapas iniciais do processo, longe do equilíbrio. Os parâmetros da equação de Elovich possuem interpretações físicas: o parâmetro α representa a taxa inicial de adsorção e β está relacionado à complexidade do processo e à energia de ativação da adsorção (VAREDA, 2023). A equação diferencial que descreve esse modelo é apresentada na Equação 10:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (10)$$

em que α é a taxa de adsorção inicial (mg/g.min); β é a constante de adsorção (mg/g) e q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de biomassa (mg g^{-1}) no tempo t (min).

Para a forma não linear derivada da Equação 11, tem-se a seguinte equação:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (11)$$

3.1.4.4. Difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula, proposto por Weber e Morris em 1963, descreve o transporte do adsorvato para o interior dos poros do adsorvente como uma etapa fundamental do processo de adsorção. Essa abordagem permite avaliar se a difusão no interior da estrutura porosa atua como etapa limitante, sendo especialmente aplicada em sistemas heterogêneos e com materiais microporosos. A relação entre a quantidade adsorvida e a raiz quadrada do tempo é utilizada para interpretar esse fenômeno e determinar o coeficiente de difusão intrapartícula (WEBER JR; MORRIS, 1963). O coeficiente de difusão intrapartícula (K_d) pode ser definido pela Equação (12).

$$q_t = K_d t^{\frac{1}{2}} + C \quad (12)$$

sendo q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}) em um tempo t (min); K_d é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$); C é uma constante que pode ser relacionada à espessura da camada limite (mg g^{-1}).

Pelo gráfico q_t versus $t^{1/2}$ obtido, é possível determinar o valor de K_d e C pela inclinação e interseção da curva, respectivamente. A obtenção desses valores pode auxiliar na interpretação do processo, pois, assume-se que o valor de C seja diretamente proporcional ao efeito da camada limite no sistema de adsorção, ou seja, quanto maior o valor de C , maior será o efeito da camada limite (BENJELLOUN; MIYAH; AKDEMIR EVRENDILEK; ZERROUQ *et al.*).

O processo de adsorção pode envolver várias etapas que possuem velocidades diferentes e, portanto, o gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ pode apresentar vários segmentos de reta, com cada reta correspondendo a uma etapa da adsorção (WANG; GUO, 2020b). O equilíbrio é alcançado quando q_t (mg g^{-1}) não sofre mudanças com o passar do tempo e se observa uma linha horizontal. O modelo de Webber e Morris sugere que, se o primeiro segmento de reta (estágios iniciais de adsorção) possuir coeficiente linear igual a zero (ou seja, o segmento de reta corta a origem), então a difusão intraporo controla o processo de adsorção. Entretanto, se o coeficiente linear for diferente de zero, então o processo que

controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme cuja espessura é atribuída ao coeficiente linear em mg g^{-1} (NASCIMENTO; LIMA; VIDAL; MELO *et al.*, 2020).

A compreensão detalhada dos mecanismos de adsorção, por meio da aplicação de modelos isotérmicos e cinéticos, é fundamental para o desenvolvimento e a otimização de sistemas eficientes de remoção de poluentes. Esses modelos fornecem informações sobre a capacidade adsorptiva, as características superficiais do material e as etapas que controlam a velocidade do processo, sendo indispensáveis para avaliar o desempenho de novos adsorventes. Nesse contexto, o reaproveitamento de resíduos agroindustriais como matéria-prima para a produção de adsorventes tem se mostrado uma alternativa promissora, sustentável e de baixo custo. A aplicação desses resíduos na adsorção de contaminantes emergentes combina o desenvolvimento de materiais alternativos com a necessidade de tratamentos eficazes, alinhando-se às diretrizes de economia circular e redução de impactos ambientais (CRINI; LICHTFOUSE, 2019; DHANGAR; KUMAR, 2020; RATHI; KUMAR, 2021).

3.2. Resíduos agroindustriais

A agroindústria representa uma das atividades mais antigas e fundamentais para o desenvolvimento socioeconômico, sendo responsável por grande parte da produção de alimentos, fibras e energia, além de promover o intercâmbio de práticas agrícolas e conhecimentos ao longo das gerações (FAO, 2022). Contudo, o avanço desse setor está diretamente associado à geração de grandes volumes de resíduos sólidos e líquidos, com impacto significativo no meio ambiente (FERNÁNDEZ-LLAMAZARES; LEPOFSKY; LERTZMAN; ARMSTRONG *et al.*, 2021).

Estima-se que a produção mundial de resíduos agroindustriais atinja 1,3 bilhão de toneladas por ano, sendo que um terço dos alimentos potencialmente destinados ao consumo humano é desperdiçado, seja proveniente do processamento ou como perdas na cadeia produtiva (FAO, 2022). De acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (2022), estudos revelaram que 10% são perdidos na colheita e 50% nas etapas seguintes, como transporte e industrialização. Além disso, o Relatório do Índice de Desperdício de Alimentos afirmou que cerca de 1,05 bilhões de toneladas de desperdício de alimentos, equivalente a 132 kg per capita por ano, incluindo 60% de resíduos domésticos, 28% de serviços de alimentação e 12% de resíduos de varejo, foram gerados em 2022 (FORBES; PEACOCK; ABBOTT; JONES, 2024).

Desta maneira, o Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de produtos agrícolas globalmente, classificado como o segundo maior exportador e o terceiro maior produtor de alimentos (EMBRAPA, 2024). Como resultado, a geração de resíduos agroindustriais é inerente a todos os setores produtivos, incluindo processamento de alimentos, fibras, couro, madeira, açúcar e álcool (KUMLA; SUWANNARACH; SUJARIT; PENKHRUE *et al.*, 2020). Esses resíduos, tanto orgânicos quanto inorgânicos, são classificados de acordo com sua origem, sendo que uma parcela considerável possui composição lignocelulósica, constituída principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, além de compostos bioativos de interesse (AHMAD KHORAIIRI; SOFIAN-SENG; OTHAMAN; ABDUL RAHMAN *et al.*, 2023; L. DE SOSA; BENÍTEZ; GIRÓN; MADEJÓN, 2021).

Os resíduos agroindustriais podem ser categorizados em resíduos agrícolas e industriais. Os primeiros derivam do processamento de matérias-primas agrícolas, como frutas, hortaliças, cereais, carnes e laticínios, gerando subprodutos como talos, folhas, sementes, cascas e bagaços. Já os resíduos industriais são resultantes dos processos industriais de transformação, como cascas de frutas geradas pela indústria de sucos ou resíduos de chips, como casca de batata e mandioca (AHMAD KHORAIIRI; SOFIAN-SENG; OTHAMAN; ABDUL RAHMAN *et al.*, 2023).

Nas últimas décadas, os impactos ambientais decorrentes do descarte inadequado desses resíduos têm motivado pesquisas para o desenvolvimento de rotas sustentáveis de reaproveitamento, visando reduzir a poluição, agregar valor econômico e promover a economia circular (CHILAKAMARRY; MIMI SAKINAH; ZULARISAM; SIROHI *et al.*, 2022). Entre as alternativas em destaque estão a produção de biogás via digestão anaeróbica, a compostagem de resíduos orgânicos, a extração de compostos bioativos e a produção de materiais como bioplásticos e adsorventes (FLAIBAM; GOLDBECK, 2024; LIN; XU; GE; LI, 2019; QI; ZHANG; JIA; WANG *et al.*, 2022; XIA; CHEN; YAO; LI *et al.*, 2021)

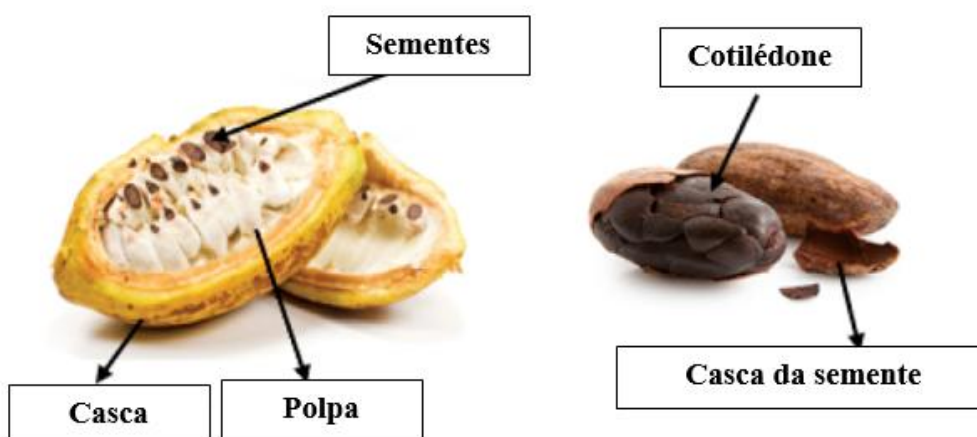
A utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes ou precursores de materiais adsorventes tem se consolidado como uma alternativa eficaz e de baixo custo para o tratamento de efluentes e a remoção de poluentes de soluções aquosas (RATHI; KUMAR, 2021). Essa abordagem aproveita as características estruturais desses resíduos, especialmente a presença de matriz lignocelulósica e grupos funcionais ativos, tornando-os viáveis para processos de adsorção, muitas vezes sem necessidade de tratamentos complexos ou dispendiosos.

Nesse contexto, destaca-se a casca de cacau como um dos subprodutos agroindustriais de grande potencial para aplicações ambientais, especialmente na adsorção de poluentes. Sua composição rica em celulose, hemicelulose, lignina e compostos fenólicos, além de minerais essenciais, contribui para sua eficiência como matéria-prima na produção de adsorventes naturais ou modificados (ROJO-POVEDA; BARBOSA-PEREIRA; ZEPPA; STÉVIGNY, 2020; SOARES; OLIVEIRA, 2022). A valorização da casca de cacau como adsorvente não apenas promove o reaproveitamento sustentável de um resíduo abundante, mas também contribui para o desenvolvimento de soluções ambientalmente responsáveis no combate à poluição.

3.2.1. Casca de cacau e seu potencial como adsorvente

Theobroma cacao L., a árvore produtora de cacau, pertence à ordem Malvales, família Malvaceae e gênero *Theobroma*. Seu nome tem origens gregas, Theos e Bromos, significando "alimento dos deuses". É a única planta com uso comercial na produção de chocolate. Apesar de ter uma polpa com sabor agradável, a semente de cacau (figura 1.4) é a parte do cacau mais utilizada na indústria alimentícia, gerando vários produtos com o maior foco no chocolate (SOARES; OLIVEIRA, 2022).

Figura 1.4. Composição da fruta cacau.



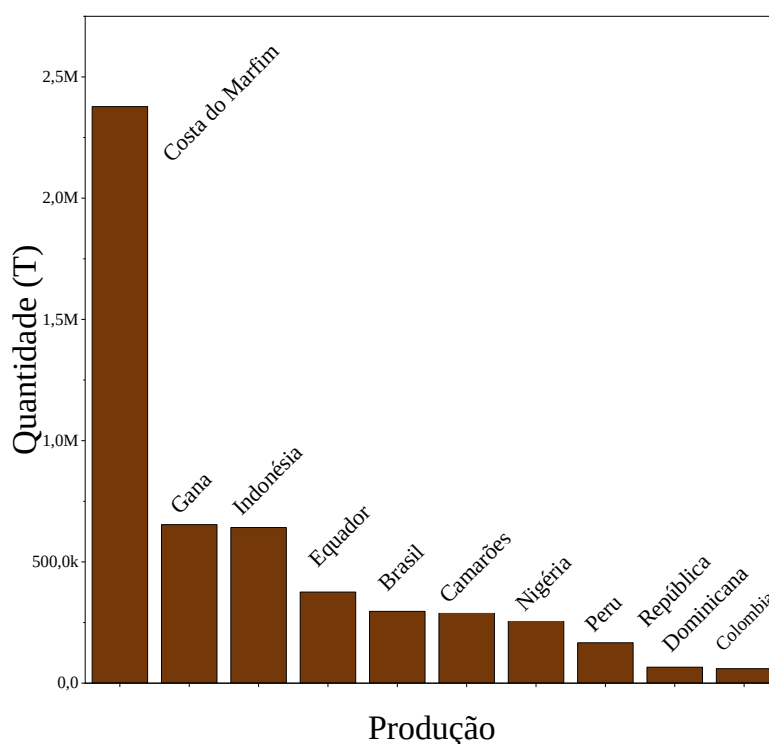
Fonte: SOARES, OLIVEIRA (2022)

Ainda de acordo com SOARES (2022), existem quatro principais variedades de *Theobroma cacao* L.: Nacional, Criollo, Trinitário e Forastero. sendo o último tipo, a variedade mais representativa no mundo, com cerca de 80% da produção, pois é mais resistente a doenças e tem maior produtividade. A Nacional é a mais rara entre as quatro

variedades e é caracterizada por seu sabor mais refinado, sendo menos amarga e mais aromática, tendo, portanto, maior valor econômico.

Segundo dados da *International Cocoa Organization* (ICCO), a Costa do Marfim foi o maior produtor de cacau na safra de 2022/2023, seguida por Gana e Indonésia (Figura 1.5). Países africanos são responsáveis por quase 80% da produção mundial de sementes de cacau, embora o cacau Nacional seja encontrado principalmente no Equador e em regiões próximas (FAO, 2025; ICCO, 2023). O Brasil foi o quinto maior produtor mundial de cacau, em 2023, com os principais plantios encontrados nas áreas norte e nordeste (FAO, 2025).

Figura 1.5. Produção de Cacau: países com maior produção em 2023.



Fonte: FAO (2025).

A produção de cacau gera quantidades substanciais de resíduos. De fato, apenas 10% do peso total do fruto do cacau é utilizado para sua comercialização, enquanto os 90% restantes são descartados como resíduos ou subprodutos. Um dos principais resíduos gerados são as cascas externas e tegumento (revestimento) da semente, gerando por exemplo, para uma tonelada de sementes, com umidade de 7%, de 80 a 120 kg de cascas após o processamento (VELOSO; PIRES; VILLELA; SCATOLINO *et al.*, 2020).

A polpa de cacau, também conhecida como mucilagem, é uma massa branca que envolve as sementes de cacau. Durante o processamento, essa massa libera um líquido

turvo chamado suco de polpa de cacau, rico em açúcares e minerais. A casca da semente de cacau, obtida após a separação da semente, é um complexo lignocelulósico com alto teor de fibra dietética e outros compostos. Este subproduto tem sido estudado devido ao seu potencial em diferentes indústrias (química, alimentícia, ambiental) e na saúde humana (ROJO-POVEDA; BARBOSA-PEREIRA; ZEPPA; STÉVIGNY, 2020).

A casca externa do cacau, principal resíduo da indústria cacaueira, representa cerca de 80% do fruto em peso seco. Em termos quantitativos, a casca é composta por celulose (30 a 40%), hemicelulose (20 a 25%) e lignina (15 a 25%), além de pectinas, compostos fenólicos, lipídios, açúcares e minerais como ferro, cálcio, potássio e magnésio (ROJO-POVEDA; BARBOSA-PEREIRA; ZEPPA; STÉVIGNY, 2020; SOARES; OLIVEIRA, 2022). Estudos indicam que a origem geográfica dos frutos influencia diretamente o teor de proteína presente na casca, o qual pode variar de 12,50 a 17,60 g por 100 g de casca seca. O resíduo ainda contém aminoácidos livres, lipídios, açúcares livres totais e amido, sendo considerado uma fonte significativa de fibra dietética e proteína de qualidade aceitável, além de minerais como sódio, cobre, magnésio, selênio e zinco (SOARES; OLIVEIRA, 2022).

Considerando as características físico-químicas da casca de cacau e a abundância desse resíduo, pesquisas têm explorado seu aproveitamento em aplicações ambientais, como o uso em processos de adsorção. A adsorção destaca-se como uma tecnologia eficiente na remoção de poluentes de efluentes líquidos, sendo amplamente utilizada em tratamentos de águas residuais e remediação ambiental (FALLAH; ZARE; GHOMI; AHMADIJOKANI *et al.*, 2021).

Tradicionalmente, materiais como carvões ativados, zeólitas, aluminas ativadas e géis de sílica dominam o mercado de adsorventes (CRINI; LICHTFOUSE; WILSON; MORIN-CRINI, 2019). No entanto, a busca por alternativas mais sustentáveis e de menor custo impulsiona o uso de materiais de origem natural, como resíduos agroindustriais e biossorventes. Casca de arroz, bagaço de cana, casca de banana e diversos resíduos lignocelulósicos já demonstraram viabilidade na produção de adsorventes (RATHI; KUMAR, 2021). Dentro desse contexto, a casca de cacau surge como um candidato promissor. Seu elevado teor de compostos fenólicos, estrutura porosa e presença de grupos funcionais indicam potencial para a adsorção de contaminantes, como metais potencialmente tóxicos e compostos orgânicos presentes em efluentes industriais (DÍAZ; SOMMER-MÁRQUEZ; ORDOÑEZ; BASTARDO-GONZÁLEZ *et al.*, 2024).

3.2.1.1. Bioissorventes

Como geralmente ocorre nas agroindústrias, os resíduos gerados são principalmente encaminhados para caldeiras para geração de energia, usados como cobertura agrícola ou simplesmente descartados no ambiente. O descarte inadequado desses resíduos representa riscos à saúde da população devido à contaminação ambiental ou à proliferação de agentes causadores de doenças. Um destino melhor para esses resíduos é, sem dúvida, importante porque promove sua valorização, além de garantir a qualidade sanitária do ambiente como um todo (SATO; DE LIMA; COSTA; RODRIGUES *et al.*, 2019; VELOSO; PIRES; VILLELA; SCATOLINO *et al.*, 2020).

Portanto, em termos de remediação ambiental, a bioissorção vem se tornando um processo importante como alternativa para os resíduos agroindustriais, sendo resumidamente, a captação passiva de um poluente contido em um meio aquoso utilizando a biomassa modificada ou não por agentes modificantes (LAVADO-MEZA; DE LA CRUZ-CERRÓN; LAVADO-PUENTE; GAMARRA-GÓMEZ *et al.*, 2023). Como consequência, pode vir a se tornar um dos processos mais utilizados para tratamento de uma grande variedade de poluentes nas indústrias.

As propriedades físicas e químicas dos subprodutos do cacau são interessantes para produção de adsorventes para a remoção de compostos indesejáveis em tratamentos de águas residuais industriais (SOARES; OLIVEIRA, 2022). Recentemente, um estudo investigou a eficiência da casca de cacau (*Theobroma cacao*) tratada com NaOH na adsorção de Chumbo [Pb(II)] de meios aquosos. Os bioissorventes obtidos, após o tratamento alcalino, apresentaram uma capacidade máxima de adsorção de Pb(II) de 223,1 mg g⁻¹, quase o dobro da capacidade dos resíduos não tratados e superior à de outros bioissorventes agroindustriais semelhantes reportados na literatura. Caracterizações estruturais, químicas e morfológicas, revelaram superfícies irregulares e heterogêneas com grupos funcionais adsorventes como OH, C=O, COH e C-O-C. A adsorção de Pb(II) atingiu uma eficiência de remoção superior a 90% em um pH entre 4 e 5, com uma dosagem de bioissorvente de 2 g L⁻¹. Os dados experimentais ajustaram-se bem aos modelos de isotermas de Langmuir e cinética de pseudo-segunda ordem, indicando que a adsorção de Pb(II) é um processo de quimiossorção, com a presença de um mecanismo de monocamada. Além disso, os parâmetros termodinâmicos deduzidos mostraram a natureza endotérmica, viável e espontânea dos processos de adsorção estudados (LAVADO-MEZA; DE LA CRUZ-CERRÓN; ASENCIOS; MARCOS *et al.*, 2023).

Como dito anteriormente, as propriedades físicas e químicas dos subprodutos do cacau são potenciais adsorventes para a remoção de compostos indesejáveis no tratamento de efluentes industriais (SOARES; OLIVEIRA, 2022). Como mostrado na Tabela 1.3, pode-se observar alguns usos desses subprodutos, levando em consideração diferentes aspectos de sua utilização:

Tabela 1. 3. Trabalhos sobre resíduos de cacau utilizados como biossorventes.

Material	Modificação	Contaminante	Referência
Casca de Cacau e Palha de Café	-	Chumbo [Pb(II)]	(LAVADO-MEZA; DE LA CRUZ-CERRÓN; CISNEROS-SANTOS; DE LA CRUZ <i>et al.</i> , 2023)
Resíduo de Cacau	-	Cádmio [Cd (II)]	(LAVADO-MEZA; DE LA CRUZ-CERRÓN; LAVADO-PUENTE; GAMARRA-GÓMEZ <i>et al.</i> , 2023)
Casca de Cacau, Banana, Mandioca e Sabugo de milho	-	Chumbo [PB(II)]; Níquel [Ni (II)]	(TEJADA-TOVAR; VILLABONA-ORTÍZ; GONZÁLEZ-DELGADO, 2023)
Casca de Cacau	Plasma e enxertada com glicina	Ibuprofeno	(JEAN-RAMEAUX; BRICE; SADOUE; JEAN-BAPTISTE <i>et al.</i> , 2021)
Casca da semente do Cacau	-	Vermelho do Congo	(RODRÍGUEZ-ARELLANO; BARAJAS-FERNÁNDEZ; GARCÍA-ALAMILLA; LAGUNES-GÁLVEZ <i>et al.</i> , 2021)
Casca de Cacau	NaOH	Mercúrio [Hg (II)]; Níquel [Ni (II)]	(TEJADA-TOVAR; VILLABONA-ORTÍZ; GONZÁLEZ-DELGADO; JIMÉNEZ-VILLADIEGO, 2019)
Casca de Cacau	Plasma não térmico	Vermelho Reativo-2 e Azul II de Giemsa	(TAKAM; ACAYANKA; KAMGANG; PEDEKWANG <i>et al.</i> , 2017)
Casca de Cacau	NaOH	Azul de metileno	(PUA; SAJAB; CHIA; ZAKARIA <i>et al.</i> , 2013)
Casca de Cacau	-	Cádmio [Cd (II)]	(NJOKU; AYUK; OGUZIE; EJIKE, 2012)

Fonte: Da Autora (2025).

3.2.1.2. Biocarvões

Os resíduos agrícolas podem ser utilizados como matérias-primas para mitigar os danos causados por contaminantes em todo o mundo, em diferentes escalas. Assim, o uso de materiais carbonáceos produzidos por resíduos agrícolas seria uma alternativa econômica e de baixo custo, que também pode gerar um valor agregado à biomassa residual que é rejeitada ou desperdiçada (DÍAZ; SOMMER-MÁRQUEZ; ORDOÑEZ; BASTARDO-GONZÁLEZ *et al.*, 2024).

Biocarvão, um dos adsorventes mais estáveis e econômicos, é uma substância porosa e predominantemente composta de carbono (MOHIT; REMYA; PRIYADARSHINI, 2024). Essa substância pode ser produzida pela carbonização de resíduos de biomassa (madeira, esterco, estrume, folhas entre outros) em processos de conversão térmica, como pirólise, torrefação e carbonização hidrotérmica (HTC). Entre eles, a pirólise é o processo mais comum para obter biocarvão em condições anaeróbicas e altas temperaturas. Além disso, calor, gás de síntese, combustíveis líquidos e licor pirolenhoso (vinagre de madeira) também são gerados durante esse processo (DÍAZ; SOMMER-MÁRQUEZ; ORDOÑEZ; BASTARDO-GONZÁLEZ *et al.*, 2024).

Um estudo recente explorou a utilização do biocarvão preparado a partir da casca de cacau (CS), modificado quimicamente com ácido sulfúrico (SMCS), para a adsorção do corante azul de metileno (MB) em ambientes poluídos. O SMCS demonstrou uma excelente capacidade de adsorção, com uma capacidade máxima estimada de 163,5 mg g⁻¹. O processo de adsorção foi analisado sob vários parâmetros, como concentração inicial do corante, tempo de contato, pH da solução, temperatura e dose do adsorvente, mostrando uma alta eficiência na remoção do corante. Este estudo concluiu que o SMCS é um adsorvente de baixo custo, ambientalmente amigável e eficaz, podendo ser uma alternativa viável aos adsorventes comerciais (PRABU; KUMAR; VARDHAN; SATHISH *et al.*, 2020).

Segue abaixo uma tabela que resume diversos estudos sobre a aplicação de biocarvões derivados da casca de cacau, destacando as modificações realizadas, os contaminantes alvo:

Tabela 1. 4. Trabalhos sobre resíduos de cacau utilizados como biocarvão.

Material	Modificação	Objetivo	Referência
Casca de Cacau	-	Mercúrio [Hg (II)]	(NURSIH; DESVITA; ELVIANI; FARIDA <i>et al.</i> , 2023)
Folhas de Cacau	ZnCl ₂ (pré-pirólise)	Violeta Genciana	(JABAR; ADEBAYO; OWOKOTOMO; ODUSOTE <i>et al.</i> , 2022)
Casca de Cacau	Ureia, NaHCO ₃ (pré-pirólise)	Norfloxacina	(GUY LAURENT ZANLI; TANG; CHEN, 2022)
Casca de Cacau, de Banana e de Arroz	-	Azul de Metileno; Chumbo [PB(II)]	(LANG; MATĚJOVÁ; CUENTAS-GALLEGOS; LOBATO-PERALTA <i>et al.</i> , 2021)
Casca de Cacau, Bagaço de Cana e Pseudocaule de Bananeira	-	Mercúrio [Hg (II)]	(GAMBOA-HERRERA; RÍOS-REYES; VARGAS-FIALLO, 2021)
Casca de Cacau	HCl (Pós-pirólise)	Azul de Metileno	(TSAI; HSU; LIN; TSAI <i>et al.</i> , 2020)
Casca de vagem de Cacau, Sabugo de milho, Casca de arroz e Casca de Palmiste	-	Fosfato	(TEJADA-TOVAR; VILLABONA-ORTÍZ; GONZÁLEZ-DELGADO; JIMÉNEZ-VILLADIEGO, 2019)
Casca de Cacau	NaOH (Pré-pirólise)	Verde Brilhante, Rodamina B, Laranja de Metila	(CÓRDOVA; SANTA CRUZ; OCAMPO; HUAMANI-PALOMINO <i>et al.</i> , 2020; TAKAM; ACAYANKA; KAMGANG; PEDEKWANG <i>et al.</i> , 2017)

Fonte: Da Autora (2025).

3.2.2. Biocarvão *versus* Biossorvente

Os biossorventes e biocarvões são materiais amplamente estudados e utilizados para a adsorção de contaminantes devido às suas propriedades únicas e abundância de matérias-primas (FDEZ-SANROMÁN; PAZOS; ROSALES; SANROMÁN, 2020). Em termos de estrutura e propriedades, os biossorventes mantêm uma estrutura celular natural que pode ser modificada levemente por tratamentos químicos ou físicos, possuindo grupos funcionais que facilitam a adsorção de contaminantes (QIN; HU; ZHAI; LU *et al.*, 2020). O biocarvão, por outro lado, tende a apresentar uma estrutura porosa resultante do

processo de pirólise, proporcionando uma maior área de superfície específica e capacidade de adsorção, podendo ainda ser ativado quimicamente para aumentar sua eficiência (HUANG; LEE; HUANG, 2021).

Ambos os materiais possuem vantagens. Os biossorventes são de baixo custo, sustentáveis e de fácil produção, sendo derivados de resíduos agrícolas baratos ou até mesmo gratuitos, promovendo a reutilização de resíduos e reduzindo o impacto ambiental (LAVADO-MEZA; DE LA CRUZ-CERRÓN; LAVADO-PUENTE; GAMARRA-GÓMEZ *et al.*, 2023). Por outro lado, o biocarvão oferece alta eficiência de adsorção devido à sua área de superfície e porosidade, além de estabilidade térmica e química, o que o torna mais resistente a condições adversas e permite sua reutilização em vários ciclos de adsorção, aumentando sua vida útil (MOHIT; REMYA; PRIYADARSHINI, 2024).

No entanto, existem desvantagens associadas a cada um. A capacidade de adsorção dos biossorventes pode ser variável, dependendo do tipo de material e da natureza do contaminante, e sua estabilidade é menor, degradando mais rapidamente em condições adversas (KHALIL; BILAL SHAKOOR; ALI; RIZWAN *et al.*, 2020; SINGH; KUMAR; DATTA; DHANJAL *et al.*, 2020). Já o biocarvão pode apresentar um custo de produção mais elevado devido ao processo de pirólise, e pode necessitar de ativação adicional para alcançar sua máxima eficiência adsorvente (FDEZ-SANROMÁN; PAZOS; ROSALES; SANROMÁN, 2020).

Em resumo, a escolha entre biossorvente ou biocarvão depende das condições específicas de aplicação, disponibilidade de materiais e recursos, bem como dos objetivos ambientais e econômicos do projeto.

3.2.2.1. Processos de modificação química

Para abordar a melhoria das capacidades de adsorção de biossorventes e biocarvões, é fundamental discutir as diversas modificações que podem ser aplicadas a esses materiais. Estas modificações visam aumentar a eficiência dos materiais na remoção de poluentes, através da alteração de suas propriedades físicas e químicas. Existem três métodos principais de modificação: modificação biológica, modificação física e modificação química. No entanto, este trabalho se concentrará apenas nas modificações químicas, pois estas têm sido amplamente estudadas e apresentam um efeito de modificação aprimorado (WANG; WANG; LI; TAO *et al.*, 2022).

Os reagentes/soluções que têm sido frequentemente aplicados em processos de modificação podem ser categorizados nos seguintes grupos: ácidos (HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄), alcalinos (NaOH, NaHCO₃), agentes oxidantes e/ou óxidos metálicos (KMnO₄), sais inorgânicos e sais metálicos (NaCl, CaCl₂, MgCl₂), e agentes orgânicos (surfactantes aniônicos, formaldeído) (ANASTOPOULOS; ROBALDS; TRAN; MITROGIANNIS *et al.*, 2019). Como exemplo, a modificação de materiais com sais metálicos, como o cloreto de magnésio (MgCl₂), tem sido descrita na literatura por promover o aumento da área de superfície específica e o número de sítios ativos, contribuindo para melhorar o desempenho adsorptivo dos materiais. Da mesma forma, a adição de óxidos metálicos, como MgO, pode alterar as propriedades físico-químicas do material, resultando em benefícios como o aumento da área superficial, melhoria da capacidade de tamponamento e, conseqüentemente, maior eficiência na adsorção (WANG; WANG; LI; TAO *et al.*, 2022).

As modificações ácidas e básica (alcalinas), empregando ácidos como H₃PO₄, H₂SO₄, e bases como KOH e NaOH, visam não somente aumentar os grupos funcionais de oxigênio na superfície dos adsorventes, facilitando a adsorção de contaminantes como também, otimizar a estrutura de poros do material, aumentando assim sua capacidade adsorptiva (DÍAZ; SOMMER-MÁRQUEZ; ORDOÑEZ; BASTARDO-GONZÁLEZ *et al.*, 2024; WANG; GUO; HU; ZHANG, 2020). Por fim, a introdução de matéria orgânica, como a quitosana, visa tanto aumentar a quantidade de grupos funcionais na superfície do material quanto modificar sua composição elemental, resultando em materiais mais eficientes (WANG; WANG; LI; TAO *et al.*, 2022).

Essas abordagens de modificação química oferecem uma gama diversificada de estratégias para melhorar o desempenho de biossorventes e biocarvão na remediação de águas contaminadas e efluentes industriais (ANASTOPOULOS; ROBALDS; TRAN; MITROGIANNIS *et al.*, 2019; DÍAZ; SOMMER-MÁRQUEZ; ORDOÑEZ; BASTARDO-GONZÁLEZ *et al.*, 2024). Por outro lado, a classe dos solventes verdes são uma alternativa sustentável para modificar materiais adsorventes. Esses solventes, como líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos, são ambientalmente amigáveis e podem melhorar as propriedades de adsorção sem introduzir contaminantes adicionais. Essas modificações visam aumentar a sustentabilidade e a eficiência do processo de adsorção (LI; HUANG; PAN; YU *et al.*, 2022; SHAHBAZ; FAISAL; TEHSEEN; MUHAMMADSAAD, 2019).

Estudos recentes demonstram o potencial das modificações com solventes verdes em biossorventes e biocarvões para a adsorção de contaminantes. Por exemplo, a modificação de fibra de coco com o líquido iônico 1-hexil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato (HMI)[PF₆] para a remoção do corante Drimaren Vermelho aumentou significativamente a eficiência de adsorção, com a capacidade de adsorção aumentando de 6,78 mg g⁻¹ para 9,61 mg g⁻¹ e a eficiência de remoção de 67,8% para 96,1% (SHAHBAZ; FAISAL; TEHSEEN; MUHAMMADSAAD, 2019). Outro exemplo notável é a modificação da casca de amendoim com o solvente eutético profundo (cloreto de colina e ureia (1:2) para a remoção de Cr(VI) da água. A modificação com DESs resultou na quebra da estrutura rígida da casca, aumentando a eficiência de adsorção, com uma capacidade máxima de adsorção de 5,36 mg g⁻¹ (LI; HUANG; PAN; YU *et al.*, 2022).

Diante das várias técnicas de modificação química discutidas, fica evidente que a escolha do método de modificação adequado depende das características específicas do poluente alvo e das propriedades desejadas do adsorvente. Cada abordagem possui suas vantagens, seja na melhoria da área de superfície específica, na introdução de novos grupos funcionais ou na otimização da estrutura de poros. Nesse contexto, uma alternativa promissora para a modificação de materiais adsorventes é a utilização de solventes eutéticos profundos (DES). Esses solventes não apenas melhoram as propriedades de adsorção, mas também são ambientalmente amigáveis, alinhando-se com práticas sustentáveis.

3.2.2.2. Solventes Eutéticos Profundos (DES)

De acordo com RAO (2023), os Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) têm sido amplamente utilizados desde o início do século XVIII como solventes na indústria química. No entanto, devido aos seus impactos ambientais e à saúde, houve uma crescente busca por alternativas mais sustentáveis. Nesse contexto, surgiram os Líquidos Iônicos (LIs), uma classe de solventes verdes com propriedades únicas, como baixa volatilidade e baixa toxicidade. Apesar de suas vantagens, os LIs ainda apresentam desafios, como custos de produção elevados. Ainda de acordo com tal autor, como resultado, os cientistas voltaram-se para os Solventes Eutéticos Profundos (DES), uma inovação recente na química de solventes, sendo misturas de compostos sólidos ou líquidos que, quando combinados, formam líquidos com pontos de fusão baixos. Esses avanços na química de solventes refletem a busca contínua por soluções mais sustentáveis e eficientes na

indústria química e em outras áreas relacionadas (RADOVIĆ; PANIĆ; RADOŠEVIĆ; CVJETKO BUBALO *et al.*, 2021; RAO, 2023).

Eutético, originário do grego eû "bem" e têxis "derretimento", descreve uma combinação homogênea de duas ou mais substâncias em proporções específicas, resultando em uma mistura com ponto de fusão inferior ao de cada substância precursora (SEKHARAN; CHANDIRA; TAMILVANAN; RAJESH *et al.*, 2022). Um exemplo clássico é o mel natural, composto por frutose, glicose e sacarose, todas sólidas à temperatura ambiente, que, quando misturadas em proporções precisas, formam um líquido viscoso (RAO, 2023). O termo "profundo" indica que o ponto de fusão do DES é pelo menos duas vezes menor que o ponto de fusão mais baixo dos seus componentes. Assim, o DES é obtido pela mistura de sólidos em proporções específicas para gerar um líquido à temperatura ambiente (PRABHUNE; DEY, 2023).

Os DES são geralmente representados pela fórmula Cat^+X^-zY , em que Cat denota qualquer cátion de amônio, fosfônio ou sulfônio, X é uma base de Lewis e Y é um ácido de Lewis. A formação do complexo ocorre entre as espécies X e Y, onde z representa o número de moléculas de Y interagindo com um ânion (PRABHUNE; DEY, 2023). Uma variedade diversificada de DES foi desenvolvida com base nos agentes complexantes utilizados, classificados em cinco tipos distintos, de acordo com a Tabela 1.5:

Tabela 1.5. Tipos de Solventes Eutéticos Profundos (DES).

Tipos	Composição	Exemplos
I	Sais quaternário + Cloretos metálicos	ChCl + FeCl ₂
II	Sais quaternário + Hidretos de cloretos metálicos	ChCl + CrCl ₃ .6H ₂ O
III	Sais quaternários + Doadores de Hidrogênio	ChCl + Ácido láctico; ChCl + Ureia
IV	Cloreto Metálico + Doadores de Hidrogênio	FeCl ₃ + Ácido acético; ZnCl ₂ + Ureia
V	Doadores de hidrogênio não-iônicos + Aceptores de hidrogênio	Timol (C ₁₀ H ₁₄ O) + Mentol (C ₁₀ H ₂₀ O)

Fonte: PRABHUNE; DEY (2023); RAO (2023)

Essa classificação, baseada na composição química dos precursores, organiza os solventes eutéticos em cinco tipos principais, cada um associado a diferentes usos potenciais. Os DES do tipo I (sais quaternários + cloretos metálicos) são aplicados, por

exemplo, em processos de eletrodeposição de metais e catálise heterogênea. Os do tipo II, que utilizam sais quaternários combinados a hidratos de cloretos metálicos, apresentam grande relevância em síntese inorgânica e separação de metais devido à presença de água coordenada. Os do tipo III, os mais comuns e ambientalmente atrativos, têm ampla aplicação na extração de compostos bioativos, remediação ambiental e formulações farmacêuticas, pela ausência de sais metálicos e pelo uso frequente de cloreto de colina como base. Os do tipo IV (cloretos metálicos + doadores de hidrogênio) destacam-se na catálise e em processos de conversão de biomassa, pela forte interação entre metais e ligantes orgânicos. Já os do tipo V, compostos exclusivamente por pares doador/aceptor de hidrogênio, encontram aplicações em síntese orgânica verde, extração de compostos naturais e formulações biocompatíveis para áreas médica e alimentícia (RAO, 2023; PRABHUNE; DEY, 2023). Além dessa classificação clássica, há também uma subdivisão baseada em características químicas e funcionais, que permitem um agrupamento mais específico conforme suas propriedades físico-químicas e aplicações, como mostrado na Tabela 1.6:

Tabela 1.6. Classificação complementar dos DES.

Categoria	Descrição	Exemplos	Aplicações
NADES	Composto por biomoléculas (açúcares, aminoácidos)	Glicose + ácido cítrico	Extração de compostos bioativos, indústria alimentícia
THEDES	DES para aplicação farmacêutica	Lidocaína + ácido benzoico	Formulações tópicas/transdérmicas
Hidrofóbicos	Baixa afinidade com água	ChCl + ácido decanoico	Extração de compostos apolares
Hidrofílicos	Alta afinidade com água	ChCl + ácido láctico	Processos em fase aquosa
Ácidos / Básicos	Propriedades ácidas ou básicas evidentes	ChCl + ácido cítrico (ácido); ChCl + etanolamina (básico)	Catálise, síntese e remediação

Fonte: PRABHUNE; DEY (2023); RAO (2023).

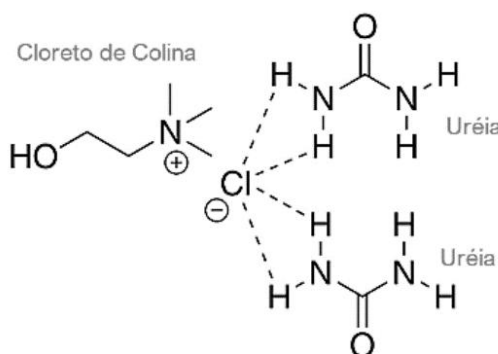
De acordo com essa abordagem, destacam-se os NADES (Natural Deep Eutectic Solvents), formados por biomoléculas naturais (açúcares, aminoácidos, ácidos orgânicos), geralmente correspondentes ao tipo III ou V da classificação clássica, já que combinam sais quaternários ou pares doador/aceptor sem metais. Os THEDES (Therapeutic Deep Eutectic Solvents), por sua vez, são projetados para aplicações

farmacêuticas e também estão majoritariamente no tipo III, dada a combinação de sais quaternários com moléculas orgânicas biocompatíveis. Os DES hidrofóbicos, caracterizados pela baixa afinidade com água, podem pertencer tanto ao tipo III (quando derivados de sais quaternários com doadores orgânicos apolares) quanto ao tipo V (pares puramente orgânicos). Já os hidrofílicos, de alta afinidade com água, são em grande parte do tipo III, pela presença de sais quaternários como o cloreto de colina combinados a doadores hidroxilados. Por fim, os DES ácidos/básicos, que apresentam caráter ácido ou básico evidente, podem abranger o tipo III (quando formados por sais quaternários e doadores ácidos/básicos) ou o tipo IV (quando envolvem cloretos metálicos associados a ácidos orgânicos) (PRABUNE; DEY, 2023; RAO, 2023).

