

FURG

Defesa de Doutorado

PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BAGAÇO DE UVA (*Vitis labrusca*, Variedade Bordô) POR ATIVAÇÃO QUÍMICA COM $ZnCl_2$ E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE FENOL

Amanda Ferreira Scholant

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2026

PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BAGAÇO DE UVA (*Vitis labrusca*, Variedade Bordô) POR ATIVAÇÃO QUÍMICA COM $ZnCl_2$ E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE FENOL

por

AMANDA FERREIRA SCHOLANT

Defesa apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito final para obtenção do título de DOUTOR EM QUÍMICA.

PPGQTA

Rio Grande, RS – Brasil

2026

S368p Scholant, Amanda Ferreira

Produção de carvão ativado a partir de bagaço de uva (vitis labrusca, variedade bordô) por ativação química com ZnCl2 e sua aplicação na adsorção de fenol / Amanda Ferreira Scholant. – 2026.

108f. il. color

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande – Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

Orientador: Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Jr.

1. Biochar. 2. Ativação química. 3. Cinética de adsorção 4. Isotermas de adsorção I. Cadaval Jr, Tito Roberto Sant'Anna II. Título.

CDU 54:504

Catalogação na fonte: Bibliotecária Doris Santana CRB10/1806

Universidade Federal do Rio Grande - FURG
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Defesa de Tese

PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BAGAÇO DE UVA (Uva Vitis labrusca, Variedade Bordô) POR ATIVAÇÃO QUÍMICA COM ZnCl2 E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE FENOL

Elaborado por

Amanda Ferreira Scholant

Como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química

Comissão Examinadora

gov.br Documento assinado digitalmente
TITO ROBERTO SANT ANNA CADAVAL JUNIOR
Data: 13/05/2026 14:59:58-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior (FURG)
(Presidente-Orientador)

gov.br Documento assinado digitalmente
DEBORA PEZ JAESCHKE
Data: 13/05/2026 17:04:34-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profª. Drª. Débora Pez Jaeschke (FURG)

gov.br Documento assinado digitalmente
NAURO DA SILVEIRA JUNIOR
Data: 13/05/2026 16:41:20-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Nauro da Silveira Junior (FURG)

gov.br Documento assinado digitalmente
ROBSON ANDREAZZA
Data: 14/05/2026 16:53:26-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Robson Andreazza (UFPEL)

Rio Grande, 11 de maio de 2026.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me conceder saúde, força e sabedoria ao longo desta caminhada. Sem Sua presença constante em minha vida, nada disso seria possível.

À minha família, meu alicerce, agradeço por todo amor, paciência, incentivo e compreensão durante os momentos mais desafiadores deste percurso.

Ao meu orientador, expresso minha sincera gratidão por ter acreditado no meu potencial, mesmo quando pensei em desistir. Seu apoio, paciência e incentivo foram fundamentais para que eu pudesse concluir esta etapa com confiança e determinação.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS....2
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS....5
RESUMO....6
ABSTRACT....8
1. INTRODUÇÃO....10
2. OBJETIVO....11
3. REVISÃO DA LITERATURA....12
4. MATERIAIS E MÉTODOS....42
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS....53
4. DESCARTE SEGURO DO REAGENTE UTILIZADO....89
5. CONCLUSÕES....90
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS....91
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS....92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da distribuição da porosidade do carvão ativado.....12

Figura 2. Fluxograma geral do processo de produção do carvão ativado.....13

Figura 3. Uva *Vitis labrusca*, variedade Bordô.....19

Figura 4. Pomar de Uva *Vitis labrusca,* Bordô *variety.....20*

Figura 5. Tipos de isotermas de adsorção em fase líquida.....23

Figura 6. Imagem do Fenol.....26

Figura 7. Representação da Estrutura do Fenol.....26

Figura 8. Etapas da produção do carvão ativado.....39

Figura 9. Pré-tratamento da uva.....40

Figura 10. Impregnação do agente ativante e carbonização.....41

Figura 11. Lavagem do carvão ativado.....41

Figura 12. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização sobre a capacidade de adsorção de fenol do carvão ativado.....56

Figura 13. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados das variáveis temperatura e tempo na capacidade de adsorção de fenol (qe).....59

Figura 14. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para carvão ativado obtido de bagaço de uva.....61

Figura 15. Imagens em MEV do carvão ativado.....65

Figura 16. Imagens em MEV do carvão ativado.....65

Figura 17. Imagens em MEV do carvão ativado.....66

Figura 18. Imagens em MEV do carvão ativado.....67

Figura 19. Gráfico de FTIR.....68

Figura 20. Gráfico de TGA.....71

Figura 21. Termograma de DSC do carvão ativado derivado do bagaço de uva obtido sob atmosfera de nitrogênio.....73

Figura 22. Cinética de adsorção de fenol usando carvão ativado derivado de bagaço de uva.....75

Figura 23. Isotermas de adsorção de fenol utilizando carvão ativado derivado do bagaço deuva.....79

Figura 24. Ciclos de adsorção–dessorção de fenol por carvão ativado produzido a partir de bagaço de uva.....85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do Fenol a 20°C.....14

Tabela 2.Estudo comparativo do uso de resíduos de uva para produção de carvão ativado.....16

Tabela 3. Planejamento experimental 2².....20

Tabela 4. Planejamento experimental 2².....23

Tabela 5. Respostas de capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio.....26

Tabela 6. Rendimentos em massa obtidos na carbonização em diferentes condições operacionais.....53

Tabela 7. Efeitos, coeficientes de regressão e valores de *p* dos parâmetros dos modelos obtidos para a capacidade de adsorção de fenol (q_e, mg g^{-1}).....54

Tabela 8. Propriedades do carvão ativado obtido na condição mais adequada do delineamento fatorial fracionário.....65

Tabela 9. Parâmetros do modelo cinético para adsorção de fenol usando carvão ativado derivado de bagaço de uva.....76

Tabela 10. Parâmetros dos modelos de isotermas para a adsorção de fenol utilizando carvão ativado derivado de bagaço de uva.....80

Tabela 11. Comparação das capacidades de adsorção de fenol reportadas na literatura para carvões ativados derivados de resíduos agroindustriais.....81

Tabela 12. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de fenol por carvão ativado obtido a partir de bagaço de uva.....84

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. AFS, espectrometria de fluorescência atômica, do inglês *atomic fluorescence spectrometry*
2. ASTDR, Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças, do inglês *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*

RESUMO

PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BAGAÇO DE UVA (*Vitis labrusca*, Variedade Bordô) POR ATIVAÇÃO QUÍMICA COM $ZnCl_2$ E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE FENOL

Autor: AMANDA FERREIRA SCHOLANT

Orientador: Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Jr.

Este estudo investigou a produção de carvão ativado a partir do bagaço de uva *Vitis labrusca* por meio de ativação química com $ZnCl_2$ e posterior carbonização em diferentes temperaturas e tempos, utilizando um planejamento fatorial fracionário. O melhor desempenho para a adsorção de fenol foi obtido a 800 °C por 120 min, alcançando uma capacidade máxima de adsorção de 54,04 mg g^{-1}.O carvão ativado apresentou elevada área superficial específica (1017,58 m^2 g^{-1}), estrutura meso- e microporosa (isotermas do tipo I e IVa com histerese H4), presença de grupos funcionais oxigenados e boa estabilidade térmica. A cinética de adsorção foi estudada em diferentes concentrações de fenol (50–150 mg L^{-1}), e os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Os resultados demonstraram que o modelo de pseudo-segunda ordem descreveu melhor os dados cinéticos. Em relação aos estudos de equilíbrio, a capacidade máxima de adsorção foi de 180 mg g^{-1}. . Os estudos de equilíbrio mostraram que o modelo de Freundlich foi o mais adequado para descrever o fenômeno. A análise termodinâmica indicou que a adsorção foi espontânea e favorável, com valores de $\Delta G°$ de −18,85, −20,03 e −21,53 kJ mol^{-1} a 25, 45 e 55 °C, respectivamente, $\Delta H°$ de 6,2 kJ mol^{-1} e $\Delta S°$ de 83,8 J mol^{-1} K^{-1} , demonstrando que temperaturas mais elevadas favorecem a adsorção. Os testes de reuso mostraram que, após cinco ciclos de adsorção–dessorção, o adsorvente manteve sua integridade mecânica e estabilidade física. Esses resultados confirmam que o carvão ativado derivado do bagaço de uva é um material eficiente para a remoção de fenol de soluções aquosas.

Palavras-chave: biochar; ativação química; cinética de adsorção; isotermas de adsorção; tratamento de efluentes.

ABSTRACT

PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM GRAPE BAGASSE (*Vitis labrusca*, Bordeaux Variety) BY CHEMICAL ACTIVATION WITH ZnCl2 AND ITS APPLICATION IN PHENOL ADSORPTION

Autor: AMANDA FERREIRA SCHOLANT
Orientador: Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Jr.

This study investigated the production of activated carbon from Vitis labrusca grape pomace through chemical activation with $ZnCl_2$ and subsequent carbonization at different temperatures and times, using a fractional factorial design. The best performance for phenol adsorption was obtained at 800 °C for 120 min, reaching a maximum adsorption capacity of 54.04 mg g^{-1}. The activated carbon presented a high specific surface area (1017.58 m^2 g^{-1}), meso- and microporous structure (type I and IVa isotherms with H4 hysteresis), presence of oxygenated functional groups, and good thermal stability. The adsorption kinetics were studied at different phenol concentrations (50–150 mg L^{-1}), and the experimental data were fitted to pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Elovich models. The results demonstrated that the pseudo-second-order model best described the kinetic data. Regarding equilibrium studies, the maximum adsorption capacity was 180 mg g^{-1}. Equilibrium studies showed that the Freundlich model was the most suitable to describe the phenomenon. Thermodynamic analysis indicated that adsorption was spontaneous and favorable, with $\Delta G°$ values of −18.85, −20.03, and −21.53 kJ mol^{-1} at 25, 45, and 55 °C, respectively, $\Delta H°$ of 6.2 kJ mol^{-1} and $\Delta S°$ of 83.8 J mol^{-1} K^{-1}, demonstrating that higher temperatures favor adsorption. Reuse tests showed that, after five adsorption-desorption cycles, the adsorbent maintained its mechanical integrity and physical stability. These results confirm that activated carbon derived from grape pomace is an efficient material for removing phenol from aqueous solutions.

Keywords: biochar; chemical activation; adsorption kinetics; adsorption isotherms; wastewater treatment.

1. INTRODUÇÃO

O carvão ativado é um material amplamente utilizado em diversos setores industriais devido à sua elevada capacidade adsorvente, resultante de sua extensa área superficial e estrutura altamente porosa (XU et al., 2021). Esse material é obtido a partir de precursores ricos em carbono, como biomassa vegetal e carvão mineral, e passa por um processo de ativação física ou química para otimização de suas propriedades (IOANNIDOU & ZABANIOTOU, 2021). A sua aplicação está presente em processos de purificação de água e ar, remoção de contaminantes em efluentes industriais, tratamento de intoxicações e na indústria farmacêutica, demonstrando sua relevância ambiental e econômica (SHARMA et al., 2022).

Dentre os materiais precursores utilizados na produção de carvão ativado, destacam-se os resíduos agrícolas. A cultivar *Vitis labrusca* é uma cultivar americana amplamente utilizada no Sul do Brasil devido ao seu sabor para a produção de vinhos, sucos e doces em geral. Durante o processo de obtenção destes produtos são gerados resíduos como por exemplo as cascas do fruto. Devido ao elevado teor de carbono e ao baixo teor de material inorgânico, a casca pode ser utilizada como material precursor para produção de carvão ativado, agregando valor a este passivo ambiental.

Em paralelo, o fenol é um contaminante presente em efluentes de refinarias, petroquímicas, farmacêuticas, indústrias de processamento de carvão, tintas, resinas poliméricas, pesticidas, entre outras (AHMARUZZAMAN, 2008; BUSCA et al., 2008). Este contaminante, mesmo em baixas concentrações, apresenta alta toxicidade, sendo considerado um dos mais perigosos. O fenol deve ser removido dos efluentes industriais antes de serem liberados no meio ambiente. Diversos métodos têm sido usados para o tratamento de efluentes contendo fenol, dentre os quais a adsorção. A adsorção, quando comparada aos demais métodos, apresenta vantagens, como facilidade de implementação e operação, elevada eficiência e baixo custo operacional (ZAZYCKI et al., 2018). Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo produzir e avaliar carvão ativado a partir do bagaço de uva para a adsorção de fenol. Foram analisados os parâmetros cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos da adsorção, a fim de compreender o potencial do material como adsorvente.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo

O objetivo geral do trabalho foi produzir carvão ativado a partir de bagaços de uva, por meio de ativação química com $ZnCl_2$, e aplicá-lo na adsorção de fenol em meio aquoso.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir o carvão ativado a partir do bagaço de uva em diferentes condições de processo utilizando delineamento experimental;
- Caracterizar o carvão ativado obtido a partir do bagaço de uva;
- Realizar o estudo cinético da adsorção;
- Obter as isotermas de equilíbrio para a adsorção;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos da adsorção;
- Avaliar a capacidade de reutilização do carvão ativado.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Carvão ativado

O carvão ativado é um material carbonáceo amorfo, caracterizado por uma elevada área superficial e pela presença de grupos funcionais em sua superfície (KUMAR et al., 2021). Sua área superficial pode chegar a 1500 $m^2 g^{-1}$, sendo essa uma das principais características responsáveis por sua alta capacidade de adsorção. A distribuição do tamanho dos poros também é uma importante característica do carvão ativado, podendo ser classificada, segundo a IUPAC (1985), em microporos (<2 nm), mesoporos (2-50 nm) e macroporos (>50 nm) .

Quanto às aplicações, o carvão ativado pode ser utilizado no tratamento de água e efluentes, na purificação de ar e gases, na indústria farmacêutica e no tratamento de intoxicações (LIU et al., 2021). A eficiência de adsorção está diretamente relacionada à porosidade e à área superficial do carvão. Dessa forma, a ativação química desses materiais permite maiores capacidades de adsorção pelo aumento da área superficial devido à desobstrução de poros existentes no biomaterial (Zhang et al., 2021).

Os poros do carvão ativado apresentam formatos irregulares e interconectados, o que facilita a adsorção de moléculas de diferentes tamanhos. A eficiência desse processo depende diretamente da distribuição e da morfologia dos poros. Além dessas características, o carvão ativado é um material cuja composição é predominantemente de carbono, podendo apresentar concentrações entre 40% e 97%. Além do carbono, sua estrutura pode conter outros elementos, como oxigênio, enxofre, hidrogênio, nitrogênio e halogênios, geralmente associados a grupos funcionais. O oxigênio é o elemento mais frequente entre esses, presente em diversas formas, incluindo grupos carboxílicos, fenólicos, éteres e lactonas (LUTKE, 2019). A Figura 1 apresenta um esquema da distribuição da porosidade do carvão ativado.

Figura 2. Esquema da distribuição da porosidade do carvão ativado.

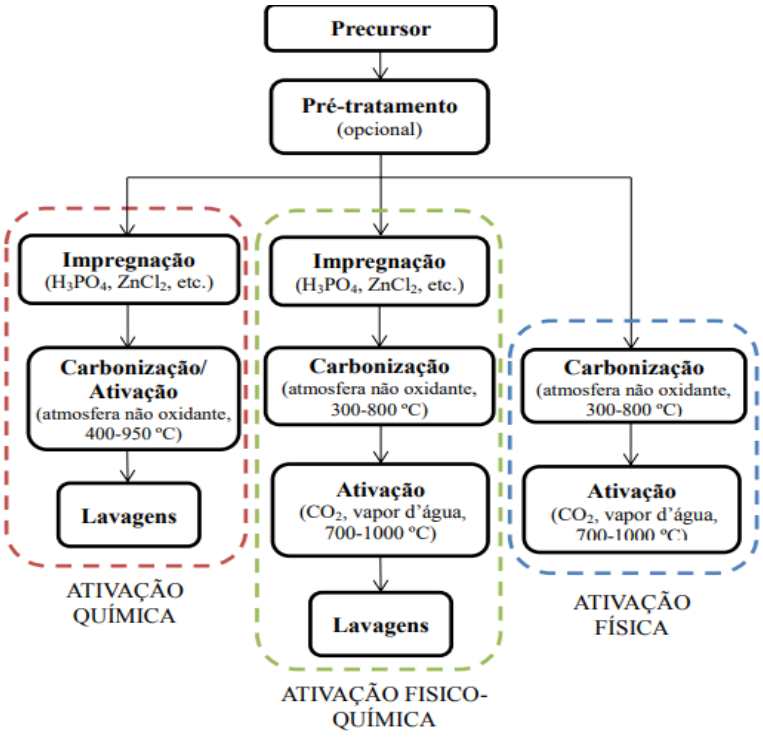


Fonte: Autora (2026)

3.2 Produção de carvão ativado

A produção de carvão ativado parte de materiais ricos em carbono, como madeira, casca de coco, turfa e carvão mineral, que passam por processos específicos para se tornarem porosos. A Figura 2 apresenta um fluxograma geral do processo de produção do carvão ativado.

Figura 2. Fluxograma geral do processo de produção do carvão ativado.



Fonte: Cândido (2019).

Esse processo pode ocorrer de três formas principais: ativação física, ativação química ou ativação físico-química. Na ativação física, o material é inicialmente carbonizado e, posteriormente, submetido a tratamento com vapor d'água ou gases oxidantes leves, como CO_2, em altas temperaturas. Já na ativação química, agentes como ácido fosfórico ou hidróxido de potássio são empregados para promover a formação de poros antes ou durante a etapa de carbonização. Por sua vez, a ativação físico-química combina ambas as abordagens, envolvendo a impregnação do precursor com agente químico seguida de tratamento térmico e etapa adicional de ativação com agente físico, visando maior controle da estrutura porosa. O método escolhido influencia diretamente as propriedades finais do carvão ativado, como a área superficial

específica, a distribuição de poros e a capacidade de adsorção (GUPTA et al., 2021).

3.2.1 Carbonização

A carbonização, consiste no aquecimento do material precursor em ambiente fechado, com ausência ou controle da presença de oxigênio, sob elevadas temperaturas (ANTAL; MORTEN, 2003; FONTES et al., 2005). Nesse processo, ocorre a decomposição da celulose, hemicelulose e lignina, promovendo a liberação de compostos voláteis e a formação de estruturas mais carbonáceas e aromáticas (LUTKE, 2019).

Entre os parâmetros mais relevantes da carbonização, destacam-se a temperatura e o tempo de processo, pois ambos influenciam diretamente a qualidade e as características do carvão obtido (CHEN et al., 2021). Além disso, durante a carbonização, resíduos de alcatrão podem se depositar nos poros do material, causando obstruções e reduzindo sua capacidade adsortiva. Nesse contexto, a ativação física ou química desempenha papel fundamental na remoção dessas impurezas, favorecendo a liberação dos poros e aumentando a eficiência do carvão na adsorção de contaminantes (WANG et al., 2021).

3.2.2 Ativação

Um processo fundamental para aumentar a porosidade e a área superficial de um carvão é a sua ativação, este processo torna-o mais eficiente na adsorção de substâncias. Conforme mencionado anteriormente, existem três métodos principais de ativação: física,química e fisico-química (AHMAD, et al., 2021).

A ativação físico-química consiste na combinação das etapas de ativação química e física, visando otimizar o desenvolvimento da estrutura porosa do material carbonáceo. Nesse método, o precursor é inicialmente impregnado com um agente químico ativante, que promove modificações estruturais e facilita a

formação de poros durante a carbonização. Em seguida, o material pode ser submetido a uma etapa adicional de ativação com agente físico, como vapor d'água ou CO_2, em altas temperaturas. Essa abordagem permite maior controle sobre a área superficial específica e a distribuição de poros, resultando em carvões ativados com elevado desempenho adsortivo(LUA, et al., 2004).

A ativação física é um processo de alto custo, pois envolve uma etapa de carbonização, geralmente realizada a 500°C, seguida por uma fase de ativação em torno de 900°C. Essas duas etapas de aquecimento demandam grande quantidade de energia, o que representa uma desvantagem em relação à ativação química.(LUA, et al., 2004).

Geralmente os agentes ativantes utilizados são dióxido de carbono, vapor de água ou uma combinação de ambos. Durante esse processo, forma-se uma estrutura de carbono rudimentar e ocorre a formação de poros que devido a reações redox entre os agentes ativantes e a superfície do carvão (STRATFORD; HUTCHINGS; LEIJ, 2014).

A ativação química, diferentemente da física, ocorre com a utilização de um agente ativante antes da queima do carvão. A temperatura de queima é bastante variada, geralmente entre 400 e 1000 °C (GONZALES-GARCIA, 2018). Durante a carbonização, o agente ativante promove a oxidação dos compostos presentes no material precursor, reduzindo assim a formação de produtos que bloqueiam os poros. Após a carbonização, é necessário lavar o carvão, geralmente com ácido, para remover resíduos do agente ativante que permaneceram na superfície do material (ZHANG, 2021).