A maioria dos solventes eutéticos são do tipo III pois, além de serem os responsáveis pelo título de “solventes verdes” (ausência de sais metálicos em sua composição), são uma mistura de solventes baratos e facilmente disponíveis, e o sal quaternário mais comum usado como aceitador de ligações de hidrogênio (base de Lewis) é o cloreto de colina (ChCl). Sendo barato, biodegradável e não tóxico, o ChCl é amplamente aceito para uso em uma variedade de produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos (RADOVIĆ; PANIĆ; RADOŠEVIĆ; CVJETKO BUBALO *et al.*, 2021; RAO, 2023).

Os DES são sintetizados, através de métodos variados como mistura, aquecimento, liofilização e moagem, e têm 100% de economia atômica, pois todos os componentes iniciais são completamente incorporados no produto, tornando-os soluções eficientes e sustentáveis para processos químicos, incluindo a captura de CO₂ (MERAJ; JAWAID; NASEF; MOHAMAD *et al.*, 2024; PRABHUNE; DEY, 2023). A seguir um dos exemplos mais comuns para o DES do tipo III.

Figura 1.6. Interações ácido-base entre cloreto de colina/ureia

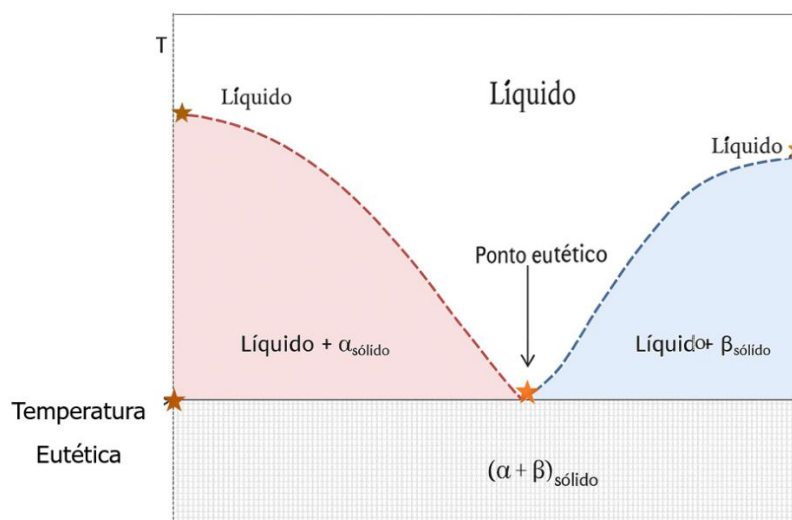


Fonte: TAVAKOL; SHAFIEYOON, 2025

A capacidade dos DES de permanecerem líquidos à temperatura ambiente está diretamente relacionada às intensas interações supramoleculares, especialmente ligações de hidrogênio, que ocorrem entre seus componentes (LI; GUO; CHEN; LI *et al.*, 2024). Tipicamente, quando misturados em proporções adequadas, esses constituintes estabelecem interações intermoleculares, reduzindo drasticamente o ponto de fusão da mistura. Esse fenômeno ocorre porque a estrutura ordenada dos sólidos puros é desestabilizada, impossibilitando o empacotamento eficiente das partículas e a formação de uma rede cristalina estável, mesmo que os componentes isolados sejam sólidos à temperatura ambiente (AL FUHAID; NAVA-OCAMPO; BUCS; VERPOORTE *et al.*, 2023).

A formação de solventes eutéticos profundos (DES) ocorre devido à complexação entre um doador de ligação de hidrogênio (HBD), que atua como ácido de Brønsted (doa prótons) e um aceitador (HBA), que se comporta como base de Brønsted (aceita prótons). As novas interações formadas rearranjam o sistema, promovendo o aumento da entropia e a redução da energia necessária para a transição ao estado líquido. Do ponto de vista termodinâmico, a mistura apresenta uma entalpia de fusão reduzida e um aumento da entropia configuracional, favorecendo a formação de um líquido estável em temperaturas nas quais os constituintes isolados permaneceriam sólidos (ABDELQUADER; LI; ANDREWS; JONES, 2023). Além disso, esse comportamento está diretamente relacionado ao conceito clássico de ponto eutético em diagramas de fases, no qual proporções específicas entre os constituintes resultam em um ponto de fusão mínimo para o sistema (Figura 1.7) (ABDELQUADER; LI; ANDREWS; JONES, 2023; ÁLVAREZ; ZHANG, 2019).

Figura 1.7. Representação esquemática de um sistema de mistura eutética formada por dois componentes α e β .



Fonte: ÁLVAREZ; ZHANG (2019)

Esse conjunto de fatores confere aos DES suas propriedades únicas, como alta estabilidade térmica, baixa volatilidade e capacidade de dissolução seletiva, tornando-os sistemas promissores e sustentáveis para aplicações na indústria química, ambiental e farmacêutica (PRABHUNE; DEY, 2023; RADOVIĆ; PANIĆ; RADOŠEVIĆ; CVJETKO BUBALO *et al.*, 2021).

Além de suas aplicações na indústria química e farmacêutica, os solventes eutéticos profundos (DES) desempenham um papel crucial em várias áreas interdisciplinares, incluindo química ambiental e ciência de materiais. Portanto, os DES têm sido explorados como agentes de remediação ambiental, oferecendo soluções sustentáveis para o tratamento de resíduos agroindustriais (JAGIRANI; SOYLAK, 2022; LI; HUANG; PAN; YU *et al.*, 2022). Assim, o estudo e desenvolvimento contínuos dos solventes eutéticos profundos prometem avanços significativos não apenas na indústria, mas também na proteção do meio ambiente e na promoção da saúde humana.

3.2.2.3. DES e Adsorção: Biossorvente e Biocarvão

A aplicação de DES na preparação e modificação de biossorventes e biocarvões ainda é um campo emergente, com relativamente poucas publicações disponíveis. Para ilustrar o estado atual da pesquisa, foi feita uma análise da literatura sobre o uso de DES em biossorventes e biocarvões. Assim, foi realizada uma pesquisa na base de dados *Web of Science* utilizando o seguinte grupo de palavras-chave: (*Adsorption OR Removal OR Sorption*) AND (*Biochar OR Biochars OR Biosorbent OR Biosorbents*) AND (*Deep*

Eutectic Solvents OR Deep Eutectic Solvent OR DES) AND (Wastewater OR Water OR Solution). A Tabela 1.7 resume os estudos publicados até o momento, destacando o tipo de DES utilizado, a fonte dos biossorventes e biocarvões, e as principais descobertas de cada pesquisa.

Tabela 1. 7. Uso de DES na produção de biossorventes e biocarvões.

(Continua)

Material	Biomassa	DES	Tipo	Contaminante	Resultado (mg g ⁻¹) ¹	Referência
Biocarvão	Argila Branca e Vitex doniana	Glicerol:CTAB	III	Azul	29,541	(LAWAL; KLINK; NDUNGU, 2019)
				Ácido 74	409,235	
				Ciprofloxacino	6,218	
				Paracetamol	118,235	
Biocarvão	Álamo Canadense Pinho do Caribe Haste de milho	ChCl:Ácido p-toluenossulfônico	III	Pb (II)	9,797	(ZHANG; MENG; MA; JI <i>et al.</i> , 2021)
					140,273	
					270,3	
					256,2	
Biocarvão	Cinzas de casca de arroz	ChCl:Ácido Glicólico	III	Ofloxacina	256,4	(KAUR; SINGH; RAJOR; KUSHWAHA, 2021)
					25,097	
					35,769	
					133,33	
Biocarvão	Casca de Amendoim	FeCl ₃ :Ureia	IV	Cr (VI)	136,99	(KE; MEI; LIU; DU <i>et al.</i> , 2022)
					140,85	
					5,84	
					1,415	
Biossorvente	Casca de Amendoim	ChCl:Ureia	III	Cr (VI)	5,84	(LI; HUANG; PAN; YU <i>et al.</i> , 2022)
Biocarvão	Casca de Pomelo	ChCl:Glicerina	III	Metilcanona	1,415	(HUANG; CAO; LIU; TIAN <i>et al.</i> , 2022)
					30,09	
					79,00	
					99,00	
Biocarvão	Levedura Pó de cortiça Borra de café	Ácido cítrico:Sacarose	III	Dipirona	30,09	(G.S. GUIMARÃES; BARROS; SILVA; GONZALEZ <i>et al.</i> , 2023)
					79,00	
					99,00	
					99,00	
Biocarvão	Casca de arroz	ChCl:Ureia	III	Diclofenaco	24,33	(HINSENE; BHAWAWET; IMYIM, 2024)
				Cr (VI)	66,23	
				Pb (II)	384,62	

Tabela 1. 8. Uso de DES na produção de biossorventes e biocarvões.

(Conclusão)

Biocarvão	Casca de Pomelo	ChCl:Acrilamida	III	MDMA	1,871	(WEI; CAO; TANG; WU <i>et al.</i> , 2024)
		ChCl:Ácido acrílico			1,107	
		ChCl:Ácido metacrílico			1,088	
Biocarvão	Casca de Pomelo	ChCl:Acrilamida	III	AMP	0,284	(CAO; WEI; TANG; TIAN <i>et al.</i> , 2024)
				MAMP	0,367	
				MDA	0,809	
				MDMA	0,926	
Biocarvão	Madeira Eucalipto	ChCl:FeCl ₃	I	Vermelho Congo	2432,3	(HONG; WEI; XIE; SHEN <i>et al.</i> , 2024)
Biossorvente	Solo de Cupinzeiro	ChCl:Ureia	III	Cr (VI)	95,24	(GARBA; RATANATAMSKUL, 2025)
				Cd (II)	84,75	
				SMX	56,18	

¹ Todos os valores de capacidade máxima de adsorção foram referentes ao $Q_{\text{máx}}$ calculado do modelo de Langmuir, e estão expressos em miligramas por grama ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).
 Siglas: ChCl: Cloreto de colina; CTAB: Brometo de cetiltrimetilamônio; Pb (II): Íon chumbo no estado de oxidação +2; Cr (VI): Íon cromo no estado de oxidação +6; MDMA: 3,4-metilenodioximetanfetamina; AMP: Anfetamina; MAMP: Metanfetamina; MDA: 3,4-metilenodioxi-anfetamina; SMX: Sulfametoxazol.

Fonte: Da autora (2025)

A análise da Tabela 1.7 revela uma predominância de trabalhos focados em biocarvões, em comparação com biossorventes, o que pode ser atribuído ao crescente interesse nas propriedades adsorptivas e na eficácia dos biocarvões na remoção de contaminantes em soluções aquosas (CHILAKAMARRY; MIMI SAKINAH; ZULARISAM; SIROHI *et al.*, 2022). As biomassas utilizadas nos estudos são diversas, abrangendo resíduos agroindustriais como casca de amendoim, pinho do Caribe, haste de milho, cinzas de casca de arroz, casca de pomelo, pó de cortiça, borra de café, além de resíduos biológicos como levedura (G.S. GUIMARÃES; BARROS; SILVA; GONZALEZ *et al.*, 2023). A argila branca, por outro lado, embora não seja um resíduo, foi usada como base mineral híbrida associada à planta *Vitex doniana* (LAWAL; KLINK; NDUNGU, 2019).

A diversidade de biomassas reflete a busca por fontes renováveis e sustentáveis que possam ser transformadas em materiais adsorventes eficientes. Cada tipo de resíduo possui características únicas, como composição química e estrutura porosa, que podem influenciar sua capacidade de adsorção. A exploração de diferentes tipos de biomassas amplia as possibilidades de encontrar materiais adsorventes com alto desempenho para uma variedade de contaminantes, promovendo soluções mais eficazes e ambientalmente amigáveis para o tratamento de água (FALLAH; ZARE; GHOMI; AHMADIJOKANI *et al.*, 2021).

Os DES mais utilizados entre os trabalhos foram do tipo III, sendo considerado o mais “verde” entre as classes de solventes eutéticos, com destaque para o cloreto e colina como o componente mais utilizado entre os estudos. Os autores KE; MEI; LIU; DU *et al.* (2022), adotaram um DES do tipo IV, composto por ureia e FeCl_3 , para apoiar a síntese de biocarvão magnético dopado com nitrogênio (NMBC) a partir de cascas de amendoim (PS). Embora eficaz na síntese do NMBC, esse DES específico pode apresentar desafios ambientais devido à sua composição. O uso de FeCl_3 , um sal metálico, levanta preocupações ambientais devido à sua toxicidade e potencial impacto negativo na saúde humana e no meio ambiente. Além disso, embora a ureia seja um composto de baixo custo e amplamente disponível, a produção em larga escala pode gerar resíduos e emissões prejudiciais ao meio ambiente. Portanto, apesar de sua eficácia na síntese de NMBC, é importante considerar os impactos ambientais associados ao uso desse DES específico e buscar alternativas mais sustentáveis para futuras pesquisas e aplicações.

A análise dos dados revela uma tendência significativa em relação aos tipos de contaminantes mais frequentemente abordados nos estudos sobre biossorventes e

biossorventes, especialmente quando modificados ou não por DES. Observou-se que tanto os fármacos quanto os metais surgem como os principais alvos de pesquisa, com uma predominância notável na ocorrência de metais. Esse padrão reflete a crescente preocupação com a remoção eficaz de contaminantes, particularmente metais, devido aos seus impactos adversos na saúde humana e no meio ambiente. O estudo mais promissor em termos de remoção de metais é, dos autores HINSENE; BHAWAWET; IMYIM (2024), onde os pesquisadores desenvolveram um biocarvão de casca de arroz ternário dopado com DES e nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ para a remoção de Cr(VI) , Pb(II) e diclofenaco de sódio de solução aquosa. Nesse estudo, o adsorvente mostrou uma capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) de $384,62 \text{ mg g}^{-1}$ para Pb(II) .

Além dos trabalhos já discutidos, outros estudos recentes ampliam o escopo do uso de DES na modificação de materiais adsorventes. WEI; CAO; TANG; WU et al. (2024) exploraram a aplicação de três diferentes DES do tipo III, compostos por cloreto de colina combinado com acrilamida, ácido acrílico e ácido metacrílico, na funcionalização de biocarvão derivado da casca de pomelo. Esses materiais foram preparados por meio de uma rota sintética mais elaborada, que envolve a formação de um DES polimérico, contendo não apenas o solvente eutético, mas também agentes polimerizantes como EGDMA (etilenoglicol dimetacrilato) e iniciadores como BPO (benzoilperóxido). Apesar do alto grau de modificação estrutural, as capacidades adsorptivas para a remoção de MDMA permaneceram relativamente modestas, variando entre $1,088$ e $1,871 \text{ mg g}^{-1}$.

Em outro estudo da mesma equipe, CAO; WEI; TANG; TIAN et al. (2024) utilizaram o mesmo biocarvão funcionalizado com DES polimérico (ChCl :acrilamida) para remover diferentes tipos de anfetaminas (AMP, MAMP, MDA e MDMA), atingindo valores de $Q_{\text{máx}}$ que não ultrapassaram $0,926 \text{ mg g}^{-1}$. Embora esses valores possam ser considerados aceitáveis dentro do contexto de contaminantes emergentes em baixas concentrações, esse cenário suscita uma reflexão crítica: será que metodologias tão elaboradas, com uso intensivo de modificantes químicos e múltiplas etapas, compensam em termos de desempenho final e sustentabilidade? O biocarvão é valorizado justamente por suas características de baixo custo, simplicidade operacional e viabilidade ambiental. A adoção de estratégias excessivamente complexas, como a polimerização de DES sobre sua superfície, pode acabar reduzindo essas vantagens, especialmente quando os ganhos em desempenho adsorptivo não são expressivos o suficiente para justificar o custo e os impactos adicionais do processo. Assim, é necessário ponderar se a busca por

modificações mais sofisticadas realmente representa uma evolução benéfica, ou se acaba por contrariar os próprios princípios da adsorção sustentável.

Além disso, os autores HONG; WEI; XIE; SHEN et al. (2024) propuseram o uso de um DES do tipo I ($\text{ChCl}:\text{FeCl}_3$) para pré-tratar madeira de eucalipto e produzir um biocarvão com alta capacidade adsorativa para corante vermelho Congo, alcançando impressionantes $2.432,3 \text{ mg g}^{-1}$. Apesar da alta eficiência, o uso de cloreto férrico, um sal metálico, reitera as preocupações ambientais já mencionadas para os DES do tipo I, reforçando a necessidade de avaliar o impacto ambiental desses solventes no ciclo de vida dos materiais desenvolvidos.

No campo dos bioissorventes, o trabalho de GARBA; RATANATAMSKUL (2025) representa uma rara contribuição, utilizando solo de cupinzeiro funcionalizado com o DES $\text{ChCl}:\text{ureia}$ (tipo III). Esse bioissorvente foi aplicado na remoção de metais pesados como Cr(VI) e Cd(II) , bem como do antibiótico sulfametoxazol (SMX), atingindo capacidades adsorativas de 95,24; 84,75 e $56,18 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Trata-se de um exemplo promissor do uso de materiais naturais não carbonizados em conjunto com DES verdes, contribuindo para o avanço de alternativas mais sustentáveis e de baixo custo no tratamento de efluentes.

Esses trabalhos ampliam a compreensão sobre as diferentes combinações possíveis entre tipos de biomassa, categorias de DES e contaminantes-alvo. A maioria ainda se concentra em metais pesados, corantes e fármacos, sendo a adsorção de herbicidas como o picloram ainda pouco explorada. A escassez de estudos sobre esse tipo de contaminante revela um nicho importante a ser investigado, especialmente considerando o impacto ambiental significativo dos herbicidas em águas superficiais e subterrâneas. Dessa forma, este trabalho se destaca ao propor o uso de biocarvões derivados de casca de cacau, modificados com DES, para a adsorção de picloram, contribuindo para suprir essa lacuna e oferecendo novas perspectivas para o desenvolvimento de materiais mais eficientes e ambientalmente compatíveis.

SEGUNDA PARTE

Artigo 1 – Elaborado conforme a norma NBR 6022	
Título do artigo	Biossorventes e biocarvões de casca de cacau para remoção de picloram de meio aquosos: explorando a modificação por solventes eutéticos profundos
Autores:	Laura Maria Silva Batista; Guilherme Max Dias Ferreira

ARTIGO 1 – BIOSSORVENTES E BIOCARVÕES DE CASCA DE CACAU PARA REMOÇÃO DE PICLORAM DE MEIO AQUOSOS: EXPLORANDO A MODIFICAÇÃO POR SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS

Laura Maria Silva Batista

<https://orcid.org/0009-0003-9570-8932>

Guilherme Max Dias Ferreira

<https://orcid.org/0000-0002-4762-2777>

Resumo: A crescente contaminação de corpos hídricos por herbicidas persistentes, como o picloram, demanda soluções sustentáveis e eficazes para tratamento de água. Neste estudo, o resíduo da casca de cacau foi utilizado para a produção de bioissorventes e biocarvões. Solventes eutéticos profundos (DES) baseados em cloreto de colina combinado com o ácido oxálico, fórmico ou metanossulfônico (MSA) foram investigados como agentes de modificação dos adsorventes. Os bioissorventes obtidos apresentaram baixo desempenho adsorptivo, com remoções inferiores a 11% de picloram para todos os agentes modificantes avaliados. Os materiais carbonizados, em especial os modificados com MSA (BC-MSA) e com o DES à base de cloreto de colina e MSA (BC-MSADES), demonstraram remoções superiores a 98%, estabilidade em ampla faixa de pH, resistência a variações de força iônica e reusabilidade. As análises de FTIR, DRX, MEV/EDS, TGA, XPS e pH_{PCZ} evidenciaram a incorporação de grupos sulfonados, oxigenados e nitrogenados, além de aumento da acidez superficial e heterogeneidade estrutural. Os dados cinéticos ajustaram-se ao modelo de Elovich, enquanto as isotermas seguiram os modelos de Sips (BC-MSA) e Freundlich (BC-MSADES), sugerindo mecanismos distintos de adsorção. Dentre os materiais, o BC-MSADES se destacou pela eficiência cumulativa e estabilidade ao longo dos ciclos, representando uma alternativa tecnicamente viável e ambientalmente alinhada ao uso de resíduos e solventes eutéticos no tratamento de águas contaminadas. Como perspectivas, destacam-se a complementação das análises de DRX do BC-MSADES, a realização de novos testes de reuso com diferentes agentes de dessorção e a aplicação em sistemas contínuos, visando consolidar o desempenho em condições reais e subsidiar futuras aplicações em escala piloto.

Palavras-chaves: Adsorção; Biomassa; Herbicida; Resíduo Agroindustrial; DES.

Abstract: The growing contamination of water bodies by persistent herbicides, such as picloram, demands sustainable and effective water treatment solutions. In this study, cocoa husk residue was used to produce biosorbents and biochars. Deep eutectic solvents (DES) based on choline chloride combined with oxalic, formic, or methanesulfonic acid (MSA) were investigated as modifying agents for the adsorbent materials. The resulting biosorbents exhibited low adsorption performance, with picloram removal efficiencies below 11% for all evaluated modifiers. The carbonized materials, particularly those modified with MSA (BC-MSA) and with the choline chloride–MSA-based DES (BC-MSADES), achieved removal efficiencies above 98%, showing stability across a wide pH range, resistance to ionic strength variations, and reusability. FTIR, XRD, SEM/EDS, TGA, XPS, and pH_{PZC} analyses evidenced the incorporation of sulfonated, oxygenated, and nitrogen-containing surface groups, as well as increased surface acidity and structural heterogeneity. Kinetic data fitted the Elovich model, while the equilibrium isotherms followed the Sips model for BC-MSA and the Freundlich model for BC-MSADES, suggesting distinct adsorption mechanisms. Among the materials, BC-MSADES stood out due to its cumulative efficiency and stability over successive cycles, representing a technically feasible and environmentally aligned alternative for the treatment of contaminated waters through the use of agroindustrial residues and deep eutectic solvents. Future perspectives include complementary XRD analyses for BC-MSADES, additional reuse assays employing alternative desorbing agents, and application under continuous-flow configurations to consolidate performance under real conditions and support future pilot-scale implementation.

Keywords: Adsorption; Biomass; Herbicide; Agroindustrial residue; DES.

1. INTRODUÇÃO

O uso intensivo de herbicidas na agricultura moderna tem gerado preocupações crescentes quanto à contaminação ambiental, especialmente de recursos hídricos. Dentre os diversos herbicidas aplicados, destaca-se o picloram, um herbicida sistêmico pertencente à classe dos ácidos piridínicos, amplamente utilizado no controle de plantas invasoras perenes. A alta solubilidade em água (430 mg L^{-1} a 25°C), baixa adsorção ao solo ($K_{oc} \approx 20\text{--}60 \text{ mL g}^{-1}$) e longa persistência (tempo de meia-vida de até 300 dias em condições anaeróbias) levam a elevada mobilidade do picloram, associada à elevada resistência à degradação natural (BARROS; REIS; MONTES; LOPES *et al.*, 2021; MUTHARANI; RANGANATHAN; CHEN; CHEN *et al.*, 2021).

No Brasil, a Portaria GM/MS nº 888/2021 estabelece o valor máximo permitido para picloram em água potável tratada em $60 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, valor significativamente inferior ao limite adotado pela EPA nos EUA ($500 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) (BRASIL, 2021; WATER, 2019). Embora esse composto não seja amplamente monitorado de forma contínua, estudos vêm demonstrando sua elevada persistência no solo e mobilidade em perfis mesmo argilosos, favorecendo a percolação e o risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas em território brasileiro (ALVES SENABIO; CORREIA DA SILVA; GUARIZ PINHEIRO; GOMES DE VASCONCELOS *et al.*, 2024; RIERO; PEREIRA; OLSSON; LAJMANOVICH *et al.*, 2024). Adicionalmente, pesquisas recentes com espécies nativas do Cerrado mostraram que concentrações ambientalmente relevantes de picloram já são suficientes para afetar processos fotossintéticos e alterar significativamente comunidades microbianas do solo, reforçando a necessidade de atenção quanto à sua presença no ambiente (DE OLIVEIRA; SANTOS; RUAS; DONATO *et al.*, 2025).

Diante desse cenário, cresce a demanda por tecnologias de remediação ambiental que combinem eficiência, sustentabilidade e viabilidade econômica. A adsorção em fase sólida tem se consolidado como uma dessas alternativas, destacando-se pela facilidade de operação, baixo custo e potencial de reutilização de materiais residuais (RATHI; KUMAR, 2021).

Nesse contexto, o uso de resíduos agroindustriais como matéria-prima para produção de biossorventes e biocarvões tem atraído atenção significativa (CHONG; SOH; YONG, 2023). A casca de cacau, subproduto da cadeia produtiva do chocolate, é uma biomassa lignocelulósica de alto valor agregado ainda subaproveitada. Estima-se que para cada tonelada de amêndoas fermentadas e secas sejam geradas de 80 a 120 kg de cascas após o processamento (VELOSO; PIRES; VILLELA; SCATOLINO *et al.*, 2020).

Considerando a produção mundial de cacau, que superou 5 milhões de toneladas em 2023, é possível estimar a geração de aproximadamente 400 a 600 mil toneladas de resíduos de casca no mesmo período (FAO, 2025). Países como Costa do Marfim, Gana e Brasil, importantes produtores globais, enfrentam o desafio de gerenciar volumes expressivos desse resíduo, que é frequentemente descartado de forma inadequada ou destinado a aplicações de baixo valor agregado, como ração animal e compostagem (ICCO, 2023; SALCEDO-PUERTO; MENDOZA-MARTINEZ; VAKKILAINEN, 2025). Do ponto de vista químico, a casca de cacau apresenta composição rica em carbono, lignina, celulose, sílica, potássio, magnésio e compostos fenólicos, o que a torna uma matriz promissora para desenvolvimento de materiais adsorventes (SOARES; OLIVEIRA, 2022). Seu aproveitamento contribui não apenas para a valorização de resíduos agrícolas, mas também para o avanço da economia circular e da mitigação de impactos ambientais.

Para aprimorar as propriedades de adsorção desses materiais lignocelulósicos, diversas estratégias de modificação química têm sido exploradas, entre as quais se destaca o uso de solventes eutéticos profundos (Deep Eutectic Solvents – DES) (SHEN; ZHOU; HE; SHEN *et al.*, 2024). Os DES consistem em misturas eutéticas formadas por um ácido e uma base de Brønsted, isto é, por um doador e um receptor de prótons, cuja interação favorece a formação de uma rede de ligações de hidrogênios intensas e resulta na diminuição significativa do ponto de fusão da mistura em relação aos seus componentes isolados (RADOVIĆ; PANIĆ; RADOŠEVIĆ; CVJETKO BUBALO *et al.*, 2021). Eles têm se destacado pela síntese simples, baixo custo, biodegradabilidade, baixa toxicidade e versatilidade em aplicações ambientais.

No campo da modificação de materiais, os DES são reconhecidos por sua capacidade de promover reestruturações químicas e morfológicas que favorecem o surgimento de novos sítios ativos na superfície dos adsorventes (PRABHUNE; DEY, 2023). Entre as combinações mais estudadas, o cloreto de colina (ChCl) tem sido amplamente empregado como aceptor de ligações de hidrogênio, especialmente quando combinado a ácidos orgânicos (SHEN; ZHOU; HE; SHEN *et al.*, 2024). O ácido metanossulfônico (MSA), por sua vez, surge como um ácido orgânico promissor, reunindo características como elevada acidez, estabilidade térmica, solubilidade em água e perfil ambiental favorável. A presença do grupo funcional sulfonato ($-\text{SO}_3\text{H}$) favorece a funcionalização de superfícies com grupos ácidos fortes, o que pode ampliar a afinidade por contaminantes polares (MISHRA; RAM JADHAO; PANDEY; PANT *et al.*, 2024).

O uso combinado de ChCl e MSA para formação de DES representa uma alternativa inovadora e ainda pouco explorada, especialmente no tratamento de resíduos agroindustriais como a casca de cacau. Além disso, não há estudos que avaliam comparativamente o efeito dessa modificação frente a outros DES formados com ChCl e outros ácidos orgânicos em diferentes rotas de processamento do mesmo resíduo, seja para produção de biossorventes ou de biocarvões. Enquanto os primeiros prezam por baixo nível de processamento na estrutura da biomassa *in natura*, os segundos envolvem o processo de pirólise da biomassa em atmosfera inerte (BATISTA; BARBOZA; SOUZA; MAGESTE *et al.*, 2025; LI; XING; DING; HAN *et al.*, 2020). Essa perspectiva comparativa permite uma avaliação mais abrangente dos efeitos estruturais e químicos promovidos pelos tratamentos com DES, ampliando a compreensão sobre os impactos da funcionalização em diferentes rotas de conversão da biomassa.

Dessa forma, este trabalho investigou os efeitos da modificação química com ácido metanossulfônico e com solvente eutético profundo à base de cloreto de colina e ácido metanossulfônico (ChCl:MSA, 2:1) sobre as propriedades estruturais e superficiais de biossorventes e biocarvões derivados da casca de cacau. Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas (FTIR, DRX, MEV/EDS, TGA, XPS e pH_{PCZ}) e avaliados quanto ao seu desempenho na adsorção do herbicida ácido picloram. A proposta metodológica visa contribuir para o desenvolvimento de tecnologias ambientalmente sustentáveis e inovadoras na produção de adsorventes a partir de resíduos agroindustriais, explorando o potencial ainda pouco investigado dos DESs no aprimoramento de biomateriais alternativos.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

Cascas de cacau (*Theobroma cacao*, variedade Forastero) foram adquiridas no comércio local da cidade de Lavras - MG. Os reagentes ácido fórmico (CH_2O_2 , Dinâmica – 85%), ácido metanossulfônico ($\text{CH}_4\text{O}_3\text{S}$, Sigma-Aldrich – 100%), ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, ACS científica – 100%), biftalato de potássio ($\text{HKC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, Vetec – 99,5%), cloreto de colina ($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ClNO}$, Sigma-Aldrich – 100%), cloreto de sódio (NaCl , Synth – 98%), hidróxido de sódio (NaOH , Synth – 98%) e o herbicida picloram ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$, Sigma-Aldrich – 100%) foram utilizados sem purificação prévia. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada.

2.2. Obtenção e preparo dos materiais

2.2.1. Preparo dos Solventes Eutéticos Profundos (DES)

Os solventes eutéticos profundos (DES) foram preparados a partir da mistura de cloreto de colina (ChCl) com diferentes ácidos orgânicos: ácido fórmico, ácido metanossulfônico e ácido oxálico, nas proporções molares de 1:2, 1:2 e 1:1, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 2.1. As proporções utilizadas foram selecionadas com base em estudos prévios que indicaram sua eficácia na formação de DES estáveis e eficientes para modificação de materiais adsorventes (MISHRA; RAM JADHAO; PANDEY; PANT *et al.*, 2024; SVIGELJ; DOSSI; GRAZIOLI; TONIOLO, 2021; WU; LIAO; LIU; YU *et al.*, 2021).

Para a formulação dos sistemas, as misturas foram mantidas sob agitação constante por aproximadamente 1 h. Para as misturas contendo ácido cítrico e ácido oxálico, foi necessário o aquecimento da mistura a 80 °C. Para o ácido cítrico, foi adicionada água (30% m/m) após a mistura dos componentes, com o objetivo de favorecer a solubilização e a formação do DES (formação do solvente foi confirmada visualmente pela obtenção de um líquido homogêneo e estável à temperatura ambiente, procedimento usualmente empregado na literatura para esse tipo de sistema) (HU; WANG; LIANG; ZHU *et al.*, 2023; SHAFIE; YUSOF; GAN, 2019). Para os sistemas formulados com ácido fórmico e ácido metanossulfônico, a preparação foi realizada por agitação magnética à temperatura ambiente, até a obtenção de uma solução homogênea.

Tabela 2.1. Proporções molares e condições de preparo dos DES utilizados.

Solvente Eutético Profundo (DES)	Proporção Molar (ChCl:ácido)	Temperatura (°C)	Referência
Cloreto de colina + Ácido cítrico	1:1	80	HU et al. (2023)
Cloreto de colina + Ácido fórmico	1:2	Ambiente	WU et al. (2021)
Cloreto de colina + Ácido metanossulfônico	1:2	Ambiente	MISHRA et al. (2024)
Cloreto de colina + Ácido oxálico	1:1	80	SVIGELJ et al. (2021)

Fonte: Autora (2025)

2.2.2. Preparo dos Biossorventes

O material *in natura* foi previamente triturado, lavado com água deionizada, seco em estufa (60–80 °C por 72 h) e peneirado para obtenção da fração com granulometria inferior a 0,250 mm (malha de 40 mesh). O material resultante (BIC) foi então submetido à modificação com os DES descritos na Tabela 2.1. Para cada modificação, 20,0 g de BIC foram adicionados a 60 g do respectivo DES, permanecendo em contato por 24 h. Em seguida, os materiais foram lavados com água deionizada até pH neutro, secos em estufa a 60 °C por 48 h e armazenados para posterior caracterização e ensaios de adsorção. Os materiais modificados com DES contendo ácido fórmico, ácido oxálico e ácido metanossulfônico, foram denominados BAF-DES, BAX-DES e BMSA-DES, respectivamente.

Um biossorvente utilizando exclusivamente o ácido metanossulfônico como agente modificador, denominado BMSA, foi preparado, mantendo-se a proporção mássica de biomassa para agente modificante em 1:3 com tempo de contato de 24 h. Após a modificação, o material foi lavado com água deionizada até atingir pH neutro, seco a 60 °C por 48 horas e armazenado para posterior utilização. O preparo desse material foi motivado por resultados preliminares de adsorção, que indicaram desempenho superior do biossorvente BMSA-DES na remoção do herbicida picloram em comparação aos materiais modificados com os demais DES. Assim, o preparo do BMSA teve como objetivo isolar o efeito do ácido na modificação da biomassa, permitindo avaliar mais precisamente sua contribuição na eficiência adsortiva observada.

2.2.3. Preparo dos Biocarvões

Para a produção dos biocarvões (BC), o material BIC foi previamente modificado com os diferentes DES descritos na Tabela 2.1, nas proporções descritas na seção anterior. As misturas foram mantidas em contato por 24 h, sendo que apenas os materiais modificados com MSA (isolado ou como componente do DES) foram posteriormente mantidos em estufa a 60 °C por 48 h. Os materiais resultantes foram então submetidos à pirólise a 400 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e tempo de residência de 2 h, em condições com baixa presença de oxigênio, em forno mufla (EDG Brasil- 3000 3P). Os materiais obtidos a partir da modificação com os DES de ácido fórmico, oxálico e metanossulfônico foram denominados BC-AFDES, BC-MSADES e BC-AXDES, respectivamente. Também foram preparados o biocarvão a partir do material BIC (BC-CC) e o biocarvão da biomassa tratada exclusivamente com ácido metanossulfônico (BC-MSA). Após a pirólise, os materiais foram lavados com água deionizada até atingir pH neutro, secos a 60 °C por 24 horas e armazenados para posterior utilização.

2.3. Caracterização dos materiais obtidos

2.3.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada para identificar grupos funcionais de superfície dos materiais adsorventes. Os espectros foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Alpha II, (Bruker, USA) no modo ATR. Cada espectro foi coletado na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹, em um total de 64 varreduras.

2.3.2. Difratometria de Raios X (DRX)

A análise de DRX foi realizada para os materiais adsorvíveis obtidos. Os difratogramas foram obtidos em um equipamento D2 PHASER (Bruker, Alemanha) a 40 kV e 40 mA, utilizando radiação Cu K α , e registrados em uma faixa angular de 5 a 70° (2 θ).

2.3.3. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a energia dispersiva de raio x (EDS)

A preparação das amostras para análise de MEV consistiu em depositá-las na forma de pó sobre fitas de dupla face de carbono grafite, as quais foram previamente fixadas em porta amostras de alumínio. As amostras foram então banhadas com carbono para que sua superfície se tornasse condutora. As análises foram realizadas em

microscópio de varredura de ultra resolução (Tescan CLARA - UHR), equipado com um sistema de microanálise de energia dispersiva de raio X (Bruker – Quantax EDX), empregando uma voltagem de filamento de 20 kV.

2.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento Q500, da TA Instruments. Para cada ensaio, cerca de 10 mg de cada material foi submetido a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ com temperatura variando entre 25°C e 900°C , em atmosfera inerte (N_2), com fluxo de gás de 50 mL min^{-1} .

2.3.5. Determinação do pH no ponto de carga zero e números de funções ácidas e básicas

Para obtenção do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foram misturados 20,0 mg de cada adsorvente com 10,0 mL de uma solução aquosa de NaCl ($0,100 \text{ mol L}^{-1}$) de pH inicial (pH_i) previamente ajustado (entre 2 e 12), utilizando soluções de HCl ou NaOH em um pHmetro de bancada (MS TecnoPON Mpa210). Após 24 h sob agitação a 120 rpm, o pH final (pH_f) de cada amostra foi aferido. Então, plotaram-se os gráficos de ΔpH ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) versus pH inicial. O pH_{PCZ} foi estimado a partir do ponto de intercepção da curva obtida com o eixo das abscissas.

Os números de grupos funcionais ácidos (n_{AF}) e básicos (n_{AB}), em mmol g^{-1} , foram determinados por titulação condutométrica (RODRÍGUEZ-LAGUNA; ROJAS-HERNÁNDEZ; RAMÍREZ-SILVA; HERNÁNDEZ-GARCÍA *et al.*, 2015) para os biocarvões BC-CC, BC-MSA e BC-MSADES. Brevemente, uma suspensão foi preparada misturando 0,1000 g de biocarvão com 70,00 mL de solução aquosa de HCl $3,550 \text{ mmol L}^{-1}$. O sistema foi preparado em uma célula encamisada com controle de temperatura a $25,0^{\circ}\text{C}$ e titulado com solução aquosa de NaOH $0,2018 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções foram previamente padronizadas. A condutividade após cada adição da solução de base foi medida (condutivímetro Modelo Satra DS-703^a-BI). Experimentos controle foram conduzidos repetindo o procedimento na ausência do biocarvão.

Representações gráficas para cada material foram geradas plotando-se a condutividade elétrica corrigida (Eq. 1) em função do volume de solução de NaOH adicionado,

$$K_{\text{corrigida}} = K \frac{(V_i + V)}{V_i} \quad (1)$$

em que K e $K_{corrigida}$ representam as condutividades elétricas medidas experimentalmente ($\mu\text{S/cm}$) e corrigidas pelo fator de diluição da solução após cada injeção da solução da base, respectivamente. V_i é o volume inicial (mL) da solução ácida, e V é o volume total (mL) da solução titulante adicionada ao sistema após cada injeção da solução da base.

Equações lineares representando cada uma das regiões lineares das curvas de titulação obtidas foram determinadas e os volumes de equivalência para cada titulação foram determinados usando o método de interseção. Os números de grupos funcionais ácidos e básicos dos biossorventes foram calculados de acordo com as Eqs. 2 e 3:

$$n_{\text{funções básicas}} = \frac{C_{\text{NaOH}}(V_0 - V_1)}{m_B} \quad (2)$$

$$n_{\text{funções ácidas}} = \frac{C_{\text{NaOH}}(V_f - V_1)}{m_B} \quad (3)$$

em que $n_{\text{funções básicas}}$ e $n_{\text{funções ácidas}}$ são expressos em mmol g^{-1} , C_{NaOH} (mol L^{-1}) é a concentração da solução titulante, e m_B é a massa de biocarvão; V_0 (mL) representa o ponto de equivalência da curva do experimento de controle, enquanto V_1 e V_f (mL) correspondem ao primeiro e último ponto de equivalência, respectivamente, na curva de titulação obtida na presença do material adsorvente.

2.3.6. Espectroscopia de Fotoelétrons Emitidos por Raio X (XPS)

As análises de XPS foram conduzidas no Laboratório Nacional De Nanotecnologia (LNNano), pertencente ao CNPEM (Centro Nacional De Pesquisa Em Energia e Materiais) em um espectrômetro K-alpha XPS (*Thermo Scientific*) equipado com fonte monocromática de raios X utilizando ânodo de alumínio ($\text{Al K}\alpha = 1486 \text{ eV}$). As análises de varredura ampla (*survey*) foram realizadas com 10 varreduras acumuladas, tamanho de feixe de $300 \mu\text{m}$, energia de passagem de $150,0 \text{ eV}$, incremento de energia de $1,0 \text{ eV}$ e tempo de permanência de 10 ms . Já os espectros de alta resolução foram obtidos com as mesmas condições de feixe e número de varreduras, porém com energia de passagem de $50,0 \text{ eV}$, incremento de energia de $0,10 \text{ eV}$ e tempo de permanência de 50 ms .

2.4. Ensaios de adsorção

2.4.1. Ensaios iniciais de adsorção

A etapa inicial do estudo envolveu a avaliação da capacidade adsorptiva de diferentes adsorventes preparados a partir da casca de cacau, utilizando como contaminante o herbicida picloram, em solução aquosa com concentração de 20 mg L⁻¹ e pH 2. A escolha desse pH se baseou em estudos prévios do grupo de pesquisa com diferentes herbicidas, nos quais se observou maior eficiência de adsorção em meio ácido. Os ensaios foram realizados em duplicata, sob agitação constante, com tempo de contato de 24 horas a 25 °C.

Após o tempo de contato, os sobrenadantes foram recolhidos e diluídos quando necessário para análise em espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu UV-1900) em 223 nm. A curva analítica foi preparada utilizando o mesmo solvente das condições de adsorção, sendo a faixa linear na faixa de concentração entre 1 e 25 mg L⁻¹. Concentrações acima desse valor não puderam ser analisadas com precisão, pois o espectrofotômetro UV-Vis apresentou perda de linearidade. A quantidade de herbicida adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg g⁻¹) foi determinada pela equação 4:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot m}{V} \quad (4)$$

sendo C_i a concentração inicial do picloram na solução (mg L⁻¹), C_e é a concentração de equilíbrio do contaminante na solução (mg L⁻¹), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume de solução (L). A porcentagem de remoção (%R) do herbicida do meio foi determinada por meio da equação 5:

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (5)$$

em que C_i é concentração inicial de picloram na solução (mg L⁻¹) e C_f , a concentração final após o tempo de contato.

A partir desses ensaios iniciais, identificaram-se os materiais de melhor desempenho, que foram selecionados para os experimentos adsorptivos subsequentes.

2.4.2. Efeito da dose, pH e força iônica sobre a adsorção

O efeito de dosagem foi realizado avaliando-se as massas de biocarvões para gerar valores de 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 4,0 g L⁻¹ em 10,0 mL de solução de picloram a 20 mg L⁻¹, em pH 2,00. Cada sistema, preparado em triplicata, foi agitado em incubadora Shaker (Shaker Incubator NT715 Nova Técnica) por 24 h, a 120 rpm e 25 ± 1 °C.

Para avaliar o efeito de pH inicial sobre a capacidade adsortiva dos materiais, dispersaram-se 15,0 mg de cada BC em 10,0 mL de solução de picloram 20,0 mg L⁻¹ em um valor de pH previamente ajustado (2 a 12). Os sistemas, preparados em triplicata, foram deixados sob agitação por 24 h em 120 rpm, em incubadora Shaker (Shaker Incubator NT715 Nova Técnica), à temperatura de 25 ± 1°C e centrifugados.

Para o estudo do efeito da força iônica, soluções de picloram 20,0 mg L⁻¹ foram preparadas utilizando como solvente uma solução de NaCl (0,01 ou 0,1 mol L⁻¹), sem ajuste prévio de pH (pH ~ 3.5). Então, 15,0 mg de cada biocarvão foram dispersos em 10,00 mL das soluções de herbicida e os sistemas, preparados em triplicata, foram mantidos sob agitação por 24 h, a 25 ± 1°C e 120 rpm (incubadora Shaker - *Incubator* NT715 Nova Técnica).

Para cada ensaio anterior, ensaios em branco foram preparados na ausência dos adsorventes. Após o tempo de contato, o sobrenadante foi recolhido, centrifugado e analisado em espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu UV-1900) como descrito na seção anterior, e os valores de q_e e %R foram determinados segundo as Eq. 4 e 5, respectivamente.

2.4.3. Estudos cinéticos e de isotermas de adsorção

Estudos cinéticos foram realizados utilizando 15,0 mg de biocarvão dispersos em 10,0 mL de solução de picloram 20,0 mg L⁻¹, sem ajuste prévio de pH (pH ~ 3.5). As amostras foram agitadas (Shaker Incubator NT715 Nova Técnica), a 120 rpm e 25 ± 1°C, por tempos de contato de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 240, 480, 720, 1080, 1440 ou 1800 min. Após cada tempo t , alíquotas das amostras foram recolhidas e centrifugadas para análise em espectrofotômetro UV-Vis, como descrito na seção anterior. Cada análise foi realizada em duplicata.

Para obtenção das isotermas de sorção, sistemas como aqueles descritos no estudo cinético foram preparados, mas utilizando diferentes concentrações iniciais de picloram (20, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 ou 450 mg L⁻¹). Ensaio em branco foram preparados na ausência dos adsorventes. Todos os sistemas foram agitados por 24 h, a 120 rpm, em temperatura de 25 ± 1°C (Shaker Incubator NT715 Nova Técnica). Então, alíquotas foram coletadas de cada sistema, centrifugadas e, quando necessário, diluídas adequadamente para análise no espectrofotômetro UV-Vis de acordo com o descrito na seção anterior. Os ensaios foram feitos em duplicata.

2.4.4. Modelos cinéticos e de equilíbrio

Ajustes não lineares dos modelos de pseudo-primeira ordem (Eq. 6), pseudo-segunda ordem (Eq. 7), Elovich (Eq. 8) e difusão intrapartícula (Eq. 9) (HO; MCKAY, 1999; LAGERGREN, 1898; ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934; WEBER JR; MORRIS, 1963) foram aplicados aos dados cinéticos experimentais:

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (6)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (7)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (8)$$

$$q_t = k_d \sqrt{t} + C \quad (9)$$

em que k_1 e k_2 são as constantes de velocidade de adsorção dos modelos de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e pseudo-segunda ordem (mg min^{-1}), respectivamente; q_t e q_e representam a quantidade de picloram adsorvida nos biocarvões (mg g^{-1}) no tempo t (min) e no equilíbrio, respectivamente; α representa a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), e β é a constante de dessorção (mg g^{-1}); k_d representa a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), e C (mg g^{-1}) é a constante relacionada à resistência à difusão no filme.

Os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir (Eq. 10), Freundlich (Eq. 11), Temkin (Eq. 12), Sips (Eq. 13) e Konda (Eq. 14) foram empregados na análise dos dados das isotermas de adsorção (FREUNDLICH, 1907; KONDA; CZINKOTA; FÜLEKY; MOROVJÁN, 2002; LANGMUIR, 1918; SIPS, 1948; TEMKIN, 1940):

$$q_e = \frac{q_{\text{max}L} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (11)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (12)$$

$$q_e = \frac{q_{maxS} K_S C_e^{n_S}}{1 + K_S C_e^{n_S}} \quad (13)$$

$$q_e = \frac{q_{maxK} K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} + \frac{q_{maxK} K_2 ((C_e - b_2) + |C_e - b_2|)}{1 + K_2 ((C_e - b_2) + |C_e - b_2|)} \quad (14)$$

em que q_e (mg g^{-1}) e C_e (mg L^{-1}) representam, respectivamente, a quantidade de picloram adsorvida por unidade de massa de biocarvão e a concentração do herbicida na solução em equilíbrio; K_L (L mg^{-1}), K_F ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$), K_S (L mg^{-1}), K_1 e K_2 são as constantes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Konda respectivamente; q_{max} (mg g^{-1}) é a quantidade máxima de picloram adsorvida por unidade de massa do biocarvão, teórica ou experimental, sendo os subscritos L, S e K referente aos modelos de Langmuir, Sips e Konda, respectivamente; n está relacionado à intensidade da adsorção no modelo de Freundlich, enquanto no modelo de Sips, n_S é um parâmetro que descreve a heterogeneidade da superfície do sistema de adsorção; T é a temperatura (K); b_T é a constante de Temkin relacionada ao calor de sorção, e A_T é a constante da isoterma de Temkin (L mg^{-1}); b_2 (mg L^{-1}) é o parâmetro de transição entre os dois regimes de adsorção no modelo Konda, representando o ponto no qual ocorre a mudança de comportamento do sistema.

Os ajustes foram obtidos por regressões não lineares utilizando o software Origin, e a qualidade dos modelos foi avaliada pela análise do coeficiente de determinação (R^2) e da soma dos quadrados dos erros (ERRSQ). Para complementar a avaliação dos modelos isotérmicos, foi utilizado o Critério de Informação de Akaike (AIC, *Akaike Information Criterion*), uma métrica estatística que considera simultaneamente a qualidade do ajuste do modelo aos dados e a complexidade do modelo (número de parâmetros). O AIC penaliza modelos excessivamente parametrizados que, embora apresentem bons coeficientes de determinação, podem superajustar os dados experimentais. Assim, valores menores de AIC indicam modelos mais parcimoniosos e com melhor desempenho global na representação do sistema adsorativo (AKAIKE, 1998; PORTET, 2020; RAJAHMUNDRY; GARLAPATI; KUMAR; ALWI *et al.*, 2021).

2.4.5. Ensaios de reuso do adsorvente

Para avaliar o reuso dos adsorventes BC-MSA e BC-MSADES foram conduzidos experimentos de adsorção/dessorção. Inicialmente, 0,0600 g do adsorvente foi adicionado a um frasco contendo 30,00 mL de uma solução de picloram de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$, em pH aproximadamente 3,5 (sem ajuste). A mistura foi agitada por 24 h, a $25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e 120 rpm (Shaker Incubator NT715 Nova Técnica) e em seguida centrifugada. O sobrenadante foi removido completamente e a capacidade de adsorção determinada conforme descrito na seção 2.4.1. Para o processo de dessorção, o material sólido resultante foi misturado com 10,00 mL de solução de NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, por 2 h, a $25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e 120 rpm. Após a dessorção, o material foi lavado com água deionizada até atingir pH neutro e seco a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ em estufa para completar o processo de regeneração. Este procedimento de adsorção/dessorção foi repetido por dois ciclos subsequentes. Cada condição experimental foi analisada em triplicata, incluindo soluções em branco apropriadas para garantir a exatidão dos resultados.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterizações dos Materiais

Após os ensaios adsortivos iniciais (utilizando dosagem de 2 g L^{-1} e concentração inicial de picloram de 20 mg L^{-1}), os bioissorventes derivados da casca de cacau modificados com diferentes solventes eutéticos profundos (DES) apresentaram desempenho limitado, com porcentagens de remoção inferiores a 11% (material suplementar – Tabela S1). O material BMSA-DES obteve a maior remoção entre os bioissorventes (10,52%), superando BAX-DES (4,80%), BIC (4,50%) e BAF-DES (2,24%). Em virtude desse resultado, a fim de investigar a contribuição específica do ácido metanossulfônico, foi sintetizado o material BMSA, modificado apenas com esse ácido.

Em paralelo, também foram avaliados biocarvões obtidos a partir das mesmas modificações (material suplementar – Tabela S2). Os resultados indicaram um aumento expressivo na eficiência adsortiva dos biocarvões em comparação aos bioissorventes, com destaque para as remoções de 99,30% para o biocarvão modificado com MSA (BC-MSA) e 98,82% para o biocarvão modificado com DES de MSA (BC-MSADES). Esses dados evidenciam que a carbonização, associada à funcionalização com MSA, isoladamente ou em sistema DES $\text{ChCl}:\text{MSA}$, promove melhorias significativas na capacidade de remoção do contaminante comparado aos demais materiais, motivo pelo qual as análises de caracterização foram direcionadas aos materiais modificados com MSA.

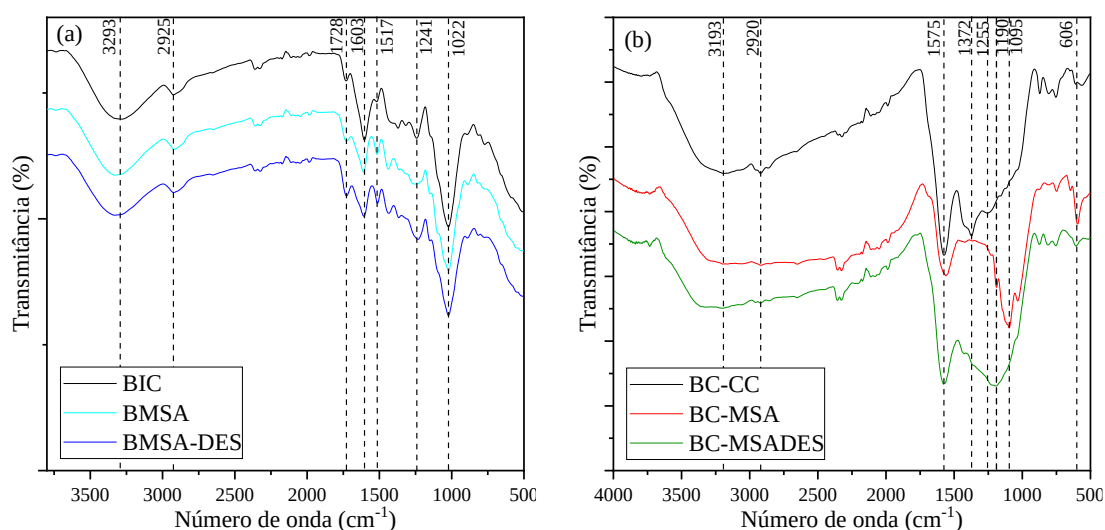
3.1.1. FTIR

A Figura 2.1 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para os bioissorventes BIC, BMSA e BMSA-DES e para os biocarvões BC-CC, BC-MSA e BC-MSADES. Os espectros de infravermelho obtidos para os bioissorventes (Figura 2.1a) apresentam perfis semelhantes, evidenciando a manutenção das principais estruturas funcionais da biomassa após os processos de modificação. Essa semelhança sugere que a estrutura lignocelulósica da casca de cacau foi preservada.

A banda alargada na região entre 3650 e 2500 cm^{-1} , observada nos espectros dos três bioissorventes é atribuída ao estiramento vibracional da ligação O-H de grupos hidroxila e fenólicos das estruturas de celulose, hemicelulose e lignina (PRABU; KUMAR; VARDHAN; SATHISH *et al.*, 2020). Nos materiais modificados (BMSA e BMSA-DES) essa banda apareceu em maior número de onda (3332 cm^{-1}), enquanto no material BIC ela aparece em 3293 cm^{-1} , sugerindo alterações estruturais possivelmente

devido à introdução de novos grupos funcionais ou reorganização das interações intermoleculares, especialmente ligações de hidrogênio, durante os processos de modificação (MISHRA; RAM JADHAO; PANDEY; PANT *et al.*, 2024). No caso do BMSA-DES, essa diferença também pode estar associada às contribuições de estiramentos da ligação N–H provenientes da incorporação do ChCl, que contém um grupo amina quaternária, pode também pode favorecer interações com o suporte lignocelulósico ou com o ácido utilizado, resultando em modos vibracionais que se sobrepõem à banda de O–H. Esse comportamento é reportado em sistemas contendo ureia e sais nitrogenados, nos quais as vibrações N–H se sobrepõem à região de estiramento O–H, reforçando a complexidade da banda observada (SERESHTI; TAGHAVI; SOLTANI; NODEH, 2024).

Figura 2. 1. Espectros de FTIR dos bio sorventes BIC, BMSA e BMSADES e biocarvões BC-CC, BC-MSA e BC-MSADES.



Legenda:

Espectro a): O–H/N–H ($3330/3290\text{ cm}^{-1}$), C–H alifático (2925 cm^{-1}), C=O ($1726\text{--}1728\text{ cm}^{-1}$), C=C aromático ($1603\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$), a região $1240\text{--}1255\text{ cm}^{-1}$ (C–O/possível S=O no DES) e 1022 cm^{-1} (C–O de polissacarídeos).

Espectro b): O–H/N–H (3193 cm^{-1}), a atenuação de C–H alifático (2920 cm^{-1}), o deslocamento de C=C aromático ($1575\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$), a perda de C–O–C (1372 cm^{-1}) e C–O (1255 cm^{-1}) do BC-CC, além do surgimento de 1095 cm^{-1} (BC-MSA) e 1192 cm^{-1} (BC-MSADES), compatíveis com C–O/C–S/S=O, e a faixa $\sim 600\text{ cm}^{-1}$.

Fonte: Da autora (2025).

As bandas em torno de 2925 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C–H de cadeias alifáticas, e em $1726\text{--}1728\text{ cm}^{-1}$, devido ao estiramento C=O de grupos carbonílicos, não foram afetadas pelo processo de modificação (LAVADO-MEZA; DE LA CRUZ-CERRÓN; ASENCIOS; MARCOS *et al.*, 2023; MISHRA; RAM JADHAO; PANDEY;

PANT *et al.*, 2024). As bandas em 1603 cm^{-1} e em torno de 1515 cm^{-1} para o material BIC, são associadas ao estiramento de ligações C=C da lignina. Uma mudança no perfil de ambas as bandas é observado após a modificação, ao passo que a primeira é deslocada para 1610 cm^{-1} no BMSA e 1607 cm^{-1} no BMSA-DES, o que pode indicar fragmentação ou reorganização das unidades aromáticas da lignina após o tratamento com MSA e DES MSA:ChCl (ASTUTI; SULISTYANINGSIH; PRASTIYANTO; RUSIYANTO *et al.*, 2024; BRYANT; ENGLE; TSCHAPLINSKI; PU *et al.*, 2023; HINSENE; BHAWAWET; IMYIM, 2024; RANOTE; CHAUHAN; KUMAR; KOWALCZUK *et al.*, 2023).

A banda observada em 1317 cm^{-1} (BIC), atribuída ao estiramento simétrico de grupos carboxilato ($-\text{COO}^-$), desaparece para os materiais modificados e pode indicar a supressão ou reorganização dessas estruturas químicas em decorrência dos tratamentos aplicado, especialmente devido ao processo de protonação do grupo carboxilato pelo meio ácido contendo o MSA como agente de modificação. As bandas em 1437 cm^{-1} (BMSA) e 1433 cm^{-1} (BMSA-DES), de maior intensidade do que no material BIC, podem estar associadas à deformação assimétrica das ligações C-H de grupos alifáticos ($-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$), ao estiramento C-O de álcoois e ácidos carboxílicos presentes na hemicelulose, bem como às deformações angulares da ligação C-OH de grupos fenólicos. Essa modificação na banda promovida pela modificação com os solventes pode estar associada à desfibrilação do material lignocelulósico e exposição de maior número daqueles grupos funcionais (HINSENE; BHAWAWET; IMYIM, 2024; LAVADO-MEZA; DE LA CRUZ-CERRÓN; ASENCIOS; MARCOS *et al.*, 2023).

As bandas associadas aos estiramentos C=O, atribuídas a vibrações de grupos ésteres, fenólicos e alcoólicos presentes em constituintes lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina), localizadas em torno de 1241 cm^{-1} para o BIC, mantiveram-se presentes em todos os biossorventes, apresentando alargamento e aumento de intensidade nos espectros dos materiais modificados, com mínimos de transmitância em 1255 cm^{-1} no BMSA e 1233 cm^{-1} no BMSA-DES. Esse resultado pode sugerir mudanças nas ligações polissacarídicas em decorrência das modificações químicas (BAHSAINE; CHAKHTOUNA; MEKHZOUM; ZARI *et al.*, 2024) bem como a presença do grupo S=O introduzido pela incorporação MSA. De acordo com estudo recente, o estiramento S=O do MSA, normalmente observado em 1340 cm^{-1} , sofre deslocamento para a faixa de $\sim 1232\text{ cm}^{-1}$ quando este ácido é utilizado na formulação de solventes eutéticos profundos com cloreto de colina (2:1), resultando em bandas mais amplas e deslocadas nessa região do espectro (MISHRA; RAM JADHAO; PANDEY; PANT *et al.*, 2024).

A banda em 1022 cm^{-1} , comum a todas as amostras, está relacionada ao estiramento das ligações C–O de álcoois primários e secundários, componentes majoritários da celulose e hemicelulose, enquanto as bandas em 893 cm^{-1} , com pequenas variações entre os materiais, são atribuídas à deformação fora do plano das ligações C–H de anéis aromáticos substituídos, típicos da lignina (GARCÍA FERNÁNDEZ, 2022; RANOTE; CHAUHAN; KUMAR; KOWALCZUK *et al.*, 2023). No entanto, considerando a presença do ácido metanossulfônico nos materiais modificados, é possível que essas bandas também reflitam contribuições associadas às vibrações do grupo SO_3 , uma vez que estiramentos dentro desse grupo funcional foram observados em 882 e 979 cm^{-1} por Mishra *et al.* (2024).

Finalmente, observou-se um leve deslocamento da banda em 813 cm^{-1} no BIC para 819 cm^{-1} no BMSA, possivelmente relacionado a vibrações fora do plano de C–H em anéis aromáticos ou estruturas alifáticas conjugadas, mas que também pode apresentar sobreposição com bandas de estiramento do grupo S–O, dada a ampla região espectral ocupada por essas vibrações no espectro de compostos sulfonados (GARCÍA FERNÁNDEZ, 2022; MISHRA; RAM JADHAO; PANDEY; PANT *et al.*, 2024).

Os espectros de FTIR dos biocarvões BC-CC, BC-MSA e BC-MSADES (Figura 2.1b) mostram uma diminuição significativa na intensidade e quantidade de bandas atribuídas a grupos funcionais comparadas aos bioissorventes. Isso se deve à degradação térmica dos constituintes orgânicos da biomassa durante a pirólise, processo no qual os grupos oxigenados voláteis são eliminados, resultando em uma matriz rica em carbono aromático com menor funcionalização superficial (MUMBACH; ALVES; DA SILVA; DI DOMENICO *et al.*, 2022). Os espectros de FTIR e a discussão complementar referentes aos biocarvões modificados com DES contendo ácido fórmico (BC-AFDES), ácido oxálico (BC-AXDES) e ácido cítrico (BC-ACDES) encontram-se no material suplementar (Seção S3- Figura S1).

As bandas referentes ao estiramento -OH/NH aparecem mais assimétricas do que nos bioissorventes, com mínimo em 3193 cm^{-1} para todos os biocarvões. Já a banda de estiramento C–H de grupos alifáticos em 2920 cm^{-1} é reduzida, praticamente desaparecendo para os materiais modificados BC-MSA e BC-MSADES (GUY LAURENT ZANLI; TANG; CHEN, 2022). O que é condizente com a perda de cadeias alifáticas durante o tratamento térmico e químico. O pré-tratamento com MSA e com DES pode favorecer a despolimerização, desidratação e fragmentação de polímeros ricos em cadeias alifáticas, o que, ao ser seguido pela pirólise, resulta na volatilização desses

fragmentos e a consequente aromatização/condensação da matriz carbonácea. Como consequência, as ligações C–H alifáticas diminuem significativamente, refletindo-se na atenuação ou desaparecimento da banda em 2920 cm^{-1} no espectro de FTIR dos materiais modificados (WEI; HUANG; WU; WU, 2022)

Um deslocamento importante foi observado na banda de 1575 cm^{-1} no espectro do BC-CC (1577 cm^{-1} no BC-MSADES) para 1560 cm^{-1} no espectro do BC-MSA, atribuída a vibrações de C=C aromáticas. Esse deslocamento sugere que a modificação prévia com MSA influenciou a rota de degradação térmica da biomassa e, consequentemente, o mecanismo de formação das estruturas grafíticas durante a pirólise. A ação do MSA como agente ácido pode promover hidrólise das frações polissacarídicas (celulose e hemicelulose), alterando a disponibilidade e a organização dos precursores aromáticos que se condensam na carbonização (ASTUTI; SULISTYANINGSIH; PRASTIYANTO; RUSIYANTO *et al.*, 2024; GUY LAURENT ZANLI; TANG; CHEN, 2022).

A banda em 1372 cm^{-1} no espectro do BC-CC, atribuída ao estiramento C–O–C, desapareceu nos materiais modificados, o que indica a degradação da estrutura original ou eliminação de grupos funcionais durante a modificação química. De forma semelhante, a banda localizada em 1255 cm^{-1} , também exclusiva para o espectro do BC-CC, pode estar relacionada à presença de ligações C–O em ésteres ou fenóis, indicando sua possível decomposição após o tratamento com os solventes e pirólise (GUY LAURENT ZANLI; TANG; CHEN, 2022).

Uma banda em 1095 cm^{-1} apareceu apenas no espectro do BC-MSA, e pode ser atribuída às vibrações C–O, que podem estar relacionadas à formação de ligações tipo éter ou à presença de álcoois secundários (AHMED; LIAO; VENKATESAN; LIU *et al.*, 2025; GARCÍA FERNÁNDEZ, 2022). No entanto, considerando que MSA contém enxofre em sua estrutura, essa banda também pode ser parcialmente atribuída à introdução de grupos sulfurosos no biocarvão, reforçando o papel do MSA como agente funcionalizante durante a pirólise. Ligações C–S ou estruturas C–S conjugadas com C=S, cuja absorção vibracional é comumente observada na faixa de $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, têm sido relatadas em materiais modificados com compostos sulfurosos (MUMBACH; ALVES; DA SILVA; DI DOMENICO *et al.*, 2022). Esse processo também pode ter ocorrido para o BC-MSADES, com a presença de uma banda intensa em 1192 cm^{-1} .

As bandas em 870 cm^{-1} e 563 cm^{-1} , presentes apenas no espectro do BC-CC, podem estar associadas à vibração da ligação Si–O–Si, conforme relatado por Guy et al.

(2022). Já as bandas localizadas em 594 cm^{-1} (BC-MSA) e 606 cm^{-1} (BC-MSADES) apresentaram deslocamentos pequenos, porém significativos, e podem estar relacionadas a deformações fora do plano do anel aromático ou, mais especificamente, à presença residual de grupos contendo ligações S=O. Esse comportamento sugere que traços do grupo sulfonado do agente modificante (MSA) permanecem na estrutura dos biocarvões modificados (AHMED; LIAO; VENKATESAN; LIU *et al.*, 2025; MISHRA; RAM JADHAO; PANDEY; PANT *et al.*, 2024).

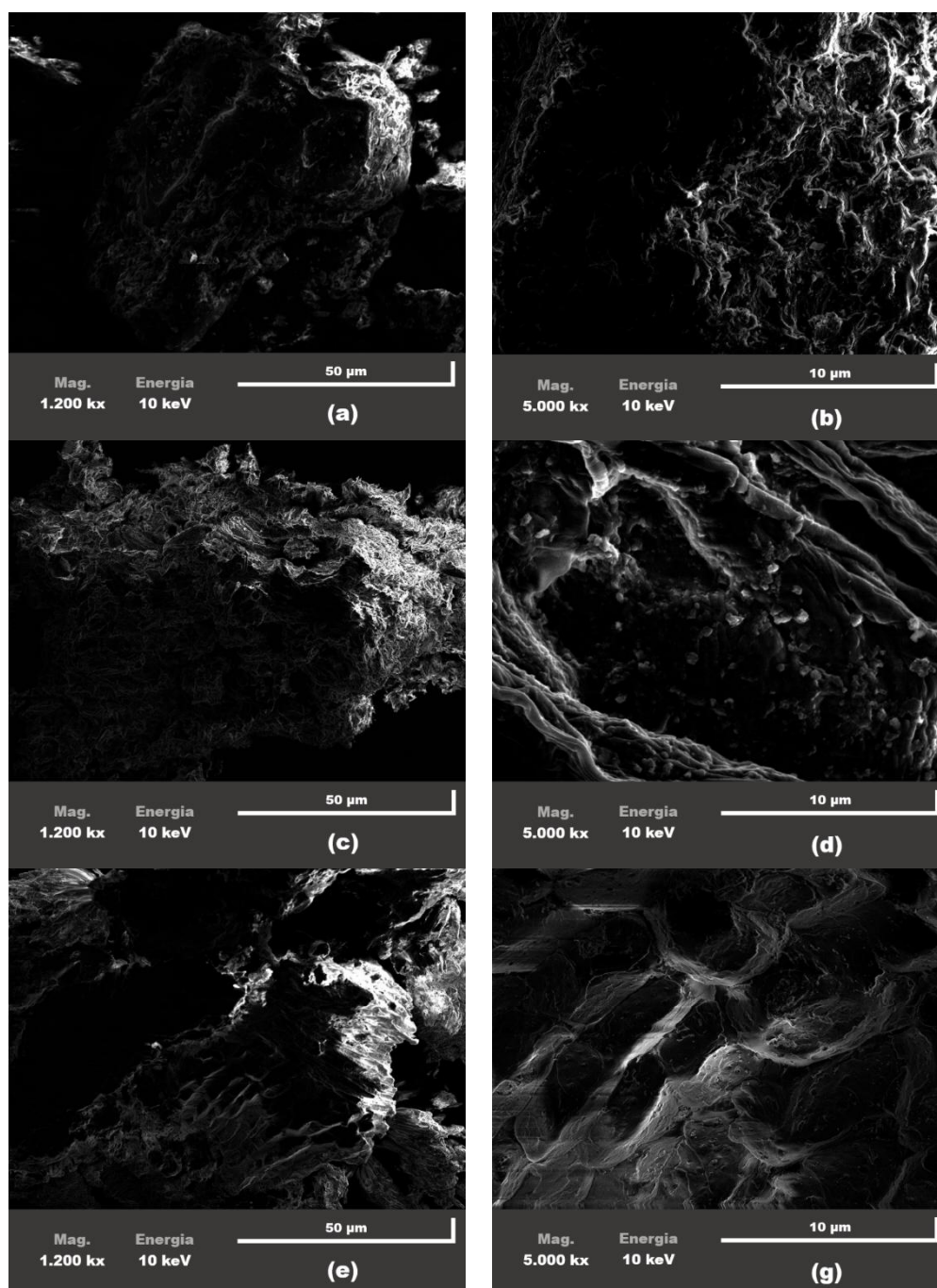
3.1.2. MEV e EDS

A morfologia superficial dos materiais obtidos foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o objetivo de observar as alterações estruturais decorrentes das modificações químicas aplicadas. As micrografias obtidas para os biossorventes são apresentadas na Figura 2.2.

O material BIC apresenta uma superfície heterogênea, com presença de estruturas irregulares e partículas dispersas, refletindo a complexidade da matriz lignocelulósica bruta (NKUIGUE FOTSING; BOUAZIZI; DJOUFAC WOUMFO; MOFADDEL *et al.*, 2021). Para BMSA, observa-se a manutenção da rugosidade, porém com intensificação da presença de partículas sobre a superfície, os quais podem estar relacionados à deposição de subprodutos da modificação. A estrutura permanece desorganizada, mas com superfícies texturais distintas da biomassa original.

O tratamento com solvente eutético profundo (BMSA-DES) promoveu uma mudança morfológica mais evidente, com redução da rugosidade superficial e menor concentração de partículas. A superfície apresenta regiões mais lisas e alongadas, sugerindo uma reorganização parcial da matriz e possível remoção de constituintes amorfos. A diferença morfológica observada no BMSA-DES em relação aos demais materiais pode estar associada ao efeito combinado do DES, no qual o ácido metanossulfônico promove a protonação e remoção parcial de constituintes amorfos da matriz lignocelulósica, enquanto o cloreto de colina modera essa ação, evitando degradações severas (LI; HUANG; PAN; YU *et al.*, 2022). Esse equilíbrio resulta em uma superfície mais homogênea e lisa, com reorganização parcial da estrutura superficial. Essa nova configuração morfológica diferencia-se significativamente das anteriores, indicando a efetividade do tratamento com DES na modificação da topografia superficial da biomassa.

Figura 2.2. Micrografias dos materiais (a, b) BIC, (c, d) BMSA e (f, g) BMSA-DES.



Fonte: Da autora (2025).

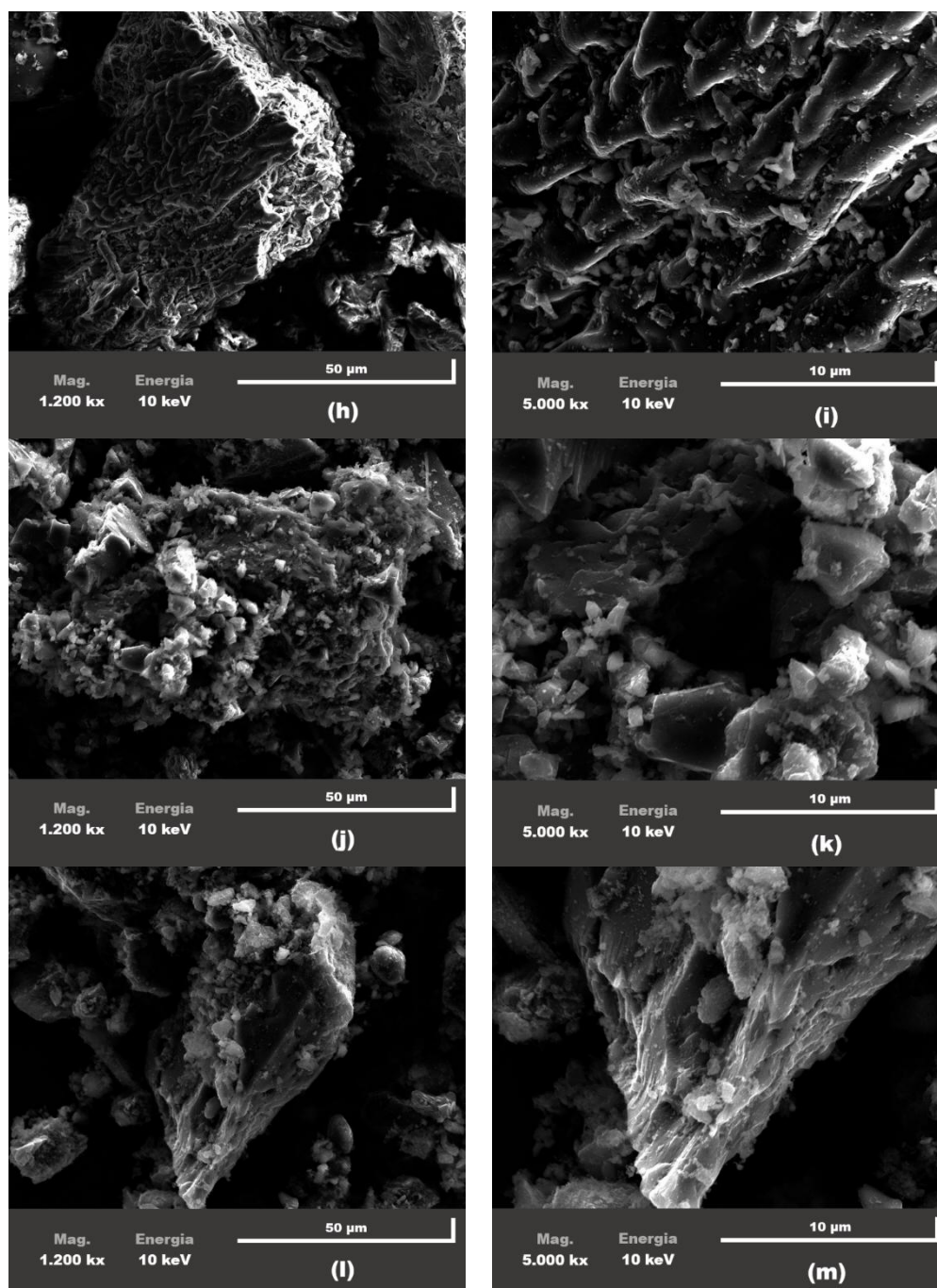
As micrografias obtidas para os biocarvões são apresentados na Figura 2.3 e revelam alterações morfológicas distintas entre os materiais, evidenciando os efeitos da pirólise e das modificações químicas aplicadas previamente ao processo térmico.

Para o biocarvão BC-CC, observa-se uma superfície morfológicamente heterogênea, irregular, caracterizada por estruturas em camadas e cavidades superficiais. Mesmo após a pirólise, são identificáveis grânulos semelhantes aos observados no

material precursor (biossorvente BIC), o que sugere certa resistência estrutural dessas partículas ao processo de carbonização (GUY LAURENT ZANLI; TANG; CHEN, 2022).

Já os biocarvões quimicamente modificados (BC-MSA e BC-MSADES) apresentam morfologias substancialmente distintas. Ambos exibem superfícies recobertas por partículas de tamanhos variados, com aspecto compacto e distribuição irregular. Essas partículas estão distribuídas tanto na superfície externa quanto no interior das cavidades, e com maior densidade para o material BC-MSA. Essa deposição superficial e intracavitária confere aos materiais uma aparência densa e parcialmente obstruída, sugerindo alterações relevantes na estrutura porosa.

Figura 2.3. Micrografias dos materiais (h, i) BC-CC, (j, k) BC-MSA e (l, m) BC-MSADES.



Fonte: Da autora (2025).

A Tabela 2.2 apresenta as porcentagens em massa dos elementos detectados nos bioissorventes e biocarvões obtidas por EDS. Observa-se que o bioissorvente BIC apresentou predominantemente oxigênio (43,46%), além de teores de potássio (7,00%) e magnésio (1,40%). A presença destes dois últimos elementos pode estar associada à composição mineral residual da própria biomassa, uma vez que potássio e magnésio são

nutrientes comumente encontrados em materiais de origem agrícola (TEJADA-TOVAR; VILLABONA-ORTÍZ; GONZÁLEZ-DELGADO, 2022).

Tabela 2.2. Porcentagens em massa dos elementos obtidas por EDS para os bioissorventes (BIC, BMSA e BMSA-DES) e biocarvões (BC-CC, BC-MSA e BC-MSADES).

Elementos	BIC	BMSA	BMSA-DES	BC-CC	BC-MSA	BC-MSADES
	%m/m ¹					
O	43,46	75,50	72,90	10,31	11,00	12,00
N	-	23,34	26,30	-	-	21,00
S	-	0,24	0,63	-	19,00	4,00
Cl	-	-	0,19	-	-	0,02
K	7,00	-	-	2,00	-	-
Mg	1,40	-	-	2,50	-	-
P	-	-	-	0,80	-	-
Ca	-	-	-	-	0,25	-

¹ as amostras receberam banho de carbono para análise em MEV; por esse motivo, o elemento C não foi quantificado. Os valores estão expressos em % m/m não normalizados, considerando a composição elementar detectada para cada amostra.

Fonte: Autora (2025).

É importante destacar que, para todas as amostras analisadas por EDS, foi realizado banho de carbono visando a preparação para MEV. Por esse motivo, o elemento C não foi quantificado, e os resultados apresentados correspondem às porcentagens em massa relativas aos demais elementos detectados. Assim, os valores obtidos devem ser interpretados como composição elementar parcial de cada amostra, não representando a fração total de massa dos materiais.

Após a modificação com ácido metanossulfônico (BMSA), foram detectados novos elementos não presentes no material *in natura*, como nitrogênio (23,34%) e enxofre (0,24%). A presença de enxofre é compatível com a introdução do ácido metanossulfônico na superfície do bioissorvente. Contudo, a elevada proporção de nitrogênio não é compatível com a composição do MSA ou com os resultados obtidos para o material BIC, sugerindo que tal resultado decorra de limitações inerentes à espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) na detecção de elementos leves. O pico característico do N (~0,39 keV) localiza-se em uma região de baixa energia, suscetível a sobreposição com o sinal de carbono e a ruídos eletrônicos, o que pode levar à atribuição indevida de intensidade espectral ao nitrogênio, sobretudo quando a resolução do detector é restrita. Assim, o valor elevado obtido provavelmente representa um artefato instrumental, e não a presença efetiva de nitrogênio na superfície do material (BRODUSCH; ZAGHIB; GAUVIN, 2020).

No caso do biossorvente BMSA-DES, observa-se maior proporção de oxigênio (72,90%) e nitrogênio (26,30%), além da presença de enxofre (0,63%) e cloro (0,19%). Esses elementos são compatíveis com a incorporação de constituintes do DES, especialmente o cloreto de colina, que contém nitrogênio, e o MSA, que contém enxofre. A presença desses elementos reforça a efetividade do tratamento na modificação da superfície do material. Observa-se que o teor de enxofre no BMSA-DES é superior ao do BMSA, o que pode estar relacionado à maior retenção do ácido na presença do cloreto de colina, possivelmente em função de interações intermoleculares e da alteração da polaridade superficial promovida pelo DES (MISHRA; RAM JADHAO; PANDEY; PANT *et al.*, 2024).

Para o biocarvão não modificado (BC-CC), os principais elementos detectados foram oxigênio (10,31%), potássio (2,00%), magnésio (2,50%) e fósforo (0,80%). A presença de potássio e magnésio, também observados no material precursor (BIC), mostra que esses elementos foram preservados durante o processo de carbonização. Além disso, no material BC-CC detectou-se P, em pontos específicos analisados por EDS, possivelmente associado as partículas resistentes à pirólise observados nas micrografias de MEV, reforçando a hipótese de que certas frações inorgânicas do material original permanecem estáveis mesmo após o tratamento térmico (TEJADA-TOVAR; VILLABONA-ORTÍZ; GONZÁLEZ-DELGADO, 2022; TSAI; HSU; LIN; TSAI *et al.*, 2020).