A proporção entre o agente ativante e o material precursor é um parâmetro determinante para a qualidade do carvão ativado, pois controla simultaneamente a extensão da desidratação, a degradação térmica do biopolímero e o grau de desenvolvimento da estrutura porosa. O cloreto de zinco ($ZnCl_2$) é um dos agentes ativantes químicos mais utilizados, especialmente para materiais lignocelulósicos, sendo amplamente descrito na literatura por promover elevada formação de poros e bons rendimentos de carbono (Guo e Lua, 2000; Lua e Yang, 2004; Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006). Em termos mecanísticos, o $ZnCl_2$ atua como agente desidratante e ácido de Lewis, favorecendo a clivagem

e reorganização das cadeias celulósicas e hemicelulósicas, reduzindo a formação de compostos voláteis e promovendo reações de aromatização carbonácea durante a carbonização. Como consequência, observa-se aumento significativo da área superficial específica e do volume de poros, frequentemente com predominância de microporos, dependendo da razão $ZnCl_2$/precursor e das condições de ativação térmica (Lua e Yang, 2004; Guo et al., 2003; LUTKE, 2019). Por fim, a etapa de lavagem pós-carbonização é essencial para a remoção de espécies residuais de zinco, minimizando o teor de cinzas e permitindo a liberação efetiva da estrutura porosa formada (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).

3.2.3 Ativação química com cloreto de zinco ($ZnCl_2$)

A ativação química com cloreto de zinco ($ZnCl_2$) é amplamente reconhecida na literatura como uma das rotas mais eficientes para a produção de carvões ativados a partir de biomassas lignocelulósicas, especialmente quando se busca elevada área superficial específica, alto volume de microporos e bom rendimento de carbono. Esse agente ativante tem sido amplamente utilizado devido à sua elevada capacidade desidratante, ao comportamento como ácido de Lewis e à elevada afinidade por grupos hidroxila presentes na estrutura da celulose e da hemicelulose (GUO; LUA, 2000; LUA; YANG, 2004; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Diferentemente da ativação física, na qual a formação de poros ocorre predominantemente por reações gás–sólido em altas temperaturas, a ativação química com $ZnCl_2$ promove modificações estruturais significativas ainda nas etapas iniciais do aquecimento. Durante o processo de impregnação, o $ZnCl_2$ penetra na matriz da biomassa e interage fortemente com os grupos hidroxila dos biopolímeros, promovendo a desidratação intramolecular e intermolecular das cadeias lignocelulósicas. Esse efeito reduz a formação de alcatrões e de compostos voláteis durante a carbonização,

favorecendo a retenção de carbono no sólido e resultando em maiores rendimentos de carvão ativado (GUO et al., 2003; LUTKE, 2019).

Do ponto de vista mecanístico, o $ZnCl_2$ atua como catalisador da degradação térmica controlada da celulose e da hemicelulose, promovendo reações de clivagem, ciclização e aromatização das cadeias orgânicas. Como consequência, forma-se uma estrutura carbonácea mais condensada, com o desenvolvimento progressivo de microporos. Além disso, a presença do $ZnCl_2$ durante a carbonização contribui para a estabilização da matriz carbonácea, prevenindo o colapso estrutural que pode ocorrer em temperaturas elevadas quando não se utiliza agente ativante (LUA; YANG, 2004; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

A razão de impregnação entre o $ZnCl_2$ e o material precursor é um dos parâmetros mais críticos no processo de ativação química. Proporções mais elevadas de agente ativante tendem a intensificar o desenvolvimento da porosidade, aumentando a área superficial específica e o volume total de poros. No entanto, razões excessivamente altas podem levar à fragilização da estrutura do carvão, ao aumento do teor de cinzas e à maior dificuldade na etapa de lavagem, além de impactos ambientais associados à geração de efluentes contendo zinco (GUO; LUA, 2000; GONZALES-GARCIA, 2018).

Diversos estudos reportam que carvões ativados produzidos com $ZnCl_2$ apresentam áreas superficiais superiores a 1000 $m^2\ g^{-1}$, com predominância de microporos e de mesoporos estreitos, características particularmente favoráveis para a adsorção de compostos orgânicos aromáticos de baixo peso molecular, como o fenol (GUO et al., 2003; DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016). A distribuição de poros gerada pela ativação com $ZnCl_2$ favorece tanto a adsorção rápida, devido à presença de mesoporos que facilitam a difusão, quanto a elevada capacidade de adsorção em equilíbrio, associada aos microporos.

Outro aspecto relevante da ativação com $ZnCl_2$ é a influência que ela exerce sobre a química superficial do carvão ativado. Durante o processo de carbonização e posterior lavagem, formam-se grupos funcionais oxigenados na superfície do material, tais como hidroxilas, carbonilas, lactonas e grupos fenólicos. Esses grupos desempenham papel fundamental na adsorção de

compostos fenólicos, pois favorecem interações por ligações de hidrogênio, interações ácido–base e forças π–π entre os anéis aromáticos do fenol e a estrutura grafítica do carvão ativado (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; TRAN et al., 2021).

Em comparação com outros agentes ativantes químicos amplamente utilizados, como hidróxido de potássio (KOH) e ácido fosfórico (H_3PO_4), o $ZnCl_2$ apresenta vantagens e limitações específicas. A ativação com KOH, embora capaz de gerar áreas superficiais extremamente elevadas, geralmente requer temperaturas mais altas e apresenta menor rendimento de carbono, além de maior custo operacional. Já o H_3PO_4 tende a favorecer a formação de mesoporos, sendo mais indicado para a adsorção de moléculas maiores. O $ZnCl_2$, por sua vez, destaca-se pela elevada eficiência na formação de microporos em temperaturas relativamente mais baixas, bem como pelo bom controle da estrutura porosa e do rendimento do processo (LUA; YANG, 2004; GUPTA et al., 2021).

Entretanto, a principal limitação associada ao uso de $ZnCl_2$ está na necessidade de uma etapa rigorosa de lavagem pós-carbonização, destinada à remoção dos resíduos metálicos presentes na estrutura do carvão. Caso essa etapa não seja adequadamente conduzida, pode ocorrer a liberação de íons Zn^{2+} durante a aplicação do adsorvente, comprometendo a segurança ambiental. Dessa forma, a adoção de procedimentos eficientes de lavagem e o tratamento adequado dos efluentes gerados são fundamentais para viabilizar a aplicação sustentável desse método em escala industrial (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; GONZALES-GARCIA, 2018).

No contexto do presente trabalho, a escolha do $ZnCl_2$ como agente ativante justifica-se pela sua elevada eficiência na ativação de biomassas lignocelulósicas, como o bagaço de uva *Vitis labrusca*, material rico em celulose, hemicelulose e lignina. A interação do $ZnCl_2$ com esses constituintes favorece a formação de uma estrutura carbonácea altamente porosa, com características texturais adequadas à adsorção de fenol em meio aquoso. Além disso, a literatura demonstra que carvões ativados produzidos com $ZnCl_2$ apresentam desempenho superior na remoção de compostos fenólicos quando comparados

a outros adsorventes derivados de biomassa, reforçando o potencial do material desenvolvido neste estudo (DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016; MESTRE et al., 2021).

3.3 Uva *Vitis labrusca,* variedade Bordô

A cultivar *Vitis labrusca* é amplamente utilizada no Sul do Brasil devido ao seu sabor para a produção de vinhos, sucos e doces em geral. A Figura 3 apresenta uma imagem dessa cultivar. A fruta possui sabor intenso e coloração roxa, sua casca é bastante espessa e sua polpa aromática. Apesar de ser nativa da América do Norte, a uva Bordô é resistente a doenças fúngicas e se adapta bem a climas úmidos, como o clima brasileiro na região Sul (RIZZON, 2021).

Figura 3. Uva *Vitis labrusca*, variedade Bordô.



Fonte: Martins (2025).

A uva *Vitis labrusca* apresenta elevada concentração de compostos fenólicos, como antocianinas e flavonoides, que possuem alta reatividade química e potencial para aplicação industrial (Pereira, 2021). A Figura 4 ilustra o pomar de uva *Vitis labrusca* (variedade Bordô), destacando a fonte da biomassa empregada neste trabalho.

Figura 4. Pomar de Uva *Vitis labrusca,* Bordô *variety.*



Fonte: Martins (2025).

3.4 Adsorção

A adsorção é o fenômeno no qual ocorre a transferência espontânea de íons ou moléculas presentes em uma solução (adsorbato) para uma superfície sólida (adsorvente). É resultado de forças não equilibradas na superfície do adsorvente, que causam a atração do adsorbato. O adsorbato permanece na superfície do adsorvente, sem se dissolver nele (RUTHVEN, 1984). Diversos fatores influenciam o processo de adsorção, incluindo a estrutura, a polaridade do soluto, o pH e a temperatura do meio. Essas variáveis determinam a afinidade de diferentes moléculas pelo material adsorvente.

A adsorção pode ser química ou física. Na adsorção química, ou quimissorção, formam-se ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente. Esse processo é geralmente irreversível e caracteriza-se por elevada liberação de energia. Na adsorção física, ou fisisorção, as interações são forças eletrostáticas, como as forças de van der Waals, e o fenômeno é geralmente reversível e com menor liberação de energia (LUTKE, 2019).

A capacidade de adsorção e o percentual de remoção são parâmetros importantes para a compreensão da operação. Esses parâmetros podem ser calculados pelas equações 1 e 2, respectivamente:

$$q = \left(\frac{C_0 - C_f}{m}\right) V \qquad \text{Equação 1}$$

$$R\% = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0}\right) 100 \qquad \text{Equação 2}$$

em que q (mg g^{-1}) é a capacidade adsortiva, C_o (mg L^{-1}) é a concentração inicial do adsorvato, C_f (mg L^{-1}) a concentração de equilíbrio do adsorvato, V (L) é o volume experimental da solução do adsorvato, e m (g) a massa de adsorvente utilizada.

3.4.1 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção envolve a relação entre a capacidade de adsorção em função do tempo, ou seja, é a taxa na qual as moléculas de adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. A taxa de adsorção é influenciada pela interação entre adsorbato e adsorvente, bem como pelas condições do sistema, incluindo fatores como temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorbato, nível de agitação, tamanho das moléculas adsorvidas, distribuição e dimensões dos poros do adsorvente, além das características químicas de sua superfície (LACERDA et al., 2015).

Na maioria dos sistemas adsorvente/adsorbato que envolvem carvões ativados, a cinética de adsorção pode ser representada pelos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e Elovich (LACERDA et al., 2015).

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem é representado pela Equação 3, e descreve matematicamente a adsorção com base na capacidade do adsorvente de reter uma determinada quantidade de adsorvato.

$$qt = q_e[1 - \exp(-k_1 \mathrm{t})] \qquad \text{Equação 3}$$

Em que q_t (mg g $^{-1}$) é a quantidade de adsorbato adsorvido por um determinado tempo t (min), q_e (mg g $^{-1}$) a quantidade adsorvida no equilíbrio e k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade do modelo.

O modelo cinético de pseudossegunda ordem acopla na mesma equação os coeficientes interno e externo de transferência de massa e, geralmente, é adequado em processos de quimissorção. Este modelo pode ser expresso de acordo com a Equação 4 (HO; G. MCKAY, 1998; QIU et al., 2009).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1+q_e t k_2} \qquad \text{Equação 4}$$

em que k_2 (g mg^{-1} min^{-1}) é a constante de velocidade, t (min) é o tempo no qual ocorre a adsorção, q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um determinado tempo t (min), q_e (mg g $^{-1}$) é a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio.

O modelo de Elovich é adequado em processos que envolvem quimissorção e quando a velocidade de adsorção decresce com o tempo devido à cobertura da camada superficial. Este modelo pode ser representado pela Equação 5 (HO; G. MCKAY, 1998; QIU et al., 2009).

$$q_t = \frac{1}{a} ln(1 + abt) \qquad \text{Equação 5}$$

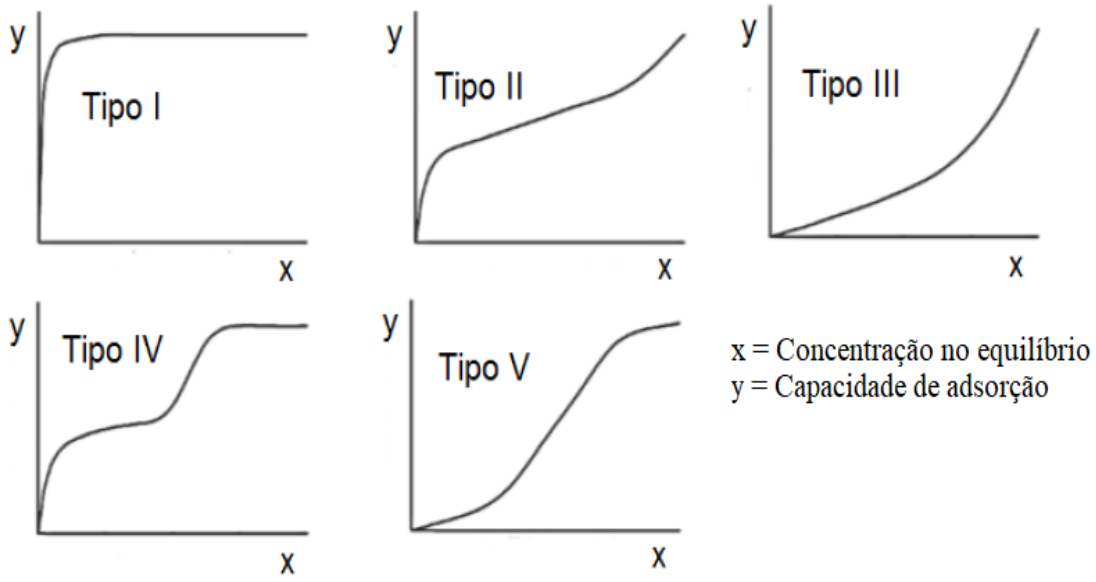
onde *a* é a velocidade inicial do modelo de Elovich devido *(dq/dt)* = *a*, quando *qt* = *0* (mg g^{-1} min^{-1}) e *b* é a constante de dessorção do modelo de Elovich (g mg^{-1}) que indica e extensão da cobertura da superfície.

3.4.2 Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção representam a forma como o adsorbato interage com a superfície do adsorvente, permitindo a caracterização do equilíbrio de adsorção (Foo et al., 2021). Por meio das isotermas de equilíbrio, é

possível determinar a capacidade máxima de adsorção. A Figura 5 apresenta os tipos de isotermas e seus respectivos comportamentos de acordo com Blázquez et al (2010).

Figura 5. Tipos de isotermas de adsorção em fase líquida.



Fonte: adaptado de Blázquez et. al (2010).

Na isoterma do tipo I, a adsorção ocorre até formação de uma monocamada de forma constante. Esta curva também é conhecida por isoterma de Langmuir e é comum em adsorventes microporosos. A isoterma do tipo II corresponde a adsorção com materiais macroporosos e formação de multicamadas. O ponto de inflexão dessa curva aponta a transição da monocamada, quando completa, para a adsorção em multicamada. A isoterma do tipo III é descrita por uma adsorção inicial lenta devido a fracas forças de adsorção, formando multicamadas. A isoterma do tipo IV está correlacionada à condensação capilar em mesoporos. No início desta isoterma, tem-se adsorção monocamada-multicamada, mesmo formato inicial da isoterma tipo II, em que o primeiro degrau da curva está associado à formação completa da primeira monocamada. A isoterma do tipo V apresenta baixa interação adsorvato-adsorvente. Esta é resultado de pequeno potencial de interação, similar à isoterma do tipo III (BLÁZQUEZ et al., 2010). Para analisar dados experimentais

existem vários modelos de isotermas de equilíbrio, porém os modelos mais usuais são os de Langmuir e Freundlich.

O modelo de Langmuir supõe que cada sítio do material adsorvente adsorve uma única molécula de adsorbato, formando uma monocamada homogênea. Este modelo é descrito pela Equação 6.

$$q_t = \frac{q_m k_L C_e}{1+k_L C_e} \qquad \text{Equação 6}$$

Onde q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio, q_m (mg g^{-1}) é a capacidade de recobrimento da monocamada adsorvida, k_L (mg g^{-1}) é a constante de equilíbrio relacionada com a afinidade entre adsorvato e adsorvente e C_e (mg L^{-1}) é a concentração no equilíbrio do adsorvato na solução.

Já o modelo da isoterma de Freundlich, é um modelo para sistemas heterogêneos e sobretudo empíricos, como demonstra a Equação 7.

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \qquad \text{Equação 7}$$

Onde C_e (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução, qe (mg g^{-1}) quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio, k_f (mg g^{-1}(L mg^{-1}) é a constante de equilíbrio do modelo e n é a constante relacionada à intensidade de adsorção (interação adsorvato/adsorvente).

3.4.3 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica da adsorção ajuda a entender se o processo ocorre espontaneamente e quais fatores influenciam sua eficiência. Um dos principais parâmetros analisados é a energia livre de Gibbs (ΔG°), que deve ser negativa para indicar que um processo é termodinamicamente favorável. Outro fator importante é a entalpia de adsorção (ΔH°), que indica se o processo libera calor (exotérmico) ou absorve energia do meio (endotérmico). Além disso, a entropia de adsorção (ΔS°) indica mudanças na desordem do sistema, sendo positiva quando a desorganização na interface sólido-fluido aumenta. A avaliação conjunta desses parâmetros permite prever a viabilidade da adsorção e otimizar

a escolha do adsorvente conforme a aplicação desejada (TRAN el at., 2021). A variação da energia de Gibbs pode ser calculada através da Equação 8.

$$\Delta G = -RTlnk_D \qquad \text{Equação 8}$$

onde R é a constante universal dos gases (8,314 J mol^{-1} K^{-1}), T é a temperatura (K) e k_D é a constante de equilíbrio termodinâmico, a qual pode ser obtida pela adimensionalização da razão q_e/C_e, a qual pode ser realizada multiplicando-se esta relação pela massa específica da solução (aproximadamente 1000 g L^{-1}).

De acordo com a termodinâmica, a variação da energia livre de Gibbs é a diferença entre a entalpia de adsorção e a entropia de adsorção, a uma temperatura constante. Aplicando este conceito à Equação 6, os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS podem ser determinados através da relação de van't Hoff, representada pela Equação 9 (ELWAKEEL, 2009).

$$lnk_D = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \qquad \text{Equação 9}$$

Sendo $-\Delta H°/R$ o coeficiente angular e $\Delta S°/R$ o coeficiente linear da reta obtida pelo gráfico de van't Hoff.

3.5 Fenol

O fenol é um composto químico que ocorre naturalmente e é um sólido cristalino branco à temperatura ambiente. A Figura 6 apresenta uma imagem do fenol na forma cristalina.

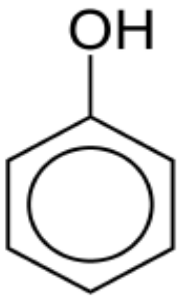
Figura 6. Imagem do Fenol



Fonte: Martins (2025).

O fenol (ácido carbólico) é um composto orgânico aromático de fórmula química C_6H_5OH. Ele apresenta uma estrutura composta por um anel benzênico (um anel de seis carbonos ligados alternadamente por ligações simples e duplas) com um grupo hidroxila (-OH) ligado a um dos carbonos do anel conferindo-lhe propriedades ácidas e alta reatividade química. Essa estrutura base origina a classe dos compostos fenólicos. A Figura 7 apresenta a estrutura química da molécula de fenol e a Tabela 1 mostra a as propriedades físico-químicas do fenol.

Figura 7. Representação da Estrutura do Fenol.



Fonte: Busca et al. (2008).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do fenol a 20°C.

Fórmula	C_6H_5OH
Massa molar (g/mol)	94,11
Massa específica (g/cm^3)	1,07
Temperatura de fusão (°C)	40,9
Temperatura de ebulição (°C)	181,75
Solubilidade em água	9,3 g fenol / 100 mLH_2O
pKa	9,89
Limites de inflamabilidade no ar (V%)	1,7 (baixo); 8,6 (alto)
Temperatura de autoignição (°C)	715

Fonte: Adaptado Busca et al. (2008).

A poluição por fenol na água é uma preocupação ambiental significativa devido à toxicidade das substâncias fenólicas, que podem prejudicar ecossistemas aquáticos e a saúde humana. Os fenóis são compostos orgânicos frequentemente introduzidos em corpos d'água através de atividades industriais como refino de petróleo, fabricação de produtos químicos, produção de celulose e papel e processamento de carvão. Fenóis também podem ser encontrados em pesticidas, desinfetantes e produtos farmacêuticos (Hoan Thi Lai 1,† , Chinh Van Tran 2,† , Peixe Thuy Tran , Phuong Hien Ho, Van Huyen Luu , Há Manh Nguyen , Hoai Phuong Thi Nguyen , Dinh Duc Nguy – 2025) .