No caso do biocarvão BC-MSA, o EDS revelou a presença significativa de enxofre (19,00%), corroborando a presença de grupos contendo enxofre identificada pela análise de FTIR. Também foi detectada uma pequena quantidade de cálcio (0,25%), que pode estar associado à própria biomassa de origem, ainda que não tenha sido detectado no BC-CC devido ao seu baixo teor (CÓRDOVA; SANTA CRUZ; OCAMPO M; HUAMANI-PALOMINO *et al.*, 2020).

Para o biocarvão BC-MSADES, foi observada a incorporação tanto de enxofre (4,00%) quanto de nitrogênio (21,00%) na matriz do biocarvão (KE; MEI; LIU; DU *et al.*, 2022a; WEI; CAO; TANG; WU *et al.*, 2024). A baixa presença residual de cloro (0,02%) pode estar relacionada à volatilização parcial durante a pirólise ou a remoção deste elemento durante a lavagem do biocarvão.

É importante destacar que ocorreu a incorporação de novos elementos funcionais na estrutura dos biocarvões, potencialmente relevantes para a interação com espécies químicas no processo de adsorção (HINSENE; BHAWAWET; IMYIM, 2024; KE; MEI;

LIU; DU *et al.*, 2022a). Os mapas de distribuição elementar em cores (Figura S3 e S4) mostram que tanto o enxofre, no BC-MSA e BC-MSADES, quanto o nitrogênio, no BC-MSADES, apresentaram distribuição homogêneas sobre a superfície dos biocarvões modificados.

3.1.3. TGA

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para investigar a estabilidade térmica dos bioissorventes e dos biocarvões derivados da casca de cacau. Conforme observado na Figura 2.4, os perfis de perda de massa indicam múltiplas etapas de decomposição térmica, cujos eventos característicos variam conforme a modificação química dos materiais.

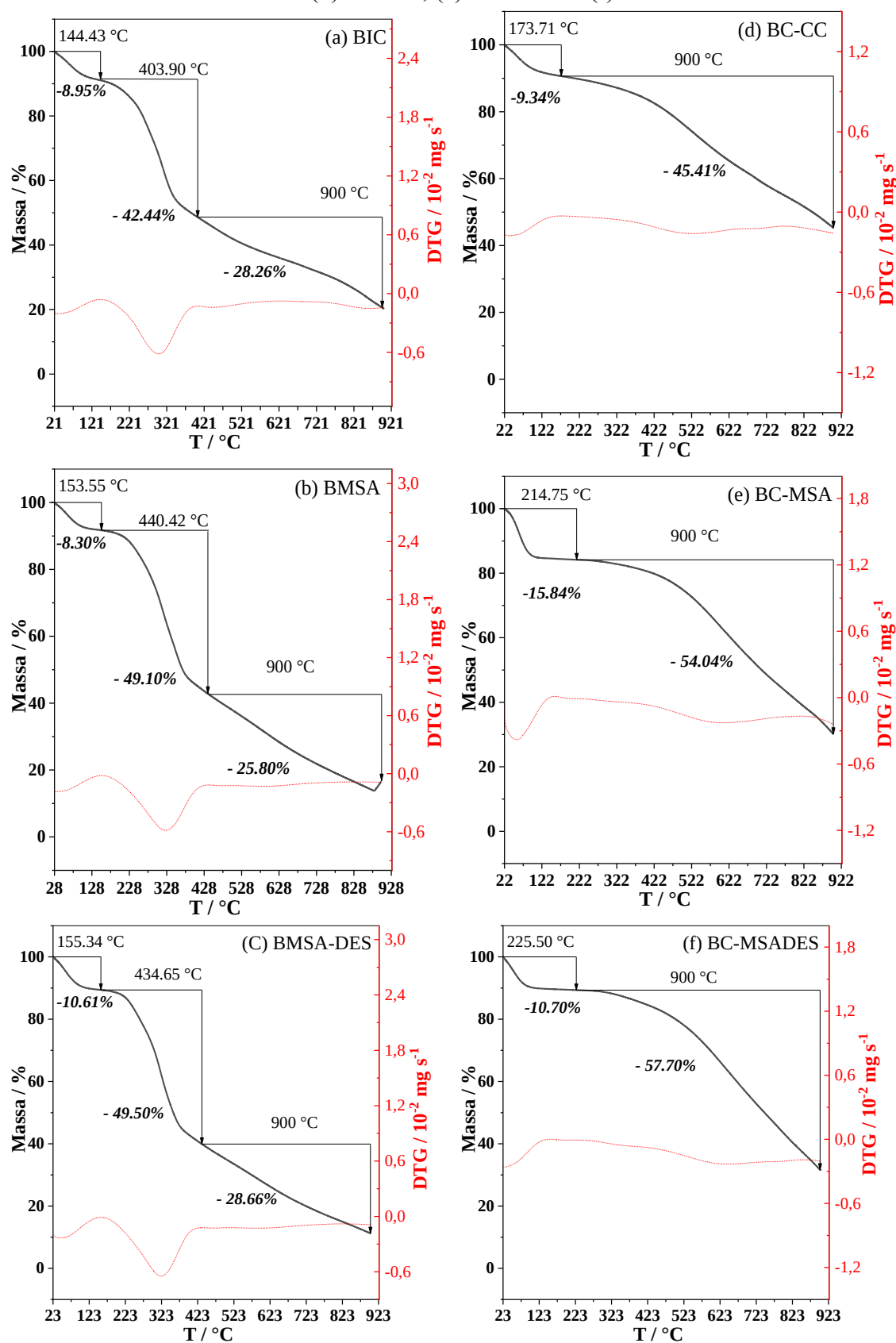
Para o bioissorvente BIC, o primeiro evento de degradação ocorreu a 144 °C, associado à evaporação de água adsorvida e degradação de compostos voláteis leves, com uma perda de 8,95% de massa. Em seguida, o principal evento de decomposição ocorreu entre 200 e 450 °C, com perda de 42,44%, atribuída à degradação da celulose, hemicelulose e parte da lignina, com pico de DTG em 404 °C. A última etapa, acima de 450 °C, representou uma perda adicional de 28,26%, relacionada principalmente à carbonização residual e à degradação de estruturas mais recalcitrantes, como a lignina remanescente. A composição da casca de cacau, rica em hemicelulose, celulose e lignina, justifica a elevada perda de massa (~79%) observada para o material BIC, compatível com seu alto teor de voláteis (>70%) e baixos teores de cinzas e umidade, conforme relatado na literatura (MUMBACH; ALVES; DA SILVA; DI DOMENICO *et al.*, 2022).

Os bioissorventes BMSA e BMSA-DES apresentaram temperaturas iniciais de degradação levemente superior ao BIC (154 °C e 155 °C, respectivamente), indicando ganho em estabilidade térmica após modificação. Considerando a estabilidade térmica moderada do MSA:ChCl (2:1), cuja decomposição térmica se inicia por volta de 146 °C, e do MSA puro, estável até cerca de 180 °C (BINNEMANS; JONES, 2024; MISHRA; RAM JADHAO; PANDEY; PANT *et al.*, 2024), o aumento na temperatura de início de degradação térmica dos materiais (após perdas de voláteis) sugere que a modificação pode ter promovido alteração na estrutura da celulose/hemicelulose ou a remoção de compostos menos recalcitrantes da biomassa durante o tratamento químico. Adicionalmente, as curvas de DTG (Figura 2.4) evidenciam deslocamento do pico principal para temperaturas mais altas (por exemplo, 435 °C no BMSA-DES), reforçando

a interpretação de maior estabilidade térmica dos domínios carboidratos após a modificação.

Além disso, comparadas ao BIC, os biossorventes BMSA e BMSA-DES exibiram maiores perdas de massa no segundo evento de perda de massa (49,10% e 49,50%), que ocorreram em uma faixa de temperatura maior. Entretanto, as perdas residuais a partir de cerca de 440°C foram menores (25,80% e 28,66%), possivelmente associadas à introdução de grupos sulfonados e oxigenados. Embora haja relatos de sistemas de DES (e.g., com brometo de tetrapropilamônio e 1,6-hexanodiol) que apresentem redução de estabilidade térmica após a modificação no presente estudo observou-se o comportamento oposto, com aumento da temperatura de início de degradação (*T_{onset}*) e deslocamento do pico de DTG para temperaturas mais elevadas. Essa divergência sugere que o efeito da modificação depende da química específica do par ácido/sal e das condições de preparo adotadas (MAKOŚ-CHEŁSTOWSKA; SŁUPEK; GĘBICKI, 2025).

Figura 2.4. Análise termogravimétrica dos bio sorventes (a) BIC, (b) BMSA, (c) BMSA-DES e dos biocarvões (d) BC-CC, (e) BC-MSA e (f) BC-MSADES.



Fonte: Da autora (2025).

Para os biocarvões, o material BC-CC apresentou o primeiro evento térmico até 174 °C, com uma perda inicial de 9,34%, atribuída à liberação de umidade e compostos voláteis. Após essa temperatura, uma perda total de 45,41%, é relacionada principalmente à decomposição térmica do carbono residual e da lignina remanescente não degradada durante a pirólise (MUMBACH; ALVES; DA SILVA; DI DOMENICO *et al.*, 2022).

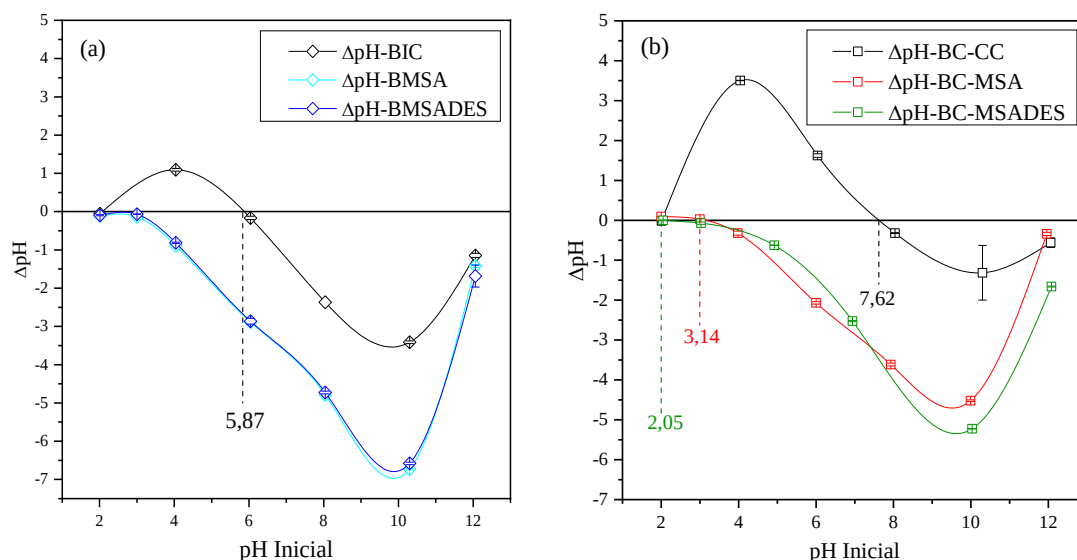
Os biocarvões modificados apresentaram temperaturas iniciais de degradação no segundo evento térmico (após perda de voláteis) mais altas comparadas ao BC-CC: 215 °C para o BC-MSA e 226 °C para o BC-MSADES. No caso do BC-MSA, a maior perda de massa no evento térmico na maior faixa de temperatura (54,04%) sugere que o pré-tratamento com MSA isolado pode ter promovido hidrólise das frações polissacarídicas, alterando a disponibilidade e a organização dos precursores aromáticos durante a pirólise e, conseqüentemente, o mecanismo de formação das estruturas gráficas. Já o BC-MSADES apresentou perda ainda mais acentuada (57,70%), possivelmente associada à degradação simultânea de grupos funcionais introduzidos tanto pelo MSA quanto pelo cloreto de colina (BINNEMANS; JONES, 2024; MISHRA; RAM JADHAO; PANDEY; PANT *et al.*, 2024).

Assim, apesar das modificações químicas terem aumentado a temperatura de início de degradação térmica, tanto os biossorventes quanto os biocarvões modificados apresentaram maior intensidade de perda de massa nas faixas de temperaturas mais elevadas comparadas aos materiais não modificados. Isso sugere que a modificação introduziu grupos mais lábeis termicamente, como sulfonados e grupos contendo oxigênio, comprometendo a estabilidade térmica global dos materiais.

3.1.4. pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e número de funções ácidas e básicas

A determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), a partir das curvas de ΔpH em função do pH inicial, é uma ferramenta fundamental para a compreensão do comportamento da carga superficial de materiais adsorventes em diferentes faixas de pH. Dentre os biossorventes avaliados, apenas o BIC apresentou um pH_{PCZ} definido, em torno de 5,87 (Figura 2.5), indicando que sua superfície tende a adquirir carga negativa em pH acima desse valor e carga positiva em pH inferiores. Tal comportamento é característico de materiais lignocelulósicos não modificados, como também observado por Lavado-Meza (2023), que relatou valores de pH_{PCZ} próximos a 6 para biossorventes obtidos a partir de resíduos de casca de cacau.

Figura 2.5. Curvas de ΔpH versus pH_0 para os materiais (a) BIC, BMSA e BMSA-DES e (b) BC-CC, BC-MSA e BC-MSADES. Os valores em destaque correspondem ao pH_{PCZ} de cada material.



Fonte: Da autora (2025).

Os biossorbentes BMSA e BMSA-DES apresentaram curvas de ΔpH versus pH inicial que não cruzaram o eixo das abscissas e $\Delta pH < 0$, o que sugere que as superfícies desses materiais permaneceram carregadas negativamente na faixa de pH de 2 a 12. Esse comportamento pode ser atribuído à presença de grupos funcionalizados fortemente ácidos, como os sulfonados ($-SO_3H$), introduzidos durante a modificação com ácido metanossulfônico, os quais contribuem para uma acidez superficial elevada (MISHRA; RAM JADHAO; PANDEY; PANT *et al.*, 2024). Esse grau de funcionalização pode impedir o estabelecimento de um equilíbrio entre cargas positivas e negativas, resultando em superfícies persistentemente aniônicas. Resultados semelhantes foram encontrados para o estudo sobre a casca de cacau funcionalizada com 3-aminopropiltriétoxissilano e posteriormente acidificada com HCl: o material apresentou um pH_{PCZ} bastante reduzido (2,8), com superfície negativamente carregada em praticamente toda a faixa de pH analisada (LAVADO-MEZA; DE LA CRUZ-CERRÓN; CISNEROS-SANTOS; DE LA CRUZ *et al.*, 2023).

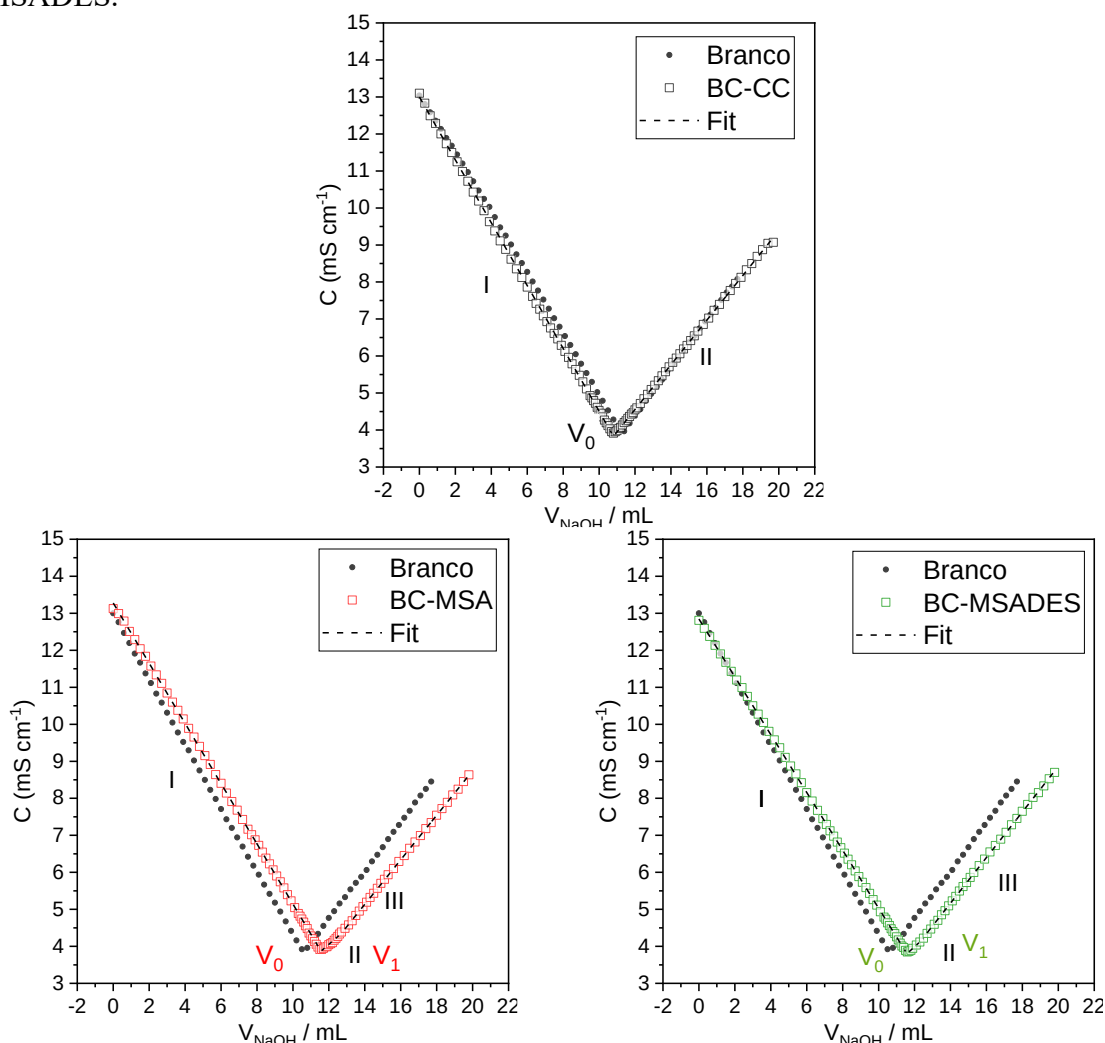
Os biocarvões apresentaram uma clara modificação da carga superficial em função dos tratamentos aplicados. O material BC-CC exibiu pH_{PCZ} de 7,62, valor superior ao dos biossorbentes, resultado associado à redução de grupos ácidos e ao enriquecimento aromático promovidos pela pirólise, fenômeno também observado em outros biocarvões na literatura (CÓRDOVA; SANTA CRUZ; OCAMPO; HUAMANI-PALOMINO *et al.*,

2020). Esse valor está de acordo com a literatura, que relata pH_{PCZ} variando entre 7 e 9 para materiais derivados de casca de cacau sem modificações químicas adicionais (CORREA-ABRIL; STAHL; CABRERA; PARRA *et al.*, 2024; CÓRDOVA; SANTA CRUZ; OCAMPO; HUAMANI-PALOMINO *et al.*, 2020).

Em contraste, os biocarvões BC-MSA e BC-MSADES apresentaram pH_{PCZ} significativamente menores, de 3,14 e 2,05, respectivamente, indicando aumento da acidez superficial (NUNES; SANTOS; MARTINS, 2023). A diferença entre esses valores sugere que o uso do solvente eutético favoreceu uma funcionalização mais eficiente, possivelmente pela maior fixação de grupos ácidos e pela reorganização superficial promovida pelo DES. De modo geral, os perfis das curvas ΔpH versus pH_0 apresentaram comportamento semelhante dentro de cada grupo (biossorventes ou biocarvões), refletindo a natureza comum da matéria-prima e a influência predominante dos processos de modificação.

A titulação condutimétrica permitiu estimar a quantidade de grupos funcionais ácidos e básicos presentes nos biocarvões obtidos a partir da casca de cacau. Considerando os resultados preliminares de adsorção, esses ensaios foram conduzidos apenas para os biocarvões (Figura 2.6).

Figura 2.6. Curvas de titulação condutimétricas para (a) BC-CC, (b) BC-MSA e (c) BC-MSADES.



Legenda:

I – Consumo de NaOH para neutralização do HCl livre na solução inicial (volume de equivalência do branco).

II – BC-CC: II – Neutralização residual associada a grupos pouco ionizáveis, próximos ao limite de detecção da técnica. BC-MSA e BC-MSADES: Neutralização de prótons fortemente ácidos liberados da superfície do biocarbão (grupos sulfônicos e outros grupos ácidos fortes).

III – Neutralização de grupos ácidos fracos ou moderados da superfície do biocarbão.

V_0 corresponde à neutralização do HCl inicial (branco); V_1 indica a neutralização de prótons adicionais liberados da superfície dos biocarbões modificados.

Fonte: Da autora (2025).

De forma geral, a titulação condutimétrica ácido–base de materiais sólidos em suspensão aquosa apresenta três regiões distintas na curva de condutividade em função do volume de titulante (NaOH) adicionado. Na região I, ocorre a neutralização do ácido forte inicialmente presente na solução (HCl), com redução linear da condutividade devido à substituição dos íons H^+ , de alta mobilidade, por íons Na^+ , de menor mobilidade. Grupos ácidos superficiais, prótons adicionais podem ser liberados para a solução, deslocando o primeiro volume de equivalência (V_1) para valores maiores que o do branco. Quando o

material também contém grupos básicos, um segundo ponto de equivalência (V_2) pode surgir em volumes ainda mais altos de NaOH, associado à neutralização de grupos superficiais de caráter básico. A região II corresponde ao ponto de condutividade mínima, indicando a neutralização completa dos íons H^+ livres. Na região III, observa-se aumento linear da condutividade em função do excesso de NaOH adicionado, dominada pelos íons OH^- , de alta mobilidade. Esse comportamento clássico, descrito por RODRÍGUEZ-LAGUNA et al. (2015), e observado em estudos com biocarvões pré-tratados com ácidos ou bases, permite quantificar a densidade superficial de grupos ácidos e básicos a partir da diferença entre os volumes de equivalência das curvas do material e do branco (DE CASTRO; PENIDO; SOUZA; CAMARGOS *et al.*, 2023).

A análise por titulação condutimétrica do BC-CC revelou a presença de uma quantidade limitada de grupos funcionais ionizáveis. A curva de titulação condutométrica na presença do biocarvão apresentou perfil semelhante à de titulação do branco, com apenas um volume de equivalência bem definido. Os dados indicaram a presença de $0,98 \text{ mmol g}^{-1}$ de grupos básicos e ausência detectável de grupos ácidos. A pequena diferença entre os volumes de equivalência das curvas da amostra e do branco sugere que, dentro do erro experimental da técnica, não foi possível quantificar funcionalidade ácida substancial no material. Esses resultados estão em consonância com o caráter pouco funcionalizado de biocarvões obtidos por pirólise sem modificação da biomassa, os quais tendem a apresentar estruturas aromáticas condensadas e baixa densidade de grupos polares ionizáveis (SOUZA; LOBATO; CAMARGOS; FERREIRA *et al.*, 2024).

Os biocarvões BC-MSA e BC-MSADES apresentaram comportamento distinto em relação ao branco. As curvas condutimétricas (Figura 2.6) exibiram dois pontos de equivalência. O primeiro ponto (V_0), comum ao branco e aos biocarvões, corresponde à neutralização do HCl livre inicialmente presente na solução. Já o segundo ponto de equivalência (V_1), deslocado para volumes superiores de NaOH nos materiais modificados, está associado à neutralização de prótons adicionais liberados da superfície dos biocarvões. Esse deslocamento de V_1 em relação ao V_0 indica a presença de grupos ácidos fortes, em especial grupos sulfônicos introduzidos durante a modificação química, que aumentam a acidez superficial e exigem maior volume de base para neutralização. Esse comportamento é coerente com os valores de ponto de carga zero (pH_{PCZ}), que se situaram em faixas extremamente ácidas (pH 3 para o BC-MSA e pH 2 para o BC-MSADES), confirmando a elevada acidez desses materiais.

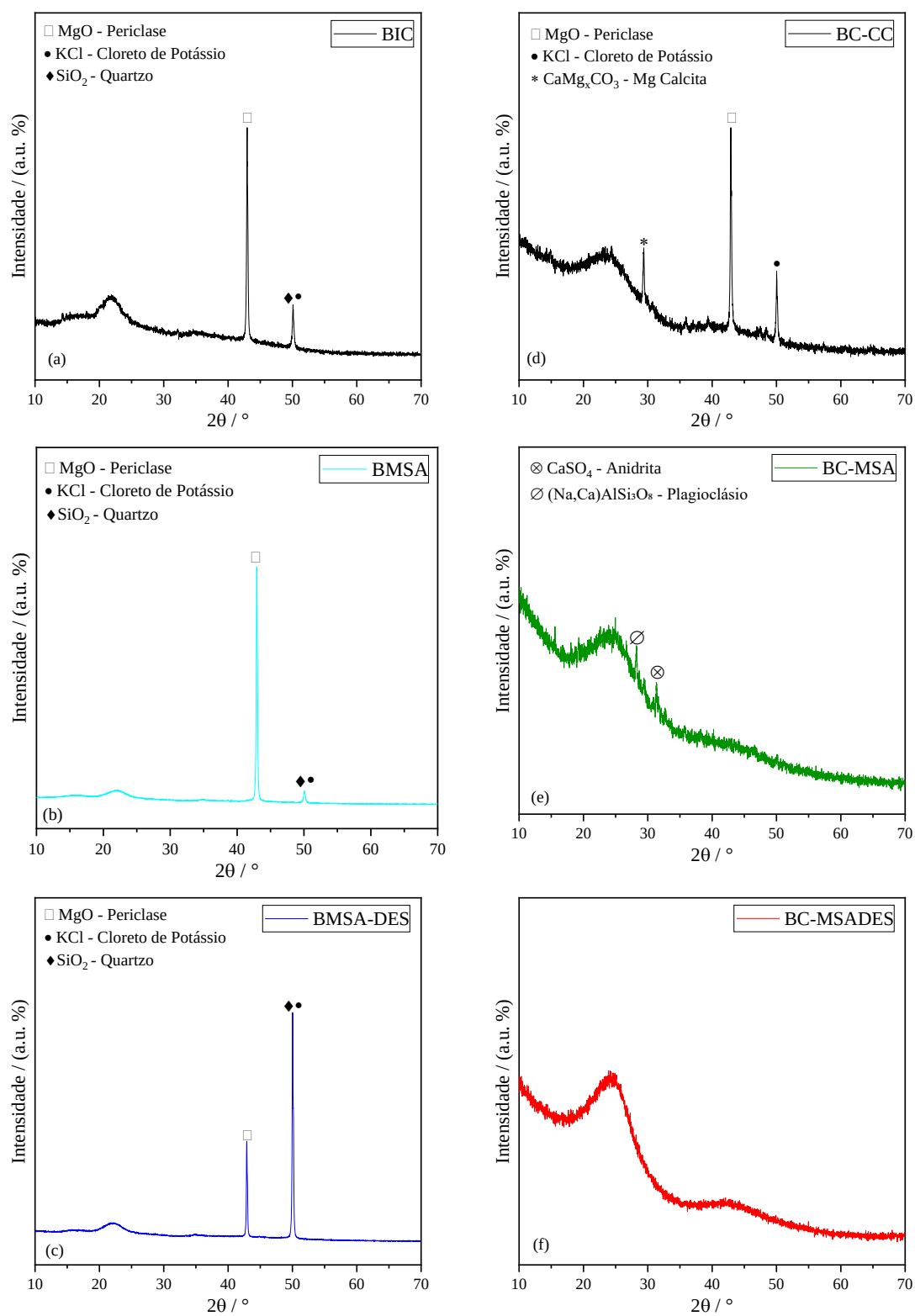
Assim, os valores calculados refletem a predominância de grupos ácidos nos materiais modificados. Nesse sentido, a Eq. 3 não reflete o número de grupos básicos e o negativo do valor dessa equação (1,01 e 1,03 mmol g⁻¹ para BC-MSA e BC-MSADES) foi interpretado como concentrações adicionais de grupos ácidos fortes na superfície dos biossorventes. Dessa forma, os valores corrigidos indicam que ambos os materiais apresentam alta densidade de grupos ácidos fortes, complementados por menores quantidades de grupos ácidos fracos, não sendo detectada quantidade significativa de grupos básicos. Essa abordagem expressa todos os resultados como valores positivos de ácidos fortes e fracos, refletindo de forma mais fiel a natureza altamente ácida das superfícies.

Assim, os dados condutimétricos reforçam a eficácia da funcionalização dos biocarvões com grupos ácidos fortes, que contribuem para aumentar a densidade de carga negativa em pH neutro e básico, favorecendo potenciais interações por adsorção eletrostática com contaminantes catiônicos.

3.1.5. Difratometria de Raios X (DRX)

A caracterização estrutural dos materiais foi realizada por difração de raios X (DRX), permitindo identificar as fases cristalinas presentes nos biossorventes (BIC, BMSA e BMSA-DES) e nos biocarvões (BC-CC, BC-MSA e BC-MSADES), conforme apresentado na Figura 2.7.

Figura 2.7. Difratogramas dos bioissorventes (a) BIC, (b) BMSA, (c) BMSA-DES e dos biocarvões (d) BC-CC, (e) BC-MSA e (f) BC-MSADES.



Fonte: Da autora (2025).

No difratograma do material BIC (Figura 2.7a), observa-se a presença de picos bem definidos atribuídos à fase cristalina da periclase (MgO; COD 1000053), com pico principal em $2\theta \approx 43^\circ$, além de sinais característicos do cloreto de potássio (KCl; COD 9003112) e do quartzo (SiO₂; COD 5000035), em 50° aproximadamente. Esses resultados corroboram os dados obtidos por EDS, que indicaram a presença expressiva de magnésio e potássio na matriz original (CÓRDOVA; SANTA CRUZ; OCAMPO; HUAMANI-PALOMINO *et al.*, 2020; LAWAL; KLINK; NDUNGU, 2019). O silício é justificável pela biomassa de origem, comuns a cascas de frutas, principalmente em cascas de cacau (TEJADA-TOVAR; VILLABONA-ORTÍZ; GONZÁLEZ-DELGADO, 2022).

Após a modificação com MSA ou DES, as mesmas fases foram mantidas, com leve atenuação nas intensidades de pico atribuído ao KCl e SiO₂, o que sugere uma modificação na ordenação cristalina ou uma diminuição da proporção relativa dessas fases cristalinas (Figura 2.7b) (BATISTA; BARBOZA; SOUZA; MAGESTE *et al.*, 2025; LAWAL; KLINK; NDUNGU, 2019). Ressalta-se, entretanto, que os reflexos na faixa de $50\text{--}60^\circ$ apresentam sobreposição de picos de KCl e de SiO₂, motivo pelo qual as alterações de intensidade nessa região devem ser interpretadas de forma relativa. O comportamento observado pode estar associado ao enriquecimento de fases minerais após a remoção de frações amorfas pelo tratamento, à formação de KCl a partir do cloreto de colina utilizado no DES, e à possível lixiviação parcial de Mg²⁺ em meio ácido, que reduziria a proporção de MgO.

Nos biocarvões, observa-se uma alteração substancial no perfil difratométrico (Figura 2.7d-e). De modo geral, os difratogramas exibem padrões com menor definição de picos e maior prevalência de um halo amorfo, especialmente entre $2\theta \approx 20\text{--}30^\circ$, atribuído à presença de carbono amorfo típico de materiais carbonáceos (GONÇALVES; TAVARES; SAMPAIO; DOS SANTOS *et al.*, 2024; NURSIAH; DESVITA; ELVIANI; FARIDA *et al.*, 2023). No BC-CC foram identificadas novamente as fases periclase (MgO; COD 1000053) e KCl (COD 9003112), além da presença de Mg-calcita (CaMg_xCO₃; COD 9000574), mineral carbonato formado possivelmente pela reação de íons metálicos com compostos voláteis durante a pirólise (BETIKU; ETIM; PEREAO; OJUMU, 2017).

O BC-MSA apresentou dois picos distintos atribuídos à formação de anidrita (CaSO₄; COD 5000040), confirmando a incorporação de enxofre proveniente do ácido metanossulfônico, que reagiu com o cálcio da biomassa durante a pirólise. Além disso, foi identificado plagioclásio (Na_xCa_{1-x}AlSi₃O₈; COD 2108010), provavelmente resultante

da reorganização de espécies inorgânicas (Na, Ca, Al, Si) presentes na biomassa original sob condições de carbonização. Esses resultados sugerem que a modificação com MSA não apenas introduz novos elementos (como o S), mas também influencia a mineralização e a formação de fases cristalinas estáveis a partir dos constituintes minerais da matriz (BETIKU; ETIM; PEREAO; OJUMU, 2017).

O difratograma do material BC-MSADES (Figura 2.7f) apresentou um perfil essencialmente amorfo, caracterizado pela ausência de picos cristalinos definidos e pela presença de um halo largo entre $2\theta \approx 20\text{--}30^\circ$. Esse comportamento indica que a modificação com DES, seguida de pirólise, favoreceu a formação de uma matriz carbonácea com baixo grau de cristalinidade, em que a contribuição mineral é mínima ou não detectável pelas condições de análise. Tal característica é coerente com os resultados de FTIR e XPS, que evidenciaram elevada densidade de grupos funcionais superficiais, e reforça a relação entre a predominância de regiões amorfas e a maior disponibilidade de sítios ativos heterogêneos, diretamente associados ao desempenho adsorptivo observado para esse material.

Dessa forma, verifica-se que, apesar da menor cristalinidade, os biocarvões, em especial BC-MSA e BC-MSADES, apresentam desempenho adsorptivo superior em comparação aos biossorventes. Isso reforça que a elevada organização estrutural, embora observada em materiais naturais e modificados quimicamente, não é o principal fator determinante para a adsorção de contaminantes orgânicos como o picloram. Ao contrário, a formação de uma matriz rica em regiões amorfas, com alta densidade de sítios ativos heterogêneos, parece ser um parâmetro mais relevante para a eficiência do processo adsorptivo.

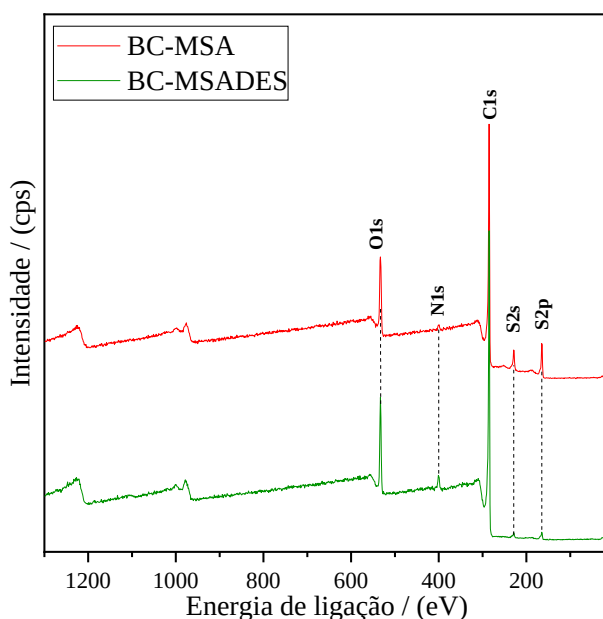
3.1.6. Espectroscopia de Fotoelétrons Emitidos por Raio X (XPS)

A técnica de XPS permite analisar com precisão alterações nos elementos e grupos químicos de superfícies dos materiais após o processo de modificação. Devido ao alto desempenho dos biocarvões modificados, esses materiais foram detalhadamente avaliados pela técnica XPS. A análise dos espectros de varredura ampla (*survey*) obtidos por XPS (Figura 2.8) revelou os principais elementos presentes na superfície dos materiais BC-MSA e BC-MSADES após a modificação química com MSA e com o DES ChCl:MSA. De acordo com a Tabela 2.3, os elementos majoritários em ambas as amostras foram carbono (C1s) e oxigênio (O1s), como esperado para biocarvões produzidos em

baixas temperaturas de pirólise (DE CASTRO; PENIDO; SOUZA; CAMARGOS *et al.*, 2023).

No caso do BC-MSA, o conteúdo superficial de carbono foi de 25,1%, enquanto no BC-MSADES esse valor aumentou para 28,1% (Tabela 2.3). Esse acréscimo pode estar associado às alterações na decomposição térmica dos constituintes lignocelulósicos durante a pirólise, uma vez que a presença do DES na etapa de modificação prévia pode influenciar a despolimerização e rearranjo da lignina, resultando em uma matriz carbonácea relativamente mais enriquecida em carbono (MUKHERJEE; SAHA; NIU; DALAI, 2022). A diminuição do teor de oxigênio de 4,9% para 3,5% indica uma redução relativa dos grupos oxigenados na camada superficial após a modificação com DES, possivelmente acompanhada pela incorporação de outros elementos de superfície, como S e N. Essa tendência difere dos resultados obtidos por EDS, o que pode ser explicado devido à diferença de profundidade de análise entre as técnicas: enquanto o XPS avalia exclusivamente os primeiros nanômetros da superfície, com alta sensibilidade e resolução química, o EDS fornece uma composição média de um volume muito maior do material, resultando em valores que não necessariamente coincidem.

Figura 2.8. Espectro de varredura ampla (survey) obtido por XPS para as amostras BC-MSA e BC-MSADES. Os picos foram identificados com base nas energias de ligação características de cada elemento.



Fonte: Da autora (2025).

Tabela 2.3. Energias de ligação (EL) e composição superficial (CA) dos elementos das amostras BC-MSA e BC-MSADES obtida por XPS a partir do espectro de varredura ampla (survey).

Elemento	BC-MSA		BC-MSADES	
	EL (eV) ^a	CA (%) ^b	EL (eV) ^a	CA (%) ^b
C1s	285,2	25,1	285,2	28,1
O1s	532,9	4,9	532,9	3,5
N1s	400,4	0,5	400,3	1,1
S2p	164,7	2,2	165,0	0,6
S2s	228,7	0,7	228,8	0,1

^aEnergia de ligação e ^bporcentagens atômicas foram determinadas automaticamente pelo software Advantage (Thermo Scientific), sendo a média dos valores obtidos pela triplicata dos espectros.

Fonte: Da autora (2025).

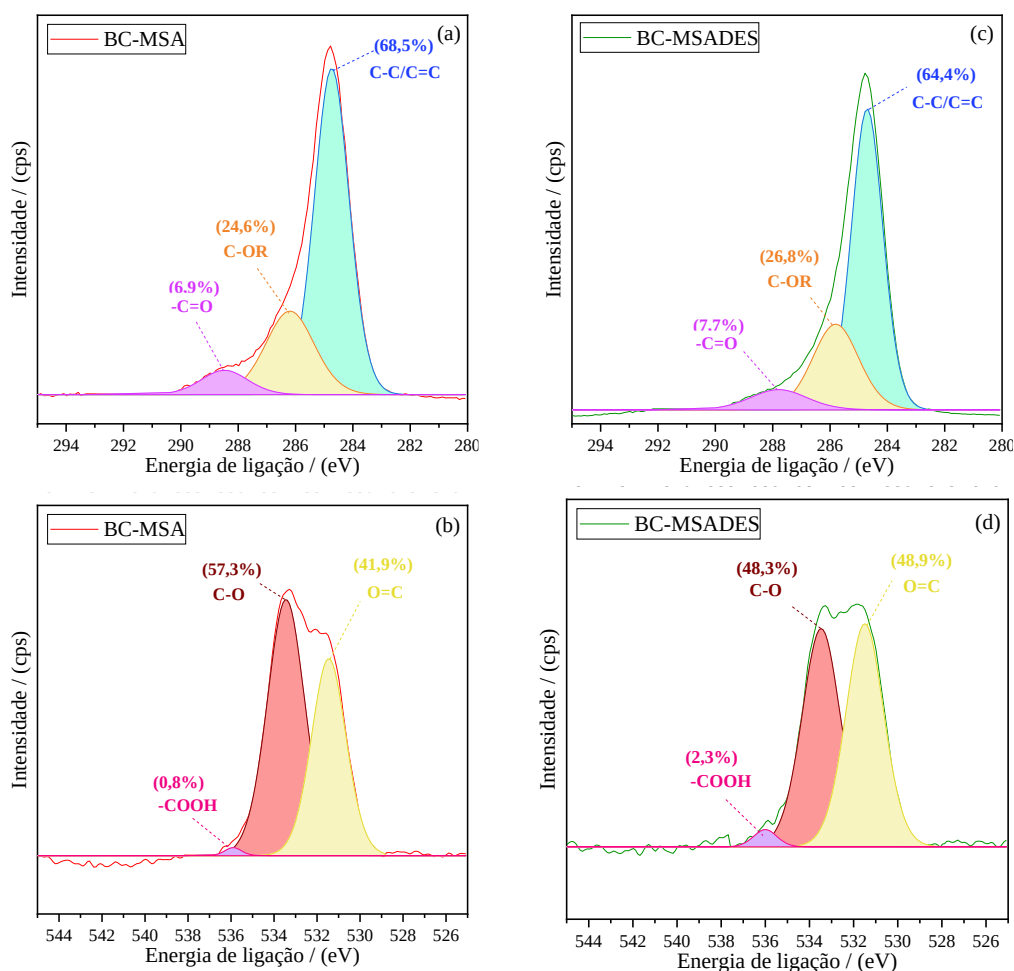
A presença de enxofre nos dois biocarvões modificados, identificada pelos picos correspondentes a S2p (164,7–165,0 eV) e S2s (228,7–228,8 eV), confirma a funcionalização da superfície com grupos sulfonados derivados do ácido metanossulfônico (GIRÓN-HERNÁNDEZ; RODRÍGUEZ; CORBEZZOLO; BLANCO *et al.*, 2024; GOTE; DESHPANDE; BHOPALE; MORE *et al.*, 2025). No entanto, enquanto o BC-MSA apresentou teor total de enxofre de 2,9%, no BC-MSADES esse valor caiu para 0,7%, corroborando a tendência observada no resultado de EDS. Essa redução pode estar associada à menor disponibilidade de grupos sulfonados livres na modificação com o DES, uma vez que o ácido metanossulfônico pode interagir fortemente com o íon cloreto do ChCl por meio de ligações de hidrogênio, reduzindo a quantidade de grupos –SO₃H disponíveis para ancoragem direta na matriz carbonácea durante a modificação (MISHRA; RAM JADHAO; PANDEY; PANT *et al.*, 2024; ZHANG; MENG; MA; JI *et al.*, 2021b).