Produtos químicos fenólicos alteram a cor, o sabor e o odor da água, diminuindo sua qualidade e tornando-a imprópria para ingestão humana ou outros usos (Okoro, H.K.;2022). Níveis altos ou baixos de fenol em ambientes aquáticos podem prejudicar peixes, algas e outros micróbios (Downs, J.W.,2019). O estudo de Saha revela que concentrações de fenol de 2,85 e 4,11 mg/L prejudicam gravemente os ecossistemas aquáticos, com o fitoplâncton

afetado mesmo em 1,26 mg/L (Saha, N., 1999). Os riscos à saúde humana incluem beber ou entrar em contato com água contaminada com fenol, o que pode levar a vários problemas de saúde. A exposição a curto prazo pode resultar em irritação da pele, enquanto a exposição a longo prazo pode causar efeitos mais graves, como danos ao fígado e aos rins. Alguns compostos fenólicos são classificados como possíveis carcinógenos, levantando preocupações sobre os riscos à saúde a longo prazo (HAMMAM, A., 2015). De acordo com as recomendações da OMS, a quantidade máxima de fenol que pode ser encontrada na água potável não deve ultrapassar 1 µg/L (DEHMANI, Y, 2023).

O tratamento de água contaminada com fenol envolve vários métodos para remover ou degradar compostos fenólicos para níveis seguros. As técnicas mais comuns incluem oxidação química, adsorção, tratamento biológico, processos de oxidação avançados, filtração por membrana e tratamento eletroquímico. A escolha de cada método depende da concentração de fenol, qualidade da água e objetivos do tratamento.

3.6 Adsorção de fenol em materiais carbonáceos

A adsorção de fenol em materiais carbonáceos tem sido amplamente investigada devido à elevada toxicidade desse contaminante e à eficiência dos adsorventes à base de carbono na sua remoção de meios aquosos. O fenol é uma molécula aromática relativamente pequena, com caráter anfifílico, cuja adsorção é fortemente influenciada tanto pelas propriedades texturais do adsorvente quanto pela química superficial do material (BANAT et al., 2007; KILIC et al., 2011).

Materiais carbonáceos, como carvões ativados, biochars e nanocompósitos de carbono, apresentam elevada afinidade por compostos fenólicos em razão de sua estrutura aromática conjugada, que favorece interações do tipo π–π entre o anel benzênico do fenol e as regiões grafíticas da superfície do adsorvente. Essas interações são consideradas um dos principais mecanismos responsáveis pela elevada capacidade de adsorção de fenol observada em carvões ativados

derivados de biomassas lignocelulósicas (MORENO-CASTILLA, 2004; KILIC et al., 2011).

Além das interações π–π, grupos funcionais oxigenados presentes na superfície dos materiais carbonáceos desempenham papel fundamental no processo de adsorção. Grupos como hidroxilas, carbonilas e carboxilas podem estabelecer ligações de hidrogênio com o grupo hidroxila do fenol, contribuindo para o aumento da afinidade adsorvato–adsorvente. A densidade e o tipo desses grupos funcionais dependem fortemente das condições de ativação e carbonização, bem como do agente ativante utilizado na produção do adsorvente (MORENO-CASTILLA; RIVERA-UTRILLA, 2001; LI et al., 2018).

O pH da solução é outro fator determinante na adsorção de fenol. Em valores de pH inferiores ao pKa do fenol (pKa ≈ 9,9), a molécula encontra-se predominantemente na forma neutra, o que favorece sua adsorção em superfícies carbonáceas hidrofóbicas. Em meios alcalinos, a dissociação do fenol gera o íon fenóxido, cuja adsorção é geralmente desfavorecida devido à repulsão eletrostática com superfícies negativamente carregadas, além da maior solubilidade do adsorvato na fase aquosa (KILIC et al., 2011; LI et al., 2018).

A estrutura porosa do adsorvente exerce influência direta tanto na cinética quanto na capacidade de adsorção de fenol. Microporos são responsáveis pela elevada capacidade de adsorção em equilíbrio, enquanto mesoporos atuam como vias de transporte, reduzindo resistências difusionais e favorecendo a adsorção em tempos mais curtos. Dessa forma, materiais que apresentam distribuição hierárquica de poros, combinando micro e mesoporos, tendem a apresentar desempenho superior na remoção de fenol de soluções aquosas (BANAT et al., 2007; HUANG et al., 2014).

Diversos estudos reportam que carvões ativados produzidos a partir de resíduos agrícolas apresentam capacidades de adsorção de fenol comparáveis ou superiores às de carvões comerciais, evidenciando o potencial desses materiais como potenciais adsorventes. Por exemplo, Kilic et al. (2011) observaram elevada eficiência na remoção de fenol utilizando carvão ativado produzido a partir de casca de avelã, enquanto Huang et al. (2014) relataram desempenho significativo de biochars modificados na adsorção de compostos

fenólicos, atribuídos à combinação entre estrutura porosa desenvolvida e presença de grupos funcionais superficiais.

Dessa forma, a adsorção de fenol em carvões ativados derivados de biomassas representa uma estratégia tecnicamente eficiente e ambientalmente favorável para o tratamento de águas contaminadas.

3.7 Comparação crítica entre a adsorção e outros métodos de remoção de fenol em efluentes aquosos

A natureza relativamente estável da molécula de fenol dificulta sua remoção por processos biológicos convencionais, tornando a adsorção uma alternativa particularmente atrativa para o tratamento de efluentes industriais. A simplicidade operacional, a elevada eficiência mesmo em baixas concentrações e a possibilidade de regeneração do adsorvente são vantagens frequentemente associadas ao uso de materiais carbonáceos nesse contexto (MORENO-CASTILLA, 2004; BANAT et al., 2007).

Diversas tecnologias têm sido desenvolvidas e aplicadas para a remoção de compostos fenólicos de águas residuais, incluindo processos físicos, químicos e biológicos. Entre os métodos mais utilizados destacam-se a oxidação química, os processos oxidativos avançados (POA), o tratamento biológico, a separação por membranas, os processos eletroquímicos e a adsorção. A escolha da tecnologia mais adequada depende de fatores como concentração inicial de fenol, composição do efluente, custo operacional, eficiência requerida e viabilidade de aplicação em escala industrial (BUSCA et al., 2008; BANAT et al., 2007).

A oxidação química baseia-se na transformação do fenol em compostos menos tóxicos ou totalmente mineralizados, por meio da reação com agentes oxidantes, como cloro, hipoclorito, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio e ozônio. Esses processos podem ser eficazes na degradação de compostos fenólicos, especialmente em concentrações moderadas (HAMMAM et al., 2015).

Entretanto, a oxidação química convencional apresenta limitações significativas. A aplicação de cloro ou compostos clorados pode resultar na formação de subprodutos tóxicos, como clorofenóis e trihalometanos, que apresentam toxicidade ainda maior que o fenol original (BUSCA et al., 2008). Além disso, o consumo elevado de reagentes químicos aumenta os custos operacionais e gera lodos ou resíduos secundários que demandam tratamento e disposição adequados (OKORO et al., 2022).

Os processos oxidativos avançados caracterizam-se pela geração de espécies altamente reativas, principalmente radicais hidroxila (•OH), capazes de oxidar compostos orgânicos recalcitrantes de forma não seletiva. Entre os POA mais estudados para remoção de fenol estão os sistemas UV/H_2O_2, Fenton, foto-Fenton, ozonização avançada e fotocatálise heterogênea (DEHMANI et al., 2023; TRAN et al., 2021).

Apesar da elevada eficiência de degradação, os POA apresentam desafios relacionados ao alto custo energético, necessidade de controle rigoroso das condições operacionais (pH, dosagem de reagentes, intensidade luminosa) e dificuldade de aplicação em efluentes reais complexos. No processo Fenton, por exemplo, a geração de grandes volumes de lodo férrico constitui uma desvantagem ambiental e operacional relevante (HAMMAM et al., 2015). Ademais, em concentrações elevadas de fenol, a eficiência dos POA pode ser reduzida devido ao consumo excessivo de oxidantes, tornando o processo economicamente inviável em larga escala (BUSCA et al., 2008).

O tratamento biológico, utilizando microrganismos capazes de metabolizar compostos fenólicos, é amplamente empregado em estações de tratamento de efluentes industriais. Processos aeróbios e anaeróbios têm sido reportados como eficientes para a remoção de fenol em baixas e médias concentrações (DOWNES et al., 2019).

No entanto, a toxicidade do fenol limita significativamente a aplicação do tratamento biológico, especialmente em concentrações superiores a alguns miligramas por litro. O fenol pode inibir o crescimento microbiano e comprometer a estabilidade do processo, exigindo longos tempos de adaptação da biomassa ou diluição prévia do efluente (SAHA, 1999). Além disso, variações na carga

orgânica, presença de outros contaminantes e choques tóxicos podem levar à perda de eficiência e colapso do sistema biológico (OKORO et al., 2022).

As tecnologias de separação por membranas, como nanofiltração, osmose reversa e ultrafiltração, têm sido investigadas para a remoção de compostos fenólicos de águas residuais. Esses processos apresentam elevada eficiência de remoção e possibilitam a obtenção de efluentes de alta qualidade (LI et al., 2018).

Entretanto, a principal limitação dos processos de membranas está relacionada ao fouling, que reduz a vida útil das membranas e aumenta os custos de operação e manutenção. Além disso, esses sistemas não promovem a degradação do fenol, apenas sua separação, gerando um concentrado que necessita de tratamento adicional ou disposição adequada (BUSCA et al., 2008). O alto custo de investimento inicial também restringe sua aplicação em muitos contextos industriais.

Os processos eletroquímicos, como oxidação eletroquímica e eletrocoagulação, têm sido estudados como alternativas para a remoção de fenol. Esses métodos podem apresentar elevada eficiência e operar em condições relativamente brandas (TRAN et al., 2021).

No entanto, o consumo energético elevado, o desgaste dos eletrodos e a formação de subprodutos tóxicos limitam sua aplicação em larga escala. Além disso, a eficiência desses processos depende fortemente da condutividade do efluente e da composição iônica da solução, o que pode dificultar sua aplicação em efluentes industriais complexos (HAMMAM et al., 2015).

Dentre os métodos disponíveis, a adsorção destaca-se como uma das tecnologias mais eficientes e amplamente utilizadas para a remoção de fenol de efluentes aquosos. Esse processo baseia-se na transferência do contaminante da fase líquida para a superfície de um sólido adsorvente, sendo especialmente eficaz mesmo em baixas concentrações de fenol (BANAT et al., 2007; MORENO-CASTILLA, 2004).

A adsorção apresenta diversas vantagens em relação a outros métodos, incluindo simplicidade operacional, elevada eficiência, flexibilidade de aplicação, ausência de subprodutos tóxicos e possibilidade de regeneração do adsorvente.

Diferentemente dos processos oxidativos e biológicos, a adsorção não depende da degradação química do fenol, o que reduz a formação de compostos intermediários potencialmente perigosos (MORENO-CASTILLA; RIVERA-UTRILLA, 2001).

Os carvões ativados são os adsorventes mais utilizados para a remoção de compostos fenólicos, devido à sua elevada área superficial, estrutura porosa desenvolvida e presença de grupos funcionais superficiais capazes de interagir com o fenol por meio de interações π–π, ligações de hidrogênio e forças ácido–base (KILIC et al., 2011; LI et al., 2018).

Comparativamente aos métodos de oxidação e membranas, a adsorção apresenta menor custo operacional e maior robustez frente a variações na composição do efluente. Além disso, a possibilidade de produção de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais, como o bagaço de uva, contribui para a redução de custos e para a sustentabilidade do processo, alinhando-se aos princípios da economia circular (MESTRE et al., 2021; GÓMEZ-SERRANO et al., 2022).

Nesse contexto, a adsorção surge como uma alternativa particularmente atrativa, especialmente como etapa terciária ou de polimento em sistemas de tratamento de efluentes. Sua elevada eficiência, aliada à possibilidade de regeneração do adsorvente e à utilização de materiais de baixo custo, torna o processo competitivo tanto do ponto de vista técnico quanto econômico (BANAT et al., 2007; MORENO-CASTILLA, 2004).

Assim, a escolha da adsorção como método de remoção de fenol neste trabalho justifica-se pela combinação entre eficiência, simplicidade operacional, sustentabilidade e potencial de aplicação industrial. A utilização de carvão ativado derivado de bagaço de uva representa, adicionalmente, uma estratégia ambientalmente favorável, ao promover a valorização de resíduos agroindustriais e a mitigação de impactos ambientais associados ao descarte inadequado desses materiais.

3.8 Resíduos do processamento da uva

Os resíduos da uva, especialmente cascas e sementes, representam uma fonte abundante de biomassa, frequentemente descartada pela indústria vinícola. A valorização dos resíduos de uva na produção de carvão ativado promove uma solução sustentável para o descarte inadequado desses subprodutos. Ao transformar esse material em um insumo de alto valor agregado, reduz-se a geração de resíduos e minimizam-se os impactos ambientais (GÓMEZ, 2022; MESTRE, 2021).

Na literatura é reportado o uso de resíduos de uva para a produção de carvão ativado, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Estudo comparativo do uso de resíduos de uva para produção de carvão ativado.

Referência	Matéria-prima	Método de Ativação	Temperatura de Carbonização	Propriedades Adsorventes	Aplicações
Mestre et al. (2021)	Sementes de uva	Ativação química com KOH	700°C	Alta área superficial e equilíbrio entre microporos e mesoporos	Remoção de corantes e metais pesados de efluentes industriais
Gómez-Serrano et al. (2022)	Bagaço de uva	Ativação física com CO_2	800°C	Elevada porosidade e boa resistência mecânica	Adsorção de compostos orgânicos voláteis e purificação de ar
Rodriguez-Castellón et al. (2020)	Bagaço e sementes de uva	Ativação química com H_3PO_4	600°C	Boa capacidade de remoção de metais pesados	Tratamento de águas residuais

Em relação a matéria-prima, alguns dos artigos utilizam apenas a semente de uva, enquanto outros exploram também as cascas e demais resíduos da fruta. Quanto ao método de ativação, a ativação química mostra-se mais eficaz do que a física, principalmente devido ao aumento da área superficial do material promovido pelo agente ativante. A temperatura de carbonização normalmenre varia de 600°C a 800°C e influencia diretamente na formação de poros.

3.9 Sustentabilidade e seu potencial de aplicação do carvão ativado derivado de bagaço de uva

O crescimento das atividades agroindustriais nas últimas décadas tem contribuído significativamente para o aumento da geração de resíduos sólidos orgânicos em diferentes cadeias produtivas. Entre os setores que mais produzem resíduos está a indústria alimentícia, especialmente os segmentos ligados ao processamento de frutas e bebidas. Quando descartados inadequadamente, esses resíduos podem ocasionar diversos impactos ambientais, incluindo contaminação do solo e da água, proliferação de microrganismos, geração de odores e emissão de gases de efeito estufa decorrentes da decomposição da matéria orgânica. Dessa forma, a busca por alternativas sustentáveis para o gerenciamento e aproveitamento desses materiais tem se tornado uma prioridade em pesquisas voltadas ao desenvolvimento ambiental e tecnológico (GÓMEZ-SERRANO et al., 2022; KUMAR et al., 2021).

Nesse contexto, a utilização de resíduos agroindustriais como matéria-prima para obtenção de materiais adsorventes apresenta-se como uma alternativa ambientalmente favorável, uma vez que permite reduzir a quantidade de resíduos destinados ao descarte e, simultaneamente, gerar produtos de elevado valor agregado. Entre os diversos resíduos disponíveis, o bagaço de uva se destaca devido à sua ampla disponibilidade e às suas características físico-químicas adequadas para a produção de materiais carbonáceos. A indústria vitivinícola gera grandes quantidades de resíduos sólidos durante o processamento das uvas, incluindo cascas, sementes e

engaços, os quais podem representar aproximadamente 30% da massa total processada (MESTRE et al., 2021). Considerando a elevada produção mundial de vinho e derivados da uva, a geração contínua desses resíduos torna necessária a adoção de estratégias sustentáveis de reaproveitamento.

O bagaço de uva possui elevada concentração de componentes lignocelulósicos, como celulose, hemicelulose e lignina, além de compostos aromáticos e carbono fixo, características que favorecem sua aplicação como precursor para produção de carvão ativado. Esses componentes estruturais desempenham papel fundamental durante os processos de carbonização e ativação, contribuindo para a formação de uma estrutura porosa desenvolvida e de elevada área superficial. Dessa forma, o aproveitamento desse resíduo para obtenção de adsorventes representa uma alternativa capaz de agregar valor a um material anteriormente tratado apenas como rejeito industrial (RODRÍGUEZ-CASTELLÓN et al., 2020).

A sustentabilidade associada à produção de carvão ativado a partir de biomassa residual está diretamente relacionada à redução dos impactos ambientais provocados pelo descarte inadequado desses resíduos. Em muitos casos, resíduos agroindustriais são depositados em aterros ou deixados em áreas abertas, onde sofrem degradação natural e liberam gases como dióxido de carbono e metano. Além disso, o acúmulo desses materiais pode favorecer a contaminação de corpos hídricos por lixiviados ricos em matéria orgânica. A conversão do bagaço de uva em carvão ativado reduz significativamente esses impactos, uma vez que transforma um passivo ambiental em um material útil para aplicações ambientais e industriais.

Outro aspecto relevante relacionado à sustentabilidade do processo está associado à substituição parcial de matérias-primas convencionais utilizadas na produção de carvões ativados comerciais. Tradicionalmente, carvões ativados podem ser produzidos a partir de fontes minerais ou matérias-primas de maior valor econômico, como carvão mineral e madeira. A utilização de resíduos lignocelulósicos contribui para diminuir a pressão sobre recursos naturais e reduz os impactos ambientais associados à extração e exploração dessas matérias-primas. Além disso, o aproveitamento de resíduos locais

pode favorecer a redução de custos relacionados ao transporte e armazenamento, contribuindo para processos produtivos mais sustentáveis (GÓMEZ-SERRANO et al., 2022).

No presente estudo, o uso do bagaço de uva *Vitis labrusca* como precursor para produção de carvão ativado demonstra elevado potencial ambiental e tecnológico. A escolha desse material está relacionada não apenas à sua abundância regional, mas também à sua composição química favorável para produção de adsorventes eficientes. O carvão ativado obtido apresenta potencial aplicação no tratamento de águas contaminadas por compostos fenólicos, contribuindo diretamente para a remoção de poluentes de interesse ambiental. Dessa forma, o processo desenvolvido associa o aproveitamento sustentável de resíduos agroindustriais à mitigação de problemas relacionados à poluição hídrica.

Os compostos fenólicos constituem uma importante classe de contaminantes presentes em efluentes industriais, especialmente em setores como petroquímico, farmacêutico, têxtil e de processamento de alimentos. Esses compostos apresentam elevada toxicidade, baixa biodegradabilidade e potencial risco à saúde humana e aos ecossistemas aquáticos. Nesse sentido, o uso de adsorventes eficientes para remoção desses contaminantes representa uma estratégia importante para preservação ambiental e melhoria da qualidade da água. O carvão ativado produzido a partir de bagaço de uva apresenta características favoráveis para essa aplicação, incluindo elevada área superficial, presença de grupos funcionais e estrutura porosa desenvolvida, fatores fundamentais para o processo de adsorção.

A ativação química utilizando cloreto de zinco ($ZnCl_2$) também apresenta relevância sob o ponto de vista da sustentabilidade do processo produtivo. Esse método possibilita a obtenção de materiais altamente porosos em temperaturas relativamente menores quando comparadas à ativação física convencional, reduzindo potencialmente o consumo energético durante a produção do carvão ativado (LUA; YANG, 2006; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Além disso, a ativação química promove maior

desenvolvimento da microporosidade e da área superficial específica, aumentando a eficiência adsorvente do material produzido.

Outro fator importante relacionado à sustentabilidade do carvão ativado produzido é sua possibilidade de regeneração e reutilização. Em aplicações ambientais, especialmente em processos de adsorção, a capacidade de reutilizar o adsorvente é essencial para reduzir custos operacionais e minimizar a geração de resíduos sólidos. Neste trabalho, a avaliação de ciclos sucessivos de adsorção e dessorção permitiu verificar o potencial de reutilização do material, demonstrando que o carvão ativado pode manter desempenho satisfatório após diferentes ciclos de uso. Essa característica contribui para ampliar a vida útil do adsorvente e reduzir a necessidade de produção contínua de novos materiais (FOO; HAMEED, 2010).

A reutilização do carvão ativado também está associada à diminuição da demanda por matérias-primas e reagentes químicos empregados durante o processo produtivo. Quanto maior a durabilidade do adsorvente, menor será a quantidade de biomassa necessária para reposição do material, favorecendo o aproveitamento racional dos recursos disponíveis. Além disso, processos regenerativos contribuem para redução da quantidade de resíduos sólidos gerados após a saturação do adsorvente, aspecto importante para minimizar impactos ambientais associados ao descarte.

A produção de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais também pode contribuir para o desenvolvimento sustentável em regiões produtoras agrícolas, especialmente em áreas com forte atividade vitivinícola. O aproveitamento do bagaço de uva pode estimular a criação de cadeias produtivas voltadas à valorização de resíduos, promovendo geração de renda adicional e incentivando práticas ambientalmente responsáveis. Dessa forma, resíduos anteriormente considerados de baixo valor econômico passam a ser utilizados como matéria-prima em processos tecnológicos de interesse ambiental.

Além das aplicações em tratamento de água, o carvão ativado derivado de bagaço de uva apresenta potencial utilização em diferentes áreas industriais e ambientais. Entre as possíveis aplicações destacam-se remoção

de metais pesados, adsorção de corantes, purificação de gases, recuperação de solventes e uso em processos catalíticos. Essas aplicações ampliam a relevância ambiental e tecnológica do material produzido, demonstrando sua versatilidade e potencial de inserção em diferentes setores industriais.

Outro ponto relevante está relacionado à contribuição do processo para redução da emissão de poluentes ambientais. O tratamento adequado de efluentes contaminados utilizando adsorventes eficientes auxilia na diminuição da carga poluidora lançada em corpos hídricos, contribuindo para preservação da qualidade da água e proteção dos ecossistemas aquáticos. Dessa forma, o desenvolvimento de materiais adsorventes de origem renovável representa uma alternativa promissora para aplicações ambientais sustentáveis.

A utilização de biomassa residual na produção de carvão ativado também está alinhada à necessidade crescente de desenvolvimento de tecnologias ambientalmente adequadas e de baixo impacto ambiental. Em um cenário de aumento da geração de resíduos e crescente demanda por tratamento de efluentes, materiais adsorventes produzidos a partir de resíduos agroindustriais surgem como alternativas sustentáveis capazes de integrar gestão de resíduos e controle ambiental em um único processo.

Portanto, o aproveitamento do bagaço de uva para produção de carvão ativado demonstra grande potencial sob o ponto de vista ambiental, tecnológico e sustentável. A conversão de resíduos agroindustriais em adsorventes eficientes contribui para redução dos impactos ambientais associados ao descarte inadequado da biomassa, além de favorecer o desenvolvimento de materiais de elevado desempenho para aplicações no tratamento de águas contaminadas. Assim, o carvão ativado derivado de bagaço de uva representa uma alternativa promissora para valorização sustentável de resíduos e desenvolvimento de tecnologias voltadas à proteção ambiental.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

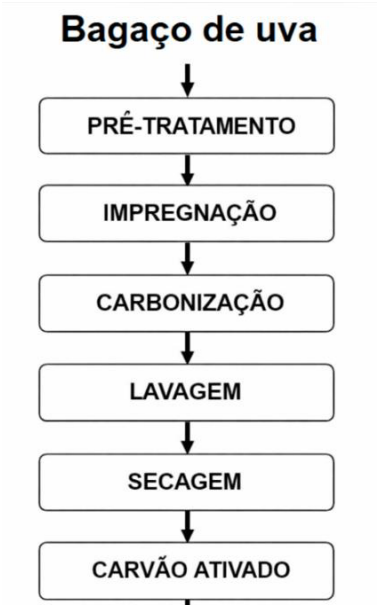
4.1 Materiais e Reagentes

A matéria-prima utilizada na produção do carvão ativado foi a uva *Vitis labrusca*, variedade Bordô, uva rústica, cultivada no Rio Grande do Sul, fornecida pela empresa TANAC, da Unidade de Taninos, situada em Montenegro, RS. O cloreto de zinco ($ZnCl_2$), com massa molar de 136,30 g mol^{-1} e pureza de 97,00%, utilizado como agente ativante, foi fornecido pela marca Dinâmica (Brasil). O fenol, com massa molar de 94,11 g mol^{-1} e pureza de 99,00%, foi obtido da empresa Synth (Brasil).

4.2 Produção do Carvão Ativado

A partir da uva *Vitis labrusca,* variedade Bordô, foram produzidos os carvões ativados, através do pré-tratamento da matéria-prima, impregnação do $ZnCl_2$, carbonização, lavagem e secagem. A Figura 8 apresenta o fluxograma do processo de produção do carvão ativado oriundo de bagaço de uva.

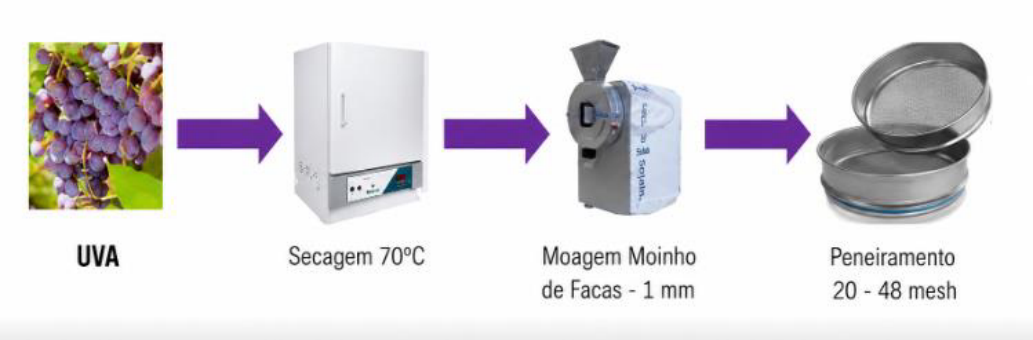
Figura 8. Etapas da produção do carvão ativado.



Fonte: Adaptado Lutke (2019).

Primeiramente, o bagaço deuva *Vitis labrusca,* Bordô *variety* passou por um pré-tratamento, cujas etapas são apresentadas na Figura 9. Uma massa de aproximadamente 600 g de bagaço de uva, após ser descongelada, passou por uma secagem à 70º C até obter uma umidade de 10%, posteriormente foi feita uma moagem (as uvas foram trituradas) em moinho de facas (*Willey*, nº 3, EUA), utilizando-se malha de 1 mm. Após, o bagaço de uva triturados passaram por um peneiramento, utilizando –se peneiras série *Tyler*, sendo utilizada a fração passante na malha 20 *mesh* (850 μm) e retida na malha 48 *mesh* (300 μm).

Figura 9. Pré-tratamento da uva.



Fonte: Adaptado Lutke (2019).

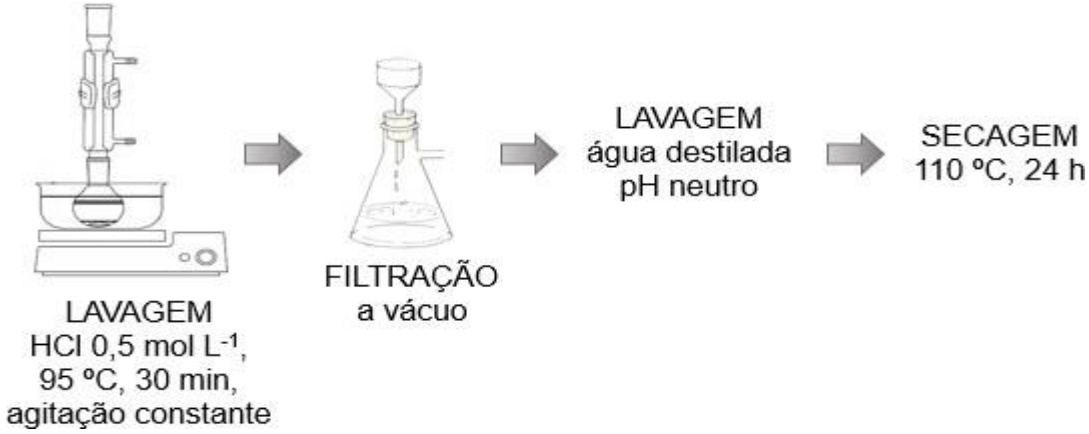
Após o pré-tratamento, a matéria –prima utilizada na produção do carvão ativado foi inicialmente impregnada com $ZnCl_2$ e, em seguida, submetida ao processo de carbonização, conforme ilustrado na Figura 10. Durante a impregnação, o bagaço da uva triturada, foi embebido em uma solução de $ZnCl_2$, com proporção de 1:1 do agente ativante em relação à de bagaço de uva, sendo mantido sob agitação contínua à temperatura ambiente por 24h. Após essa etapa, o material foi filtrado e submetido à secagem em estufa a 110 ºC por 24 h. A carbonização ocorreu em um forno mufla (Q.318.24, Quimis) sob diferentes condições de temperatura e tempo.

Figura 10. Impregnação do agente ativante e carbonização.



Fonte: Adaptado Lutke (2019).

Figura 11. Lavagem do carvão ativado.



Fonte: Adaptado Lutke (2019).

O rendimento dos carvões ativados produzidos foi determinado por meio do balanço de massa, conforme a Equação 10.

$$Rendimento = \left(\frac{m_{CA}}{m_B}\right) 100 \qquad \text{Equação 10}$$

onde m_{CA} é a massa de carvão ativado produzida (g) e m_B é a massa de bagaço de uva utilizada (g).

Para analisar as condições de produção do carvão ativado, foi aplicado um delineamento experimental fatorial fracionário 2^2. Foram investigados os efeitos de duas variáveis: temperatura de carbonização (T_C), tempo de carbonização (t_C). Todos os experimentos foram conduzidos em triplicata (n=3) conforme Tabela 3.

Tabela 3. Planejamento experimental 2^2

Valor	Valores codificados	Valores das variáveis independentes	
		T_C [ºC]	t_C [min]
Mínimo	-1	600	60
Intermediário	0	700	90
Máximo	1	800	120

Os dados experimentais foram submetidos a testes estatísticos por meio da análise de variância (ANOVA), com nível de confiança de 95%. A análise estatística foi conduzida no software Statistica 7.0 (Statsoft, EUA).

4.3 Caracterização do Material Precursor e do Carvão Ativado

Diâmetro médio de partícula do carvão ativado - O tamanho das partículas foi determinado por peneiramento, utilizando peneiras da série *Tyler* (CREMASCO, 2012), a esfericidade foi determinada por permeametria (MASSARANI, G., 2002).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - As propriedades morfológicas foram investigadas utilizando o microscópio JEOL JSM-6610LV(Japão) em uma tensão de 15Kv no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul - CEME-SUL da FURG. As imagens por MEV foram obtidas através da incidência, sob vácuo, de um feixe de elétrons de alta energia sobre a superfície da amostra. As

amostras foram preparadas e depositadas em um *stub* através de uma fita adesiva dupla face com fita de carbono para metalização (a metalização é o processo de recobrimento das amostras com uma fina camada de ouro e objetiva conferir boa condutividade elétrica e térmica à amostra). A metalização foi feita utilizando o equipamento Sputtering (Denton Vaccum – USA).

Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) - Análises de FTIR foram realizadas para identificação de grupos funcionais na região superficial das amostras. Foram realizadas as análises no aparelho SHIMATZU, modelo PRESTIGE 21. Para a realização das análises empregou-se a técnica de refletância difusa, onde as amostras foram maceradas com brometo de potássio (KBr) e os espectros foram registrados a temperatura ambiente, na região de 4000-600 cm^{-1}, com 45 varreduras e resolução de 4 cm^{-1}. As amostras foram preparadas, estabilizadas e mantidas sob umidade relativa controlada antes da medição. A obtenção de dados experimentais, o seu tratamento e sua posterior apresentação, majoritariamente, na forma de gráficos, foram através da utilização do programa Origin.

Calorimetria diferencial de varredura (DSC) - Para a determinação das propriedades térmicas, realizaram-se análises de DSC. As curvas características da estabilidade térmica do carvão foram obtidas em um calorímetro de de varredura diferencial. Para isso, foi utilizado um calorímetro diferencial de varredura (DSC-60 Shimadzu, Japão). Aa amostras foram colocadas em panela de alumínio hermeticamente selada com cerca de aproximadamente 4 mg de cada amostra. A análise foi realizada em triplicata a temperaturas entre 20 e 320 °C, a uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1}. Esta análise é responsável por acompanhar os efeitos do calor associados às transições de fases e às reações químicas, em função da temperatura.

Análise termogravimétrica (TGA/DTG) - A análise termogravimétrica (TGA) permite a medição contínua da perda de massa de uma amostra submetida a um programa de elevação de temperatura. Com base nessa técnica, é possível interpretar o comportamento da amostra durante a sua decomposição térmica,

além de fornecer informações sobre em quais faixas de temperatura a decomposição é mais pronunciada. As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando um calorímetro (Shimadzu, DSC–60, Japão). As amostras foram colocadas em recipientes do tipo panela de alumínio e, como referência, foi utilizado um recipiente vazio. As amostras foram analisadas em atmosfera de N_2 com vazão de gás de 50 mL min^{-1}, em intervalo de temperatura de 25 °C a 500 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. (SANTOS et al., 2012).

Adsorção/dessorção de nitrogênio (BET/BJH) - A área superficial, o tamanho médio de poro e o volume total de poros do carvão ativado obtido foram determinados por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio na temperatura de 77 K, utilizando-se um analisador de alta velocidade de sorção de gás (Nova 4200e Quantachrome Instruments, EUA). Antes das análises, as amostras foram submetidas a degasagem por 12 h a 573 K (THUE et al., 2016).

4.4 Experimentos de Adsorção

Os ensaios de adsorção de fenol em carvão de bagaço de uva foram realizados em três fases: testes do delineamento fatorial fracionário, estudos cinéticos e experimentos de equilíbrio.

4.4.1 Experimentos do Delineamento Fatorial Fracionário

Para determinar a melhor condição para a produção de carvão ativado, foram realizados testes de adsorção de fenol com os sete tipos de carvão ativado gerados, conforme o delineamento experimental estudado (Tabela 4).

Tabela 4. Valores reais e codificados do planejamento experimental 2^2 utilizados para a produção de carvão ativado.

Carvão	T (ºC)*	t_p (min)*
1	600 (-1)	60 (-1)
2	600 (-1)	120 (1)
3	800 (+1)	120 (+1)
4	800 (+1)	60 (-1)
5	700 (0)	90 (0)
6	700 (0)	90 (0)
7	700 (0)	90 (0)

*valor real (valor codificado)

Nos experimentos, a concentração inicial de fenol foi fixada em 100 mg/L, a dosagem do adsorvente foi de 1 g/L, e a agitação foi feita a 150 rpm, utilizando um agitador orbital (Nova Ética, modelo 109-1, Brasil). Após os testes, as soluções foram filtradas em papel filtro, e a concentração de fenol na fase aquosa foi determinada por espectroscopia UV-Vis a 270 nm, com um espectrofotômetro (Shimadzu, UV240, Japão).

4.4.2 Experimentos cinéticos

As curvas cinéticas de adsorção foram geradas com carvão ativado produzido nas condições mais adequadas do delineamento fatorial fracionário, com uma dosagem de carvão de 1 g L^{-1}. A taxa de agitação foi fixada em 200 rpm e as concentrações estudadas de fenol foram de 50, 100 e 150 mg L^{-1}. Amostras foram retiradas em intervalos de tempo preestabelecidos (5-180 min) e imediatamente filtradas utilizando papel filtro. A concentração de fenol na fase aquosa foi determinada por espectroscopia UV-Vis a 270 nm, com o uso de um espectrofotômetro (Shimadzu, UV240, Japão). Todos os experimentos foram realizados em triplicata (n = 3). A capacidade de adsorção no tempo t (q_t) foi calculada utilizando a Equação 11.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \qquad \text{Equação 11}$$

onde C_o e C_t são as concentrações do adsorbato inicial e no tempo, respectivamente (mg L^{-1}), *m* é a massa do adsorvente (g) e *V* é o volume da solução (L). Para correlacionar os dados cinéticos de adsorção, foram utilizados os modelos de pseudoprimeira ordem (Equação 3), pseudossegunda ordem (Equação 4) e Elovich (Equação 5), apresentados na Revisão Bibliográfica.

4.4.3 Experimentos de Equilíbrio

As isotermas de adsorção foram realizadas nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 ºC com soluções de fenol em diferentes concentrações iniciais (50, 100, 200, 300, 400 e 500 mg L^{-1}). As soluções foram agitadas a 150 rpm utilizando um agitador termostatizado (FANEM, 315 SE, Brasil), em um período de 24 h. Em seguida, as soluções foram filtradas em papel filtro e determinou-se a

concentração de fenol remanescente na fase aquosa por espectroscopia UV-Vis a 270 nm, utilizando-se um espectrofotômetro (Shimadzu, UV240, Japão). Os experimentos foram realizados em triplicata (n = 3). A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi obtida através da Equação 12.

$$q_e = \left(\frac{C_o - C_e}{m}\right) V \qquad \text{Equação 12}$$

onde C_o e C_e são as concentrações do adsorbato inicial e no equilíbrio, respectivamente (mg L^{-1}), *m* é a massa do adsorvente (g) e *V* é o volume da solução (L).

A fim de estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio, foram utilizados os modelos de Langmuir (Equação 6) e Freundlich (Equação 7) apresentados na Revisão Bibliográfica.

4.4.4 Parâmetros Termodinâmicos

O comportamento termodinâmico da adsorção foi verificado através da variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G°$, kJ mol^{-1}), variação da entalpia ($\Delta H°$, kJ mol^{-1}) e variação da entropia ($\Delta S°$, kJ mol^{-1} K^{-1}), obtidas por meio da Equação 9, apresentadas na Revisão Bibliográfica.

4.4.5 Análise de Regressão

Os dados experimentais provenientes do planejamento fatorial completo 2^2 foram analisados por meio de um modelo de regressão polinomial, conforme apresentado na Equação 13.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 \qquad (13)$$

em que Y representa a variável resposta, X_1 e X_2 são as variáveis independentes (fatores) e β representa os coeficientes de regressão. O ponto central do planejamento experimental foi realizado em triplicata.

Os experimentos de cinética e termodinâmica de adsorção foram conduzidos em triplicata. Os parâmetros foram estimados ajustando os modelos aos dados experimentais por meio de regressão não linear, utilizando o método de estimação Quasi-Newton. A qualidade do ajuste foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2) e pelo erro relativo médio (ERM). Os cálculos dos parâmetros dos modelos e a análise estatística foram realizados utilizando o software Statistica 7.0 (StatSoft, EUA).

4.4.6 Reúso do carvão ativado

Os ensaios de dessorção e reuso do carvão ativado derivado de bagaço de uva foram realizados seguindo a metodologia de (FOO, K. Y.; HAMEED, B. H, 2010) com o objetivo de avaliar a regenerabilidade do material e sua estabilidade ao longo de ciclos sucessivos de adsorção. Inicialmente, 0,5 g de carvão ativado foram adicionados a 100 mL de solução de fenol com concentração inicial de 100 mg L^{-1} (100 ppm), mantendo-se a suspensão sob agitação constante por 1 h, à temperatura de 25 °C.

Após o equilíbrio de adsorção, o material foi separado da solução por filtração e submetido aos ensaios de dessorção. A dessorção do fenol foi realizada utilizando 100 mL de solução de NaOH, nas concentrações de 0,1 mol L^{-1} e 1,0 mol L^{-1}, mantendo-se o sistema sob agitação constante por 1 h, a 25 °C. Após a etapa de dessorção, o carvão ativado foi novamente separado, lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa antes de ser reutilizado.

Os ensaios de adsorção subsequentes foram conduzidos sob as mesmas condições iniciais, caracterizando ciclos sucessivos de reuso do adsorvente. Todos os experimentos foram realizados em duplicata, e os valores reportados correspondem à média dos resultados obtidos. A eficiência de reuso foi avaliada com base na capacidade de adsorção do carvão ativado ao longo dos ciclos, permitindo analisar a perda de desempenho do material após os processos de dessorção química.

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Avaliação do desempenho do carvão ativado nos experimentos de adsorção

A Tabela 5 apresenta os resultados da capacidade de adsorção de fenol para o planejamento experimental . A capacidade máxima de adsorção (54,04 mg g^{-1}) foi obtida para o carvão pirolisado a 800 °C por 120 min, enquanto a capacidade mínima de adsorção (40,42 mg g^{-1}) foi observada para o carvão pirolisado a 600 °C por 60 min. Os efeitos e os coeficientes de regressão da equação polinomial são apresentados na Tabela 6. Os resultados demonstraram que a temperatura de carbonização (efeitos lineares e quadráticos) Influenciou significativamente a capacidade de adsorção de fenol.

Embora o tempo tenha apresentado um valor de *p* ligeiramente acima do limite convencional ($p = 0,09$), ele foi mantido no modelo devido à sua relevância prática e à influência conhecida no desenvolvimento da estrutura do carbono. O tempo de carbonização desempenha papel fundamental na liberação de voláteis e na formação de poros, fatores diretamente relacionados à capacidade de adsorção. Além disso, verificou-se que um maior tempo de residência permite maior difusão de calor através das partículas, resultando em maior formação de poros e, consequentemente, em uma área superficial mais elevada (MADARIAGA *et al*, 2025, FaDHILl et al, 2021) relataram que tempos e temperaturas de carbonização mais longos resultam em maior área superficial devido à remoção adicional de compostos voláteis, levando à formação de novos microporos.