A presença do nitrogênio (N1s) em maior quantidade na amostra BC-MSADES (1,1%) corrobora que fragmentos contendo nitrogênio foram efetivamente ancorados na superfície do biocarvão durante a modificação seguida de pirólise (KE; MEI; LIU; DU *et al.*, 2022b).

Já para os espectros de alta resolução do C1s para os materiais BC-MSA e BC-MSADES (Figura 2.9) permitiram a identificação dos principais ambientes químicos do carbono presentes na superfície dos biocarvões após as diferentes etapas de modificação. As deconvoluções foram realizadas com base nos valores de energia de ligação (EL) característicos dos diferentes grupos funcionais contendo carbono, e os dados obtidos estão apresentados na Tabela 2.4.

Para ambos os biocarvões modificados, o sinal predominante foi atribuído ao carbono grafitico ou sp^2 (C–C/C=C), com pico centrado em 284,74 eV para o BC-MSA e 284,71 eV para o BC-MSADES, representando 68,5% e 64,4% da composição relativa, respectivamente (GUY LAURENT ZANLI; TANG; CHEN, 2022). Essa predominância de carbono grafitico reflete a natureza carbonácea dos materiais e a formação da estrutura aromática durante o processo de pirólise, com o tratamento com MSA mantendo o esqueleto basal do biocarvão em maior proporção do que o BC-MSADES. Provavelmente o tratamento com DES deixa o MSA menos disponível para promoção de processos de aromatização (ZHANG; MENG; MA; JI *et al.*, 2021b). Essa tendência é corroborada pelos dados de TGA, nos quais o BC-MSADES apresentou maior perda de massa, sugerindo menor estabilidade térmica e menor conversão em estruturas aromáticas condensadas. Em conjunto com os resultados de FTIR, que apontam deslocamentos em bandas associadas a vibrações C=C, esses achados confirmam que o tratamento com MSA favorece a manutenção da estrutura grafitica em maior proporção do que o tratamento com o DES.

Figura 2.9. Espectros de alta resolução das amostras (a, b) BC-MSA e (c, d) BC-MSADES, com os elementos C1s e Os1 respectivamente, com desdobramento dos picos atribuídos a diferentes grupos funcionais.



Fonte: Da autora (2025).

Tabela 2.4. Parâmetros obtidos a partir da deconvoluções dos espectros de alta resolução de C1s e O1s, das amostras, BC-MSA e BC-MSADES.

Elemento	BC-MSA			BC-MSADES	
	Atribuição	EL (eV) ^a	CA (%) ^a	EL (eV) ^a	CA (%) ^a
C1s	C-C/C=C	284,74	68,50	284,71	64,40
	C-OR/ C-N	286,20	24,60	285,80	26,80
	C=O	288,48	6,90	287,79	7,70
O1s	C=O	531,46	41,90	531,49	48,3
	C-O	533,44	57,30	533,47	48,9
	-COOH	535,90	0,80	536,00	2,30

^aOs valores de energia de ligação e área relativa (%) foram determinados por ajuste com perfil Gaussiano-Lorentziano, utilizando correção Linear para o background.

Fonte: Da autora (2025).

O segundo sinal mais expressivo foi atribuído a grupos oxigenados do tipo éter, álcool e fenóis (C–OR) com energia de ligação em torno de 286,20 eV para BC-MSA e 285,80 eV para BC-MSADES, com contribuições respectivas de 24,6% e 26,8% (GUY LAURENT ZANLI; TANG; CHEN, 2022; HUANG; WU; LI; WU *et al.*, 2022; WEI; CAO; TANG; WU *et al.*, 2024). Embora este pico possa, em alguns casos, incluir contribuição de ligações C–N, essa atribuição não pode ser confirmada apenas pelo ajuste do C1s, sendo necessária a análise complementar do espectro N1s. A leve elevação no teor desses grupos no BC-MSADES sugere uma maior incorporação de funcionalidades de grupos oxigenadas e nitrogenados após a modificação com DES, possivelmente associada à presença de grupos nitrogenados oriundos da colina (ZHANG; MENG; MA; JI *et al.*, 2021b). Esse comportamento também foi corroborado pelos espectros de FTIR, que revelaram bandas associadas a vibrações C–O (como em álcoois e éteres).

O pico de maior energia de ligação foi atribuído a grupos carbonílicos ou carboxílicos (C=O), com valores de 288,48 eV para o BC-MSA e 287,79 eV para o BC-MSADES, contribuindo com 6,9% e 7,7%, respectivamente (GUY LAURENT ZANLI; TANG; CHEN, 2022; ZHANG; MENG; MA; JI *et al.*, 2021a). A diferença nas posições dos picos pode ser reflexo da presença de diferentes tipos de carbonilas ou ácidos carboxílicos com ligações de hidrogênio de intensidades distintas (ZHANG; MENG; MA; JI *et al.*, 2021a). A discreta elevação da contribuição relativa desses grupos no BC-MSADES pode estar associada a possíveis oxidações superficiais promovidas durante a síntese na presença do DES.

Em termos comparativos, observa-se que o BC-MSADES apresentou um leve aumento na proporção de grupos oxigenados (soma de C–OR e C=O: 34,5%) em relação ao BC-MSA (31,5%). Esse resultado é coerente com o mecanismo esperado para o DES, que pode favorecer a introdução de grupos hidroxila e carbonílicos em função das interações hidrogênio-doador e aceitador entre seus constituintes (MISHRA; RAM JADHAO; PANDEY; PANT *et al.*, 2024; ZHANG; MENG; MA; JI *et al.*, 2021a).

A análise dos espectros de alta resolução de O 1s revelou três ambientes distintos de oxigênio superficial para os biocarvões BC-MSA e BC-MSADES: grupos C–O (álcoois ou éteres), com picos centrados em ~533,4 eV; grupos C=O (cetonas, aldeídos ou ácidos carboxílicos), em ~531,4–531,5 eV; e funções oxigenadas mais eletronegativas, como ácidos carboxílicos (–COOH), hidroxilas fenólicas ou outras espécies oxigenadas residuais, com sinais em ~535,9–536,0 eV (SUN; BAI; WANG; CAO *et al.*, 2023).

No BC-MSA, observou-se predominância de grupos C–O (57,3%), seguidos por C=O (41,9%) e uma contribuição mínima de funções oxigenadas em maior energia de ligação (0,8%) (PAM; HIR; ABDULLAH; TAN, 2021). Já no BC-MSADES, as proporções de C–O (48,3%) e C=O (48,9%) foram praticamente equivalentes, sugerindo uma funcionalização mais equilibrada entre as espécies oxigenadas. Essa redistribuição pode estar associada à atuação sinérgica do solvente eutético profundo, cuja composição pode promover alterações nas propriedades reacionais do meio, como polaridade, acidez efetiva e capacidade de solvatação, modulando a ação do ácido metanossulfônico e favorecendo a oxidação de grupos C–O em C=O durante a pirólise.

No caso do BC-MSADES, a utilização do solvente eutético profundo formado por ChCl e MSA durante a etapa de modificação pré-pirólise pode ter criado um microambiente eutético que favorece reações redox e reorganização superficial da matriz carbonácea. Essa modulação eutética pode explicar o aumento da terceira contribuição (2,3%), associada a grupos oxigenados mais ácidos, como carboxilas e fenóis, em comparação ao BC-MSA, no qual o MSA atuou isoladamente. Tais grupos permanecem detectáveis mesmo após a carbonização, sugerindo que a modificação eutética influenciou a química superficial final do biocarvão (ZHANG; MENG; MA; JI *et al.*, 2021a).

Essas diferenças na composição e nos ambientes de oxigênio evidenciam o impacto do tratamento com MSA isolado e com o solvente eutético ChCl:MSA sobre a química de superfície dos biocarvões. A combinação entre os dados de XPS e FTIR demonstram de forma complementar que a supressão de grupos voláteis da biomassa original e introdução seletiva de novas funcionalidades oxigenadas e estruturais nos biocarvões modificados depende do tipo de tratamento realizado.

3.2. Estudos adsortivos

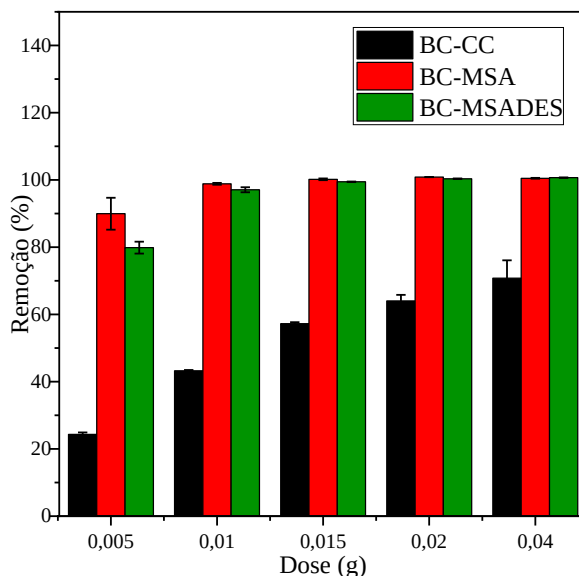
Diante dos resultados preliminares de adsorção, biossorventes e biocarvões contendo MSA na composição do agente modificante foram superiores comparados aos demais materiais, sendo os biocarvões BC-MSA e BC-MSADES superiores aos respectivos biossorventes. Assim, os ensaios de adsorção foram realizados para BC-MSA e BC-MSADES, sendo comparados ao material BC-CC quando pertinente.

3.2.1. Efeito de dose

O efeito da dose sobre a remoção do herbicida picloram pelos biocarvões BC-CC, BC-MSA e BC-MSADES foi avaliado variando-se a massa de adsorvente entre 0,005 e

0,04 g em 10 mL de solução do contaminante (20 mg L^{-1} , pH 2,00). Os resultados, representados na Figura 2.10, indicam que a eficiência adsortiva é fortemente dependente da modificação superficial dos materiais.

Figura 2.10. Efeito de dosagem dos materiais BC-CC, BC-MSA e BC-MSADES. Condições: $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ Picloram; dose: 0,05-4,00 g L^{-1} ; pH 2,00; 24 h; 120 rpm; e $25,0^\circ\text{C}$.



Fonte: Da autora (2025).

O material BC-CC apresentou remoção crescente com o aumento da dose, partindo de 24,3% na menor dosagem para 71 % na maior. Tal comportamento está relacionado à ampliação da área superficial disponível e do número de sítios ativos com o aumento da massa do adsorvente (MOHAMED FLAFEL; RAFATULLAH; LALUNG; THAPAR KAPOOR *et al.*, 2024). Os biocarvões BC-MSA e BC-MSADES apresentaram desempenho similar e expressivamente superior ao BC-CC, com remoções superiores a 80% já na menor dose avaliada. A remoção alcançou valores próximos a 100% em 1 g L^{-1} .

Com base nesses resultados, observa-se que doses entre 0,01 e 0,015 g são suficientes para atingir a remoção máxima de picloram com os materiais modificados. Dessa forma, a dose de 0,015 g foi selecionada para os experimentos subsequentes.

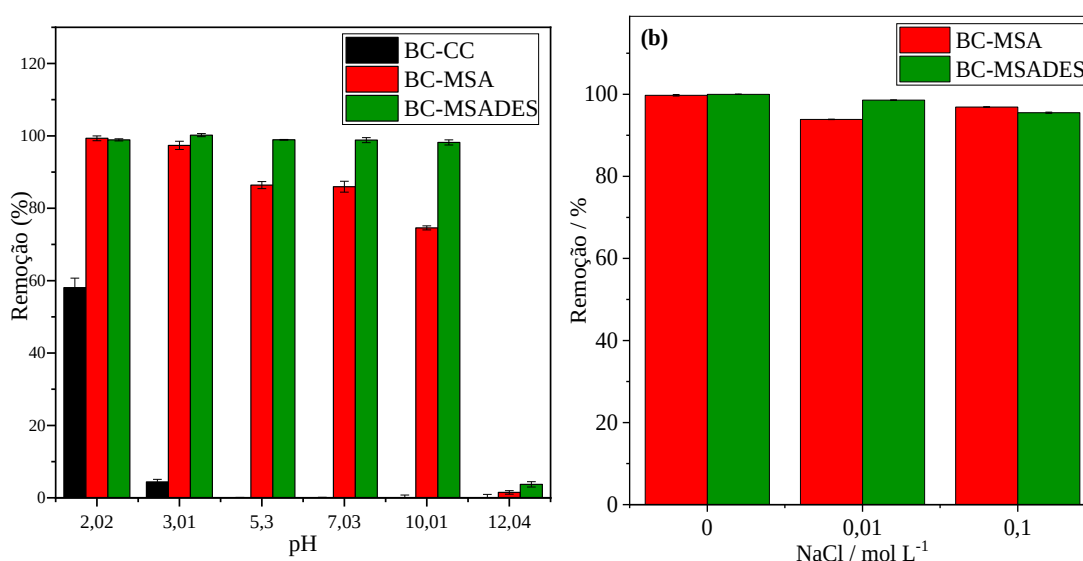
3.2.2. Efeito de pH e força iônica

A influência do pH sobre a remoção de picloram pelos biocarvões foi investigada em pH variando de 2,0 a 12,0 (Figura 2.11a). O material BC-CC apresentou remoção importante apenas em pH 2,0 (58,1%), sendo praticamente nula nos demais valores de pH, mesmo na faixa de pH entre o pKa do picloram, de aproximadamente 2,3, e o pH_{PCZ}

do biocarvão (7,62), em que o picloram e a superfície do BC-CC apresentam cargas de sinal opostos (FRANCO; SILVA; DA BOIT MARTINELLO; DIEI *et al.*, 2021). Esse resultado sugere que interações por ligação de hidrogênio em pH 2,0 devem atuar como importante mecanismo de remoção do picloram.

Observou-se que BC-MSA e BC-MSADES, apresentarem excelente desempenho de remoção em ampla faixa de pH, no qual o BC-MSADES destacou-se em relação ao BC-MSA ao longo de quase toda a faixa estudada, mantendo remoções superiores a 98% até pH 10,0. O BC-MSA também apresentou desempenho elevado até pH 10, alcançando 74,5% de remoção nessa condição.

Figura 2.11. Efeito a) pH e b) força iônica na remoção de picloram. Condições: 25,0 °C; 120 rpm; 24h de tempo de contato; concentração inicial de 20,0 mg L⁻¹; 1,5 g L⁻¹ de biocarvão, sem ajuste de pH para o efeito da força iônica.



Fonte: Da autora (2025).

A elevada porcentagem de remoção de picloram em pH moderadamente alcalino (7 a 10) pode ser atribuída aos grupos funcionais introduzidos pelas modificações pré-pirólise, que favorecem interações como ligações de hidrogênio e possíveis interações hidrofóbicas (MWAKALESI; POTTER, 2020; SOUZA; LOBATO; CAMARGOS; FERREIRA *et al.*, 2024; VINAYAGAM; JOGI; MURUGESAN; GOVEAS *et al.*, 2025). Tais mecanismos ajudam a minimizar o efeito da repulsão eletrostática, uma vez que o picloram encontra-se predominantemente na forma aniônica nessa faixa de pH, e os biocarvões apresentam carga superficial negativa, com pH_{PCZ} mais baixos do que o BC-CC (BC-MSA: 3,14; BC-MSADES: 2,05).

Em pH 12, todos os materiais apresentaram queda abrupta de eficiência. Isso ocorre devido à intensificação da carga negativa nas superfícies dos biocarvões, muito

acima de seus respectivos pH_{PCZ} , somada à forma totalmente dissociada e altamente solvatada do picloram e à competição dos íons OH^- por sítios ativos do adsorvente (ALMAHRI; ABOU-MELHA; KATOUAH; AL-BONAYAN *et al.*, 2023; FRANCO; SILVA; DA BOIT MARTINELLO; DIEL *et al.*, 2021). Tais condições inibem não apenas os mecanismos eletrostáticos, como também as interações mais fracas, inviabilizando a adsorção.

O efeito da força iônica foi avaliado utilizando-se soluções contendo diferentes concentrações de NaCl (0, 0,01 e 0,1 mol L⁻¹) (Figura 2.11b). Em geral, a variação da força iônica não afetou o desempenho dos biocarvões modificados. Na ausência de eletrólito, o BC-MSA e o BC-MSADES apresentaram remoções de 99,77% e 100,0%, respectivamente. Em 0,01 mol L⁻¹, as remoções foram de 93,89% (BC-MSA) e 98,58% (BC-MSADES), enquanto em 0,1 mol L⁻¹ registraram-se valores de 96,91% e 95,51%, respectivamente. A pequena influência do NaCl sugere que o mecanismo de adsorção não é exclusivamente eletrostático, e que a redução observada em concentrações mais altas de eletrólito podem estar mais relacionadas à capacidade que os íons Na^+ e Cl^- têm de competir ou reduzir a acessibilidade do picloram aos sítios ativos da superfície. Esse comportamento indica a possível contribuição de mecanismos adicionais, como interações hidrofóbicas ou complexação superficial, para a remoção do picloram (DE CASTRO; PENIDO; SOUZA; CAMARGOS *et al.*, 2023; SOUZA; LOBATO; CAMARGOS; FERREIRA *et al.*, 2024).

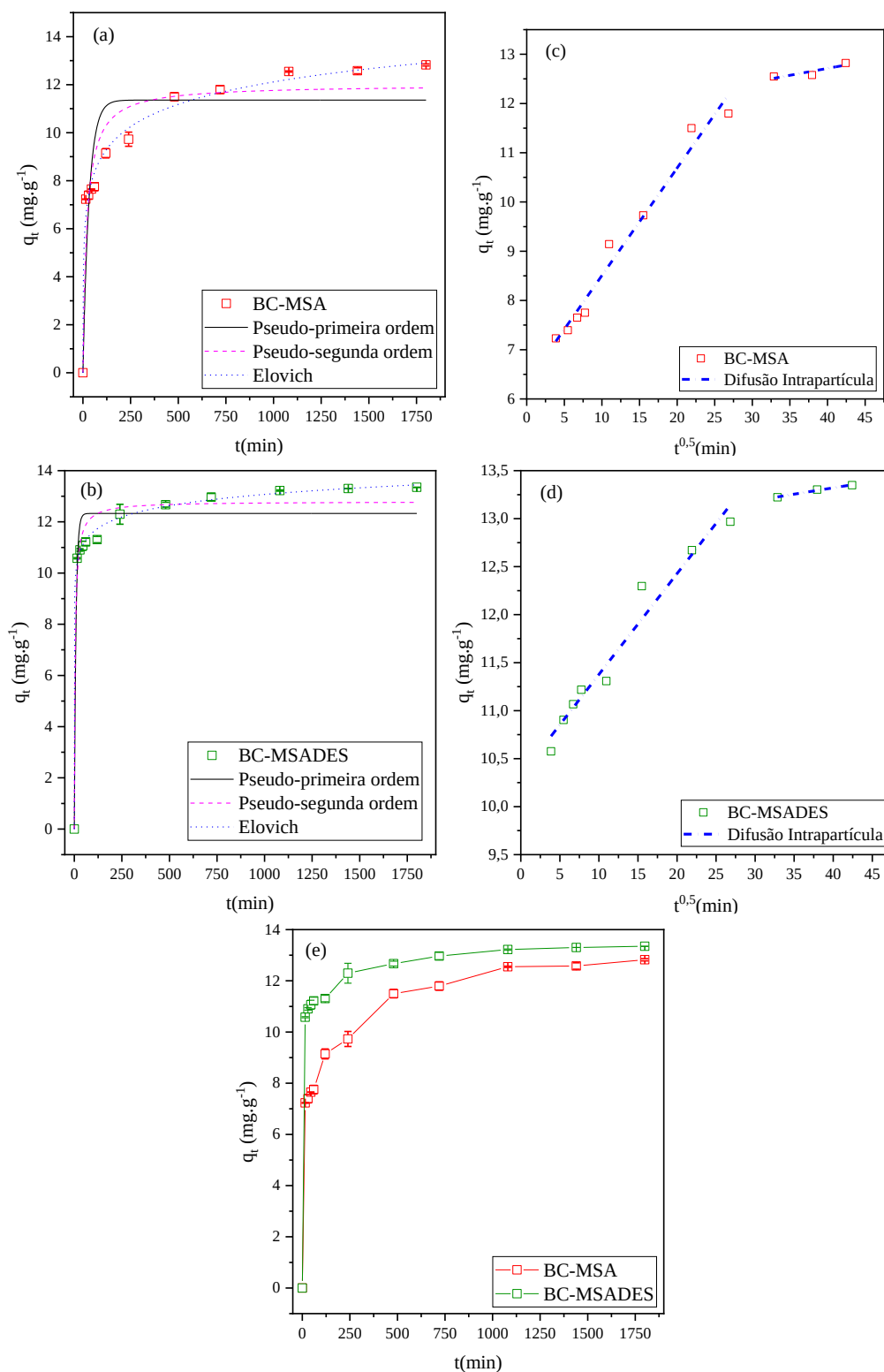
Além disso, a manutenção da alta eficiência em meio salino é vantajosa para aplicações em efluentes reais, onde a força iônica é variável, porém geralmente baixa. Cabe destacar que os testes de força iônica foram conduzidos sem ajuste de pH, utilizando o pH natural da solução (~3,5), condição em que os materiais já haviam demonstrado excelente capacidade de remoção, o que reforça sua aplicabilidade prática em sistemas reais.

3.2.3. Cinética de adsorção e estudos de equilíbrio

3.2.3.1. Cinética

A cinética de adsorção permite descrever a taxa de transferência do adsorvato para a superfície do adsorvente ao longo do tempo, sendo essencial para compreender os mecanismos do processo e estimar o tempo de equilíbrio (SOUZA; LOBATO; CAMARGOS; FERREIRA *et al.*, 2024). A cinética de adsorção do picloram pelos biocarvões BC-MSA e BC-MSADES é apresentada na Figura 2.12.

Figura 2.12. a, b) Curvas de cinéticas de adsorção e c, d) q_t versus $t^{0,5}$; e) Gráfico comparativo entre as curvas cinéticas. Condições de adsorção: picloram 20,0 mg L⁻¹; Dose 1,50 g⁻¹, 25,0 °C. As barras de erro representam os desvios-padrões do valor médio. As linhas representam as curvas de ajuste para os modelos avaliados obtidas por regressão não linear.



Fonte: Da autora (2025).

O equilíbrio de adsorção foi alcançado em aproximadamente 18 h para ambos biossorventes, indicando um processo relativamente lento. Em comparação, outros materiais derivados de casca de cacau, como biocarvões ativados com ZnCl_2 ou compósitos com nanopartículas magnéticas, apresentaram equilíbrios rápidos, entre 150 min e 8 h, dependendo do contaminante e da modificação empregada (ERÇAĞ; KANMAZ; BUĞDAYCI; HİZAL, 2022; VILLABONA-ORTÍZ; TEJADA-TOVAR; ORTEGA-TORO, 2021).

Os dados dos parâmetros de ajuste obtidos pela aplicação dos diferentes modelos são apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Parâmetros cinéticos estimados para adsorção de picloram nos biocarvões BC-MSA e BC-MSADES. Condições: [Picloram] = 20,0 mg L⁻¹, 1,50 g L⁻¹ de biocarvão, 120 rpm, sem ajuste de pH, e 25,0 °C.

Parâmetros-Cinética ^a	BC-MSA	BC-MSADES
q_e (exp)/ mg g ⁻¹	12,82	13,35
Pseudo-primeira ordem (PPO)		
q_e (teo) ^b / mg g ⁻¹	11,36	12,33
k_1 / min ⁻¹	3,14x10 ⁻⁰²	11,28 x10 ⁻⁰²
ERRSQ / mg ² g ⁻²	25,13	8,25
R^2	0,825	0,943
Pseudo-segunda ordem (PSO)		
q_e (teo) ^b / mg g ⁻¹	12,00	12,80
k_2 / (kg mg ⁻¹ min ⁻¹)	4,15 x10 ⁻⁰³	1,68 x10 ⁻⁰²
ERRSQ / mg ² g ⁻²	11,57	3,42
R^2	0,919	0,976
Elovich		
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	10,92	571487,04
β (mg g ⁻¹)	0,74	1,60
ERRSQ / mg ² g ⁻²	1,50	0,26
R^2	0,989	0,998
Difusão Intrapartícula		
C_1 (mg kg ⁻¹)	6,32	10,32
k_1 (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	0,22	0,10
$R^2_{(I)}$	0,974	0,961

^a Parâmetros dos modelos de regressão não linear, exceto para o modelo de difusão intrapartícula, que foram obtidos por regressão linear. ^b Valor teórico estimado pelo modelo.

Fonte: Da autora (2025).

Para o material BC-MSA, o modelo de Elovich apresentou o melhor ajuste, com coeficiente de determinação elevado ($R^2 = 0,989$) e o menor erro quadrático médio (1,50 mg² g⁻²), superando os modelos de PSO ($R^2 = 0,919$) e PPO ($R^2 = 0,825$). De maneira similar, o BC-MSADES apresentou excelente ajuste pelo modelo de Elovich ($R^2 = 0,998$,

ERRSQ = 0,26 mg² g⁻²), seguido pelo modelo de PSO ($R^2=0,976$). Em ambos os casos, o modelo de PPO apresentou menor adequação, com subestimação de q_e e maior erro.

O modelo de Elovich se destaca em sistemas com superfícies heterogêneas, sendo baseado na suposição de que a energia de ativação da adsorção aumenta com o tempo, à medida que sítios de maior afinidade são ocupados inicialmente, restando posteriormente locais de menor acessibilidade ou energia (ANUMASAHUN; AKINOLA; BELLO; AGBOOLA *et al.*, 2023; TSENG; TRAN; JUANG, 2022). Isso sugere que a adsorção do picloram em ambos os biocarvões ocorre em múltiplos tipos de sítios ativos com diferentes níveis de energia, o que é coerente com os efeitos das modificações químicas realizadas (SOUZA; LOBATO; CAMARGOS; FERREIRA *et al.*, 2024).

O parâmetro α , que representa a taxa de adsorção inicial no modelo de Elovich, foi notavelmente alto para o BC-MSADES, em contraste com o valor mais moderado para o BC-MSA. Esse valor elevado pode estar relacionado ao comportamento dos dados experimentais para esse adsorvente, visto que a porcentagem de remoção é elevada já no primeiro ponto em 15 min, caracterizando uma elevada inclinação inicial da curva de q_e versus t . Não necessariamente esse elevado valor pode ser interpretado como um indicativo de alta afinidade inicial entre o adsorvente e o picloram, mas pode significar que a resistência de transferência de massa externa é muito baixa e a ocupação dos sítios mais energéticos ocorre instantaneamente. Essa característica pode estar associada à presença de grupos funcionais mais expostos e acessíveis logo nas fases iniciais da adsorção, promovendo um rápido acúmulo de massa adsorvida nos primeiros minutos do processo. Ainda que o valor de α seja elevado, o modelo Elovich não pressupõe adsorção ilimitada, ou seja, o aumento da energia de ativação ao longo do tempo e o fator β (relacionado à cobertura da superfície) garantem que o sistema evolua para o equilíbrio, como observado experimentalmente após cerca de 18 h (GONÇALVES DOS SANTOS; DESTEFANI PAQUINI; LEITE QUINTELA; ROBERTO PROFETI *et al.*, 2025; SAIDI; REGUIG; EL AMINE MONIR; ALTHAGAFI *et al.*, 2025).

A avaliação do modelo de difusão intrapartícula indicou a presença de múltiplas etapas no processo de adsorção do picloram, sugeridas pelas diferentes regiões lineares observadas nos perfis temporais. Na primeira região linear de cada curva, associada à etapa inicial da adsorção, o coeficiente k_1 foi maior para o BC-MSA (0,22 mg g⁻¹ min^{-0.5}), indicando uma difusão intrapartícula mais rápida no início do processo. O BC-MSADES apresentou um valor de intercepto C_1 mais elevado (10,32 mg kg⁻¹), o que sugere maior espessura da camada de filme líquido e, portanto, maior resistência à transferência externa

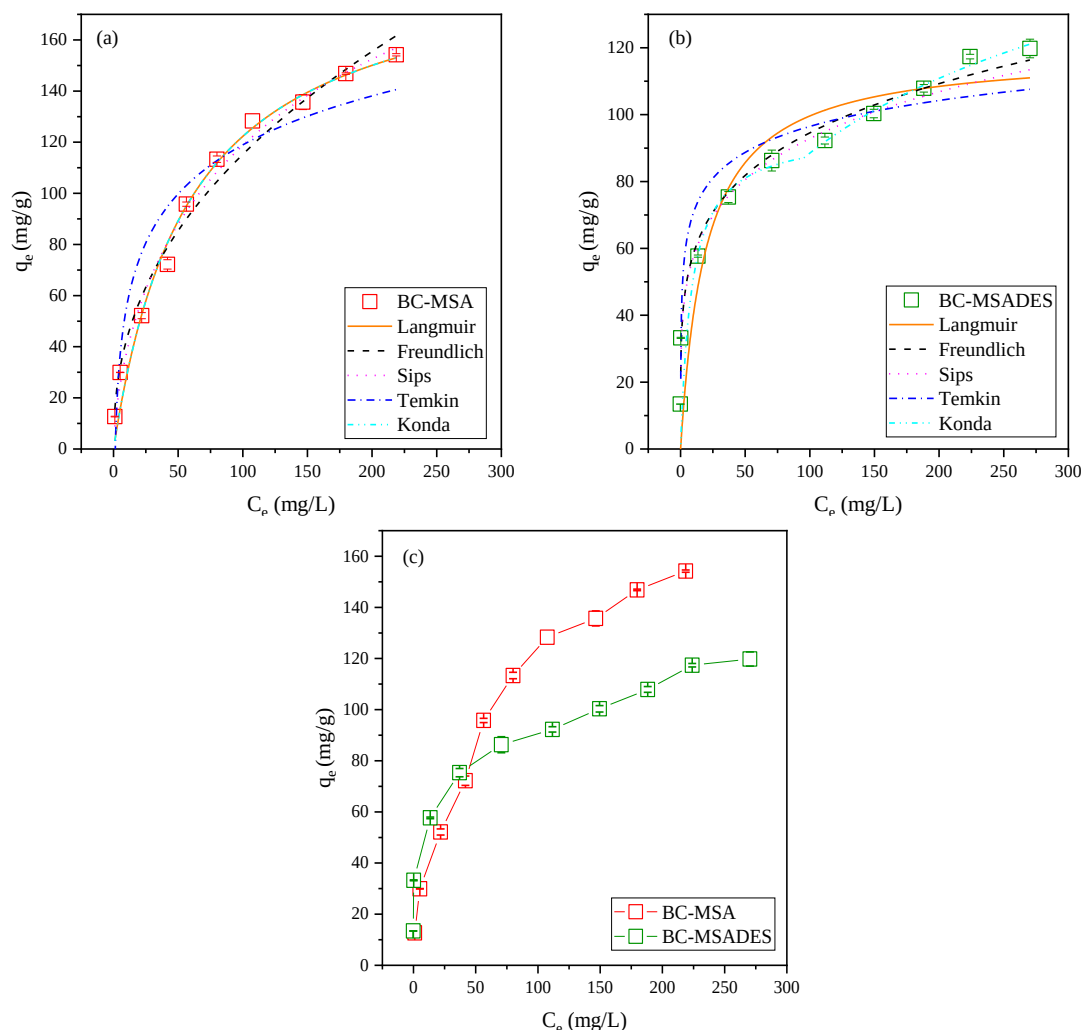
de massa. O fato de C_1 ser significativamente diferente de zero confirma que a difusão intrapartícula não foi o único mecanismo atuante nessa fase inicial, havendo contribuição relevante da difusão no filme líquido (ALMAHRI; ABOU-MELHA; KATOUAH; AL-BONAYAN *et al.*, 2023; SOUZA; LOBATO; CAMARGOS; FERREIRA *et al.*, 2024).

A análise comparativa entre os materiais reforça o melhor desempenho do BC-MSADES (Figura 2.12e). Desde os primeiros minutos, esse adsorvente apresentou maior taxa de adsorção e capacidade final de remoção, atingindo valores mais elevados de q_t ao longo do tempo. Apesar de os biocarvões alcançaram o equilíbrio em tempos similares, a modificação com o DES favoreceu as taxas de remoção iniciais, tornando o BC-MSADES mais eficaz no processo de remoção do contaminante.

3.2.3.2. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção para o BC-MSA e o BC-MSADES são apresentadas na Figura 2.13.

Figura 2.13. a, b) Isoterma de adsorção do picloram e ajustes dos modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Sips, Temkin e Konda; c) Gráfico comparativo entre as isotermas dos biocarvões. Condições de adsorção: Dosagem 1.50 g L^{-1} , $25.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$. As barras de erro representam os desvios-padrões do valor médio.



Fonte: Da autora (2025).

As isotermas obtidas para ambos os materiais (Figuras 2.13a e 2.13b) apresentaram perfis típicos de adsorção favorável, com incremento de q_e à medida que a concentração de equilíbrio (C_e) aumenta. Observa-se que nenhuma das curvas atingiu uma região clara de platô, o que não impede a análise do q_e experimental, mas limita a determinação precisa da capacidade máxima de saturação dos sítios ativos. Essa ausência de saturação está relacionada à baixa solubilidade do picloram em meio aquoso, que restringe a obtenção de soluções com concentrações mais elevadas, dificultando a avaliação do comportamento do sistema sob condições de alta carga adsortiva. Comparando os dois materiais, o BC-MSA apresentou q_e consistentemente superior em quase toda a faixa de concentração estudada, enquanto o BC-MSADES exibiu desempenho mais moderado. Entretanto, destaca-se que as curvas se cruzam em baixas

concentrações (Figura 2.13c), sugerindo que, nesta faixa, a afinidade inicial do BC-MSADES pelo contaminante pode ser comparável ou ligeiramente superior, possivelmente em função de diferenças na distribuição e acessibilidade dos sítios ativos (SOUZA; LOBATO; CAMARGOS; FERREIRA *et al.*, 2024).

Tabela 2. 6. Parâmetros de ajuste dos modelos das isotermas de adsorção estimados para BC-MSA e BC-MSADES. Condições: concentração inicial de 0 a 450,0 mg L⁻¹, 1,50 g L⁻¹ de biocarvão, 120 rpm, sem ajuste de pH, e 25,0 °C.

Parâmetros Isotérmicos ^a	BC-MAS	BC-MSADES
q_e (exp) / mg g ⁻¹	154	120
Langmuir		
K_L (teo) / L mg ⁻¹	1,70 x10 ⁻⁰²	5,10x10 ⁻⁰²
$q_{e\ MAX}$ (teo) / mg g ⁻¹	194,14	119,01
ERRSQ / mg ² g ⁻²	391,00	1639,77
R ²	0,980	0,857
AIC	40,66	55,00
Freundlich		
K_F (teo) / L mg ⁻¹	15,74	36,20
n_F	2,31	4,80
ERRSQ / mg ² g ⁻²	369,03	361,65
R ²	0,983	0,968
AIC	40,08	39,88
Sips		
K_S (teo) / L mg ⁻¹	5,50 x10 ⁻⁰³	3,95 x10 ⁻⁰⁷
$q_{e\ MAX}$ (teo) / mg g ⁻¹	296,40	1000
n_s	6,60 x10 ⁻⁰¹	2,20 x10 ⁻⁰¹
ERRSQ / mg ² g ⁻²	222,71	421,96
R ²	0,990	0,952
AIC	37,03	43,42
Temkin		
A_T (L mg ⁻¹)	7,40 x10 ⁻⁰¹	56,20
b_T	8,90 x10 ⁻⁰²	2,21 x10 ⁻⁰¹
ERRSQ / mg ² g ⁻²	2111,11	1036,94
R ²	0,906	0,909
AIC	57,52	50,41
Konda		
K_1 (teo) / L mg ⁻¹	1,70 x10 ⁻⁰²	1,170 x10 ⁻⁰¹
K_2 (teo) / L mg ⁻¹	5,0 x10 ⁻⁰³	2,50 x10 ⁻⁰³
$q_{e\ MAX}$ (teo) / mg g ⁻¹	194,13	94,84
b_K	235,64	95,35
ERRSQ / mg ² g ⁻²	391,00	1254,35
R ²	0,982	0,890
AIC	44,66	56,32

^aParâmetros dos modelos obtidos por regressão não linear.

Fonte: Da autora (2025).

O modelo de Sips apresentou o melhor ajuste estatístico para o BC-MSA, com o menor valor de AIC (37,03), menor ERRSQ (222,71 mg² g⁻²) e maior coeficiente de

determinação ($R^2 = 0,990$). Quanto ao parâmetro n_s , valores mais altos indicam maior heterogeneidade da superfície (JEMUTAI-KIMOSOP; OKELLO; SHIKUKU; ORATA *et al.*, 2022). Isso foi observado para o BC-MSA em comparação ao BC-MSADES, reforçando a ideia de que a modificação com DES resultou em uma superfície menos heterogênea, entretanto, resultados de caracterização, como MEV e XPS, indicam a presença de múltiplos ambientes químicos em ambos os materiais, mas não permitem estabelecer uma hierarquia clara de heterogeneidade entre eles.

O modelo de Freundlich, por sua vez, também apresentou bom desempenho para o BC-MSA, com AIC de 40,08 e R^2 de 0,983. A constante n_F (2,31) indica uma adsorção favorável e a presença de sítios heterogêneos, o que é coerente com a modificação do material por MSA (FREUNDLICH, 1907; JEMUTAI-KIMOSOP; OKELLO; SHIKUKU; ORATA *et al.*, 2022). O modelo de Langmuir apresentou um desempenho intermediário (AIC = 40,66; $R^2 = 0,980$), com valor teórico de $q_{\max}$ (194,14 mg g⁻¹).

O modelo de Konda, embora com bom R^2 (0,982), foi penalizado no AIC (44,66) pelo maior número de parâmetros, não se mostrando superior aos demais. Por fim, o modelo de Temkin apresentou o menor desempenho nos ajustes, indicando baixa adequação aos dados experimentais deste sistema.

Para o material BC-MSADES, o melhor ajuste foi obtido pelo modelo de Freundlich, que apresentou o menor valor de AIC (39,88), aliado a um bom coeficiente de determinação ($R^2 = 0,968$) e menor ERRSQ de 361,65 mg² g⁻². O valor de $n_F = 2,80$ reforça a adsorção favorável, com maior heterogeneidade superficial (JEMUTAI-KIMOSOP; OKELLO; SHIKUKU; ORATA *et al.*, 2022; MASHOENE; LEUDJO TAKA; AKPOTU; LAWAL *et al.*, 2023). A performance superior do modelo de Freundlich em relação ao de Langmuir (AIC = 55,00; $R^2 = 0,857$) indica que, para este material, a hipótese de sítios heterogêneos com energias de interação variadas é mais adequada (LAWAL; KLINK; NDUNGU, 2019). O modelo de Langmuir foi claramente o menos representativo, apresentando o maior ERRSQ (1639,77 mg² g⁻²) e o menor R^2 entre os modelos.