A literatura relata comportamento semelhante na produção de biochar e de carvão ativado a partir de diferentes biomassas agroindustriais. Por exemplo, para biochar de casca de avelã, observou-se um aumento significativo da

capacidade de adsorção com o aumento da temperatura, enquanto o tempo de residência, apesar de apresentar impacto positivo, não foi significativo (MADARIAGA *et al*, 2025). Além disso, Babu et al. (2024). verificaram que, na produção de biochar a partir de casca de coco e resíduos mistos de madeira, houve uma variação significativa da área superficial com o aumento do tempo de residência, o que afeta diretamente a adsorção.

Tabela 5. Respostas da capacidade de adsorção de fenol de acordo com a matriz do planejamento fatorial completo com 3 pontos centrais.*

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (min)	q_e (mg g^{-1})
1	600	60	40,42 ± 0,54
2	800	60	53,11 ± 1,02
3	600	120	42,73 ± 1,43
4	800	120	54,04 ± 0,77
5	700	90	51,51 ± 0,55
6	700	90	52,66 ± 0,83
7	700	90	49,62 ± 0,02

* valores médios seguidos do desvio padrão da média

Tabela 6. Efeitos, coeficientes de regressão e valores de *p* dos parâmetros dos modelos obtidos para a capacidade de adsorção de fenol (q_e, mg g^{-1}).

Parâmetros*	**Efeito**	**Coeficiente****	***p*-valor**
Média	48,80	48,80	< 0,05
Temperatura (°C) (L)	11,99	5,99	< 0,05
Temperatura (°C) (Q)	3,69	1,84	< 0,05
Tempo (min) (L)	1,62	0,81	0,09
Temperatura × Tempo	−0,69	–	0,43
R^2		0,9758	
F_calculado		84,04	
F_tabelado		4,34	

* L corresponde ao efeito linear e Q ao efeito quadrático.
** Os coeficientes foram obtidos para o modelo reduzido.

A Tabela 6 apresenta os efeitos estimados, os coeficientes de regressão e os valores de *p* associados aos parâmetros do modelo polinomial ajustado conforme equação 14 para a capacidade de adsorção de fenol em equilíbrio. O elevado coeficiente de determinação (R^2 = 0,9758) indica que o modelo explica aproximadamente 97,6% da variabilidade dos dados experimentais, evidenciando um excelente ajuste aos resultados obtidos. Além disso, o valor de F_calculado (84,04) significativamente superior ao valor de F_tabelado (4,34) confirma a significância global do modelo ao nível de confiança adotado, demonstrando que a regressão é estatisticamente válida e preditiva.

$$qe = 48{,}80 + 5{,}99T + 1{,}84T2 + 0{,}81t \qquad \text{Equação 14}$$

A análise dos efeitos individuais revela que a temperatura de carbonização exerceu a influência mais significativa sobre a capacidade de adsorção de fenol, apresentando tanto efeito linear quanto quadrático estatisticamente significativos (p < 0,05). O efeito linear positivo da temperatura

indica que o aumento dessa variável promove um incremento direto na capacidade de adsorção, resultado coerente com o desenvolvimento progressivo da área superficial e da porosidade do carvão ativado em condições térmicas mais severas. Já o efeito quadrático significativo sugere a presença de curvatura na resposta, indicando que, embora o aumento da temperatura seja benéfico dentro da faixa estudada, o ganho em capacidade de adsorção tende a se tornar menos acentuado em níveis mais elevados, comportamento típico de sistemas de carbonização.

O tempo de carbonização apresentou efeito linear positivo, porém com valor de *p* ligeiramente superior ao limite convencional de significância estatística (p = 0,09). Apesar disso, sua inclusão no modelo é justificada pela relevância física do parâmetro no processo de formação da estrutura carbonácea. O tempo de residência controla a extensão da liberação de compostos voláteis e a reorganização da matriz sólida, influenciando diretamente a formação e a expansão da rede porosa. Dessa forma, mesmo não sendo estatisticamente significativo ao nível de 95% de confiança, o efeito do tempo contribui para a compreensão do comportamento do sistema e para a interpretação físico-química dos resultados.

O termo de interação entre temperatura e tempo não apresentou significância estatística (p = 0,43), indicando que, dentro da faixa experimental avaliada, os efeitos dessas variáveis atuam de forma predominantemente independente sobre a resposta. Esse resultado sugere que o impacto da temperatura na capacidade de adsorção não depende fortemente do tempo de carbonização e vice-versa, reforçando a predominância do efeito térmico no desenvolvimento das propriedades adsorventes do material.

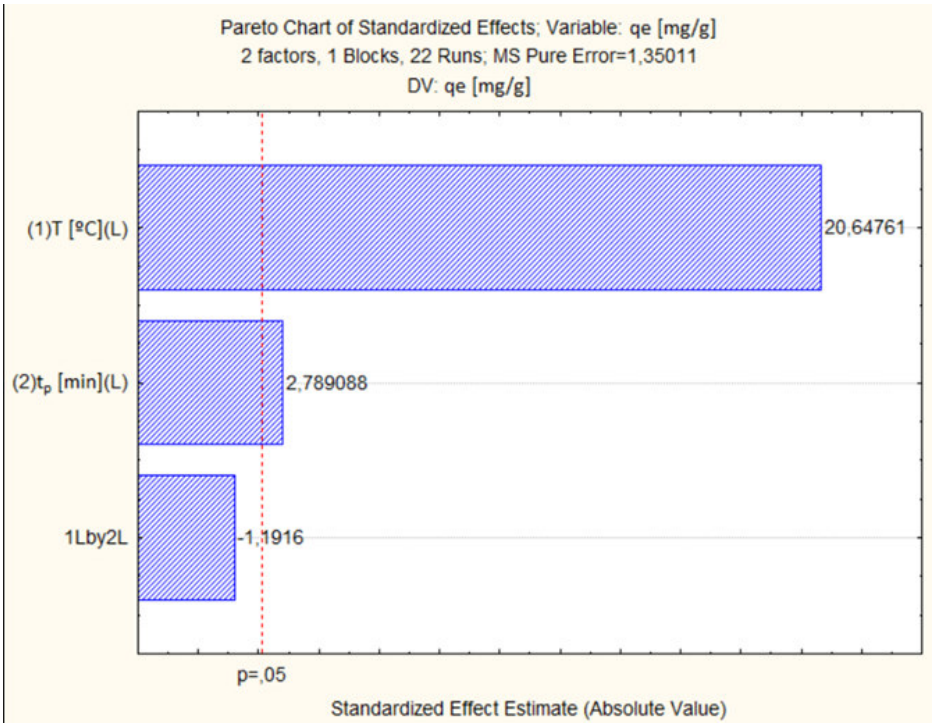
Os coeficientes de regressão obtidos para o modelo reduzido refletem a magnitude e a direção dos efeitos observados. O coeficiente positivo associado à temperatura confirma seu papel determinante na maximização da capacidade de adsorção, enquanto o coeficiente do tempo, embora de menor magnitude, indica contribuição favorável ao processo. A exclusão do coeficiente do termo de

interação no modelo reduzido está alinhada com sua baixa significância estatística, contribuindo para a simplicidade e robustez do modelo.

De modo geral, os resultados estatísticos apresentados corroboram as tendências observadas experimentalmente e fornecem suporte quantitativo para a seleção das condições ótimas de carbonização. A forte influência da temperatura, associada à contribuição secundária do tempo de residência, evidencia que o controle térmico é o fator-chave para a obtenção de carvões ativados com elevado desempenho adsorvente, justificando a escolha da condição de 800 °C e 120 min como a mais adequada para os estudos subsequentes de caracterização, cinética e isotermas de adsorção.

A Figura 13, nos mostra o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados que demonstra a influência das variáveis do processo sobre a capacidade de adsorção (qe). Observa-se que a temperatura de carbonização (T) apresentou o maior efeito significativo, ultrapassando a linha de significância estatística (p = 0,05), indicando forte influência no desempenho do material adsorvente. O tempo de processo (tp) apresentou menor influência, enquanto a interação entre os fatores não foi significativa.

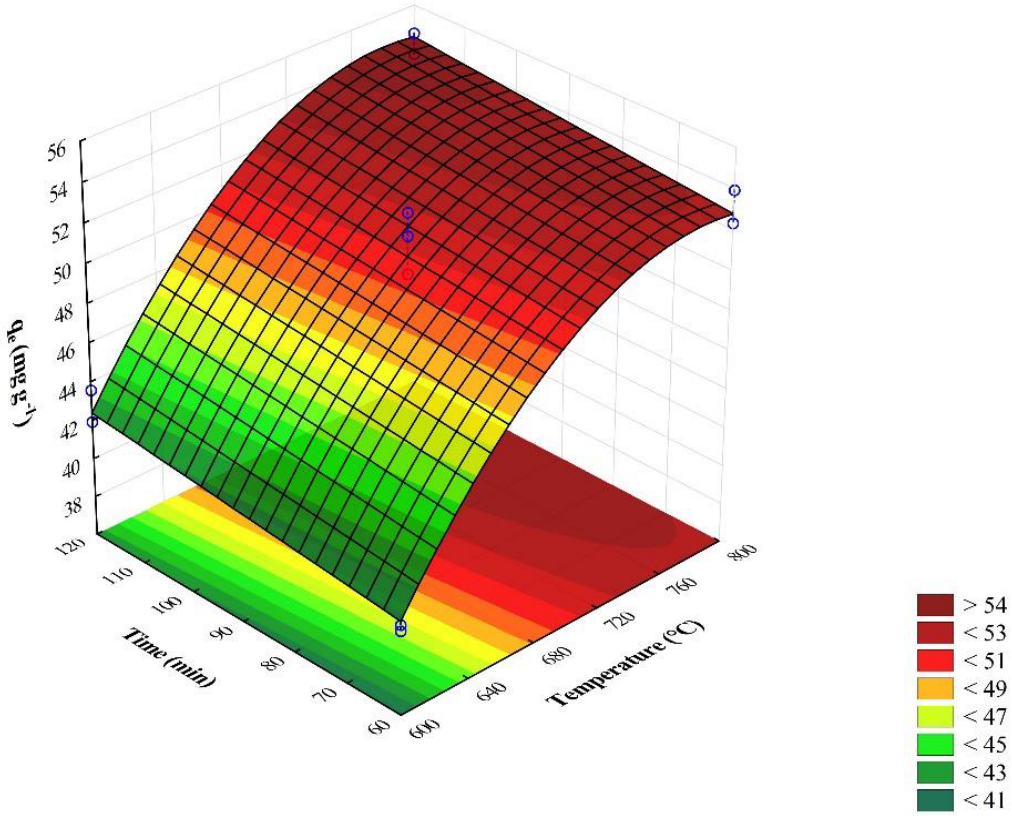
Figura 13. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados das variáveis temperatura e tempo na capacidade de adsorção de fenol (qe).



Dessa forma, o carvão ativado produzido a 800 °C por 120 min mostra-se o mais adequado para a continuidade deste estudo. Neste sentido, este adsorvente foi o selecionado para ser investigado do ponto de vista de suas características morfológicas, texturais, térmicas e grupos funcionais, bem como de interações físico-químicas (equilíbrio, cinética e termodinâmica) na adsorção de fenol em solução aquosa.

A Figura 14 apresenta a superfície de resposta para a capacidade de adsorção de fenol. Observa-se que maiores capacidades de adsorção foram alcançadas em temperaturas de carbonização mais elevadas e em tempos de residência mais longos. Dessa forma, o carvão ativado produzido a 800 °C por 120 min foi selecionado, uma vez que apresentou a maior capacidade de adsorção de fenol em equilíbrio. Esse material foi posteriormente caracterizado e empregado nos estudos de cinética de adsorção e nas isotermas de equilíbrio.

Figura 14. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização sobre a capacidade de adsorção de fenol do carvão ativado.



A análise da superfície de resposta apresentada na Figura 12 permite uma compreensão mais aprofundada da influência simultânea da temperatura e do tempo de carbonização na capacidade de adsorção de fenol pelo carvão ativado. Observa-se que a região de maior resposta está concentrada nos níveis mais elevados de temperatura, especialmente quando combinados a tempos de residência mais longos, indicando um comportamento sinérgico entre essas variáveis no desenvolvimento das propriedades adsorventes do material.

O efeito dominante da temperatura, evidenciado tanto pelos coeficientes de regressão quanto pela inclinação da superfície de resposta, está diretamente associado às transformações estruturais que ocorrem durante a carbonização.

Em temperaturas mais elevadas, há intensificação da degradação térmica dos constituintes orgânicos da biomassa, promovendo maior liberação de compostos voláteis e, consequentemente, a formação de uma estrutura carbonácea mais ordenada e altamente porosa. Esse processo favorece o desenvolvimento de microporos e mesoporos, os quais desempenham papel fundamental na adsorção de moléculas orgânicas de pequeno e médio porte, como o fenol.

Além disso, temperaturas mais altas contribuem para o aumento da área superficial específica do carvão ativado, parâmetro diretamente relacionado à quantidade de sítios ativos disponíveis para adsorção. A literatura indica que o aumento da severidade térmica durante a carbonização resulta na remoção progressiva de grupos funcionais instáveis e no rearranjo da matriz carbonácea, promovendo uma estrutura com maior acessibilidade aos poros internos. Esse efeito explica o comportamento positivo observado na capacidade de adsorção de fenol com o aumento da temperatura de carbonização.

Embora o tempo de carbonização tenha apresentado menor significância estatística isoladamente, sua influência física não pode ser negligenciada. Tempos de residência mais longos permitem maior difusão de calor através das partículas, assegurando que as reações de decomposição térmica ocorram de forma mais homogênea em todo o material. Esse fenômeno favorece a ampliação da rede porosa e a interconectividade entre poros, reduzindo resistências difusionais durante o processo de adsorção. Dessa forma, mesmo que o efeito linear do tempo apresente valor de *p* ligeiramente superior ao limite convencional, sua contribuição prática é consistente com os mecanismos de formação estrutural do carvão ativado.

A forma suavemente curvada da superfície de resposta indica ainda a presença de efeitos quadráticos da temperatura, sugerindo que, dentro da faixa estudada, o aumento térmico continua favorecendo a adsorção, mas com tendência à estabilização do ganho em capacidade. Esse comportamento é comum em processos de carbonização, nos quais temperaturas excessivamente elevadas podem levar à colapso parcial da estrutura porosa ou à sinterização de

paredes de poros, reduzindo a eficiência do adsorvente. No intervalo avaliado, contudo, o ponto ótimo observado a 800 °C e 120 min indica que tais efeitos deletérios ainda não são predominantes.

Outro aspecto relevante evidenciado pela superfície de resposta é a baixa interação estatística entre temperatura e tempo, conforme indicado pelo termo cruzado não significativo. Isso sugere que, apesar de ambas as variáveis influenciarem a resposta, seus efeitos são predominantemente aditivos dentro da região experimental estudada. Ainda assim, a visualização tridimensional da resposta reforça que a combinação de altos níveis de temperatura e tempo resulta em materiais com desempenho superior, o que justifica a seleção da condição mais severa como ótima.

Do ponto de vista do mecanismo de adsorção, o aumento da capacidade de remoção de fenol está relacionado não apenas à área superficial, mas também à natureza química da superfície do carvão ativado. A carbonização em temperaturas elevadas favorece a formação de estruturas aromáticas condensadas, que podem interagir com moléculas de fenol por meio de interações π–π. Além disso, a presença residual de grupos funcionais oxigenados, mesmo após tratamento térmico intenso, pode contribuir para interações específicas, como ligações de hidrogênio, aumentando a afinidade do adsorvente pelo contaminante.

Os resultados observados estão em concordância com estudos prévios que reportam aumento significativo da capacidade de adsorção de compostos fenólicos em carvões ativados produzidos sob condições de carbonização mais severas. Trabalhos com biochars e carvões ativados obtidos de diferentes biomassas agroindustriais indicam que a temperatura exerce papel mais pronunciado que o tempo na definição das propriedades texturais, enquanto o tempo atua como variável de ajuste fino na consolidação da estrutura porosa. Assim, a superfície de resposta obtida neste estudo reforça tendências amplamente descritas na literatura, ao mesmo tempo em que evidencia a eficiência do material produzido a partir da biomassa avaliada.

A Tabela 8 apresenta os rendimentos em massa obtidos na produção de carvão ativado por carbonização em diferentes condições de temperatura e tempo de residência. Observa-se que as condições operacionais influenciam significativamente o rendimento do material obtido.

De modo geral, os maiores rendimentos foram observados nas condições de menor temperatura (600 °C). Nos ensaios conduzidos a 600 °C por 60 minutos, os rendimentos após a etapa de mufla alcançaram valores de até 62,23%, enquanto após a etapa de lavagem atingiram aproximadamente 46,68%. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que temperaturas mais baixas promovem menor degradação térmica da matriz carbonosa, reduzindo a liberação de compostos voláteis e, consequentemente, resultando em maior massa residual de carvão.

Em contrapartida, nas condições de maior temperatura (800 °C), observa-se redução significativa nos rendimentos. Nos ensaios conduzidos a 800 °C por 120 minutos, os rendimentos após lavagem foram os menores do estudo, apresentando valores próximos de 15%. Esse comportamento está associado à maior intensidade das reações de devolatilização e decomposição térmica da matéria-prima, que resultam em maior perda de massa durante o processo de carbonização.

Os ensaios realizados na condição intermediária de 700 °C e 90 minutos apresentaram rendimentos intermediários, com valores após lavagem variando aproximadamente entre 27,66% e 33,12%. Esses resultados indicam uma região de operação em que ocorre um equilíbrio entre a formação da estrutura carbonosa e a perda de massa decorrente da liberação de compostos voláteis.

Além disso, observa-se que em todas as condições avaliadas os rendimentos após a etapa de lavagem são inferiores aos obtidos após a etapa de mufla. Essa redução está relacionada à remoção do agente ativante ($ZnCl_2$) e de compostos solúveis presentes no material, resultando na diminuição da massa final do carvão ativado.

De forma geral, os resultados indicam que o aumento da temperatura e do tempo de residência tende a reduzir o rendimento em massa do carvão ativado, devido à maior degradação térmica da biomassa, embora essas condições possam favorecer o desenvolvimento da estrutura porosa do material.

Tabela 8. Rendimentos em massa obtidos na carbonização em diferentes condições operacionais

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Rend. após mufla (%)	Rend. após lavagem (%)
1	600	60	62,23	46,68
2	800	60	27,35	20,51
3	600	120	53,13	39,85
4	800	120	20,11	15,08
5	700	90	42,58	31,94
6	700	90	36,88	27,66
7	700	90	44,16	33,12

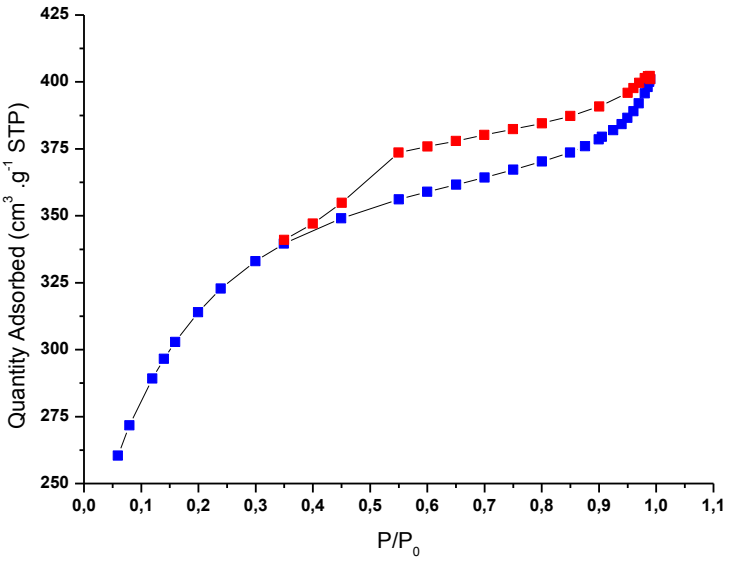
5.2 Caracterização

5.2.1 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e diâmetro médio de partículas

A Figura 15 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. De acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (Thommes et al., 2015), as isotermas exibem características tanto do tipo I quanto do tipo IVa, juntamente com um ciclo de histerese do tipo H4. As isotermas do tipo I são características de materiais microporosos com

área de superfície externa mínima, enquanto as isotermas do tipo IVa indicam a presença de estruturas mesoporosas. O ciclo de histerese H4 é tipicamente associado a cristais de zeólita agregados, certas zeólitas mesoporosas e materiais carbonáceos que possuem micro e mesoporosidade. Portanto, esta análise indicou que o carvão ativado de bagaço de uva contém micro e mesoporos. Descobertas semelhantes foram obtidas por Da Silva et al. (2024), que produziram biochar a partir de bagaço de uva em diferentes condições de carbonização: 700, 800 e 900 °C. Os chars obtidos a 800 e 900 °C foram classificados como tipo IV com histerese H4.

Figura 15. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para carvão ativado obtido de bagaço de uva.



A Tabela 9 apresenta as propriedades texturais do carvão ativado obtido na condição considerada mais adequada a partir do delineamento fatorial, incluindo a área superficial específica (A_s), o tamanho médio de poros, o volume total de poros e o diâmetro médio de partícula (D_p). Esses parâmetros são fundamentais para a compreensão do desempenho do material em processos de adsorção, uma vez que influenciam diretamente a disponibilidade de sítios

ativos, os mecanismos de transporte de massa e a afinidade do adsorvente pelos contaminantes orgânicos.

A área superficial específica (A_s) obtida para o material foi de 1017,58 $m^2 g^{-1}$, valor considerado elevado quando comparado a diversos carvões ativados produzidos a partir de biomassas agroindustriais. A alta área superficial pode ser atribuída, principalmente, ao processo de ativação química empregado, que favorece a remoção eficiente de compostos voláteis e promove o desenvolvimento de uma estrutura porosa altamente ramificada. Segundo Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006), a ativação química tende a gerar carvões com áreas superficiais superiores às obtidas por ativação física, devido à ação do agente ativante na abertura e expansão da rede porosa durante a carbonização.

Resultados semelhantes são reportados na literatura para materiais ativados quimicamente. Demiral et al. (2008), por exemplo, obtiveram áreas superficiais variando entre 292 e 1455 $m^2 g^{-1}$ para carvões ativados produzidos a partir de bagaço de uva utilizando H_3PO_4 como agente ativante. De forma análoga, estudos com $ZnCl_2$ relatam valores elevados de área superficial, como observado por Lua e Guo (2001) e por Yakout e Sharaf El-Deen (2012), evidenciando a eficiência desse método na produção de adsorventes com propriedades texturais aprimoradas. Quando comparado a carvões ativados comerciais, que geralmente apresentam áreas superficiais na faixa de 900 a 1000 $m^2 g^{-1}$ (DIAS et al., 2007; BANDOSZ, 2006), o material obtido neste estudo demonstra desempenho competitivo, reforçando seu potencial para aplicações em tratamento de efluentes.

No que se refere ao tamanho médio de poros, o valor obtido de 24,35 Å (≈ 2,4 nm) indica a predominância de mesoporos, conforme a classificação da IUPAC, que define mesoporos como poros com diâmetro entre 2 e 50 nm. Essa característica é particularmente relevante para a adsorção de compostos orgânicos aromáticos, como o fenol, cujas dimensões moleculares permitem acesso eficiente a esse tipo de porosidade. A predominância de mesoporos reduz limitações difusionais frequentemente observadas em materiais

excessivamente microporosos, favorecendo tanto a cinética de adsorção quanto a capacidade em equilíbrio.

De acordo com Bansal e Goyal (2005), a presença de mesoporos atua como canais de transporte, facilitando o acesso das moléculas adsorvidas aos microporos internos, onde ocorre a maior parte da adsorção física. Esse comportamento é particularmente desejável em sistemas aquosos, nos quais resistências à difusão intrapartícula podem limitar o desempenho do adsorvente. Assim, o tamanho médio de poros observado neste trabalho está em consonância com a discussão anterior sobre a influência da temperatura e do tempo de carbonização, uma vez que condições térmicas mais severas favorecem a expansão da estrutura porosa e a formação de poros de maior diâmetro (MADARIAGA et al., 2025; FADHIL et al., 2021).

O volume total de poros, determinado como 0,62 $cm^3\ g^{-1}$, reforça a elevada porosidade do material e está diretamente relacionado à alta área superficial específica observada. Valores elevados de volume de poros indicam maior espaço disponível para acomodação das moléculas adsorvidas, contribuindo para maiores capacidades de adsorção. Segundo Ioannidou e Zabaniotou (2007), o volume total de poros é um parâmetro-chave para avaliar a eficiência de carvões ativados em aplicações ambientais, especialmente na remoção de contaminantes orgânicos de águas residuárias.

A combinação de alta área superficial, volume de poros expressivo e predominância de mesoporos sugere que o carvão ativado produzido apresenta uma estrutura hierárquica favorável, na qual microporos contribuem para a adsorção propriamente dita, enquanto mesoporos facilitam o transporte de massa. Essa configuração estrutural tem sido amplamente reportada como ideal para processos de adsorção em fase líquida (RIVERA-UTRILLA et al., 2011).

Em relação ao diâmetro médio de partícula (D_p), o valor obtido de 203 µm situa o material em uma faixa adequada para ensaios em batelada e aplicações em sistemas de adsorção. Partículas com esse tamanho apresentam uma relação superfície/volume suficientemente elevada para maximizar a disponibilidade de sítios ativos, ao mesmo tempo em que evitam problemas

operacionais associados a partículas excessivamente finas, como elevada perda de material, dificuldades de separação sólido-líquido e aumento da resistência hidráulica em sistemas contínuos.

Além disso, o tamanho de partícula influencia diretamente os fenômenos de transferência de massa externa. Conforme discutido por Ruthven (1984), partículas menores tendem a reduzir a espessura do filme líquido ao redor do adsorvente, minimizando resistências externas à adsorção. No entanto, partículas muito finas podem comprometer a estabilidade operacional do sistema. Assim, o valor de D_p observado neste estudo representa um resultado adequado entre eficiência adsorvente e viabilidade operacional, em concordância com estudos semelhantes envolvendo carvões ativados aplicados à remoção de compostos orgânicos (FADHIL et al., 2021; BABU et al., 2024).

De modo geral, os resultados apresentados na Tabela 8 demonstram que o carvão ativado produzido na condição otimizada apresenta propriedades texturais comparáveis e, em alguns casos, superiores às de materiais reportados na literatura e de carvões ativados comerciais. A combinação de elevada área superficial, porosidade bem desenvolvida, predominância de mesoporos e tamanho de partícula adequado explica o elevado desempenho observado nos ensaios de adsorção de fenol, além de fornecer uma base sólida para a interpretação dos resultados de cinética e isotermas apresentados nos capítulos subsequentes.

Tabela 9. Propriedades do carvão ativado obtido na condição mais adequada do delineamento fatorial fracionário.

Propriedade	
As (m^2/g)	1017,58
Tamanho médio de poros (nm)	24,35
Volume total de poros ($cm^3\ g^{-1}$)	0,62
Dp (µm)*	203

5.3 MEV

O uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite uma avaliação detalhada das alterações morfológicas na uva após o processo de carbonização.

A morfologia do carvão ativado obtido foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme apresentado nas Figuras 16, 17, 18 e 19. As micrografias evidenciam alterações estruturais significativas após o processo de carbonização e ativação, com a formação de uma superfície irregular e altamente porosa, característica de materiais carbonáceos ativados. Observa-se a presença de cavidades, canais e poros de diferentes dimensões, os quais estão associados ao desenvolvimento da estrutura porosa e corroboram os resultados obtidos nas análises texturais.

Figura 16. Imagens em MEV do carvão ativado ***(a)** visão geral da morfologia do material, com aumento de 50× (barra = 500 µm);
(b) partículas de carvão ativado evidenciando superfícieirregular, aumento de 150× (barra = 100 µm);

.

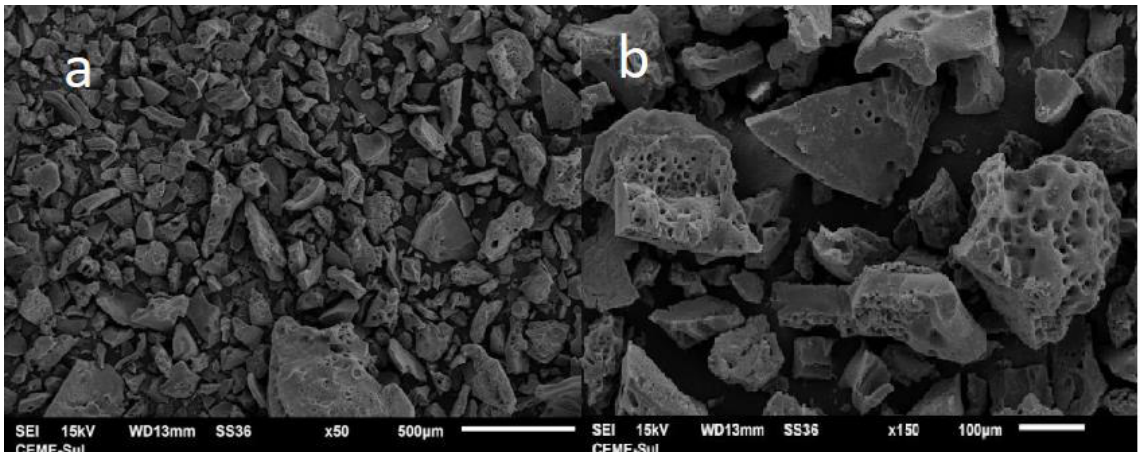


Figura 17. Imagens em MEV do carvão ativado **(c)** detalhe da estrutura porosa com cavidades de diferentes dimensões, aumento de 400× (barra = 50 µm);
(d) ampliação destacando a distribuição de poros na matriz carbonácea, aumento de 450× (barra = 50 µm);

.

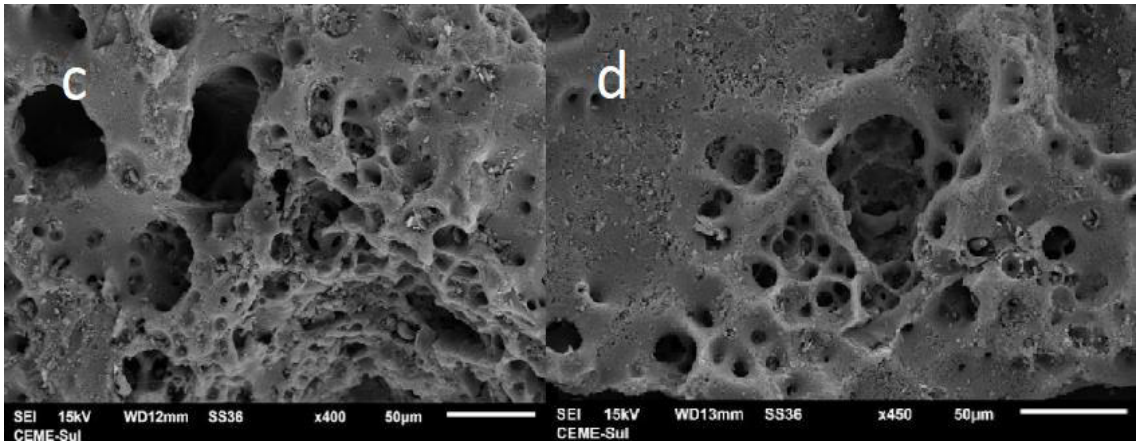


Figura 18. Imagens em MEV do carvão ativado **(e)** região com maior desenvolvimento de poros interconectados, aumento de 500× (barra = 50 µm);
(f) detalhe da superfície porosa em maior magnificação, evidenciando cavidades e canais, aumento de 600× (barra = 20 µm);

.

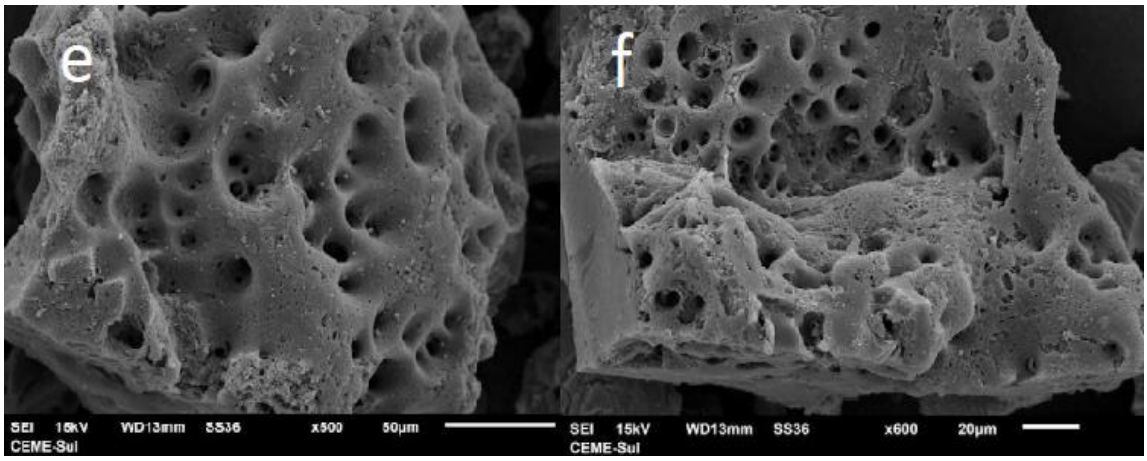
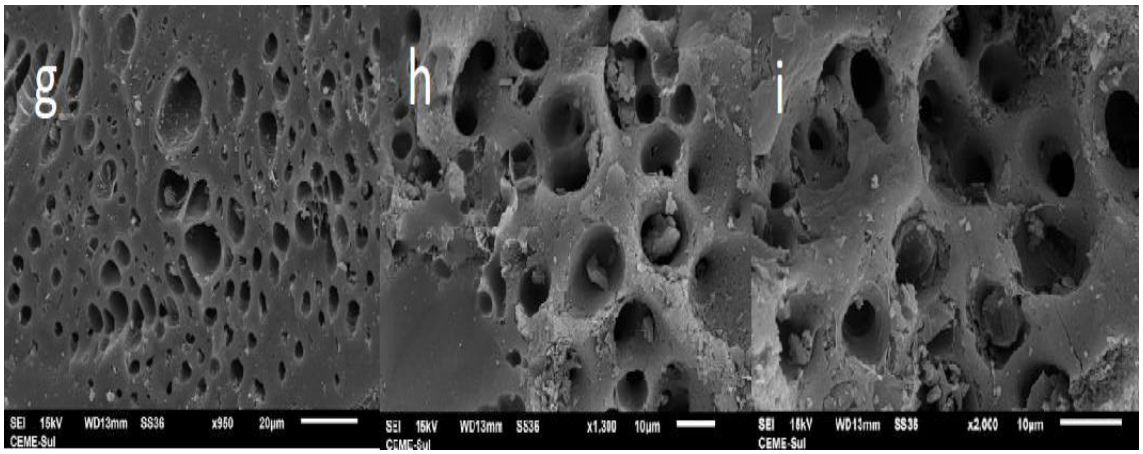


Figura 19. Imagens em MEV do carvão ativado **(g)** micrografia com ampliação de 950×, destacando poros de maior diâmetro (barra = 20 µm);
(h) imagem em alta ampliação mostrando poros distribuídos na matriz carbonácea, aumento de 1300× (barra = 10 µm);
(i) detalhe da estrutura porosa em 2000×, evidenciando a complexidade morfológica do material (barra = 10 µm).



.

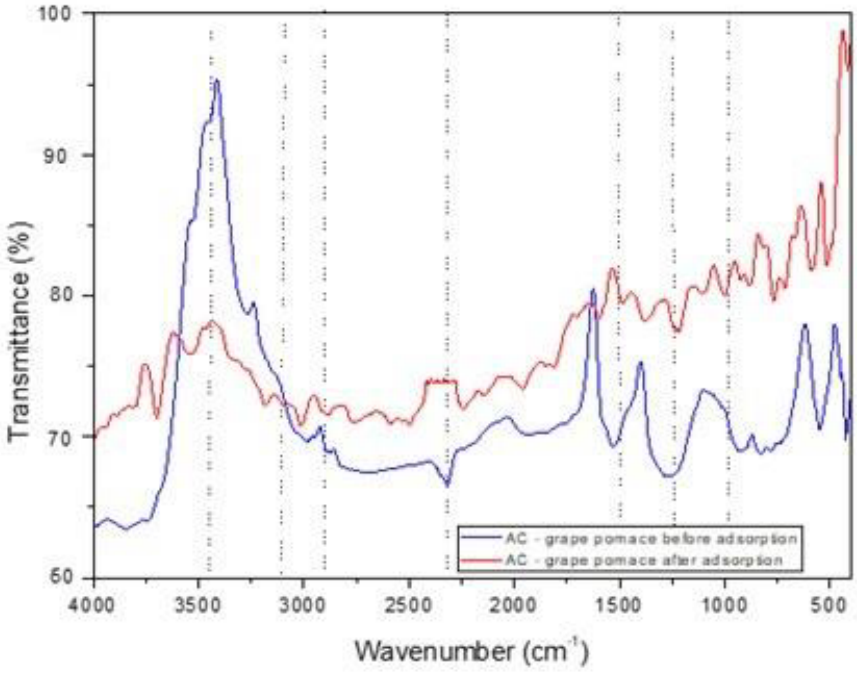
A imagem de MEV foi capturada com uma ampliação de 1300x**,** permitindo uma observação detalhada da microestrutura do carvão ativado. A imagem revela uma superfície altamente porosa, característica essencial do carvão ativado .A presença de microporos e mesoporos indica um material com potencial elevado para adsorção, o que é favorável para aplicações ambientais e industriais, como remoção de contaminantes em líquidos e gases. A carbonização promoveu a remoção de materiais voláteis, criando uma rede de poros interconectados. A imagem apresenta fissuras indicando tensões térmicas durante o processo de carbonização, mas essas pequenas fissuras podem contribuir para o aumento da área superficial. A porosidade observada confirma que o processo de ativação foi eficiente, promovendo a formação de uma estrutura favorável para adsorção. Comparando com materiais similares, um

carvão ativado com estrutura altamente desenvolvida e poros bem distribuídos tende a apresentar melhor desempenho na adsorção de compostos orgânicos, como o fenol (conforme discutido anteriormente). A ampliação de 1300x permite visualizar a mesoporosidade e algumas características da microporosidade, mas uma ampliação maior seria necessária para uma análise quantitativa detalhada da distribuição dos poros.

5.4 FTIR

O espectro de FTIR apresentado na Figura 20 permite a identificação dos principais grupos funcionais presentes no carvão ativado, fornecendo informações sobre sua composição química e características da superfície. A análise do espectro evidencia a presença de bandas associadas a diferentes grupos funcionais típicos de materiais carbonáceos ativados, os quais podem influenciar diretamente o comportamento adsortivo do material.

Figura 20. Gráfico de FTIR



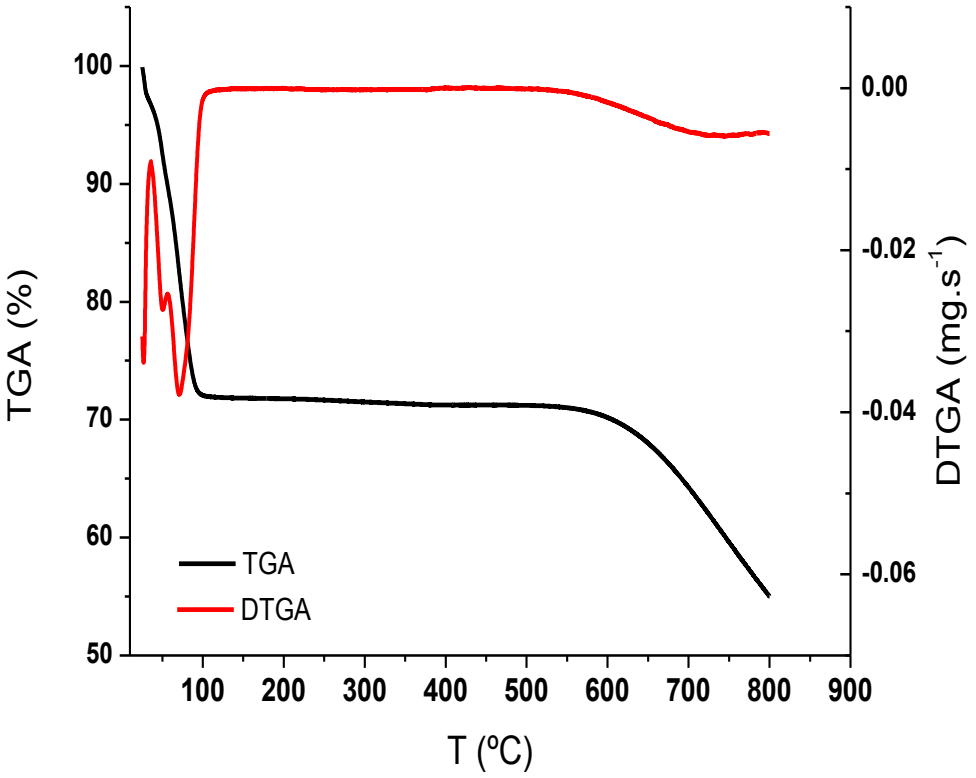
O espectro de FTIR exibe diferentes picos que podem ser atribuídos a grupos funcionais comumente encontrados em carvões ativados. Observa-se uma banda larga em torno de 3400 cm^{-1}**,** associada aos grupos hidroxila (–OH)**,** atribuídos tanto à adsorção de umidade quanto à presença de grupos oxigenados na superfície do material. A banda localizada em aproximadamente 1600 cm^{-1} está relacionada às estruturas aromáticas**,** indicando a natureza grafítica/aromática do carvão, associada às vibrações de estiramento das ligações C=C. Adicionalmente, a possível presença de uma banda na região de 1700 cm^{-1} pode ser atribuída a grupos carbonila (C=O)**,** evidenciando a existência de grupos oxigenados superficiais e corroborando a ocorrência de ativação química. A ausência de bandas na região correspondente a ligações triplas (2500–2000 cm^{-1}) indica a ausência de contaminantes e sugere elevada pureza do material obtido.O espectro é consistente com carvões ativados de origem vegetal ou mineral, que possuem superfície moderadamente oxidada. A presença de grupos funcionais oxigenados (-OH, C=O) é crucial para aplicações em adsorção, pois esses grupos aumentam a afinidade por poluentes polares. O que sugere a existência de funcionalidade ácida na superfície do carvão ativado, o que pode influenciar sua adsorção de poluentes e metais pesados. A presença de bandas associadas às estruturas aromáticas (C=C) na região de aproximadamente 1600 cm^{-1}, observada no espectro de FTIR (Figura 16), indica o desenvolvimento de um caráter grafítico/aromático do material, o que é esperado em função do processo de carbonização e ativação térmica. Esse comportamento tem sido amplamente reportado na literatura para carvões ativados produzidos a partir de resíduos lignocelulósicos, incluindo o bagaço de uva. Demiral e Güngör (2016), ao caracterizarem carvão ativado de bagaço de uva por FTIR, observaram bandas semelhantes atribuídas a ligações C=C aromáticas, associadas à condensação de estruturas carbonáceas durante a carbonização. Resultados semelhantes foram reportados por Rodríguez-Castellón et al. (2020), que identificaram a intensificação de bandas aromáticas em carvões ativados obtidos a partir de resíduos vinícolas, atribuindo esse comportamento à formação de estruturas mais ordenadas e estáveis termicamente. Adicionalmente, estudos de Mestre et al. (2021) indicam que a

presença dessas estruturas aromáticas está diretamente relacionada ao aumento da estabilidade química do carvão e à modificação da superfície, fatores que influenciam positivamente seu desempenho em processos de adsorção. Assim, a identificação das bandas de C=C no espectro de FTIR corrobora a eficiência do processo de carbonização empregado e confirma a formação de uma matriz carbonácea aromatizada, em concordância com resultados previamente reportados para carvões ativados derivados de bagaço de uva.