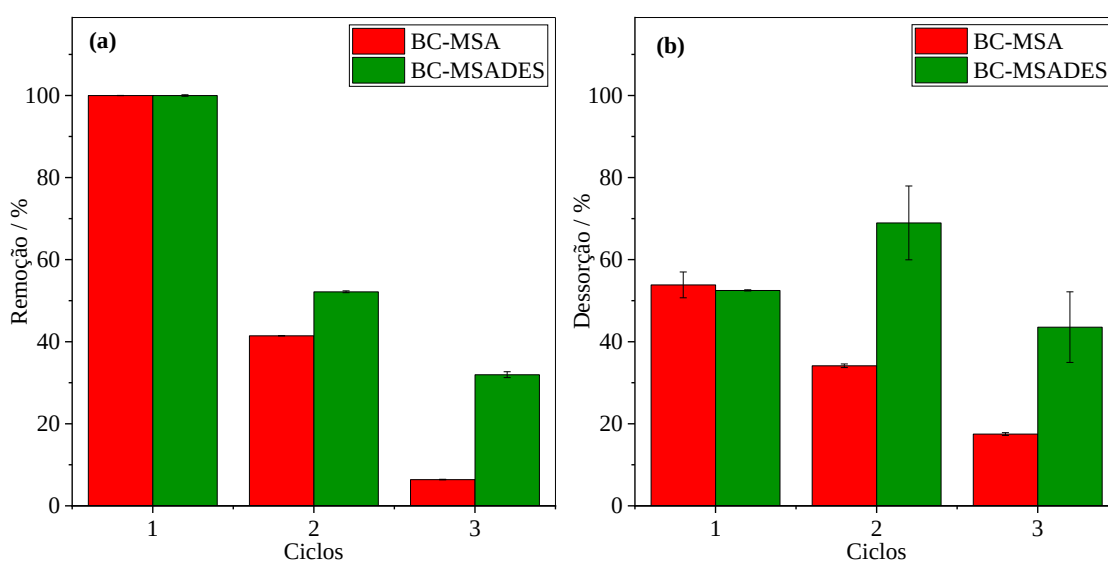
O modelo de Sips, apesar de apresentar um R^2 elevado (0,952), teve AIC superior (43,42). Já o modelo de Temkin (AIC = 50,41) e Konda (AIC = 56,32) apresentaram ajustes inferiores, penalizados pelo elevado ERRSQ. Portanto, os formatos das curvas isotérmicas experimentais são consistentes com os ajustes obtidos: o BC-MSA manteve valores mais altos de q nas faixas de maior concentração, com inclinação mais

acentuada, enquanto o BC-MSADES apresentou variação mais gradual, em linha com as tendências previstas pelos modelos de Sips e Freundlich, respectivamente.

3.2.4. Reuso

A avaliação da estabilidade e reutilização dos materiais adsorventes em ciclos sucessivos é essencial para aplicações práticas e sustentáveis em processos de descontaminação. Nesse contexto, os biocarvões BC-MSA e BC-MSADES foram submetidos a três ciclos consecutivos de adsorção e dessorção, cujos resultados são apresentados na Figura 2.14.

Figura 2.14. a) % de remoção e b) % de dessorção dos materiais BC-MSA e BC-MSADES em ciclos sucessivos de reuso. Condições de adsorção: picloram 20.0 mg L⁻¹; dose = 2.0 g L⁻¹; 120 rpm; 25.0 °C. As barras de erro representam os desvios-padrão do valor médio.



Fonte: Da autora (2025).

No primeiro ciclo, ambos os biocarvões demonstraram remoção completa do picloram (100%), comportamento já esperado com base nos resultados previamente obtidos nos testes anteriores. Contudo, ao longo dos ciclos de reuso, verificou-se uma queda progressiva na eficiência adsorptiva, especialmente acentuada no BC-MSA, que apresentou apenas 6,4% de remoção no terceiro ciclo, enquanto o BC-MSADES manteve 31,96%. Essa diferença evidencia não apenas uma maior estabilidade do desempenho do BC-MSADES, mas também uma capacidade superior de regeneração entre os ciclos, aspecto que se torna mais evidente ao analisar os dados de dessorção.

O BC-MSADES, que adsorveu mais, também foi o que mais dessorveu (52,5%, 69% e 43,5% nos ciclos 1, 2 e 3, respectivamente). Esse comportamento sugere que as

interações entre o picloram e o BC-MSADES são predominantemente físicas (como forças de van der Waals ou interações hidrofóbicas), o que favorece a reversibilidade do processo e, conseqüentemente, a reutilização do material (ALMAHRI; ABOU-MELHA; KATOUAH; AL-BONAYAN *et al.*, 2023). Por outro lado, o BC-MSA apresentou dessorções mais baixas (53,9%, 34,1% e 17,5%), o que indica que parte das moléculas de picloram permaneceu fortemente ligada à superfície do adsorvente, o que pode explicar a menor eficiência de remoção nos ciclos sequenciais. (MUTABAZI; QIU; SONG; LI *et al.*, 2024; SOUZA; LOBATO; CAMARGOS; FERREIRA *et al.*, 2024).

Esse acúmulo pode estar relacionado à ocorrência de interações químicas mais específicas no BC-MSA, como ligações de hidrogênio, dipolo permanente ou mesmo complexação superficial, que tornam o processo de dessorção menos eficiente (MUTABAZI; QIU; SONG; LI *et al.*, 2024). Como consequência, os sítios ativos ficam ocupados de maneira irreversível ou parcialmente bloqueada, reduzindo significativamente a capacidade de remoção nas etapas seguintes. Essa adsorção mais forte e menos reversível compromete o desempenho do material ao longo dos ciclos, revelando limitações em sua aplicação para reuso sucessivo.

Dessa forma, a análise conjunta dos dados de adsorção e dessorção evidencia que o BC-MSADES não apenas apresenta maior capacidade de remover o contaminante nesta faixa de concentração, como também mantém melhor estabilidade e regeneração do desempenho entre os ciclos. Tal comportamento pode estar associado à modificação da superfície pelo solvente eutético, que além da possibilidade de aumento da heterogeneidade superficial, pode ter promovido a formação de sítios mais acessíveis e interações menos energéticas, favorecendo a dessorção do contaminante e a reutilização do material.

3.3. Mecanismos de adsorção

A elucidação dos mecanismos de adsorção é fundamental para entender como as propriedades físico-químicas dos adsorventes influenciam a interação com o contaminante. No presente estudo, os biocarvões BC-MSA e BC-MSADES apresentaram comportamentos adsorptivos distintos frente ao herbicida picloram, o que reflete diferenças estruturais e superficiais resultantes das modificações químicas.

As análises de caracterização indicam alterações importantes na superfície dos materiais. A modificação com DES conferiu ao BC-MSADES indicação de maior acidez superficial, bem como presença de grupos oxigenados e sulfunados, notadamente SO_3H ,

carboxilas e fenóis, conforme observado nas análises de XPS, FTIR e titulação ácido-base. Tais grupos são conhecidos por fornecer sítios ativos com potencial para diferentes tipos de interação química e física (AHMED; LIAO; VENKATESAN; LIU *et al.*, 2025; MISHRA; RAM JADHAO; PANDEY; PANT *et al.*, 2024). O valor mais baixo de ponto de carga zero para esse material também indica uma superfície mais ácida, o que favorece a interação com moléculas neutras ou fracamente aniônicas, como o picloram em pH próximo à neutralidade (NUNES; SANTOS; MARTINS, 2023). Já o BC-MSA, embora também funcionalizado, apresentou indicação de menor diversidade funcional e acidez relativa ligeiramente inferior, o que pode influenciar a força e o tipo de interação predominante.

A modelagem cinética revelou que ambos os materiais seguem melhor o modelo de Elovich, característico de superfícies heterogêneas e processos nos quais a energia de ativação varia ao longo do tempo. Esse comportamento sugere que os sítios de alta afinidade são ocupados nos estágios iniciais da adsorção, com posterior preenchimento de sítios de menor energia. O valor elevado de α no BC-MSADES indica compatibilidade com maior disponibilidade inicial de sítios reativos de alta energia, o que está em consonância com a presença de grupos funcionais fortemente ácidos e bem distribuídos (ANUMASAHUN; AKINOLA; BELLO; AGBOOLA *et al.*, 2023; DE CASTRO; PENIDO; SOUZA; CAMARGOS *et al.*, 2023). A análise de difusão intrapartícula ainda mostrou múltiplas etapas, com envolvimento tanto de difusão externa (camada de filme) quanto interna (nos poros), o que reforça a complexidade do transporte de massa nos materiais porosos estudados. Em ambos os casos, os interceptos diferentes de zero nos modelos de difusão indicam que essa etapa não é o único fator limitante, sendo complementada por resistências na interface sólido-líquido (ALMAHRI; ABOU-MELHA; KATOUAH; AL-BONAYAN *et al.*, 2023).

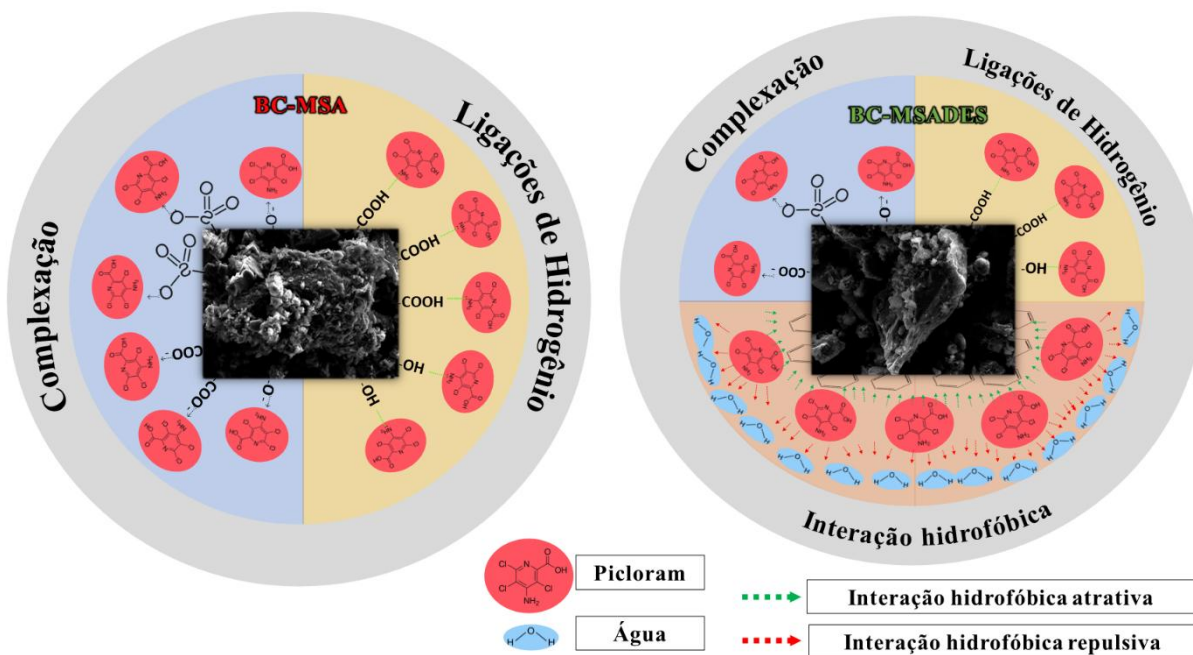
Com base nas isotermas de adsorção, diferentes perfis de interação puderam ser inferidos. O BC-MSA foi melhor descrito pelo modelo de Sips, que combina a hipótese de heterogeneidade da superfície (Freundlich) com a existência de um número limitado de sítios ativos (Langmuir) (SIPS, 1948). A superestimação de $q_{\max}$ e a forma ascendente da curva sugerem que a adsorção ocorre de modo forte e preferencial em certos sítios, provavelmente por interações químicas específicas, como ligações de hidrogênio, interações ácido-base de Lewis (incluindo complexação) associados com os grupos sulfonados introduzidos pelo MSA (AHMED; LIAO; VENKATESAN; LIU *et al.*, 2025). Esse tipo de interação, mais direcionado e menos reversível, também é compatível com

os resultados de dessorção, que mostraram menor regeneração do BC-MSA após os ciclos de uso.

Por outro lado, o ajuste da isoterma de Freundlich ao BC-MSADES indica um processo de adsorção mais distribuído entre sítios de diferentes afinidades, favorecendo predominantemente interações físicas, como forças de Van der Waals, interações hidrofóbicas e dipolo-dipolo (SOUZA; LOBATO; CAMARGOS; FERREIRA *et al.*, 2024). Essa interpretação é sustentada principalmente pelos ajustes isotérmicos e pela maior reversibilidade observada nos testes de dessorção. Essas interações, embora relativamente fracas, são seletivas e reversíveis, o que pode explicar tanto a eficiência inicial quanto a maior dessorção observada nesse material. Além disso, sob condições ligeiramente ácidas, tais interações podem ser intensificadas pela polarização das cargas, contribuindo para a seletividade adsortiva do BC-MSADES (CHEN; ZHEN; MENG; YU *et al.*, 2024; PANWARIA; DAS, 2022; YI; ZUO; WEI; FU *et al.*, 2020).

De forma geral, os dados obtidos apontam para a coexistência de múltiplos mecanismos nos materiais estudados, mediados pela morfologia porosa dos biocarvões, pela heterogeneidade dos sítios ativos e pelas propriedades químicas específicas introduzidas pelas modificações (figura 2.15). As interações físicas, sobretudo Van der Waals, hidrofóbicas e dipolo-dipolo, foram mais relevantes no BC-MSADES, favorecendo a reversibilidade do processo e o reuso do material. Em contraste, o BC-MSA apresentou tendência ao predomínio de interações químicas específicas, como ligações de hidrogênio e interações ácido-base de Lewis, incluindo processos de complexação, que resultaram em adsorção mais forte, porém menos regenerável (CHENG; WANG; SHEN; YAN *et al.*, 2022; QIU; SHAO; SHI; YANG *et al.*, 2022; ZHONG; MAO; CHANG; GUO *et al.*, 2025). Ambas as superfícies mostraram heterogeneidade significativa, mas modulada pela modificação química empregada. Por fim, a ocorrência de múltiplas etapas de difusão, incluindo resistência na camada de filme e transporte intrapartícula, influenciou a dinâmica de adsorção em ambos os materiais.

Figura 2.15. Representação esquemática dos mecanismos de adsorção do picloram pelos materiais BC-MSA e BC-MSADES.



Fonte: Da autora (2025).

Embora parte dos grupos SO_3H introduzidos possa sofrer degradação térmica durante a pirólise, os resultados de XPS e FTIR confirmam a permanência de espécies sulfuradas na superfície. Isso sugere que o enxofre não se mantém exclusivamente na forma sulfonada livre, mas pode ser incorporado à matriz aromática do biocarbão, formando ligações C-S , C-S-C ou estruturas S=O mais estáveis, que contribuem para a modificação química observada. Assim, a modificação com DES favoreceu a formação de uma superfície quimicamente diversificada e energeticamente equilibrada, capaz de combinar adsorção eficiente e reversível, enquanto o tratamento com MSA promoveu interações mais intensas, porém menos favoráveis à regeneração, revelando rotas distintas, porém complementares, no entendimento dos mecanismos de adsorção do picloram.

3.4. Avaliação de custo

Biocarbões derivados de biomassa vêm se destacando como materiais promissores para aplicações ambientais devido à abundância de matérias-primas, facilidade de preparo e custos relativamente baixos quando comparados a adsorventes comerciais, como carvões ativados (KAZEMI SHARIAT PANAHI; DEHHAGHI; OK; NIZAMI *et al.*, 2020; MANFRIN; GONÇALVES JR; SCHWANTES; CONRADI JR *et al.*, 2021). No

entanto, a modificação química desses materiais, embora melhore substancialmente sua eficiência adsorptiva, pode impactar diretamente sua viabilidade econômica, tornando necessária a análise dos custos envolvidos em sua produção (MANFRIN; GONÇALVES JR; SCHWANTES; CONRADI JR *et al.*, 2021).

A Tabela 2.7 apresenta a estimativa de custo (em reais) para obtenção de 1 kg dos biocarvões modificados BC-MSA e BC-MSADES, com base em experimentos em escala laboratorial e dados de mercado.

Tabela 2.7. Estimação do custo de produção de 1 kg de BC-MSA e BC-MSADES baseado na escala laboratorial.

Etapa do processo	Subetapa	Detalhamento dos custos	BC-MSA (R\$)	BC-MSADES (R\$)
Coleta da biomassa	Casca de cacau	Biomassa residual (custo desprezível)	0,00	0,00
Lavagem inicial	Água destilada	Lavagem até pH neutro (estimado)	2,00	2,00
Secagem (pré-tratamento) ^a	Estufa – 24 h, 1,1 kW	24 x 1,1 x 0,19	5,02	5,02
Processo de Moagem ^a	Processador – 1 h, 0,7 kW	1 x 0,7 x 0,19	0,63	0,63
Tratamento químico	Ácido MSA puro	~50 mL (770/500 × 50)	77,00 ^b	154,00 ^b
	Cloreto de colina (DES)	~30 g (1085/1000 × 30)	—	32,55 ^b
Agitação química ^a	1 h a 0,65 kW	1 x 0,65 x 0,19	0,12	0,12
Secagem (pós-tratamento) ^a	Estufa – 24 h, 1,1 kW	24 x 1,1 x 0,19	5,02	5,02
Pirólise ^a	Múfla – 2 h, 1,5 kW	2 x 1,5 x 0,19	0,57	0,57
Lavagem final	Água destilada	Lavagem até pH neutro (estimado)	2,00	2,00
Secagem final	Estufa – 24 h, 1,1 kW	24 x 1,1 x 0,19	5,02	5,02
TOTAL ESTIMADO			100,38	206,93

^a Estimativas foram obtidas multiplicando-se as horas, as unidades e o custo por unidade. A potência nominal do equipamento foi considerada e o custo da energia foi baseado na menor tarifa oferecida pela companhia de energia local; ^b Quantidade de reagente usado por quilograma de biocarvão.

Fonte: Da autora (2025).

O cálculo considerou os custos de reagentes químicos, consumo energético em cada etapa do processo e insumos auxiliares, como água destilada. Os valores foram

estimados com base no uso de casca de cacau como biomassa, a qual foi previamente lavada, seca, tratada quimicamente, pirolisada em mufla a 400 °C por 2 horas e, por fim, novamente lavada até pH neutro e seca em estufa por 24h.

O biocarvão BC-MSA, obtido por modificação com ácido metanossulfônico, apresentou um custo estimado de R\$ 100,38/kg. Já o BC-MSADES, funcionalizado com um solvente eutético profundo (DES) na proporção MSA:ChCl de 2:1, apresentou custo mais elevado, de R\$ 206,93/kg. Essa diferença se deve, principalmente, à maior quantidade de reagentes empregados e à inclusão do cloreto de colina, um insumo de maior custo unitário. Além disso, o consumo energético das etapas térmicas e de secagem contribui significativamente para o custo total, especialmente em condições de bancada (DE CASTRO; PENIDO; SOUZA; CAMARGOS *et al.*, 2023).

Apesar do maior custo de produção, o BC-MSADES demonstrou desempenho técnico superior nos ensaios de adsorção e reuso, o que justifica sua aplicação. Quando analisado sob a perspectiva do custo por miligrama de contaminante removido (calculado a partir da razão entre o custo por grama do material e sua capacidade máxima adsorptiva (q_{max})), os valores estimados foram de R\$ 0,000651 mg⁻¹ para o BC-MSA e R\$ 0,00172 mg⁻¹ para o BC-MSADES. Embora o valor do BC-MSADES seja superior, sua maior eficiência de dessorção, estabilidade ao longo dos ciclos e maior manutenção da capacidade adsorptiva representam vantagens operacionais importantes, especialmente para aplicações em sistemas regeneráveis, contínuos ou de médio-longo prazo (BATISTA; BARBOZA; SOUZA; MAGESTE *et al.*, 2025).

No entanto, avaliações recentes alertam para o fato de que nem todos os solventes eutéticos profundos são ambientalmente seguros. De acordo com (ABRANCHES; COUTINHO, 2023), algumas combinações, especialmente aquelas envolvendo ácidos fortes e com baixa biodegradabilidade, podem apresentar impactos ambientais consideráveis, contrariando a percepção generalizada de sustentabilidade. É o caso do sistema utilizado neste trabalho (ChCl:MSA), cuja elevada acidez e baixa taxa de biodegradação demandam atenção quanto ao descarte e segurança ambiental em aplicações em larga escala.

Por outro lado, o ácido metanossulfônico, componente principal do sistema, apresenta vantagens ambientais quando comparado a ácidos minerais convencionais, como o ácido sulfúrico. Dentre seus atributos positivos, destacam-se sua solubilidade em água, ausência de halogênios, maior estabilidade térmica e possibilidade de síntese por rotas mais limpas (MISHRA; RAM JADHAO; PANDEY; PANT *et al.*, 2024). Tais

características contribuem para sua classificação como um ácido mais "verde", especialmente no contexto de funcionalização de materiais e catálise homogênea. Assim, embora o DES utilizado neste estudo não seja isento de limitações ambientais, seu uso pode ser parcialmente justificado pelas vantagens operacionais, pela toxicidade relativamente menor do MSA e pela alta eficiência obtida no desempenho do adsorvente.

Estudos recentes reforçam a viabilidade econômica do uso de biocarvões como adsorventes. Por exemplo, biocarvão produzido a partir de resíduos de tâmara apresentou custo de produção de aproximadamente US\$ 1,06/kg, sendo mais econômico que o carvão ativado derivado de biomassa lenhosa, que custa cerca de US\$ 1,34/kg, além de apresentar menor impacto ambiental e desempenho adsorativo comparável (MANFRIN; GONÇALVES JR; SCHWANTES; CONRADI JR *et al.*, 2021).

Por fim, embora os custos estimados reflitam uma escala laboratorial, com impacto significativo da energia utilizada para secagem e pirólise, a implementação de processos otimizados em escala industrial, como secadores contínuos ou uso de fontes de calor residual, pode reduzir substancialmente esses valores (YILMAZ; KESKIN, 2024). Dessa forma, os resultados apresentados oferecem uma base comparativa relevante e demonstram a viabilidade técnica dos biocarvões modificados como alternativas promissoras frente a adsorventes convencionais, inclusive em termos econômicos quando considerados o desempenho adsorativo e a possibilidade de regeneração (DE CASTRO; PENIDO; SOUZA; CAMARGOS *et al.*, 2023).

4. CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo demonstraram o potencial da casca de cacau como precursor para o desenvolvimento de materiais adsorventes destinados à remoção do herbicida picloram. Embora os bioadsorventes obtidos a partir dessa biomassa tenham apresentado desempenho limitado, com baixas capacidades de remoção devido à natureza lignocelulósica pouco funcionalizada, as etapas subsequentes de modificação química e pirólise, determinante para a obtenção de materiais mais eficientes, pois promoveu a aromatização parcial da matriz, aumento de estabilidade e porosidade, além da fixação de grupos funcionais em uma superfície mais heterogênea e acessível, características ausentes nos bioadsorventes, mostrando-se, então, essencial para aprimorar as propriedades adsorptivas dos biocarvões. As modificações com ácido metanossulfônico (MSA) e, especialmente, com o solvente eutético profundo à base de MSA e cloreto de colina (ChCl:MSA) promoveram alterações estruturais e superficiais relevantes, comprovadas por FTIR, DRX, MEV/EDS, XPS e titulação condutimétrica, com destaque para o aumento da acidez superficial, a introdução de grupos sulfonados, oxigenados e nitrogenados e a maior heterogeneidade estrutural. Apesar de a modificação ter reduzido a estabilidade térmica dos biocarvões, o ganho em grupos funcionais ativos favoreceu a adsorção, especialmente em pH ácido a neutro.

O biocarvão modificado com DES (BC-MSADES) apresentou maior acidez, incorporação de nitrogênio e grupos oxigenados, além do melhor desempenho adsorptivo e estabilidade ao longo dos ciclos de reuso. Seu desempenho superior foi evidenciado pela elevada remoção de picloram, estabilidade em ampla faixa de pH, resistência à força iônica, elevada taxa de adsorção inicial e melhor perfil de dessorção ao longo dos ciclos de reutilização. As isotermas indicaram comportamento favorável em superfícies heterogêneas, sendo o modelo de Freundlich o mais adequado para descrever o sistema, enquanto o BC-MSA, embora eficiente, apresentou menor potencial de reuso e maior tendência à adsorção irreversível. Mesmo com custo de produção superior ao do BC-MSA, a análise custo-benefício, considerando a capacidade adsorptiva e potencial de regeneração, apontou vantagens operacionais para o material modificado com DES. Esses resultados reforçam a viabilidade do aproveitamento de resíduos agroindustriais aliados a solventes eutéticos profundos como estratégia sustentável, economicamente competitiva e tecnicamente eficaz para o tratamento de águas contaminadas por herbicidas persistentes, além de contribuir para o avanço no desenvolvimento de materiais funcionais de origem renovável. Além disso, este estudo abre perspectivas para

a continuidade da investigação, incluindo a complementação das análises de DRX do BC-MSADES, a realização de novos testes de reuso com diferentes agentes de dessorção, e estudos adicionais de caracterização (como XPS de alta resolução) para melhor compreensão das interações químicas envolvidas. Essas etapas futuras contribuirão para consolidar a aplicabilidade dos materiais em condições reais e subsidiar avaliações em escala piloto.

REFERÊNCIAS

- ABRANCHES, D. O.; COUTINHO, J. A. P. Everything you wanted to know about deep eutectic solvents but were afraid to be told. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, 14, n. 1, p. 141-163, 2023.
- AHMED, M. M. M.; LIAO, C.-H.; VENKATESAN, S.; LIU, Y.-T. *et al.* Sulfur-functionalized sawdust biochar for enhanced cadmium adsorption and environmental remediation: A multidisciplinary approach and density functional theory insights. *Journal of Environmental Management*, 373, p. 123586, 2025/01/01/ 2025.
- AKAIKE, H. Information Theory and an Extension of the Maximum Likelihood Principle. *In: PARZEN, E.; TANABE, K., et al (Ed.). Selected Papers of Hirotugu Akaike.* New York, NY: Springer New York, 1998. p. 199-213.
- ALMAHRI, A.; ABOU-MELHA, K. S.; KATOUAH, H. A.; AL-BONAYAN, A. M. *et al.* Adsorption and removal of the harmful pesticide 2,4-dichlorophenylacetic acid from an aqueous environment via coffee waste biochar: Synthesis, characterization, adsorption study and optimization via Box-Behnken design. *Journal of Molecular Structure*, 1293, p. 136238, 2023/12/05/ 2023.
- ALVES SENABIO, J.; CORREIA DA SILVA, R.; GUARIZ PINHEIRO, D.; GOMES DE VASCONCELOS, L. *et al.* The pesticides carbofuran and picloram alter the diversity and abundance of soil microbial communities. *PLoS One*, 19, n. 11, p. e0314492, 2024.
- ANUMASAHUN, O. V.; AKINOLA, A. O.; BELLO, O. O.; AGBOOLA, O. S. *et al.* Removal of 2,4-Dichlorophenol from aqueous medium using activated carbon prepared from cocoa pod husks. *Chemical Data Collections*, 44, p. 100997, 2023/04/01/ 2023.
- ASTUTI, W.; SULISTYANINGSIH, T.; PRASTIYANTO, D.; RUSIYANTO *et al.* Influence of lignocellulosic composition in biomass waste on the microstructure and dye adsorption characteristics of microwave-assisted ZnCl₂ activated carbon. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14, n. 14, p. 16681-16697, 2024/07/01 2024.
- BAHSAINI, K.; CHAKHTOUNA, H.; MEKHZOUM, M. E. M.; ZARI, N. *et al.* Efficient cadmium removal from industrial phosphoric acid using banana pseudostem-derived biochar. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14, n. 15, p. 17745-17759, 2024/08/01 2024.
- BARROS, R. E.; REIS, M. M.; MONTES, W. G.; LOPES, É. M. G. *et al.* Impacts of the addition of biochar, biosolid and aluminum silicate on the leaching and bioavailability of 2, 4-D+ picloram in soil. *Environmental Technology & Innovation*, 23, p. 101682, 2021.
- BATISTA, L. M. S.; BARBOZA, J. A. T.; SOUZA, T. F.; MAGESTE, A. B. *et al.* Tangerine peel modified with sodium hydroxide for the removal of methylene blue: A calorimetric approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 704, p. 135423, 2025/01/05/ 2025.
- BETIKU, E.; ETIM, A. O.; PEREAO, O.; OJUMU, T. V. Two-Step Conversion of Neem (*Azadirachta indica*) Seed Oil into Fatty Methyl Esters Using a Heterogeneous Biomass-Based Catalyst: An Example of Cocoa Pod Husk. *Energy & Fuels*, 31, n. 6, p. 6182-6193, 2017/06/15 2017.

BINNEMANS, K.; JONES, P. T. Methanesulfonic acid (MSA) in clean processes and applications: a tutorial review. *Green Chemistry*, 26, n. 15, p. 8583-8614, 2024. 10.1039/D4GC02031F.

BRASIL. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, ano 159, n. 83, p. 127, 5 maio 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em: 12 jun. 2024., 2021.

BRODUSCH, N.; ZAGHIB, K.; GAUVIN, R. Improvement of the energy resolution of energy dispersive spectrometers (EDS) using Richardson–Lucy deconvolution. *Ultramicroscopy*, 209, p. 112886, 2020/02/01/ 2020.

BRYANT, N.; ENGLE, N.; TSCHAPLINSKI, T.; PU, Y. *et al.* Variable lignin structure revealed in *Populus* leaves. *RSC Advances*, 13, n. 29, p. 20187-20197, 2023. 10.1039/D3RA03142J.

CHEN, Y.; ZHEN, Q.; MENG, F.-J.; YU, P. *et al.* Lone Pair– π Interactions in Organic Reactions. *Chemical Reviews*, 124, n. 23, p. 13370-13396, 2024/12/11 2024.

CHENG, Y.; WANG, B.; SHEN, J.; YAN, P. *et al.* Preparation of novel N-doped biochar and its high adsorption capacity for atrazine based on π – π electron donor-acceptor interaction. *Journal of Hazardous Materials*, 432, p. 128757, 2022.

CHONG, Z. T.; SOH, L. S.; YONG, W. F. Valorization of agriculture wastes as biosorbents for adsorption of emerging pollutants: Modification, remediation and industry application. *Results in Engineering*, 17, p. 100960, 2023.

CORREA-ABRIL, J.; STAHL, U.; CABRERA, E. V.; PARRA, Y. J. *et al.* Adsorption dynamics of Cd²⁺(aq) on microwave-synthesized pristine biochar from cocoa pod husk: Green, experimental, and DFT approaches. *iScience*, 27, n. 6, p. 109958, 2024/06/21/ 2024.

CÓRDOVA, B. M.; SANTA CRUZ, J. P.; OCAMPO M, T. V.; HUAMANI-PALOMINO, R. G. *et al.* Simultaneous adsorption of a ternary mixture of brilliant green, rhodamine B and methyl orange as artificial wastewater onto biochar from cocoa pod husk waste. Quantification of dyes using the derivative spectrophotometry method. *New Journal of Chemistry*, 44, n. 20, p. 8303-8316, 2020. 10.1039/D0NJ00916D.

CÓRDOVA, B. M.; SANTA CRUZ, J. P.; OCAMPO, T. V.; HUAMANI-PALOMINO, R. G. *et al.* Simultaneous adsorption of a ternary mixture of brilliant green, rhodamine B and methyl orange as artificial wastewater onto biochar from cocoa pod husk waste. Quantification of dyes using the derivative spectrophotometry method. *NEW JOURNAL OF CHEMISTRY*, 44, n. 20, p. 8303-8316, MAY 28 2020.

DE CASTRO, A. E.; PENIDO, E. S.; SOUZA, T. F.; CAMARGOS, J. B. *et al.* Biochars from modified sugarcane bagasse for manganese removal from mining effluents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, n. 5, p. 110761, 2023.

DE OLIVEIRA, J. Â. M.; SANTOS, L. D. T.; RUAS, M. A. O.; DONATO, L. M. S. *et al.* Picloram drift in *Peltophorum dubium*, a species native to the Brazilian Cerrado. *Ecotoxicology*, 34, n. 2, p. 317-331, 2025/03/01 2025.

ERÇAĞ, E.; KANMAZ, N.; BUĞDAYCI, M.; HIZAL, J. Cr(VI) adsorption on binary and ternary composites of raw cocoa shell with magnetic nanoparticle and Prussian blue. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17, p. 100625, 2022/05/01/ 2022.

FAO. FAOSTAT. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <<https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>> Acesso em: 16 de junho de 2025.: FAO Rome, Italy 2025.

FRANCO, D.; SILVA, L. F. O.; DA BOIT MARTINELLO, K.; DIEL, J. C. *et al.* Transforming agricultural waste into adsorbent: application of *Fagopyrum esculentum* wheat husks treated with H₂SO₄ to adsorption of the 2,4-D herbicide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, n. 6, p. 106872, 2021/12/01/ 2021.

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 57, n. 1, p. 385-470, 1907.

GARCÍA FERNÁNDEZ, S. Caracterización de lignina de cáscara de cacao como fuente de moléculas de alto valor agregado. 2022.

GIRÓN-HERNÁNDEZ, J.; RODRÍGUEZ, Y. B.; CORBEZZOLO, N.; BLANCO, D. O. *et al.* Exploiting residual cocoa biomass to extract advanced materials as building blocks for manufacturing nanoparticles aimed at alleviating formation-induced oxidative stress on human dermal fibroblasts. *Nanoscale Advances*, 6, n. 15, p. 3809-3824, 2024. 10.1039/D4NA00248B.

GONÇALVES DOS SANTOS, M.; DESTEFANI PAQUINI, L.; LEITE QUINTELA, P. H.; ROBERTO PROFETI, L. P. *et al.* Insights into Kinetics and Thermodynamics for Adsorption Methylene Blue Using Ecofriendly Zeolites Materials. *ACS Omega*, 10, n. 20, p. 20326-20340, 2025/05/27 2025.

GONÇALVES, M. S.; TAVARES, I. M. D. C.; SAMPAIO, I. C. F.; DOS SANTOS, M. M. O. *et al.* New biocatalyst produced from fermented biomass: improvement of adsorptive characteristics and application in aroma synthesis. *3 Biotech*, 14, n. 8, p. 189, 2024/07/30 2024.

GOTE, G. H.; DESHPANDE, M. P.; BHOPALE, S. R.; MORE, M. A. *et al.* Enhanced field emission performance of gold nanoparticle decorated Bi₂S₃ nanoflowers. *Nanoscale Advances*, 7, n. 1, p. 310-319, 2025. 10.1039/D4NA00539B.

GUY LAURENT ZANLI, B. L.; TANG, W.; CHEN, J. N-doped and activated porous biochar derived from cocoa shell for removing norfloxacin from aqueous solution: Performance assessment and mechanism insight. *Environmental Research*, 214, p. 113951, 2022/11/01/ 2022.

HINSENE, H.; BHAWAWET, N.; IMYIM, A. Rice husk biochar doped with deep eutectic solvent and Fe₃O₄/ZnO nanoparticles for heavy metal and diclofenac removal from water. *Separation and Purification Technology*, 339, p. 126638, 2024/07/02/ 2024.

HO, Y.-S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HU, Y.; WANG, Z.; LIANG, P.; ZHU, H. *et al.* Exploring the molecular mechanisms of isoliquiritin extraction using choline chloride-citric acid deep eutectic solvents. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 33, p. 101099, 2023/06/01/ 2023.

HUANG, Z.-Y.; WU, W.-Z.; LI, Z.-X.; WU, Y. *et al.* Solvothermal production of tea residue derived carbon dots by the pretreatment of choline chloride/urea and its application for cadmium detection. *Industrial Crops and Products*, 184, p. 115085, 2022/09/15/ 2022.

ICCO. Quarterly bulletin of cocoa statistics. Internacional Cocoa Organization. Disponível em: <https://www.icco.org/wp-content/uploads/Production_QBCS-L-No.-1.pdf> Acesso em: 30 de maio de 2024. International Cocoa Organization, 2023.

JEMUTAI-KIMOSOP, S.; OKELLO, V. A.; SHIKUKU, V. O.; ORATA, F. *et al.* Synthesis of mesoporous akaganeite functionalized maize cob biochar for adsorptive abatement of carbamazepine: Kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Cleaner Materials*, 5, p. 100104, 2022/09/01/ 2022.

KAZEMI SHARIAT PANAH, H.; DEHHAGHI, M.; OK, Y. S.; NIZAMI, A.-S. *et al.* A comprehensive review of engineered biochar: Production, characteristics, and environmental applications. *Journal of Cleaner Production*, 270, p. 122462, 2020/10/10/ 2020.

KE, Z.; MEI, M.; LIU, J.; DU, P. *et al.* Deep eutectic solvent assisted facile and efficient synthesis of nitrogen-doped magnetic biochar for hexavalent chromium elimination: Mechanism and performance insights. *J. Cleaner Prod.*, 357, p. 132012, 2022a.

KE, Z.; MEI, M.; LIU, J.; DU, P. *et al.* Deep eutectic solvent assisted facile and efficient synthesis of nitrogen-doped magnetic biochar for hexavalent chromium elimination: Mechanism and performance insights. *Journal of Cleaner Production*, 357, p. 132012, 2022b.

KONDA, L. N.; CZINKOTA, I.; FÜLEKY, G.; MOROVJÁN, G. Modeling of Single-Step and Multistep Adsorption Isotherms of Organic Pesticides on Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, n. 25, p. 7326-7331, 2002/12/01 2002.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LAVADO-MEZA, C.; DE LA CRUZ-CERRÓN, L.; ASENCIOS, Y. J. O.; MARCOS, F. C. *et al.* Alkaline Modification of Arabica-Coffee and Theobroma-Cocoa Agroindustrial Waste for Effective Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions. *Molecules*, v.28, n. 2, DOI: 10.3390/molecules28020683.

LAVADO-MEZA, C.; DE LA CRUZ-CERRÓN, L.; CISNEROS-SANTOS, G.; DE LA CRUZ, A. H. *et al.* Arabica-coffee and theobroma-cocoa agro-industrial waste biosorbents, for Pb(II) removal in aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, n. 2, p. 2991-3001, 2023/01/01 2023.

LAWAL, I. A.; KLINK, M.; NDUNGU, P. Deep eutectic solvent as an efficient modifier of low-cost adsorbent for the removal of pharmaceuticals and dye. *Environmental Research*, 179, p. 108837, 2019/12/01/ 2019.

LI, Q.; HUANG, Q.; PAN, X. Y.; YU, H. *et al.* Adsorption behavior of Cr(VI) by biomass-based adsorbent functionalized with deep eutectic solvents (DESs). *BMC Chemistry*, 16, n. 1, p. 41, 2022/06/02 2022.

LI, Y.; XING, B.; DING, Y.; HAN, X. *et al.* A critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 312, p. 123614, 2020/09/01/ 2020.

MAKOŚ-CHEŁSTOWSKA, P.; SŁUPEK, E.; GĘBICKI, J. Deep eutectic solvent-enhanced crop residue adsorbents for eco-efficient volatile organosulfur compounds adsorption from gaseous fuels. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13, n. 2, p. 115538, 2025/04/01/ 2025.

MANFRIN, J.; GONÇALVES JR, A. C.; SCHWANTES, D.; CONRADI JR, E. *et al.* Development of biochar and activated carbon from cigarettes wastes and their applications in Pb²⁺ adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, n. 2, p. 104980, 2021/04/01/ 2021.

MASHOENE, T. N.; LEUDJO TAKA, A.; AKPOTU, S. O.; LAWAL, I. A. *et al.* Surface Modification of Tea-Waste-Based Biochar Adsorbent: Synthesis, Characterization, and Batch Adsorption for the Removal of Zidovudine ARV Drug and Phenol. *Applied Sciences*, v.13, n. 13, DOI: 10.3390/app13137493.

MISHRA, S.; RAM JADHAO, P.; PANDEY, V.; PANT, K. K. *et al.* Exploring deep eutectic solvents of methane sulfonic acid and choline chloride: Formation, properties, and metal solvent effectiveness. *Journal of Molecular Liquids*, 415, p. 126338, 2024/12/01/ 2024.

MOHAMED FLAFEL, H.; RAFATULLAH, M.; LALUNG, J.; THAPAR KAPOOR, R. *et al.* Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid through nitrogen doped modified palm kernel shell from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 401, p. 124754, 2024/05/01/ 2024.