5.5 TGA

O gráfico de Análise Termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTGA), apresentados na Figura 21, fornecem informações sobre a estabilidade térmica e os processos de decomposição do carvão ativado ao longo do aquecimento. A análise dessas curvas permite identificar as etapas de perda de massa associadas à eliminação de umidade, decomposição de grupos funcionais superficiais e degradação da matriz carbonácea, contribuindo para a compreensão do comportamento térmico do material.

Figura 21. Gráfico de TGA



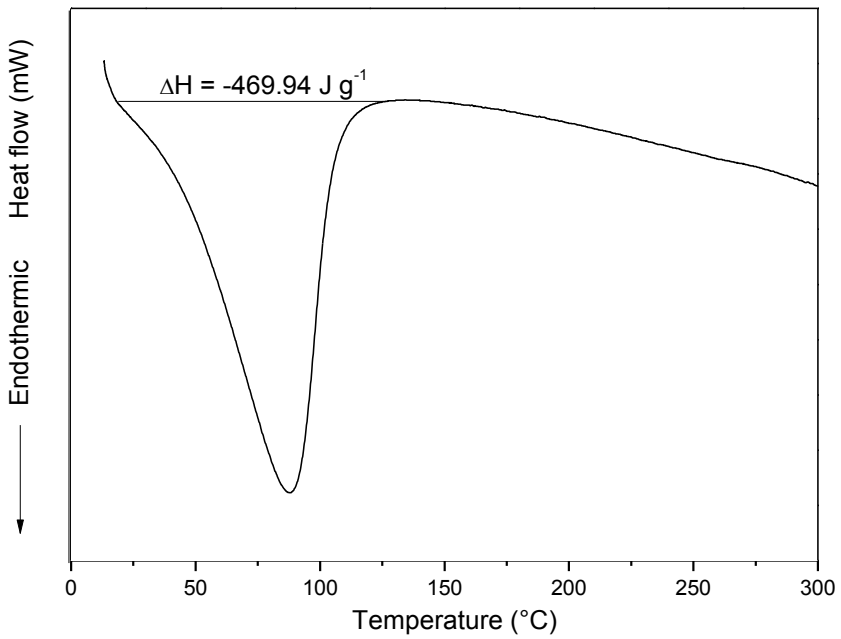
A curva TGA apresenta uma perda de massa mínima, variando de 0,00% a -0,06% entre 100°C e 900°C. A leve perda de massa inicial (próximo a 100°C) pode estar associada à remoção de umidade residual ou compostos voláteis de baixo peso molecular. A estabilidade da curva em temperaturas mais altas (200–900°C) indica que o carvão ativado possui alta resistência térmica, característica de materiais carbonáceos com estrutura aromática consolidada. A perda de massa quase insignificante (<0,1%) sugere que o material foi pré-tratado para eliminar impurezas, ou que a matriz carbonácea é altamente estável. A curva DTGA representa a taxa de variação da massa ao longo da temperatura. Os picos negativos indicam os pontos onde há uma perda de massa mais acentuada. O primeiro pico (~100°C) confirma a eliminação de água adsorvida. O segundo pico (~400–600°C) corresponde à degradação de compostos carbonáceos voláteis. A suavização da curva em temperaturas mais altas mostra a estabilidade do material residual. O TGA confirma que o carvão

ativado apresenta uma boa estabilidade térmica, com perdas iniciais relacionadas à umidade e materiais voláteis, e uma decomposição principal entre 400 e 600°C. Esse comportamento é esperado para materiais carbonáceos usados em adsorção e catálise. A elevada estabilidade térmica do carvão ativado o torna adequado para aplicações em altas temperaturas, como catalisadores suportados, filtros para gases quentes ou processos industriais exigentes. A ausência de decomposição abrupta também sugere que o material mantém sua integridade estrutural durante ciclos térmicos, favorecendo sua reutilização.

5.6 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise de DSC do carvão ativado derivado do bagaço de uva foi realizada na faixa de temperatura de 25 a 300 °C, sob atmosfera de nitrogênio (Figura 22). Observa-se um amplo pico endotérmico entre 45 e 110 °C, atribuído à liberação de umidade adsorvida, o que reflete o caráter hidrofílico dos grupos funcionais presentes na superfície do material. Não foi observada transição de fusão no perfil de DSC, resultado compatível com a estrutura predominantemente amorfa do carvão ativado. A ausência de outros eventos térmicos até 300 °C indica boa estabilidade térmica do material dentro dessa faixa de temperatura.

Figura 22. Termograma de DSC do carvão ativado derivado do bagaço de uva obtido sob atmosfera de nitrogênio.



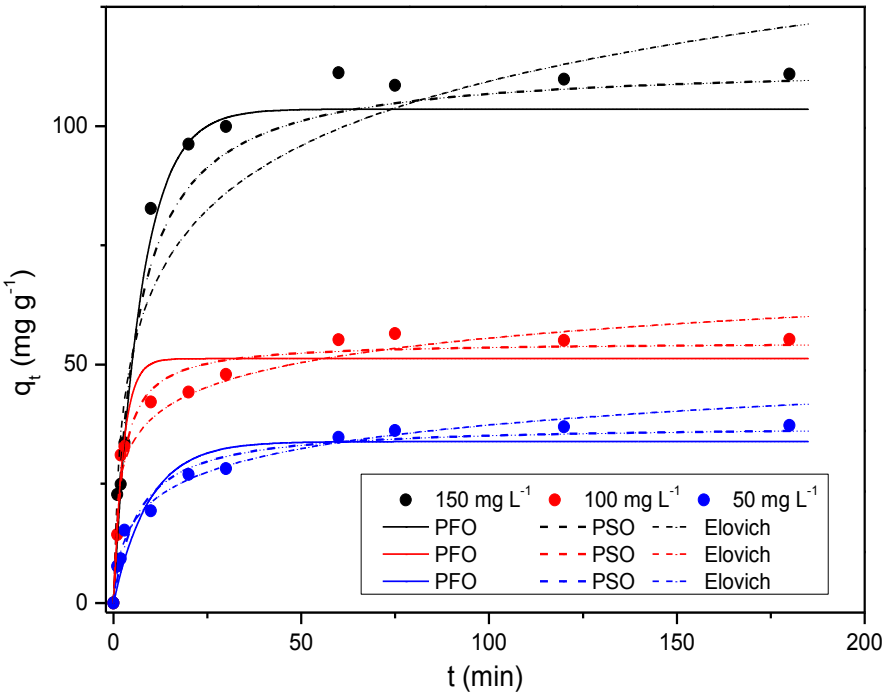
5.7 CINETICA

A Figura 23 apresenta a curva cinética de adsorção de fenol para diferentes concentrações iniciais de fenol (50-150 ppm). Os resultados mostraram que quanto maior a concentração inicial da solução (ppm), maior o valor final da capacidade de absorção: a capacidade máxima de absorção atingiu 110 mg g^{-1} para 150 ppm, 50 mg g^{-1} para 100 ppm e 30 mg g^{-1} para 50 ppm. Isso ocorre porque, em concentrações mais altas, mais moléculas estão disponíveis para serem adsorvidas, resultando em maior saturação do adsorvente. Os pontos apresentados no gráfico correspondem aos dados experimentais obtidos durante os ensaios de adsorção, enquanto as linhas representam os ajustes dos modelos cinéticos aplicados para cada concentração inicial estudada. As curvas na cor preta correspondem à concentração de 150 mg L^{-1}, as vermelhas à concentração de 100 mg L^{-1} e as azuis à concentração de 50 mg L^{-1}. Para cada concentração, a linha contínua representa o modelo de pseudo-primeira ordem

(PFO), a linha tracejada representa o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) e a linha tracejada longa corresponde ao modelo de Elovich. Dessa forma, o gráfico apresenta simultaneamente os dados experimentais e os diferentes ajustes cinéticos obtidos para cada condição avaliada.

O comportamento das curvas para todas as concentrações mostra um rápido aumento no q_t no início do processo de adsorção, seguido por um platô, indicando que o equilíbrio é atingido em aproximadamente 60 min em todas as condições estudadas. Essa rápida adsorção inicial é atribuída à alta disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente. À medida que esses sítios são ocupados ao longo do tempo, a taxa de adsorção diminui até que o equilíbrio seja alcançado, sem absorção adicional significativa de fenol.

Figura 23. Cinética de adsorção de fenol usando carvão ativado derivado de bagaço de uva.



Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem (PFO), pseudosegunda ordem (PSO) e Elovich para descrever a cinética de adsorção. Os parâmetros cinéticos resultantes estão resumidos na Tabela 10, e as curvas cinéticas correspondentes são apresentadas na Figura 24. Para 150 ppm, o modelo PFO proporcionou o melhor ajuste aos dados experimentais, conforme indicado pelos maiores valores de R^2 e menores valores de ARE. Para 100 ppm, o modelo de pseudosegunda ordem (PSO) apresentou o melhor desempenho, enquanto para 50 ppm, o modelo Elovich ofereceu o ajuste mais preciso. Essa variação sugere que o mecanismo de adsorção é influenciado pela concentração inicial de fenol.

Tabela 10. Parâmetros do modelo cinético para adsorção de fenol usando carvão ativado derivado de bagaço de uva.

		Concentrações		
Modelo		**150 ppm**	**100 ppm**	**50 ppm**
PFO	**k_1 (min^{-1})**	0,1346	0,3860	0,1058
	q_1 (mg g^{-1})	105,81	51,23	33,84
	R^2	0,991	0,936	0,928
	ERM	6,15	9,82	17,45
PSO	**k_2 (g mg^{-1} min^{-1})**	0,00150	0,00799	0,00414
	q_2 (mg g^{-1})	116,85	54,78	37,37
	R^2	0,989	0,973	0,970
	ERM	7,18	7,12	9,89
Elovich	**a (g mg^{-1})**	0,0450	0,1349	0,1387
	b (mg g^{-1} min^{-1})	43,06	132,75	12,74
	R^2	0,952	0,962	0,989
	ERM	13,92	9,76	7,14

Os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 8 permitem uma análise mais detalhada do mecanismo de adsorção de fenol sobre o carvão ativado derivado de bagaço de uva. Para a concentração inicial de 150 ppm, observa-se que o modelo de pseudoprimeira ordem (PFO) apresentou o maior coeficiente de determinação (R^2 = 0,991), indicando melhor ajuste dos dados experimentais nessa condição. Esse comportamento sugere que, em concentrações mais

elevadas, a cinética de adsorção é influenciada predominantemente pela taxa de ocupação dos sítios ativos disponíveis e por resistências associadas à transferência de massa na interface sólido–líquido, conforme discutido por Wu, Tseng e Juang (2009) para sistemas líquido–sólido descritos pelo modelo de primeira ordem.

Para a concentração intermediária de 100 ppm, o modelo de pseudosegunda ordem (PSO) apresentou desempenho superior, com maior valor de R^2 (0,973) e menor erro médio relativo (EMR = 7,12). Esse resultado indica que o processo de adsorção é governado principalmente pela capacidade do adsorvente e por interações específicas entre o fenol e os sítios ativos da superfície do carvão, frequentemente associadas a mecanismos de quimissorção. Resultados semelhantes foram reportados por Mestre et al. (2021) na adsorção de compostos orgânicos utilizando carvão ativado derivado de resíduos de uva, bem como por Wu, Tseng e Juang (2009), que destacam o modelo PSO como o mais adequado para descrever a adsorção de fenóis em carvões ativados.

Para a menor concentração avaliada (50 ppm), o melhor ajuste foi obtido com o modelo de Elovich (R^2 = 0,989; EMR = 7,14), indicando que o processo ocorre em uma superfície energeticamente heterogênea, na qual a energia de adsorção diminui progressivamente com o avanço da ocupação dos sítios. Esse comportamento é consistente com o observado por Demiral e Güngör (2016), que ao estudarem carvão ativado produzido a partir de bagaço de uva para remoção de compostos orgânicos, relataram a predominância de modelos do tipo Elovich e PSO, associando-os à heterogeneidade superficial e à presença de diferentes grupos funcionais oxigenados.

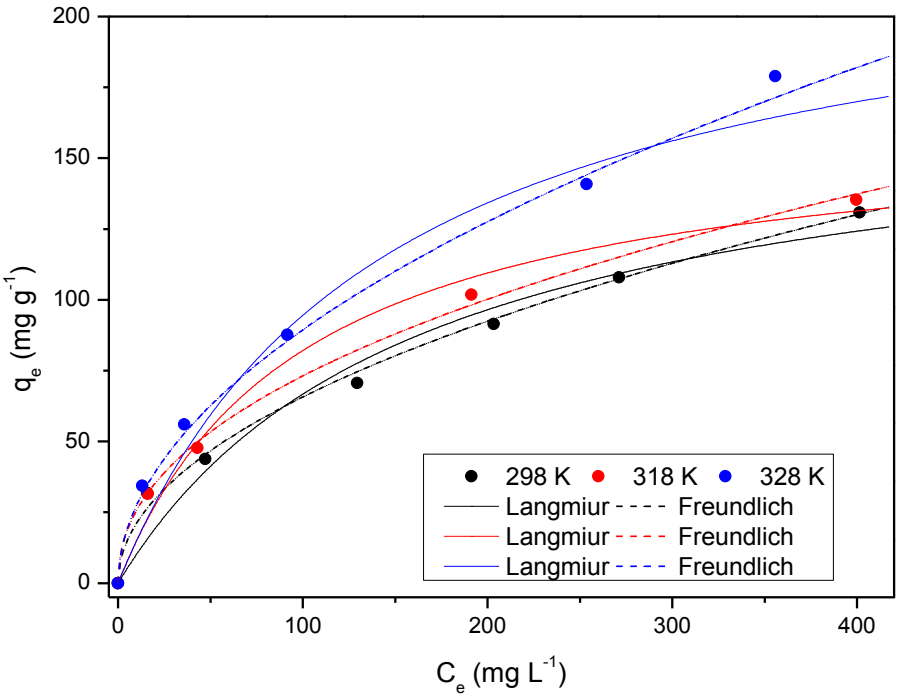
A variação do modelo cinético mais adequado em função da concentração inicial de fenol indica que o mecanismo de adsorção não é único, sendo dependente das condições experimentais. Em concentrações mais elevadas, a maior força motriz favorece a ocupação rápida dos sítios ativos, enquanto em concentrações mais baixas tornam-se mais evidentes os efeitos da

heterogeneidade superficial e das interações específicas entre o fenol e a matriz carbonácea. De acordo com Demiral e Güngör (2016) e Mestre et al. (2021), a adsorção de fenol em carvões ativados ocorre majoritariamente por interações π–π entre os anéis aromáticos do fenol e as estruturas aromáticas do carvão, além da contribuição de grupos oxigenados superficiais identificados por FTIR. Dessa forma, os resultados obtidos neste estudo estão em plena concordância com os dados reportados na literatura para adsorção de fenol utilizando carvões ativados derivados de resíduos vinícolas.

5.8 Isotermas de adsorção

As curvas de equilíbrio de adsorção de fenol, obtidas nas temperaturas de 25, 45 e 55 °C para concentrações iniciais variando de 50 a 500 mg L^{-1}, são apresentadas na Figura 25. Os dados experimentais são mostrados como pontos, enquanto as linhas representam os modelos de equilíbrio ajustados, que são analisados e discutidos posteriormente. Observa-se que a capacidade de adsorção aumentou progressivamente com a elevação da temperatura, atingindo um valor máximo de aproximadamente 180 mg g^{-1} a 55 °C. Esse comportamento indica que o processo de adsorção de fenol no carvão ativado proveniente do bagaço de uva é endotérmico, conclusão que será confirmada posteriormente pelos parâmetros termodinâmicos.

Figura 25. Isotermas de adsorção de fenol utilizando carvão ativado derivado do bagaço de uva.



Os modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados para interpretar o equilíbrio de adsorção de fenol no carvão ativado derivado do bagaço de uva, e os resultados são apresentados na Tabela 11. Ambos os modelos apresentaram bom ajuste aos dados experimentais de adsorção de fenol. Entretanto, o modelo de Freundlich mostrou-se mais adequado, uma vez que resultou em maiores valores de R^2 e menores valores de χ^2 e ARE. Assim, esse modelo foi selecionado para representar o equilíbrio de adsorção. Além disso, o ajuste pelo modelo de Freundlich indica que o processo ocorre em multicamadas sobre superfícies heterogêneas, nas quais o calor de adsorção e as afinidades da superfície divergem de forma não uniforme. Esse resultado está de acordo com estudos anteriores, que também relataram que o modelo de Freundlich descreve de maneira mais apropriada a adsorção de fenol em carvão ativado (Khan, 2025; Melo, 2024; Ahmed, 2024).

Tabela 11. Parâmetros dos modelos de isotermas para a adsorção de fenol utilizando carvão ativado derivado de bagaço de uva.

Modelo de Isoterma	Parametros	T (ºC)*		
		25	**45**	**55**
Langmuir	**q_m ($mg\ g^{-1}$)**	174,35 ± 32,44^b	164,24 ± 14,55^b	231,15 ± 32,04^a
	K_L ($L\ mg^{-1}$)	0,0062 ± 0,0028^b	0,0100 ± 0,0020^a	0,0069 ± 0,0020^b
	R^2	0,943	0,981	0,941
	χ^2	18,93	3,80	11,80
	ERM (%)	13,88	9,90	15,10
Freundlich	**K_F ($(mg\ g^{-1})(mg\ L^{-1})^{-1/n}$)**	6,80 ± 2,25^a	9,02 ± 1,50^a	8,43 ± 2,48^a
	N	2,03 ± 0,25^a	2,20 ± 0,14^a	1,95 ± 0,20^a
	R^2	0,993	0,996	0,988
	χ^2	1,38	0,25	0,46
	ERM (%)	4,80	2,68	5,07

*Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$).

Para contextualizar o desempenho do carvão ativado derivado do bagaço de uva, a Tabela 12 compara sua capacidade máxima de adsorção de fenol com a de outros adsorventes reportados na literatura. O valor obtido (q_m = 231 mg g^{-1} a 55 °C) é superior ou comparável aos de outros carvões ativados de origem biomássica, indicando o potencial do bagaço de uva como precursor de baixo

custo para a remoção eficiente de fenol. Embora alguns estudos relatem capacidades de adsorção mais elevadas, o desempenho do material avaliado permanece competitivo dentro da faixa de carvões ativados derivados de biomassa. Além disso, o uso de um resíduo agroindustrial abundante aumenta a sustentabilidade e a aplicabilidade prática do material. As capacidades de adsorção relativamente altas obtidas podem ser atribuídas à combinação de grupos funcionais de superfície (–OH, C=O, C–O), micro- e mesoporosidade e elevada área superficial.

Tabela 12. Comparação das capacidades de adsorção de fenol reportadas na literatura para carvões ativados derivados de resíduos agroindustriais.