MUKHERJEE, A.; SAHA, B.; NIU, C.; DALAI, A. K. Preparation of activated carbon from spent coffee grounds and functionalization by deep eutectic solvent: Effect of textural properties and surface chemistry on CO₂ capture performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, n. 6, p. 108815, 2022/12/01/ 2022.

MUMBACH, G. D.; ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; DI DOMENICO, M. *et al.* Pyrolysis of cocoa shell and its bioenergy potential: evaluating the kinetic triplet, thermodynamic parameters, and evolved gas analysis using TGA-FTIR. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12, n. 3, p. 723-739, 2022/03/01 2022.

MUTABAZI, E.; QIU, X.; SONG, Y.; LI, C. *et al.* Cr(VI) adsorption on activated carbon, sludge derived biochar, and peanut shells derived biochar: Performance, mechanisms during the reuse process and site energy distribution analysis. *Journal of Water Process Engineering*, 57, p. 104679, 2024/01/01/ 2024.

MUTHARANI, B.; RANGANATHAN, P.; CHEN, S.-M.; CHEN, T.-W. *et al.* Temperature-enabled reversible “On/Off” switch-like hazardous herbicide picloram voltammetric sensor in agricultural and environmental samples based on thermo-responsive PVCL-tethered MWCNT@Au catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 402, p. 123672, 2021/01/15/ 2021.

MWAKALESI, A. J.; POTTER, I. D. Removal of picloram herbicide from an aqueous environment using polymer inclusion membranes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, n. 5, p. 103936, 2020/10/01/ 2020.

NKUIGUE FOTSING, P.; BOUAZIZI, N.; DJOUFAC WOUMFO, E.; MOFADDEL, N. *et al.* Investigation of chromate and nitrate removal by adsorption at the surface of an amine-modified cocoa shell adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, n. 1, p. 104618, 2021/02/01/ 2021.

NUNES, N.; SANTOS, M. T.; MARTINS, A. Low Cost Modified Biochars from Peanut Shells for the Removal of Textile Dyes. *JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY*, 34, n. 6, p. 885-893, JUN 2023.

NURSIAH, C.; DESVITA, H.; ELVIANI, E.; FARIDA, N. *et al.* Adsorbent Characterization from Cocoa Shell Pyrolysis (*Theobroma cacao* L) and Its Application in Mercury Ion Reduction. *Journal of Ecological Engineering*, 24, n. 6, p. 366-375, 2023 2023.

PAM, A. A.; HIR, Z. A. M.; ABDULLAH, A. H.; TAN, Y. P. Pb(II) removal in water via adsorption onto deep eutectic solvent fabricated activated carbon. *Applied Water Science*, 11, n. 6, p. 90, 2021/05/21 2021.

PANWARIA, P.; DAS, A. Understanding the $n \rightarrow \pi^*$ non-covalent interaction using different experimental and theoretical approaches. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24, n. 37, p. 22371-22389, 2022. 10.1039/D2CP02070J.

PORTET, S. A primer on model selection using the Akaike Information Criterion. *Infectious Disease Modelling*, 5, p. 111-128, 2020/01/01/ 2020.

PRABHUNE, A.; DEY, R. Green and sustainable solvents of the future: Deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 379, p. 121676, 2023/06/01/ 2023.

PRABU, D.; KUMAR, P. S.; VARDHAN, K. H.; SATHISH, S. *et al.* Adsorptive elimination of methylene blue dye from aquatic system using biochar produced from cocoa shell. 2020.

QIU, B.; SHAO, Q.; SHI, J.; YANG, C. *et al.* Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges. *Separation and Purification Technology*, p. 121925, 2022.

RADOVIĆ, M.; PANIĆ, M.; RADOŠEVIĆ, K.; CVJETKO BUBALO, M. *et al.* Niskotemperaturna eutektička otapala–racionalnim dizajnom do zelenog otapala budućnosti. *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*, 70, n. 9-10, p. 551-562, 2021.

RAJAHMUNDY, G. K.; GARLAPATI, C.; KUMAR, P. S.; ALWI, R. S. *et al.* Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection. *Chemosphere*, 276, p. 130176, 2021/08/01/ 2021.

RANOTE, S.; CHAUHAN, S.; KUMAR, K.; KOWALCZUK, M. *et al.* Pine needles, a forest waste biomass, driven biosorbent for malachite green dye. *Biomass Conversion and Biorefinery*, p. 1-15, 2023.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. *Environmental Pollution*, 280, p. 116995, 2021/07/01/ 2021.

RIERO, M.; PEREIRA, G.; OLSSON, D.; LAJMANOVICH, R. *et al.* Genotoxicity of the Herbicide Picloram (TORDON® 24K) on tadpoles of *Boana pulchella* (Amphibia, Anura, Hylidae). *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 40, p. 533-542, 2024.

RODRÍGUEZ-LAGUNA, N.; ROJAS-HERNÁNDEZ, A.; RAMÍREZ-SILVA, M. T.; HERNÁNDEZ-GARCÍA, L. *et al.* An exact method to determine the conductivity of aqueous solutions in acid-base titrations. *Journal of Chemistry*, 2015, 2015.

ROGINSKY, S.; ZELDOVICH, Y. B. The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. *Acta Phys. Chem. USSR*, 1, n. 554, p. 2019, 1934.

SAIDI, M.; REGUIG, B. A.; EL AMINE MONIR, M.; ALTHAGAFI, T. M. *et al.* Kinetics thermodynamics and adsorption study of raw treated diatomite as a sustainable adsorbent for crystal violet dye. *Scientific Reports*, 15, n. 1, p. 21991, 2025/07/01 2025.

SALCEDO-PUERTO, O.; MENDOZA-MARTINEZ, C.; VAKKILAINEN, E. Solid residues from cocoa production chain: Assessment of thermochemical valorization routes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 208, p. 115048, 2025/02/01/ 2025.

SERESHTI, H.; TAGHAVI, A.; SOLTANI, S.; NODEH, H. R. Extraction of Penicillin G From Dairy Products Using Deep Eutectic Solvent/Alginate Beads Enhanced via Layered Double Hydroxides. *Journal of Separation Science*, 47, n. 21, p. e70005, 2024/11/01 2024.

SHAFIE, M. H.; YUSOF, R.; GAN, C.-Y. Synthesis of citric acid monohydrate-choline chloride based deep eutectic solvents (DES) and characterization of their physicochemical properties. *Journal of Molecular Liquids*, 288, p. 111081, 2019/08/15/ 2019.

SHEN, Y.; ZHOU, H.; HE, X.; SHEN, F. *et al.* Emerging applications of deep eutectic solvents in the preparation and functionalization of biomass-derived carbonaceous materials: challenges and prospects. *Green Chemistry*, 26, n. 14, p. 8123-8144, 2024.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. *The journal of chemical physics*, 16, n. 5, p. 490-495, 1948.

SOARES, T. F.; OLIVEIRA, M. B. P. P. Cocoa By-Products: Characterization of Bioactive Compounds and Beneficial Health Effects. *Molecules*, v.27, n. 5, DOI: 10.3390/molecules27051625.

SOUZA, T. F.; LOBATO, R. L. M.; CAMARGOS, J. B.; FERREIRA, G. M. D. *et al.* Influence of Mn precursor on pre-pyrolysis modification of sugarcane bagasse biochar for enhanced removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions: Experimental and theoretical insights. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12, n. 5, p. 113499, 2024/10/01/ 2024.

SUN, Y.; BAI, L.; WANG, T.; CAO, S. *et al.* Effective scavenging and selective adsorption of salicylic acid from wastewater using a novel deep eutectic solvents-based chitosan-acrylamide surface molecularly imprinted hydrogel. *Applied Surface Science*, 608, p. 155102, 2023/01/15/ 2023.

SVIGELJ, R.; DOSSI, N.; GRAZIOLI, C.; TONIOLO, R. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Application in Biosensor Development. *Sensors*, v.21, n. 13, DOI: 10.3390/s21134263.

TEJADA-TOVAR, C.; VILLABONA-ORTÍZ, A.; GONZÁLEZ-DELGADO, Á. Adsorption Study of Continuous Heavy Metal Ions (Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺) Removal Using Cocoa (Theobroma cacao L.) Pod Husks. *Materials*, v.15, n. 19, DOI: 10.3390/ma15196937.

TEMKIN, M. I. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta physiochim. URSS*, 12, p. 327-356, 1940.

TSAI, W.-T.; HSU, C.-H.; LIN, Y.-Q.; TSAI, C.-H. *et al.* Enhancing the Pore Properties and Adsorption Performance of Cocoa Pod Husk (CPH)-Derived Biochars via Post-Acid Treatment. *Processes*, v.8, n. 2, DOI: 10.3390/pr8020144.

TSENG, R.-L.; TRAN, H. N.; JUANG, R.-S. Revisiting temperature effect on the kinetics of liquid-phase adsorption by the Elovich equation: A simple tool for checking data reliability. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 136, p. 104403, 2022/07/01/ 2022.

VELOSO, M. C. R. D. A.; PIRES, M. R.; VILLELA, L. S.; SCATOLINO, M. V. *et al.* Potential destination of Brazilian cocoa agro-industrial wastes for production of materials with high added value. *Waste Management*, 118, p. 36-44, 2020/12/01/ 2020.

VILLABONA-ORTÍZ, Á.; TEJADA-TOVAR, C.; ORTEGA-TORO, R. Kinetics and adsorption isotherms of the removal of ibuprofen on a porous adsorbent made from agroindustrial waste. *Desalination and Water Treatment*, 209, p. 316-323, 2021/01/01/ 2021.

VINAYAGAM, R.; JOGI, S.; MURUGESAN, G.; GOVEAS, L. C. *et al.* Mesoporous carbon from Vateria indica fruit for efficient 2,4-D herbicide removal: Mechanistic insights from double-layer statistical physics modelling and regeneration studies. *Diamond and Related Materials*, 154, p. 112149, 2025/04/01/ 2025.

WATER, D. National Primary Drinking Water Regulations. Technical Fact, 2019.

WEBER JR, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89, n. 2, p. 31-59, 1963.

WEI, X.; CAO, S.; TANG, Y.; WU, D. *et al.* The dual-configured hydrogen bonds induced by polymerized deep eutectic solvents-modified magnetic biochar enhanced the selectivity for 3,4-methylenedioxymethamphetamine. *Environmental Pollution*, 356, p. 124193, 2024/09/01/ 2024.

WEI, X.; HUANG, S.; WU, Y.; WU, S. Effects of demineralization and devolatilization on fast pyrolysis behaviors and product characteristics of penicillin mycelial residues. *Journal of Hazardous Materials*, 430, p. 128359, 2022/05/15/ 2022.

WU, M.; LIAO, K.; LIU, C.; YU, G. *et al.* Integrated and sustainable preparation of functional nanocellulose via formic acid/choline chloride solvents pretreatment. *Cellulose*, 28, n. 15, p. 9689-9703, 2021/10/01 2021.

YI, L.; ZUO, L.; WEI, C.; FU, H. *et al.* Enhanced adsorption of bisphenol A, tylosin, and tetracycline from aqueous solution to nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes via cation- π and π - π electron-donor-acceptor (EDA) interactions. *Science of The Total Environment*, 719, p. 137389, 2020/06/01/ 2020.

YILMAZ, R.; KESKIN, Z. S. Evaluation of biosorbent properties of *Teucrium polium* seeds in Rhodamine B removal; isotherm, kinetic, thermodynamic studies. *Chemical Engineering Communications*, 211, n. 8, p. 1139-1156, 2024/08/02 2024.

ZHANG, Y.; MENG, Y.; MA, L.; JI, H. *et al.* Production of biochar from lignocellulosic biomass with acidic deep eutectic solvent and its application as efficient adsorbent for Cr (VI). *Journal of Cleaner Production*, 324, p. 129270, 2021a.

ZHANG, Y.; MENG, Y.; MA, L.; JI, H. *et al.* Production of biochar from lignocellulosic biomass with acidic deep eutectic solvent and its application as efficient adsorbent for Cr (VI). *J. Cleaner Prod.*, 324, p. 129270, 2021b.

ZHONG, Z.; MAO, H.; CHANG, Z.; GUO, H. *et al.* Adsorption–desorption properties and control mechanism of aromatic organophosphate esters on biochar–mineral complexes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 292, p. 117979, 2025/03/01/ 2025.

MATERIAL SUPLEMENTAR

**ADSORÇÃO DE PICLORAM UTILIZANDO
BIOSSORVENTES E BIOCARVÕES: EXPLORANDO O
POTENCIAL DA CASCA DE CACAU MODIFICADAS POR
SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO**

S1. Ensaio adsorptivo inicial

A etapa inicial consistiu na avaliação da remoção do herbicida picloram, em solução aquosa a 20 mg L⁻¹ e pH 2, por diferentes bioissorventes obtidos a partir da casca de cacau modificada com solventes eutéticos profundos (DES). A escolha desse pH baseou-se em estudos prévios do grupo de pesquisa com diferentes herbicidas, que indicaram maior eficiência de adsorção em meio ácido.

Os materiais testados foram a biomassa in natura (BIC) e os bioissorventes modificados com DES de ácido fórmico (BAF-DES), ácido metanossulfônico (BMSA-DES) e ácido oxálico (BAX-DES). As porcentagens de remoção (%R) encontram-se na Tabela S1.

Tabela S 1. Ensaio de adsorção do picloram pelos bioissorventes preparados pela modificação da casca de cacau com os reagentes ChCl:FOR, ChCl:MSA, ChCl:OXA e MSA.

Identificação	Reagente	Rendimento (%)	%R
BIC	-	-	4,50
BAF-DES	ChCl + ácido fórmico	73,35	2,24
BMSA-DES	ChCl + ácido metanossulfônico	68,90	10,52
BAX-DES	ChCl + ácido oxálico	69,00	4,80
BMSA	Ácido metanossulfônico	-	8,45

Fonte: Da autora (2025).

Os processos de modificação da biomassa apresentaram rendimento próximo de 70% (Tabela S1), embora com dificuldades na etapa de lavagem. A filtração a vácuo e por gravidade mostrou-se inviável devido à obstrução dos poros do papel-filtro, sendo necessário utilizar telas de organza, o que ocasionou perdas de material.

Entre os bioissorventes, o BMSA-DES apresentou o melhor desempenho, com 10,52% de remoção, seguido por BMSA (8,45%), BAX-DES (4,80%), BIC (4,50%) e BAF-DES (2,24%). A maior eficiência do BMSA-DES pode estar relacionada à introdução de grupos funcionais ácidos e/ou sulfonados na superfície da biomassa, favorecendo interações eletrostáticas e químicas com o contaminante (ALMUSTAFA;

ALWAN; SHON; RODRIGUEZ *et al.*, 2025; MISHRA; RAM JADHAO; PANDEY; PANT *et al.*, 2024). Com base nesses resultados, os materiais com maior capacidade adsorptiva foram selecionados para as caracterizações posteriores.

S2. Desempenho e rendimento dos biocarvões

A partir das modificações realizadas para os biossorventes, foram sintetizados biocarvões a partir da melhor eficiência adsorptiva (ChCl:MSA). Assim, na tabela S2, tem-se todos os materiais produzidos a partir da casca de cacau e DES de MSA.

Tabela S 2. Ensaios de adsorção do picloram pelos biocarvões preparados pela modificação da casca de cacau com os reagentes MSA, ChCl:MSA, ChCl: Ácido oxálico e ChCl: Ácido cítrico.

Identificação	Reagente	Rendimento (%)	%R
BC-CC	-	29,70	75,80
BC-MAS	Ácido metanossulfônico	39,10	99,30
BC-MSADES	ChCl + Ácido metanossulfônico	49,50	98,82
BC-AXDES	ChCl: Ácido oxálico	25,43	26,68
BC-ACDES	ChCl + Ácido cítrico	45,00	25,71

Fonte: Da autora (2025).

O biocarvão modificado com ácido metanossulfônico (BC-MSA) apresentou rendimento de 39,10% e remoção de 99,30%, enquanto o biocarvão modificado com DES (BC-MSADES) apresentou rendimento de 49,50% e remoção de 98,82%. O biocarvão da casca de cacau sem modificação (BC-CC) apresentou 75,76% de remoção, com rendimento de 29,70%. Esses resultados indicam que a pirólise, combinada com modificação química, gera materiais com possível alta área superficial e notável capacidade adsorptiva (AL-YOUSEF; ALOTAIBI; AOUAINI; SELLAOUI *et al.*, 2021; TSAI; HSU; LIN; TSAI *et al.*, 2020).

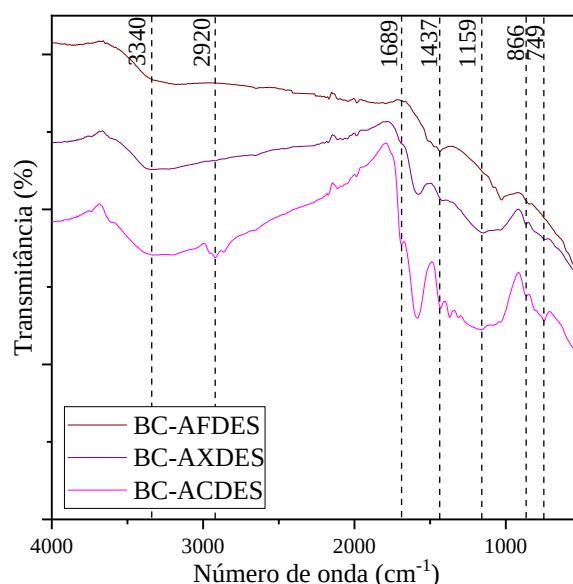
A modificação com ácido metanossulfônico, seja de forma direta ou incorporado em DES, provavelmente introduziu grupos funcionais ácidos e/ou sulfonados na superfície, aumentando a afinidade por moléculas polares como o picloram e favorecendo

a difusão para os sítios ativos (AL-YOUSEF; ALOTAIBI; AOUAINI; SELLAOUI *et al.*, 2021; ALMUSTAFA; ALWAN; SHON; RODRIGUEZ *et al.*, 2025; TSAI; HSU; LIN; TSAI *et al.*, 2020).

Entre os demais materiais testados, biocarvões obtidos a partir de modificação com DES de ácido oxálico apresentaram remoções inferiores a 30%, com exceção do BC-CC. Assim, a análise subsequente concentrou-se nos materiais de maior desempenho, evidenciando o potencial do uso da casca de cacau modificada com ácido metanossulfônico como matéria-prima para adsorventes altamente eficientes na remoção de herbicidas de efluentes contaminados.

S3. FTIR dos biocarvões com DES carboxílicos (cítrico, fórmico e oxálico)

A caracterização dos biocarvões modificados com solventes eutéticos profundos (DES) formados por cloreto de colina em combinação com diferentes ácidos carboxílicos, ácido fórmico (BC-AFDES), ácido oxálico (BC-AXDES) e ácido cítrico (BC-ACDES), revelou perfis espectroscópicos de FTIR globalmente semelhantes, especialmente nas regiões associadas a grupos funcionais oxigenados. Essa similaridade pode ser atribuída ao fato de que, embora os ácidos possuam estruturas químicas distintas, todos pertencem à mesma classe funcional (ácidos carboxílicos), promovendo modificações químicas de natureza comparável sobre a superfície do biocarvão. No entanto, diferenças notáveis na intensidade relativa e na definição das bandas indicam variações na densidade e/ou na força das interações químicas introduzidas por cada ácido durante a modificação.

Figura S1. Espectros de FTIR dos materiais BC-AFDES, BC-AXDES e BC-ACDES.

Fonte: Da autora (2025).

A banda em 3340 cm^{-1} observada no espectro do BC-ACDES reforça a presença de grupos hidroxilas (O–H) envolvidos em interações intermoleculares mais intensas, as quais foram atenuadas nos materiais BC-AFDES e BC-AOXDES. Essa diferença pode refletir variações na densidade ou força das interações promovidas por cada ácido durante o processo de modificação (HU; WANG; LIANG; ZHU *et al.*, 2023; PANDA; MISHRA, 2025).

No espectro do BC-ACDES, a banda em 2920 cm^{-1} está associada ao estiramento C–H de grupos alifáticos, possivelmente remanescentes da biomassa original ou formados durante a modificação com o ácido cítrico (YADAV; DONG; SHARMA; TSAI *et al.*, 2024). Já os sinais em 1689 cm^{-1} (BC-ACDES) e entre $1585\text{--}1579\text{ cm}^{-1}$ (BC-ACDES e BC-AOXDES) podem ser atribuídos tanto ao estiramento C=O de grupos carbonílicos (ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas) quanto ao estiramento C=C de anéis aromáticos, sugerindo preservação parcial de estruturas aromáticas e a presença de grupos oxigenados introduzidos ou mantidos após a modificação (PANDA; MISHRA, 2025; PRADHAN; JAISWAL; TIWARI; JAISWAL, 2024a).

As bandas entre $1437\text{ e }1419\text{ cm}^{-1}$, comuns a todos os materiais, são atribuídas às vibrações de deformação C–H de anéis aromáticos e à vibração assimétrica do grupo carboxilato (COO^-), indicando a incorporação de grupos ácidos ou resíduos estruturais

dos diferentes DES utilizados (PANDA; MISHRA, 2025; PRADHAN; JAISWAL; TIWARI; JAISWAL, 2024a; WU; LIAO; LIU; YU *et al.*, 2021).

Para os materiais BC-AXDES e BC-ACDES, as bandas situadas entre 1370 e 1310 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento de ligações C–O, comuns em álcoois e fenóis, ou a deformações de ligações C–H, como em grupos metila e metileno, indicando a possível presença de diferentes grupos funcionais nessa faixa espectral (PRADHAN; JAISWAL; TIWARI; JAISWAL, 2024^a). Como também, a região de 1159 a 1149 cm^{-1} apresentou bandas compatíveis com estiramentos C–O de éteres ou álcoois secundários, reforçando a presença de funcionalidades oxigenadas nos biocarvões modificados. Além disso, bandas nessa faixa (1200–1130 cm^{-1}). (HU; WANG; LIANG; ZHU *et al.*, 2023).

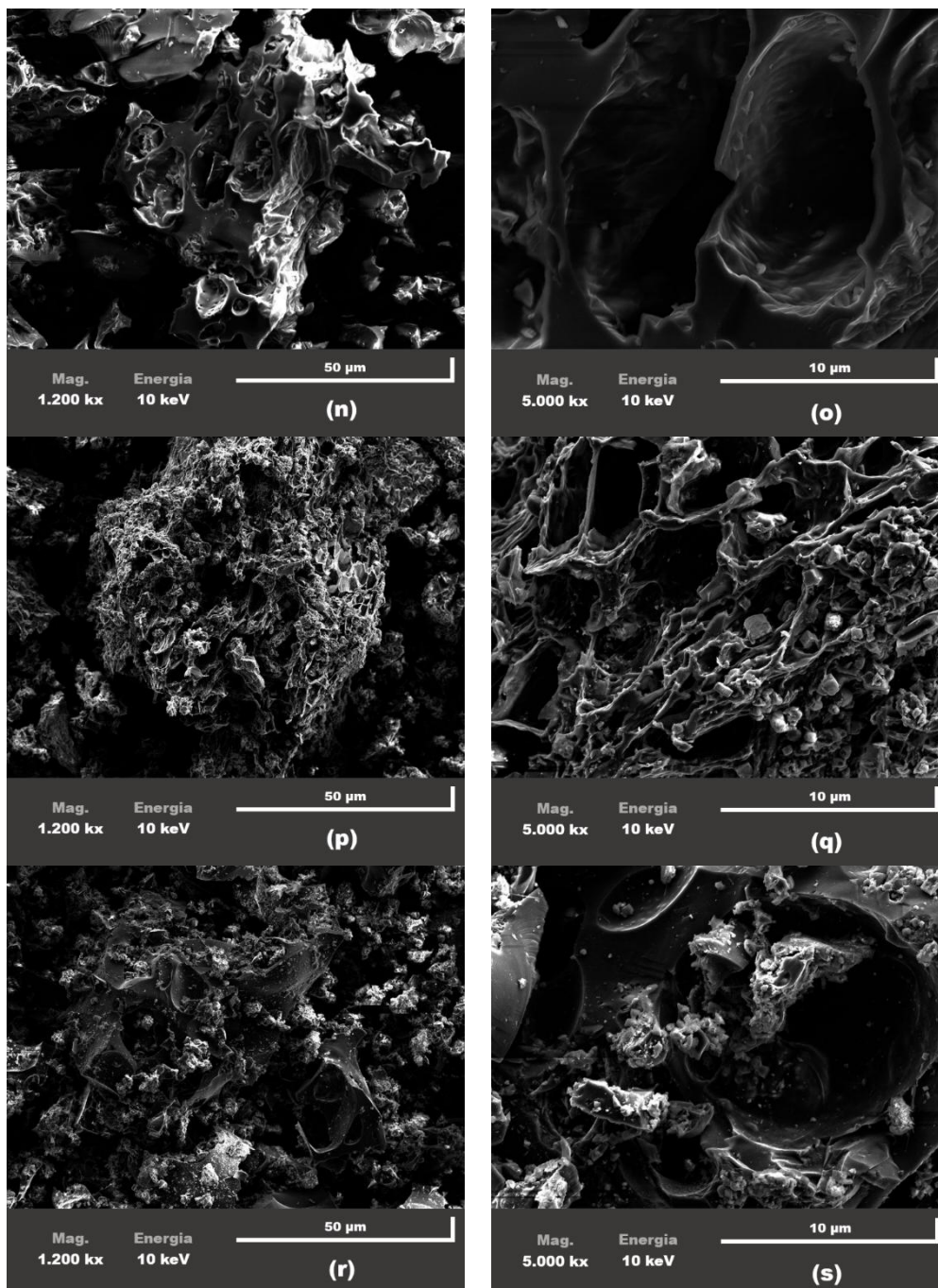
Para o BC-AFDES, destaca-se a banda em 1028 cm^{-1} , atribuída a ligações C–O de álcoois ou éteres (PRADHAN; JAISWAL; TIWARI; JAISWAL, 2024b). As bandas em 866 e 864 cm^{-1} , bem como aquelas entre 749 e 745 cm^{-1} , correspondem a deformações fora do plano de ligações C–H de anéis aromáticos substituídos, sugerindo padrões similares de substituições aromáticas nos materiais modificados com solventes eutéticos à base de ácidos oxálico e cítrico (PANDA; MISHRA, 2025; PRADHAN; JAISWAL; TIWARI; JAISWAL, 2024a).

De forma geral, os espectros indicam que, apesar das variações estruturais entre os ácidos orgânicos utilizados na formulação dos DES, os grupos funcionais introduzidos ou preservados nos materiais modificados apresentam similaridades. Isso reflete a atuação consistente da matriz doador-aceptor dos solventes eutéticos profundos à base de ácidos carboxílicos, resultando em biocarvões funcionalizados com características compatíveis em termos de polaridade e presença de grupos oxigenados reativos (WANG; WANG; LI; TAO *et al.*, 2022; WANG; LIU; JI; WANG *et al.*, 2023).

S4. MEV e EDS dos biocarvões com DES carboxílicos

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos biocarvões derivados da casca de cacau modificados com DES de ácido cítrico, oxálico e fórmico, revelam alterações morfológicas distintas, atribuídas aos diferentes agentes modificadores aplicados antes do processo de carbonização.

Figura S2. Micrografias dos materiais (n, o) BC-ACDES, (p, q) BC-AXDES e (r, s) BC-AFDES.



Fonte: Da autora (2025).

Para o material BC-ACDES, modificado com o sistema DES composto por cloreto de colina e ácido cítrico, observa-se uma superfície com poros bem definidos e estrutura relativamente aberta. A modificação parece ter promovido a remoção parcial de impurezas ou componentes amorfos da biomassa, resultando em uma superfície mais limpa e com maior exposição dos poros, o que pode ser descrito tecnicamente como um

efeito de desobstrução superficial promovido pelo tratamento químico prévio (CECONE; HOTI; CALDERA; ZANETTI *et al.*, 2022; LI; HUANG; PAN; YU *et al.*, 2022; YADAV; DONG; SHARMA; TSAI *et al.*, 2024). Apesar da morfologia favorável em termos de porosidade, este material apresentou desempenho adsorptivo inferior, indicando que a presença de poros visíveis nem sempre se traduz em maior capacidade de adsorção, possivelmente pela ausência de grupos funcionais ativos na superfície.

No caso do biocarvão BC-AXDES, obtido a partir da modificação com cloreto de colina e ácido oxálico, a morfologia observada é bastante heterogênea, com presença de uma superfície rugosa e irregular, associada à deposição de partículas/grânulos sobre a matriz carbonácea. Essa deposição parece estar distribuída de forma não uniforme, o que pode ser consequência da incorporação parcial dos componentes do DES ao material durante a pirólise (KE, Z.; MEI, M.; LIU, J.; DU, P. *et al.*, 2022a; XIAO; LI; QIANG; QIU *et al.*, 2022). A estrutura porosa permanece parcialmente preservada, mas a topografia evidencia regiões de recobrimento e agregação.

Já o material BC-AFDES, modificado com cloreto de colina e ácido fórmico, apresenta uma morfologia distinta, alterada pela deposição de grânulos e resíduos sólidos, que se acumulam tanto sobre a superfície externa quanto no interior de cavidades. Em comparação com os outros materiais, a presença de poros é visível, mas muitos parecem parcialmente obstruídos pela deposição dos resíduos da modificação química, o que indica uma possível alteração na acessibilidade dos sítios ativos (MASRURA; ABBAS; BHATNAGAR; KHAN, 2024; WEI; CAO; TANG; WU *et al.*, 2024; ZHANG; HE; WANG; YANG *et al.*, 2020). Em conjunto, essas análises sugerem que os diferentes pares de ácido orgânico e cloreto de colina utilizados nos DES influenciaram significativamente a microestrutura final dos biocarvões. Os efeitos observados variam desde a desobstrução e exposição de poros (BC-ACDES) até a deposição superficial de resíduos orgânicos (BC-AXDES e BC-AFDES), refletindo diretamente a interação dos componentes do DES com a matriz lignocelulósica durante o processo térmico.

A análise elementar dos biocarvões BC-ACDES, BC-AXDES e BC-AFDES por EDS revelou perfis qualitativamente semelhantes entre os materiais, o que é coerente com o fato de todos os sistemas DES utilizados serem compostos por ácidos carboxílicos de cadeia curta e cloreto de colina. Tais compostos orgânicos, por sua natureza, apresentam estruturas moleculares simples e são compostos predominantemente por elementos como, C, H, e O, com variações pontuais nos elementos inorgânicos associados (ALMUSTAFA;

ALWAN; SHON; RODRIGUEZ *et al.*, 2025; EMMONS-BURZYŃSKA; JęDRZEJCZAK; PIASECKI; ŁAWNICZAK *et al.*, 2025).

Tabela S 3. Porcentagens em massa dos elementos obtidos por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X para: BC-ACDES, BC-AXDES e BC-AFDES.

Element	BC-ACDES	BC-AXDES	BC-AFDES
	%m/m		
Oxigênio (O)	7,00	9,00	11,00
Potássio (K)	1,00	11,20	8,50
Cloro (Cl)	0,6	12,50	9,50
Magnésio (Mg)	0,60	0,42	1,20
Cálcio (Ca)		2,00	2,40
Fósforo (P)	0,41		0,40

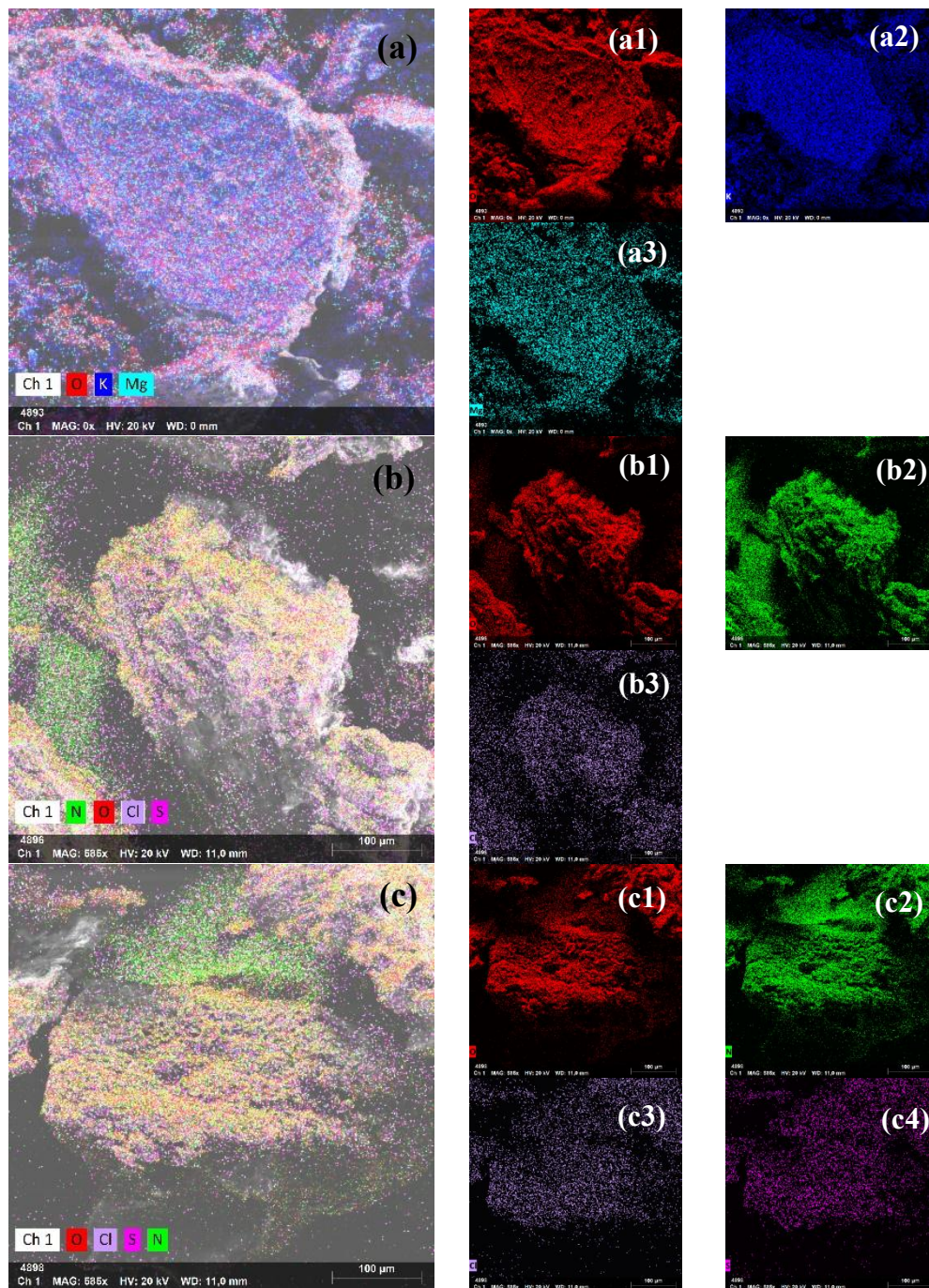
Fonte: Da autora (2025).

Entre os elementos detectados, o oxigênio (O) foi predominante em todos os materiais, com teores crescentes de acordo com o DES utilizado: 7,00% em BC-ACDES, 9,00% em BC-AXDES e 11,00% em BC-AFDES. Esse aumento pode estar relacionado à maior incorporação de grupos oxigenados residuais dos ácidos, especialmente no caso do ácido fórmico (HINSENE; BHAWAWET; IMYIM, 2024; ZHANG; HE; WANG; YANG *et al.*, 2020).

O potássio (K), cloro (Cl) e magnésio (Mg) ambos presentes em todos os materiais, demonstraram concentrações significativamente maiores em BC-AXDES (11,20% de K e 12,50% de Cl), com exceção do Mg (0,42%), indicando uma retenção mais efetiva desses elementos quando o ácido oxálico é utilizado como componente do DES, sendo a presença dos mesmos estar associada a minerais naturalmente presentes na matéria-prima (TEJADA-TOVAR; VILLABONA-ORTÍZ; GONZÁLEZ-DELGADO, 2022)(TEJADA-TOVAR; VILLABONA-ORTÍZ; GONZÁLEZ-DELGADO, 2022). O cloro, presente em todos os materiais como parte do sal cloreto de colina, pode também ter sido incorporado em diferentes proporções devido a diferenças na interação do DES com a matriz lignocelulósica e à estabilidade térmica durante a pirólise (ZHANG; HE; WANG; YANG *et al.*, 2020). Esses dados indicam que, embora os materiais compartilhem semelhanças em sua composição inorgânica geral, os diferentes pares de DES utilizados influenciaram de forma distinta a retenção ou remoção de certos elementos inorgânicos, refletindo o comportamento específico de cada sistema químico frente às reações de modificação térmica da biomassa

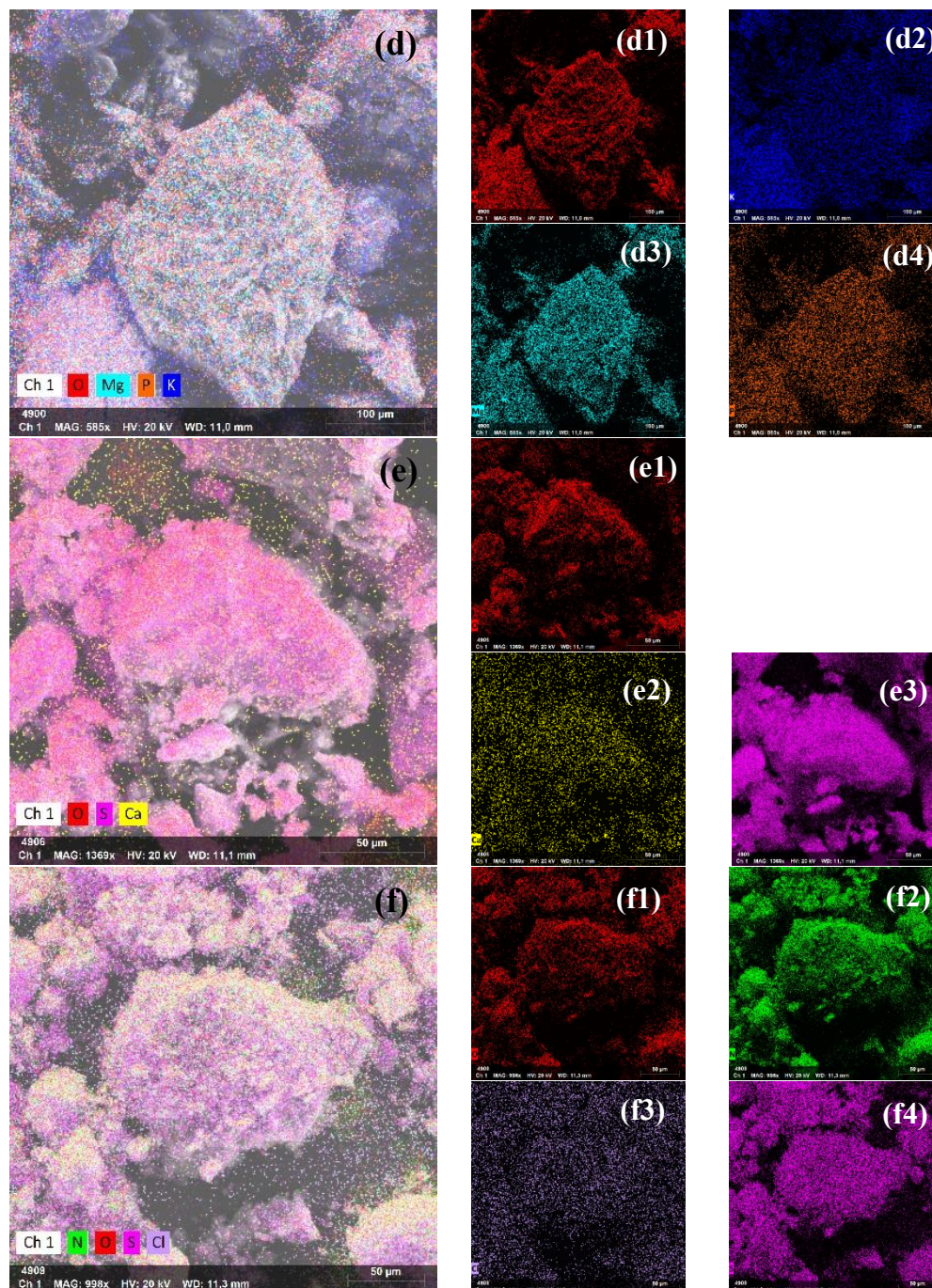
S5. Mapeamento EDS dos materiais adsorventes

Figura S3. Mapeamento EDS dos biossorventes obtidos a partir da casca de cacau. (a) Imagem SEM com sobreposição dos elementos no BIC; (a1–a3) Mapas de distribuição dos elementos no BIC: (a1) O, (a2) K e (a3) Mg. (b) Imagem SEM com sobreposição dos elementos no BMSA; (b1–b4) Mapas de distribuição dos elementos BMSA: (b1) O, (b2) N e (b3) S. (c) imagem MEV com sobreposição dos elementos no BMSA-DES; (c1–c4) Mapas de distribuição dos elementos no BMSA-DES: (c1) O, (c2) N, (c3) S e (c4) Cl.



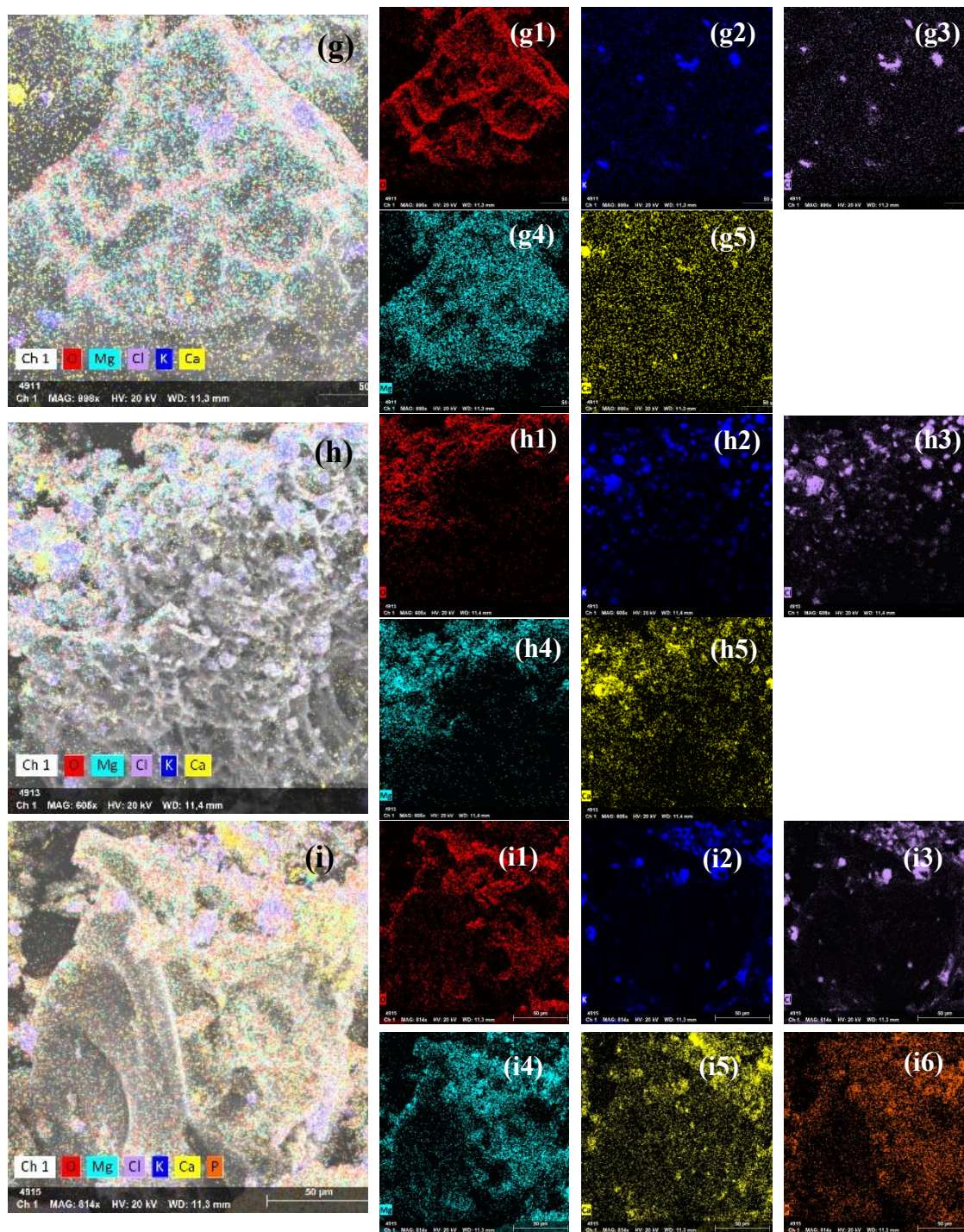
Fonte: Da autora (2025).

Figura S4. Mapeamento EDS dos biocarvões obtidos a partir da casca de cacau. (d) Imagem SEM com sobreposição dos elementos no BC-CC; (d1–d4) Mapas de distribuição dos elementos no BIC: (d1) O, (d2) K, (d3) Mg e (d4) P. (e) Imagem SEM com sobreposição dos elementos no BC-MSA; (e1–e3) Mapas de distribuição dos elementos no BMSA: (e1) O, (e3) S e (e4) Ca. (f) Imagem SEM com sobreposição dos elementos no BMSA-DES; (f1–f4) Mapas de distribuição dos elementos no BMSA-DES: (f1) O, (f2) N, (f3) S e (f4) Cl.



Fonte: Da autora (2025).

Figura S5. Mapeamento EDS dos biocarvões obtidos a partir da casca de cacau. (g) Imagem SEM com sobreposição dos elementos no BC-ACDES; (g1–g5) Mapas de distribuição dos elementos no BC-ACDES: (g1) O, (g2) Mg, (g3) Cl, (g4) K e (g5) Ca. (h) Imagem SEM com sobreposição dos elementos no BC-AXDES; (h1–h5) Mapas de distribuição dos elementos no BC-AXDES: (h1) O, (h2) Mg, (h3) Cl, (h4) K e (h5) Ca. (i) Imagem SEM com sobreposição dos elementos no BC-AFDES; (i1–i6) Mapas de distribuição dos elementos no BC-AFDES: (i1) O, (i2) Mg, (i3) Cl, (i4) K, (i5) Ca e (i6) P.



Fonte: Da autora (2025).

REFERÊNCIAS

SAL-YOUSEF, H. A.; ALOTAIBI, B. M.; AOUAINI, F.; SELLAOUI, L. *et al.* Adsorption of ibuprofen on cocoa shell biomass-based adsorbents: Interpretation of the adsorption equilibrium via statistical physics theory. *Journal of Molecular Liquids*, 331, p. 115697, 2021.

ALMUSTAFA, G.; ALWAN, R. A.; SHON, H. K.; RODRIGUEZ, J. *et al.* Roadmap for the integrating of deep eutectic solvents into adsorption processes: A critical review & design blueprint. *Progress in Materials Science*, p. 101501, 2025/04/30/ 2025.

CECONE, C.; HOTI, G.; CALDERA, F.; ZANETTI, M. *et al.* NADES-derived beta cyclodextrin-based polymers as sustainable precursors to produce sub-micrometric cross-linked mats and fibrous carbons. *Polymer Degradation and Stability*, 202, p. 110040, 2022.

EMMONS-BURZYŃSKA, M.; JĘDRZEJCZAK, E.; PIASECKI, A.; ŁAWNICZAK, Ł. *et al.* Leaching of metals from electronic waste using carboxylic acid-based deep eutectic solvents: Preliminary laboratory studies and molecular modelling. *Hydrometallurgy*, 234, p. 106465, 2025.

HINSENE, H.; BHAWAWET, N.; IMYIM, A. Rice husk biochar doped with deep eutectic solvent and Fe₃O₄/ZnO nanoparticles for heavy metal and diclofenac removal from water. *Separation and Purification Technology*, 339, p. 126638, 2024.

HU, Y.; WANG, Z.; LIANG, P.; ZHU, H. *et al.* Exploring the molecular mechanisms of isoliquiritin extraction using choline chloride-citric acid deep eutectic solvents. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 33, p. 101099, 2023.

KE, Z.; MEI, M.; LIU, J.; DU, P. *et al.* Deep eutectic solvent assisted facile and efficient synthesis of nitrogen-doped magnetic biochar for hexavalent chromium elimination: Mechanism and performance insights. *J. Cleaner Prod.*, 357, p. 132012, 2022.

LI, Q.; HUANG, Q.; PAN, X. Y.; YU, H. *et al.* Adsorption behavior of Cr(VI) by biomass-based adsorbent functionalized with deep eutectic solvents (DESS). *BMC Chemistry*, 16, n. 1, p. 41, 2022.

MASRURA, S. U.; ABBAS, T.; BHATNAGAR, A.; KHAN, E. Selective adsorption of antibiotics from human urine using biochar modified by dimethyl sulfoxide, deep eutectic solvent, and ionic liquid. *Environmental Pollution*, 360, p. 124588, 2024.

MISHRA, S.; RAM JADHAO, P.; PANDEY, V.; PANT, K. K. *et al.* Exploring deep eutectic solvents of methane sulfonic acid and choline chloride: Formation, properties, and metal solvent effectiveness. *Journal of Molecular Liquids*, 415, p. 126338, 2024.

PANDA, P.; MISHRA, S. Optimization of leaching of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries by the choline chloride-citric acid/malonic acid DES using response surface methodology. *Environmental Research*, 269, p. 120917, 2025.

PRADHAN, D.; JAISWAL, S.; TIWARI, B. K.; JAISWAL, A. K. Choline chloride – oxalic acid dihydrate deep eutectic solvent pretreatment of Barley straw for production of cellulose nanofibers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 281, p. 136213, 2024a.

PRADHAN, D.; JAISWAL, S.; TIWARI, B. K.; JAISWAL, A. K. Nanocellulose separation from barley straw via ultrasound-assisted choline chloride – Formic acid deep eutectic solvent pretreatment and high-intensity ultrasonication. *Ultrasonics Sonochemistry*, 110, p. 107048, 2024b.

TEJADA-TOVAR, C.; VILLABONA-ORTÍZ, A.; GONZÁLEZ-DELGADO, Á. Adsorption Study of Continuous Heavy Metal Ions (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}) Removal Using Cocoa (*Theobroma cacao* L.) Pod Husks. *Materials*, v.15, n. 19,.

TSAI, W.-T.; HSU, C.-H.; LIN, Y.-Q.; TSAI, C.-H. *et al.* Enhancing the Pore Properties and Adsorption Performance of Cocoa Pod Husk (CPH)-Derived Biochars via Post-Acid Treatment. *Processes*, v.8, n. 2,.

WANG, C.; WANG, X.; LI, N.; TAO, J. *et al.* Adsorption of Lead from Aqueous Solution by Biochar: A Review. *Clean Technologies*, v.4, n. 3, p. 629-652,

WANG, Y.; LIU, H.; JI, X.; WANG, Q. *et al.* Production of nanocellulose using acidic deep eutectic solvents based on choline chloride and carboxylic acids: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 245, p. 125227, 2023.

WEI, X.; CAO, S.; TANG, Y.; WU, D. *et al.* The dual-configured hydrogen bonds induced by polymerized deep eutectic solvents-modified magnetic biochar enhanced the selectivity for 3,4-methylenedioxymethamphetamine. *Environmental Pollution*, 356, p. 124193, 2024.

WU, M.; LIAO, K.; LIU, C.; YU, G. *et al.* Integrated and sustainable preparation of functional nanocellulose via formic acid/choline chloride solvents pretreatment. *Cellulose*, 28, n. 15, p. 9689-9703, 2021.

XIAO, J.; LI, B.; QIANG, R.; QIU, H. *et al.* Highly selective adsorption of rare earth elements by honeycomb-shaped covalent organic frameworks synthesized in deep eutectic solvents. *Environmental Research*, 214, p. 113977, 2022.

YADAV, A.; DONG, C.-D.; SHARMA, D.; TSAI, M.-L. *et al.* Integrated choline chloride/citric acid-microwave pretreatment for efficient nanolignin extraction and bioethanol production from cocoa pod husk waste. *Energy & Environment*, p. 0958305X241270269, 2024.

ZHANG, J.-W.; HE, J.-Y.; WANG, C.-Z.; YANG, F.-Q. *et al.* Simultaneous extraction of several targets by using non-toxic dual template molecularly imprinted polymers in vivo and in vitro. *Talanta*, 219, p. 121283, 2020/11/01/ 2020.

TERCEIRA PARTE

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Este trabalho demonstrou, de forma consistente, o potencial da casca de cacau como matéria-prima para o desenvolvimento de biocarvões modificados visando à remoção do herbicida picloram. As estratégias de funcionalização com ácido metanossulfônico (MSA) e com o solvente eutético profundo ChCl:MSA geraram materiais com características físico-químicas distintas e desempenho adsorptivo elevado, especialmente em condições de pH ácido a neutro. O BC-MSADES destacou-se pela elevada capacidade de remoção, estabilidade ao longo dos ciclos de reuso e maior acidez superficial, associada a grupos oxigenados, nitrogenados e sulfonados.

Como continuidade, a execução de novas análises de XPS para os materiais pré e pós-adsorção, incluindo a aquisição em alta resolução das regiões N 1s e S2p, de modo a aprofundar a compreensão das interações químicas envolvidas. Recomenda-se ainda a avaliação do desempenho em matrizes aquosas reais e em sistemas contínuos (coluna), bem como a estimativa preliminar dos custos de implantação e operação, expressos em custo por volume tratado, para subsidiar futuras aplicações em escala piloto.

REFERÊNCIAS

- ABDELQUADER, M. M.; LI, S.; ANDREWS, G. P.; JONES, D. S. Therapeutic deep eutectic solvents: A comprehensive review of their thermodynamics, microstructure and drug delivery applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 186, p. 85-104, 2023.
- ABRANCHES, D. O.; COUTINHO, J. A. P. Everything you wanted to know about deep eutectic solvents but were afraid to be told. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 14, n. 1, p. 141-163, 2023.
- AHMAD KHORAIIRI, A. N. S.; SOFIAN-SENG, N.-S.; OTHAMAN, R.; ABDUL RAHMAN, H. et al. A review on agro-industrial waste as cellulose and nanocellulose source and their potentials in food applications. **Food Reviews International**, v. 39, n. 2, p. 663-688, 2023.
- AHMED, S. F.; MOFIJUR, M.; NUZHAT, S.; CHOWDHURY, A. T. et al. Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 125912, 2021.
- AL FUHAID, L.; NAVA-OCAMPO, M. F.; BUCS, S. S.; VERPOORTE, R. et al. Crystallization and time-dependent changes in betaine-urea-water natural deep eutectic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 387, p. 122718, 2023.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 2020.
- ALKHATIB, I. I. I.; BAHAMON, D.; LLOVELL, F.; ABU-ZAHRA, M. R. M. et al. Perspectives and guidelines on thermodynamic modelling of deep eutectic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 298, p. 112183, 2020.
- ANASTOPOULOS, I.; ROBALDS, A.; TRAN, H. N.; MITROGIANNIS, D. et al. Removal of heavy metals by leaves-derived biosorbents. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 2, p. 755-766, 2019.
- ARGÜELLES, L.; MARCH, H. Weeds in action: Vegetal political ecology of unwanted plants. **Progress in Human Geography**, v. 46, n. 1, p. 44-66, 2022.
- BARROS, R. E.; REIS, M. M.; MONTES, W. G.; LOPES, É. M. G. et al. Impacts of the addition of biochar, biosolid and aluminum silicate on the leaching and bioavailability of 2,4-D + picloram in soil. **Environmental Technology & Innovation**, v. 23, p. 101682, 2021.
- BENJELLOUN, M.; MIYAH, Y.; AKDEMIR EVRENDILEK, G.; ZERROUQ, F. et al. Recent advances in adsorption kinetic models: Their application to dye types. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, p. 202104, 2021.

BRASIL. **Portaria GM/MS n.º 888, de 4 de maio de 2021.** *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, seção 1, ano 159, n. 83, p. 127, 5 maio 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em: 12 jun. 2024.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – IBAMA. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos.** Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 24 jun. 2024.

CAO, S.; WEI, X.; TANG, Y.; TIAN, J. et al. Unraveling how hydrogen-bonding networks affect the capture of amphetamine-type stimulants by polymerized deep eutectic solvent modified magnetic biochar: Coupling quantum chemical calculations with experiment. **Environmental Research**, v. 262, p. 119892, 2024.

CHEN, Y.; LIN, M.; ZHUANG, D. Wastewater treatment and emerging contaminants: Bibliometric analysis. **Chemosphere**, v. 297, p. 133932, 2022.

CHENG, Y.; WANG, B.; SHEN, J.; YAN, P. et al. Preparation of novel N-doped biochar and its high adsorption capacity for atrazine based on π - π electron donor-acceptor interaction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 432, p. 128757, 2022.

CHILAKAMARRY, C. R.; MIMI SAKINAH, A. M.; ZULARISAM, A. W.; SIROHI, R. et al. Advances in solid-state fermentation for bioconversion of agricultural wastes to value-added products: Opportunities and challenges. **Bioresource Technology**, v. 343, p. 126065, 2022.

CHONG, Z. T.; SOH, L. S.; YONG, W. F. Valorization of agriculture wastes as biosorbents for adsorption of emerging pollutants: Modification, remediation and industry application. **Results in Engineering**, v. 17, p. 100960, 2023.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, p. 145-155, 2019.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E.; WILSON, L. D.; MORIN-CRINI, N. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 195-213, 2019.

CÓRDOVA, B. M.; SANTA CRUZ, J. P.; OCAMPO, T. V.; HUAMANI-PALOMINO, R. G. et al. Simultaneous adsorption of a ternary mixture of brilliant green, rhodamine B and methyl orange as artificial wastewater onto biochar from cocoa pod husk waste. Quantification of dyes using the derivative spectrophotometry method. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 20, p. 8303-8316, 2020.

DHANGAR, K.; KUMAR, M. Tricks and tracks in removal of emerging contaminants from the wastewater through hybrid treatment systems: A review. **Science of the Total Environment**, v. 738, p. 140320, 2020.

DIRECTIVE, C. **On the quality of water intended for human consumption.** *Official Journal of the European Communities*, v. 330, p. 32-54, 1998.

DUMANCAS, G. G.; RODNEY, T. L.; SUBONG, B. J. J.; HIKKADUWA KORALEGE, R. S. et al. Picloram. In: WEXLER, P. (Ed.). **Encyclopedia of Toxicology**. 4. ed. Oxford: Academic Press, 2024. p. 659-665.

DÍAZ, B.; SOMMER-MÁRQUEZ, A.; ORDOÑEZ, P. E.; BASTARDO-GONZÁLEZ, E. et al. Synthesis methods, properties, and modifications of biochar-based materials for wastewater treatment: A review. **Resources**, v. 13, n. 1, 2024. DOI: 10.3390/resources13010008.

EMBRAPA. **Plantas daninhas**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/tema-plantas-daninhas/sobre-o-tema>. 2023.

EMBRAPA. **Embrapa em números**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/documents/10180/1600893/Embrapa+em+N%C3%BAmoros/7624614b-ff8c-40c0-a87f-c9f00cd0a832>. Acesso em: 8 abr. 2024. 2024.

FALLAH, Z.; ZARE, E. N.; GHOMI, M.; AHMADIJOKANI, F. et al. Toxicity and remediation of pharmaceuticals and pesticides using metal oxides and carbon nanomaterials. **Chemosphere**, v. 275, p. 130055, 2021.

FAO. **Culture and food traditions: by supporting healthy, diversified and culturally appropriate diets, agroecology contributes to food security and nutrition while maintaining the health of ecosystems**. Food and Agriculture Organization of the United Nations – Database. Disponível em: <https://www.fao.org/agroecology/knowledge/10-elements/culture-food-traditions/en/>. Acesso em: 3 abr. 2024. 2022.

FAO. **FAOSTAT**. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>. Acesso em: 16 jun. 2025. FAO: Rome, Italy, 2025.

FDEZ-SANROMÁN, A.; PAZOS, M.; ROSALES, E.; SANROMÁN, M. A. Unravelling the environmental application of biochar as low-cost biosorbent: A review. **Applied Sciences**, v. 10, n. 21, 2020. DOI: 10.3390/app10217810.

FERNÁNDEZ-LLAMAZARES, Á.; LEPOFSKY, D.; LERTZMAN, K.; ARMSTRONG, C. G. et al. Scientists' warning to humanity on threats to Indigenous and Local Knowledge systems. **Journal of Ethnobiology**, v. 41, n. 2, p. 144-169, 2021.

FLAIBAM, B.; GOLDBECK, R. Effects of enzymes on protein extraction and post-extraction hydrolysis of non-animal agro-industrial wastes to obtain inputs for cultured meat. **Food and Bioproducts Processing**, v. 143, p. 117-127, 2024.

FOONG, S. Y.; MA, N. L.; LAM, S. S.; PENG, W. et al. A recent global review of hazardous chlorpyrifos pesticide in fruit and vegetables: Prevalence, remediation and actions needed. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 123006, 2020.

FORBES, H.; PEACOCK, E.; ABBOTT, A.; JONES, M. **Think Eat Save. Tracking progress to halve global food waste**. Food Waste Index Report, 2024.

FREITAS, H.; CUBAS, G. M. 27 agrotóxicos são detectados em água de São Paulo, Fortaleza e Campinas... **UOL – Repórter Brasil**. Disponível em: <https://noticias.uol.com.br/ultimas-noticias/reporter-brasil/2023/10/16/27-agrotoxicos-sao-detectados-em-agua-de-sao-paulo-fortaleza-e-campinas.htm>. 2023.

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, n. 1, p. 385-470, 1907.

GUIMARÃES, T. G. S.; BARROS, L. A.; SILVA, R. S.; GONZALEZ, M. H. et al. Synthesis and characterization of biochars modified with natural deep eutectic solvent (NADES) for dipyrone removal from aqueous medium. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 35, p. 101205, 2023.

GAMBOA-HERRERA, J. A.; RÍOS-REYES, C. A.; VARGAS-FIALLO, L. Y. Mercury speciation in mine tailings amended with biochar: Effects on mercury bioavailability, methylation potential and mobility. **Science of the Total Environment**, v. 760, p. 143959, 2021.

GARBA, Z. N.; RATANATAMSKUL, C. Preparation and evaluation of a novel adsorbent from ternary termite-mound soil doped with cobalt/molybdenum oxides for the removal of Cr(VI), Cd(II) and sulfamethoxazole from wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 76, p. 108211, 2025.

GAYATHIRI, M.; PULINGAM, T.; LEE, K. T.; SUDESH, K. Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism. **Chemosphere**, v. 294, p. 133764, 2022.

GHIME, D.; GHOSH, P. Advanced oxidation processes: a powerful treatment option for the removal of recalcitrant organic compounds. In: **Advanced Oxidation Processes – Applications, Trends, and Prospects**. London: IntechOpen, 2020.

GUNTI, H.; KANDUKURI, D. J.; ANIYA, V.; SATYAVATHI, B. et al. A non-edible waste as a potential sorptive media for removal of herbicide from the watershed. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 121671, 2020.

GUY LAURENT ZANLI, B. L.; TANG, W.; CHEN, J. N-doped and activated porous biochar derived from cocoa shell for removing norfloxacin from aqueous solution: Performance assessment and mechanism insight. **Environmental Research**, v. 214, p. 113951, 2022.

HEIDARINEJAD, Z.; DEHGHANI, M. H.; HEIDARI, M.; JAVEDAN, G. et al. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 2, p. 393-415, 2020.

HINSENE, H.; BHAWAWET, N.; IMYIM, A. Rice husk biochar doped with deep eutectic solvent and Fe₃O₄/ZnO nanoparticles for heavy metal and diclofenac removal from water. **Separation and Purification Technology**, v. 339, p. 126638, 2024.

HO, Y.-S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HONG, S.; WEI, A.; XIE, C.; SHEN, X. et al. DES-driven sustainable dual valorization of lignocellulose into carbon dots and porous biochar for effective wastewater remediation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 282, p. 137159, 2024.

HU, Q.; LAN, R.; HE, L.; LIU, H. et al. A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: Curve characteristics, site energy distribution and common controversies. **Journal of Environmental Management**, v. 329, p. 117104, 2023.

HUANG, J.; CAO, S. R.; LIU, Z. H.; TIAN, J. et al. High-efficiency removal of methcathinone from water using a novel DES modified magnetic biochar nanocomposite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, 2022.

HUANG, W.-H.; LEE, D.-J.; HUANG, C. Modification on biochars for applications: A research update. **Bioresource Technology**, v. 319, p. 124100, 2021.

ICCO. **Quarterly bulletin of cocoa statistics. International Cocoa Organization.** Disponível em: https://www.icco.org/wp-content/uploads/Production_QBCS-L-No.-1.pdf. Acesso em: 30 maio 2024. 2023.

IGHALO, J. O.; ADENIYI, A. G.; ADELODUN, A. A. Recent advances on the adsorption of herbicides and pesticides from polluted waters: Performance evaluation via physical attributes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 93, p. 117-137, 2021.

ISLAM, M. R.; ISLAM, J. B.; FURUKAWA, M.; TATEISHI, I. et al. Photocatalytic degradation of a systemic herbicide: Picloram from aqueous solution using titanium oxide (TiO₂) under sunlight. **ChemEngineering**, v. 4, n. 4, 2020. DOI: 10.3390/chemengineering4040058.

JABAR, J. M.; ADEBAYO, M. A.; OWOKOTOMO, I. A.; ODUSOTE, Y. A. et al. Synthesis of high surface area mesoporous ZnCl₂-activated cocoa (*Theobroma cacao* L.) leaves biochar derived via pyrolysis for crystal violet dye removal. **Heliyon**, v. 8, n. 10, 2022.

JAGIRANI, M. S.; SOYLAK, M. Deep eutectic solvents-based adsorbents in environmental analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 157, p. 116762, 2022.

JEAN-RAMEAUX, B.; BRICE, T.; SADO, D.; JEAN-BAPTISTE, T. et al. Multi-functionalized cellulosic biomass by plasma-assisted bonding of α -amino carboxylic acid to enhance the removal of ibuprofen in aqueous solution. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 4, p. 1176-1191, 2021.

KAUR, G.; SINGH, N.; RAJOR, A.; KUSHWAHA, J. P. Deep eutectic solvent functionalized rice husk ash for effective adsorption of ofloxacin from aqueous environment. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 242, p. 103847, 2021.

KE, Z. J.; MEI, M.; LIU, J. X.; DU, P. Y. et al. Deep eutectic solvent assisted facile and efficient synthesis of nitrogen-doped magnetic biochar for hexavalent chromium

elimination: Mechanism and performance insights. **Journal of Cleaner Production**, v. 357, 2022.

KHALIL, U.; BILAL SHAKOOR, M.; ALI, S.; RIZWAN, M. et al. Adsorption-reduction performance of tea waste and rice husk biochars for Cr(VI) elimination from wastewater. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 24, n. 11, p. 799-810, 2020.

KONDA, L. N.; CZINKOTA, I.; FÜLEKY, G.; MOROVJÁN, G. Modeling of single-step and multistep adsorption isotherms of organic pesticides on soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 25, p. 7326-7331, 2002.

KUMLA, J.; SUWANNARACH, N.; SUJARIT, K.; PENKHRUE, W. et al. Cultivation of mushrooms and their lignocellulolytic enzyme production through the utilization of agro-industrial waste. **Molecules**, v. 25, n. 12, 2020. DOI: 10.3390/molecules25122811.

DE SOSA, L. L.; BENÍTEZ, E.; GIRÓN, I.; MADEJÓN, E. Agro-industrial and urban compost as an alternative of inorganic fertilizers in traditional rainfed olive grove under Mediterranean conditions. **Agronomy**, v. 11, n. 6, 2021. DOI: 10.3390/agronomy11061223.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LAN, J.; WANG, B.; BO, C.; GONG, B. et al. Progress on fabrication and application of activated carbon sphere in recent decade. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 120, p. 47-72, 2023.

LANG, J.; MATĚJOVÁ, L.; CUENTAS-GALLEGOS, A. K.; LOBATO-PERALTA, D. R. et al. Evaluation and selection of biochars and hydrochars derived from agricultural wastes for the use as adsorbent and energy storage materials. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105979, 2021.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495-504, 2016.

LAVADO-MEZA, C.; DE LA CRUZ-CERRÓN, L.; ASENCIOS, Y. J. O.; MARCOS, F. C. et al. Alkaline modification of Arabica-coffee and Theobroma-cocoa agroindustrial waste for effective removal of Pb(II) from aqueous solutions. **Molecules**, v. 28, n. 2, 2023. DOI: 10.3390/molecules28020683.

LAVADO-MEZA, C.; DE LA CRUZ-CERRÓN, L.; CISNEROS-SANTOS, G.; DE LA CRUZ, A. H. et al. Arabica-coffee and Theobroma-cocoa agro-industrial waste biosorbents for Pb(II) removal in aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 2, p. 2991-3001, 2023.

- LAVADO-MEZA, C.; DE LA CRUZ-CERRÓN, L.; LAVADO-PUENTE, C.; GAMARRA-GÓMEZ, F. et al. Effective removal of Cd(II) from aqueous solutions using Theobroma cacao agro-industrial waste. **Molecules**, v. 28, n. 14, 2023. DOI: 10.3390/molecules28145491.
- LAWAL, I. A.; KLINK, M.; NDUNGU, P. Deep eutectic solvent as an efficient modifier of low-cost adsorbent for the removal of pharmaceuticals and dye. **Environmental Research**, v. 179, p. 108837, 2019.
- LEMMA, T.; MARQUES RUIZ, G. C.; OLIVEIRA, O. N.; CONSTANTINO, C. J. L. The pesticide picloram affects biomembrane models made with Langmuir monolayers. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 181, p. 953-958, 2019.
- LI, B.; GUO, S.; CHEN, Y.; LI, X. et al. Net hydrogen bond interaction driven supramolecular deep eutectic solvent formation: The case of cyclodextrins. **Journal of Molecular Liquids**, v. 412, p. 125880, 2024.
- LI, Q.; HUANG, Q.; PAN, X. Y.; YU, H. et al. Adsorption behavior of Cr(VI) by biomass-based adsorbent functionalized with deep eutectic solvents (DESs). **BMC Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 41, 2022.
- LIN, L.; XU, F.; GE, X.; LI, Y. Biological treatment of organic materials for energy and nutrients production—Anaerobic digestion and composting. In: LI, Y.; GE, X. (Ed.). **Advances in Bioenergy**. Amsterdam: Elsevier, 2019. v. 4, p. 121-181.
- MARTINS, L. R.; CATONE SOARES, L.; ALVES GURGEL, L. V.; GIL, L. F. Use of a new zwitterionic cellulose derivative for removal of crystal violet and orange II from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, p. 127401, 2022.
- MERAJ, A.; JAWAID, M.; NASEF, M. M.; MOHAMAD, N. A. et al. Exploring the potential of lignin extracted with natural deep eutectic solvents for adsorption of carbon dioxide. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2024. (online first).
- MOHIT, A.; REMYA, N.; PRIYADARSHINI, U. Multifaceted application of modified biochar for water and wastewater treatment. **Environmental Quality Management**, v. 33, n. 4, p. 945-953, 2024.
- MOZAFFARI MAJD, M.; KORDZADEH-KERMANI, V.; GHALANDARI, V.; ASKARI, A. et al. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). **Science of the Total Environment**, v. 812, p. 151334, 2022.
- MUTHARANI, B.; RANGANATHAN, P.; CHEN, S.-M.; CHEN, T.-W. et al. Temperature-enabled reversible “On/Off” switch-like hazardous herbicide picloram voltammetric sensor in agricultural and environmental samples based on thermo-responsive PVCL-tethered MWCNT@Au catalyzt. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p. 123672, 2021.
- MWAKALESI, A. J.; POTTER, I. D. Removal of picloram herbicide from an aqueous environment using polymer inclusion membranes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 103936, 2020.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: UFC, 2020.

NJOKU, V. O.; AYUK, A. A.; OGUZIE, E. E.; EJIKE, E. N. Biosorption of Cd(II) from aqueous solution by cocoa pod husk biomass: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **Separation Science and Technology**, v. 47, n. 5, p. 753-761, 2012.

NURSIHAH, C.; DESVITA, H.; ELVIANI, E.; FARIDA, N. et al. Adsorbent characterization from cocoa shell pyrolysis (*Theobroma cacao* L) and its application in mercury ion reduction. **Journal of Ecological Engineering**, v. 24, n. 6, p. 366-375, 2023.

PARIDA, V. K.; SAIDULU, D.; MAJUMDER, A.; SRIVASTAVA, A. et al. Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assessment, and sustainable treatment alternatives. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105966, 2021.

PRABHUNE, A.; DEY, R. Green and sustainable solvents of the future: Deep eutectic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 379, p. 121676, 2023.

PRABU, D.; KUMAR, P. S.; VARDHAN, K. H.; SATHISH, S. et al. Adsorptive elimination of methylene blue dye from aquatic system using biochar produced from cocoa shell. **(preprint/relatório técnico)**, 2020. (sem periódico indicado).

PUA, F. L.; SAJAB, M. S.; CHIA, C. H.; ZAKARIA, S. et al. Alkaline-treated cocoa pod husk as adsorbent for removing methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 460-465, 2013.

QI, C.; ZHANG, Y.; JIA, S.; WANG, R. et al. Effects of digestion duration on energy efficiency, compost quality, and carbon flow during solid-state anaerobic digestion and composting hybrid process. **Science of the Total Environment**, v. 811, p. 151363, 2022.

QIN, H.; HU, T.; ZHAI, Y.; LU, N. et al. The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review. **Environmental Pollution**, v. 258, p. 113777, 2020.

RADOVIĆ, M.; PANIĆ, M.; RADOŠEVIĆ, K.; CVJETKO BUBALO, M. et al. Niskotemperaturna eutektička otapala – racionalnim dizajnom do zelenog otapala budućnosti. **Kemija u Industriji**, v. 70, n. 9-10, p. 551-562, 2021.

RAO, H. S. P. Deep eutectic solvents. **Resonance**, v. 28, n. 12, p. 1865-1874, 2023.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. **Environmental Pollution**, v. 280, p. 116995, 2021.

RODRÍGUEZ-ARELLANO, G.; BARAJAS-FERNÁNDEZ, J.; GARCÍA-ALAMILLA, R.; LAGUNES-GÁLVEZ, L. M. et al. Evaluation of cocoa beans shell

powder as a bioadsorbent of Congo red dye aqueous solutions. **Materials**, v. 14, n. 11, 2021. DOI: 10.3390/ma14112763.

ROGINSKY, S.; ZELDOVICH, Y. B. The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. **Acta Physicochimica URSS**, v. 1, p. 2019, 1934.

ROJO-POVEDA, O.; BARBOSA-PEREIRA, L.; ZEPPA, G.; STÉVIGNY, C. Cocoa bean shell—A by-product with nutritional properties and biofunctional potential. **Nutrients**, v. 12, n. 4, 2020. DOI: 10.3390/nu12041123.

SATO, M. K.; DE LIMA, H. V.; COSTA, A. N.; RODRIGUES, S. et al. Biochar from açai agroindustry waste: Study of pyrolysis conditions. **Waste Management**, v. 96, p. 158-167, 2019.

SEKHARAN, T. R.; CHANDIRA, R. M.; TAMILVANAN, S.; RAJESH, S. C. et al. Deep eutectic solvents as an alternate to other harmful solvents. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 12, p. 847-860, 2022.

SHAHBAZ, M.; FAISAL, S.; TEHSEEN, A.; MUHAMMADSAAD, R. Grafting of coconut coir adsorbent with ionic liquid and its effect on the adsorption of reactive dye, Drimarene Red. **Desalination and Water Treatment**, v. 171, p. 436-443, 2019.

SHI, Q.; XIONG, Y.; KAUR, P.; SY, N. D. et al. Contaminants of emerging concerns in recycled water: Fate and risks in agroecosystems. **Science of the Total Environment**, v. 814, p. 152527, 2022.

SINGH, A.; PAL, D. B.; MOHAMMAD, A.; ALHAZMI, A. et al. Biological remediation technologies for dyes and heavy metals in wastewater treatment: New insight. **Bioresource Technology**, v. 343, p. 126154, 2022.

SINGH, S.; KUMAR, V.; DATTA, S.; DHANJAL, D. S. et al. Current advancement and future prospect of biosorbents for bioremediation. **Science of the Total Environment**, v. 709, p. 135895, 2020.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948.

SIVARANJANEE, R.; KUMAR, P. S. A review on remedial measures for effective separation of emerging contaminants from wastewater. **Environmental Technology & Innovation**, v. 23, p. 101741, 2021.

SOARES, T. F.; OLIVEIRA, M. B. P. P. Cocoa by-products: Characterization of bioactive compounds and beneficial health effects. **Molecules**, v. 27, n. 5, 2022. DOI: 10.3390/molecules27051625.

TAKAM, B.; ACAYANKA, E.; KAMGANG, G. Y.; PEDEKWANG, M. T. et al. Enhancement of sorption capacity of cocoa shell biomass modified with non-thermal plasma for removal of both cationic and anionic dyes from aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 20, p. 16958-16970, 2017.

TAVAKOL, H.; SHAFIEYOON, P. Recent advances and new trends in the use of deep eutectic solvents in organic synthesis and other applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 428, p. 127510, 2025.

TEJADA-TOVAR, C.; VILLABONA-ORTÍZ, A.; GONZÁLEZ-DELGADO, Á. D. High-efficiency removal of lead and nickel using four inert dry biomasses: Insights into the adsorption mechanisms. **Materials**, v. 16, n. 13, 2023. DOI: 10.3390/ma16134884.

TEJADA-TOVAR, C.; VILLABONA-ORTÍZ, A.; GONZÁLEZ-DELGADO, Á. D.; JIMÉNEZ-VILLADIEGO, M. Kinetics of mercury and nickel adsorption using chemically pretreated cocoa (*Theobroma cacao*) husks. **Transactions of the ASABE**, v. 62, n. 2, p. 461-466, 2019.

TEMKIN, M. I. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. **Acta Physicochimica URSS**, v. 12, p. 327-356, 1940.

TSAI, W.-T.; HSU, C.-H.; LIN, Y.-Q.; TSAI, C.-H. et al. Enhancing the pore properties and adsorption performance of cocoa pod husk (CPH)-derived biochars via post-acid treatment. **Processes**, v. 8, n. 2, 2020. DOI: 10.3390/pr8020144.

VAREDA, J. P. On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. **Journal of Molecular Liquids**, v. 376, p. 121416, 2023.

VELOSO, M. C. R. A.; PIRES, M. R.; VILLELA, L. S.; SCATOLINO, M. V. et al. Potential destination of Brazilian cocoa agro-industrial wastes for production of materials with high added value. **Waste Management**, v. 118, p. 36-44, 2020.

VÖLKER, J.; STAPF, M.; MIEHE, U.; WAGNER, M. Systematic review of toxicity removal by advanced wastewater treatment technologies via ozonation and activated carbon. **Environmental Science & Technology**, v. 53, n. 13, p. 7215-7233, 2019.

WANG, C.; WANG, X.; LI, N.; TAO, J. et al. Adsorption of lead from aqueous solution by biochar: A review. **Clean Technologies**, v. 4, n. 3, p. 629-652, 2022. DOI: 10.3390/cleantechnol4030039.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, 2020a.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 122156, 2020b.

WANG, X. Q.; GUO, Z. Z.; HU, Z.; ZHANG, J. Recent advances in biochar application for water and wastewater treatment: a review. **PeerJ**, v. 8, 2020.

WATER, D. **National Primary Drinking Water Regulations**. Technical Fact, 2019.

WEBER JR, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division (ASCE)**, v. 89, n. 2, p. 31-59, 1963.

WEI, X.; CAO, S.; TANG, Y.; WU, D. et al. The dual-configured hydrogen bonds induced by polymerized deep eutectic solvents-modified magnetic biochar enhanced the selectivity for 3,4-methylenedioxymethamphetamine. **Environmental Pollution**, v. 356, p. 124193, 2024.

XIA, Q.; CHEN, C.; YAO, Y.; LI, J. et al. A strong, biodegradable and recyclable lignocellulosic bioplastic. **Nature Sustainability**, v. 4, n. 7, p. 627-635, 2021.

YADAV, D.; RANGABHASHIYAM, S.; VERMA, P.; SINGH, P. et al. Environmental and health impacts of contaminants of emerging concerns: Recent treatment challenges and approaches. **Chemosphere**, v. 272, p. 129492, 2021.

ZHANG, Y.; MENG, Y.; MA, L.; JI, H. et al. Production of biochar from lignocellulosic biomass with acidic deep eutectic solvent and its application as efficient adsorbent for Cr(VI). **Journal of Cleaner Production**, v. 324, p. 129270, 2021.

ÁLVAREZ, M. S.; ZHANG, Y. Sketching neoteric solvents for boosting drug bioavailability. **Journal of Controlled Release**, v. 311-312, p. 225-232, 2019.