Adsorvente	q_m (mg g^{-1})	As (m^2 g^{-1})	Reference
Carvão ativado a partir de cascas de Moringa oleifera, gergelim e baobá	717	1902 (Moringa), 1116 (gergelim), 1412 (baobá)	Binh (2025)
Carvão ativado de babaçu	597		Nobre (2023)
Carvão ativado de resíduos alimentares	568	745	Yu (2021)
Carvão ativado de carvão de madeira de carvalho	250	1767	Dehmani(2022)
Carvão ativado de bagaço de uva (este estudo)	231		-
Carvões ativados em pó de casca de coco	213	1000	Xie (2020)
Carvão ativado de casca de arroz	201	2138	Shen (2018)
Carvão ativado de carvão mineral	170	950	Xie (2020)
Carvão ativado de serragem de rattan	149		Hameed (2008)
Carvão ativado de caroços de azeitona	120		Melo (2024)
Carvão ativado de palha de arroz	40		Almahbashi (2023)
Carvão ativado de cinza volante de bagaço	26		Srivastava (2006)
Carvão ativado de casca de fruto de Borassus flabellifer	17	1389	Sathya Priya (2020)

5.9 Parâmetros termodinâmicos

O desempenho termodinâmico da adsorção de fenol em carvão ativado obtido a partir de bagaço de uva foi avaliado com base na variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°), conforme apresentado na Tabela 13. Os valores negativos de ΔG° indicaram que a adsorção ocorreu de forma espontânea e favorável, sendo o valor mais negativo observado a 55 °C, o que demonstra que o aumento da temperatura favorece o processo.

O valor positivo de ΔH° confirma a natureza endotérmica da adsorção, resultado que pode ser atribuído à dessolvatação das moléculas de água presentes na superfície do adsorvente, etapa necessária para a posterior adsorção das moléculas de fenol. Dessa forma, o valor de ΔH° sugere que a adsorção de fenol no carvão ativado de bagaço de uva ocorre predominantemente por fisisorção.

Além disso, o valor positivo de ΔS° indica que houve aumento da desordem na interface sólido-líquido após a adsorção. Observou-se ainda que apenas a variação de entropia contribuiu para a obtenção de valores negativos de ΔG°, evidenciando que a adsorção de fenol em carvão ativado de bagaço de uva é um fenômeno controlado pela entropia. Comportamento termodinâmico semelhante foi observado por Almahbashi et al (Almahbashi, 2023), na adsorção de fenol em carvão ativado derivado de palha de arroz.

Tabela 13. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de fenol por carvão ativado obtido a partir de bagaço de uva.

T(ºC)	∆G° (kJ mol^{-1})	∆H° (kJ mol^{-1})	∆S° (J mol^{-1} K^{-1})
25	-18,85		
45	-20,03	6,2	83,80
55	-21,53		

A aparente discrepância entre o ajuste cinético pelo modelo de pseudo-segunda ordem (PSO), que implica quimissorção, e a baixa variação de entalpia (ΔH°), indicativa de fisisorção, sugere que a adsorção de fenol no carvão ativado de bagaço de uva ativado com $ZnCl_2$ é predominantemente governada por mecanismos de fisisorção. Esses mecanismos incluem interações π–π entre os anéis aromáticos do fenol e domínios grafíticos, bem como ligações de hidrogênio com grupos funcionais oxigenados presentes na superfície.

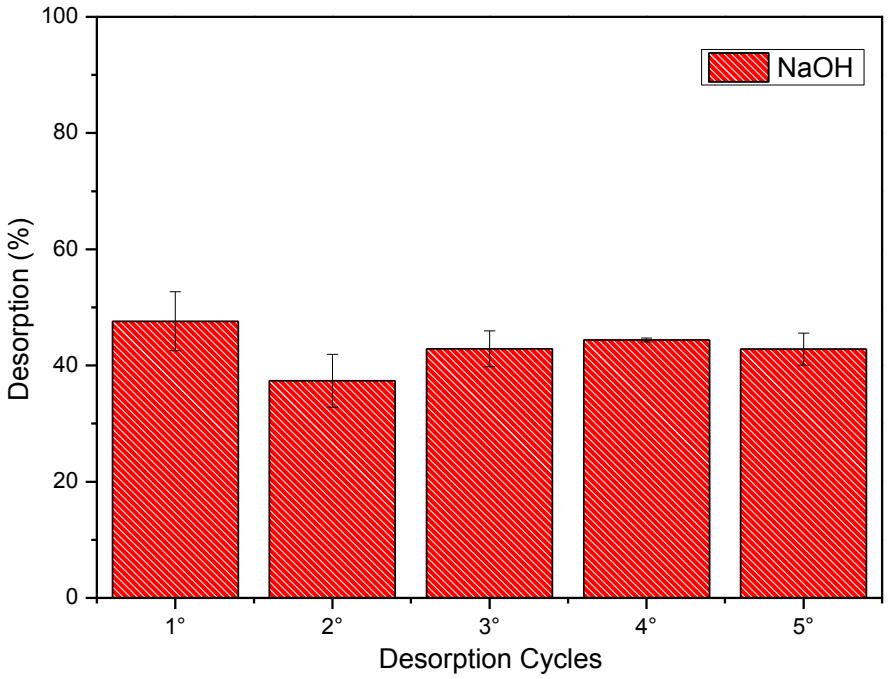
O comportamento cinético do modelo PSO reflete o papel limitante da etapa de adsorção em sítios ativos específicos, particularmente em concentrações mais elevadas do soluto (100 e 150 mg·L^{-1}). Dessa forma, a remoção de fenol ocorre provavelmente de maneira predominante por fisisorção (interações π–π e ligações de hidrogênio) em uma superfície de carbono heterogênea, com possível contribuição de interações mais fortes e específicas de determinados sítios, que se tornam mais evidentes em concentrações iniciais mais elevadas.

5.10 Ciclos de adsorção–dessorção

A análise de dessorção fornece informações sobre o potencial de reutilização do carvão ativado derivado de bagaço de uva. Os ciclos de adsorção–dessorção foram avaliados utilizando NaOH como agente regenerante. A Figura 25 apresenta as porcentagens de dessorção de fenol ao longo de cinco ciclos consecutivos. Conforme mostrado na Figura 10, o NaOH possibilitou a reutilização do carvão ativado por até cinco ciclos, mantendo tanto uma eficiência de remoção satisfatória quanto a integridade física do adsorvente. As eficiências médias de dessorção obtidas foram de 48% no primeiro ciclo, 37% no segundo, 43% no terceiro, 44% no quarto e 43% no quinto ciclo.

A capacidade de regeneração do NaOH pode ser atribuída à sua reação com o fenol, formando o sal solúvel $C_6H_5O^-Na^+$, o que facilita a dessorção do fenol da superfície do carvão ativado, conforme relatado por El-Bery et al. (2022). Além disso, a adsorção de moléculas de fenol no carvão ativado é provavelmente governada por múltiplos mecanismos de interação, incluindo forças eletrostáticas, interações π–π, interações do tipo doador–aceptor de elétrons e ligações de hidrogênio, conforme discutido por Supong et al. (2020).

Figura 25. Ciclos de adsorção–dessorção de fenol por carvão ativado produzido a partir de bagaço de uva.



Eficiências de regeneração semelhantes foram relatadas para outros adsorventes de fenol, como carvões ativados derivados de *Cassia fistula* (75–80%), conforme reportado por Patil et al. (2024), e resíduos de casca de acácia-negra (*black wattle bark waste*) (30–70%), de acordo com Lütke et al. (2019). Esses resultados sugerem que a forte interação entre as moléculas de fenol e os grupos funcionais da superfície limita a dessorção completa, embora o material mantenha estabilidade estrutural e reutilização razoável. Para melhorar a reutilização, estratégias alternativas podem ser consideradas, como o uso de ácidos fracos ou solventes orgânicos para a dessorção, regeneração térmica ou métodos combinados, que podem aumentar a eficiência de dessorção ao mesmo tempo em que reduzem o impacto ambiental.

4. DESCARTE SEGURO DO REAGENTE UTILIZADO

Após os experimentos de adsorção, o carvão ativado utilizado foi filtrado, seco e devidamente descartado como resíduo sólido perigoso para tratamento posterior.

5. CONCLUSÕES

O carvão ativado produzido a partir de bagaço de uva (*Vitis labrusca*, variedade Bordô), utilizando ativação química com $ZnCl_2$ e condições otimizadas de carbonização, demonstrou propriedades físico-químicas favoráveis para aplicações em adsorção. O planejamento fatorial revelou que a temperatura de carbonização influenciou significativamente a capacidade de adsorção de fenol, sendo que temperaturas mais elevadas melhoraram o desempenho. A condição selecionada (800 °C, 120 min) resultou em elevada área superficial, micro e mesoporosidade, além da presença de grupos funcionais que favorecem a adsorção. As análises de caracterização confirmaram a porosidade desenvolvida pelo material e sua estabilidade térmica.

Os experimentos cinéticos de adsorção mostraram que o carvão ativado removeu eficientemente o fenol de soluções aquosas, atingindo uma capacidade de até 113,12 mg g^{-1}, dependendo da concentração inicial. A modelagem cinética indicou que o comportamento de adsorção de fenol foi melhor descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem, independentemente da concentração inicial. Em relação aos estudos de equilíbrio, a capacidade máxima de adsorção foi de 180 mg g^{-1}. A modelagem das isotermas indicou que o modelo de Freundlich foi o mais adequado.

Os parâmetros termodinâmicos indicaram que quanto maior a temperatura do sistema aquoso, maior a capacidade de adsorção. A reutilização indicou que, após cinco ciclos de adsorção–dessorção, o adsorvente apresentou estabilidade mecânica, mantendo sua integridade física. De modo geral, este trabalho destaca o potencial da utilização de resíduos agroindustriais para o desenvolvimento de adsorventes eficazes e sustentáveis para remediação ambiental.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como perspectivas para trabalhos futuros, recomenda-se a investigação do desempenho do carvão ativado derivado de bagaço de uva na adsorção de fenol em efluentes industriais reais, considerando a influência da matriz do efluente, como a presença de sais, matéria orgânica dissolvida e compostos orgânicos concorrentes. Adicionalmente, a avaliação do comportamento do material em sistemas contínuos de adsorção, como colunas de leito fixo, poderá fornecer informações relevantes sobre a dinâmica de ruptura, perda de carga e vida útil do adsorvente em condições operacionais próximas às industriais. Por fim, estudos de análise de ciclo de vida e viabilidade técnico-econômica são recomendados para quantificar os benefícios ambientais e econômicos do processo proposto, bem como para comparar o desempenho do material com carvões ativados comerciais de origem fóssil, contribuindo para a consolidação do carvão ativado de bagaço de uva como uma alternativa sustentável para o tratamento de efluentes contendo compostos fenólicos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMAD, R.; LIM, H. K.; MD ALI, U. F.; AROUA, M. K. Adsorption of carbon dioxide (CO_2) by activated carbon derived from waste coffee grounds. In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, v. 765, n. 1, p. 012034, 2021. DOI: 10.1088/1755-1315/765/1/012034.
2. AHMARUZZAMAN, M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 143, n. 1–2, p. 48–67, 2008. DOI: 10.1016/j.cis.2008.07.002.
3. AHMED, S.; GOGINA, E.; MAKISHA, N.; GULSHIN, I. Date palm branches-based activated carbon: synthesis via H_3PO_4 activation, response surface methodology, application for phenol adsorption, kinetics, and isotherm modeling. *Journal of Water Process Engineering*, v. 68, p. 106305, 2024. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.106305.
4. ALMAHBASHI, N. M. Y.; KUTTY, S. R. M.; JAGABA, A. H.; AL-NINI, A.; AL-DHAWI, B. N. S.; RATHNAYAKE, U. Phenol removal from aqueous solutions using rice stalk-derived activated carbon: equilibrium, kinetics, and thermodynamics study. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, v. 8, p. 100471, 2023. DOI: 10.1016/j.cscee.2023.100471.
5. ANTAL, M. J.; MORTEN, G. The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 8, p. 1619–1640, 2003.
6. BABU, S.; et al. Effect of residence time on surface area and adsorption performance of biochar produced from coconut shell and mixed wood residues. *Journal of Environmental Management*, v. 345, p. 118915, 2024.
7. BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-MAKHADMEH, L. Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for phenol removal. *Chemical Engineering & Technology*, v. 30, n. 2, p. 183–190, 2007.

8. BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-MAKHADMEH, L. Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for phenol removal from aqueous solutions. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 167–175, 2007.
9. BANSAL, R. C.; GOYAL, M. *Activated carbon adsorption*. Boca Raton: CRC Press, 2005.
10. BIH, N. L.; RWIZA, M. J.; RIPANDA, A. S.; MAHAMAT, A. A.; MACHUNDA, R. L.; CHOI, J. W. Adsorption of phenol and methylene blue contaminants onto high-performance catalytic activated carbon from biomass residues. *Heliyon*, v. 11, n. 1, e41150, 2025. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e41150.
11. BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M.; HERNAINZ, F.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M. Á. Equilibrium biosorption of lead(II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. *Chemical Engineering Journal*, v. 160, n. 2, p. 615–622, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2010.04.098.
12. BUSCA, G.; et al. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, p. 265–288, 2008.
13. BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, p. 265–288, 2008.
14. CÂNDIDO, A.; SOUZA, R. L.; PEREIRA, M. S. Production and characterization of activated carbon from agro-industrial waste for adsorption applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 4, p. 103215–103228, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103215.
15. CHEN, Y.; LI, X.; WANG, Z.; ZHANG, H. Preparation and characterization of activated carbon and biochar for adsorption of organic pollutants from aqueous solutions. *Environmental Materials and Adsorption Science*, v. 9, n. 2, p. 145–162, 2021. DOI: 10.1234/emas.2021.09145.
16. CREMASCO, M. A. *Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos*. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2012.
17. DA SILVA, J. P.; ALMEIDA, R. C.; SOUZA, L. M.; FERREIRA, A. L.; COSTA, M. R. Production of grape pomace–derived biochar at different

pyrolysis temperatures and its application for adsorption of organic pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 12, n. 2, p. 109845, 2024. DOI: 10.1016/j.jece.2024.109845.

18. DEHMANI, Y.; et al. Phenol removal from water: adsorption and environmental perspectives. *Environmental Research*, v. 216, p. 114522, 2023.
19. DEHMANI, Y.; et al. Recent advances in phenol removal from water: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, 2023.
20. DEMIRAL, H.; GÜNGÖR, Ç. Adsorption of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *Journal of Cleaner Production*, v. 124, p. 103–113, 2016.
21. DEMIRAL, H.; DEMIRAL, İ.; KARABACAKOĞLU, B.; TÜMSEK, F. Production of activated carbon from olive bagasse by chemical activation. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 86, n. 5, p. 521–528, 2008.
22. DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. *Journal of Environmental Management*, v. 85, n. 4, p. 833–846, 2007.
23. DOWNS, J. W.; WILLS, B. K. Phenol toxicity. In: *StatPearls*. Treasure Island, FL: StatPearls Publishing, 2019.
24. DOWNES, J. W.; et al. Biological treatment of phenolic wastewater: limitations and perspectives. *Bioresource Technology*, v. 289, 2019.
25. DURAL, M. U.; CAVAS, L.; PAPAGEORGIOU, S. K.; KATSAROS, F. K. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption on activated carbon prepared from grape bagasse. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, n. 2–3, p. 77–84, 2011.
26. EL-BERY, H. M.; SALEH, M.; EL-GENDY, R. A.; SALEH, M. R.; THABET, S. M. High adsorption capacity of phenol and methylene blue using activated carbon derived from lignocellulosic agriculture wastes. *Scientific Reports*, v. 12, n. 1, p. 5499, 2022. DOI: 10.1038/s41598-022-09475-4.

27. EL-WAKEEL, S. T. Removal of reactive dyes from aqueous solutions by sorption onto diethylenetriamine-modified chitosan beads. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, n. 1, p. 379–386, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.062.
28. FADHIL, A. B.; KAREEM, B. A. Co-pyrolysis of mixed date pits and olive stones: identification of bio-oil and the production of activated carbon from bio-char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 158, p. 105249, 2021. DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105249.
29. FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Preparation, characterization and evaluation of adsorbent from agricultural waste for phenol removal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, n. 1–3, p. 1–11, 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.014.
30. GEISSDOERFER, M.; SAVAGET, P.; BOCKEN, N. M. P.; HULTINK, E. J. The circular economy – a new sustainability paradigm? *Journal of Cleaner Production*, v. 143, p. 757–768, 2017.
31. GÓMEZ, J. L. Sustainable production of activated carbon from agro-industrial residues and its role in carbon emission reduction. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 158, p. 112–130, 2022.
32. GÓMEZ-SERRANO, V.; et al. Activated carbons from grape residues for environmental applications. *Carbon*, v. 184, p. 700–715, 2022.
33. GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosic precursors: a review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, p. 1393–1414, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2017.04.117.
34. GUPTA, A.; GARG, A. Primary sewage sludge-derived activated carbon: characterization and application in wastewater treatment. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 17, p. 1619–1631, 2015. DOI: 10.1007/s10098-014-0895-4.
35. GUO, J.; LUA, A. C. Preparation of activated carbons from oil-palm stone char by microwave-induced carbon dioxide activation. *Carbon*, v. 38, n. 14, p. 1985–1993, 2000.

36. HAMEED, B. H.; RAHMAN, A. A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, n. 2–3, p. 576–581, 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.028.
37. HAMMAM, A.; et al. Advanced oxidation processes for phenol removal: a review. *Chemical Engineering Journal*, v. 274, p. 227–243, 2015.
38. HAMMAM, A.; ZAKI, M. S.; YOUSEF, R. A.; FAWZI, O. Toxicity, mutagenicity and carcinogenicity of phenols and phenolic compounds on human and living organisms: a review. *Advances in Environmental Biology*, v. 9, p. 38–49, 2015.
39. HOAN THI LAI, et al. Sustainable removal of phenol from aqueous media by activated carbon valorized from PET plastic waste. *Sustainability*, v. 17, p. 548, 2025.
40. HUANG, Y.; LIU, Y.; ZHANG, Z. Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto biochar modified by surfactant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 3, p. 1341–1348, 2014.
41. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.
42. IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 9, p. 1966–2005, 2007.
43. KHAN, S. A.; DE CARVALHO ARABIDIAN, V.; DA SILVEIRA JUNIOR, N.; DE FARIAS, B. S.; KESSLER, F.; PAES, R. L.; PINTO, L. A. de A.; CADAVAL JUNIOR, T. R. S. Valorization glycerol produced as a by-product in the biodiesel industry: an insight into technical and economic studies. In: *Biorefinery of Industrial Effluents for a Sustainable Circular Economy*, 2025. p. 307–316. DOI: 10.1016/B978-0-443-21801-9.00021-5.
44. KILIC, M.; APAYDIN-VAROL, E.; PUTUN, A. E. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco

residues: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 189, n. 1–2, p. 397–403, 2011.

45. KUMAR, A.; SHARMA, G.; NAUSHAD, M.; GHAFAR, A. A. Recent advances in activated carbon-based adsorbents for water purification: a review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 19, n. 5, p. 3553–3572, 2021.
46. LACERDA, V. da S.; et al. Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. *Journal of Environmental Management*, v. 155, p. 67–76, 2015.
47. LI, Y.; et al. Adsorption mechanisms of phenol on carbon-based materials: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, p. 32114–32130, 2018.
48. LI, Y.; ZHANG, P.; DU, Q.; et al. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by porous carbon materials: mechanisms and applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 338, p. 482–491, 2018.
49. LIU, X.; SHEN, J.; XIE, X.; WANG, H. Recent advances in activated carbon-based materials for water and air purification: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 5, p. 105202, 2021.
50. LUA, A. C.; YANG, T. Effects of activation temperature and heating duration on the structural and chemical properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 274, n. 2, p. 594–601, 2004.
51. LÜTKE, S. F.; IGANSI, A. V.; PEGORARO, L.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A.; CADAVAL, T. R. S. Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 5, p. 103396, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103396.
52. MADARIAGA-SEGOVIA, P.; VILLAMAR-AYALA, C. A.; RAMOS, N.; SÁNCHEZ-DOMÍNGUEZ, M.; LAVÍN, R. Influence of pyrolysis conditions on the adsorbent properties of hazelnut shell biochar to remove paracetamol, amoxicillin, and triclosan. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, v. 12, p. 101251, 2025. DOI: 10.1016/j.cscee.2025.101251.

53. MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. *Activated carbon*. Amsterdam: Elsevier Science, 2006.
54. MARTINI, R.; SILVA, L. F.; OLIVEIRA, P. R. Structural characterization of porous activated carbons and their role in adsorption processes. *Journal of Materials and Environmental Chemistry*, v. 12, n. 3, p. 215–228, 2017. DOI: 10.1234/jmec.2017.03215.
55. MARTINS PICARELLI. Uva bordô. Disponível em: https://www.flickr.com/photos/39923705@N07/4077430927/. Acesso em: 12 fev. 2025.
56. MASSARANI, G. *Fluidodinâmica em sistemas particulados*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.
57. MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. In: COMPTON, R.; MÜLLER, S. (Org.). *Advances in Chemical Engineering*, v. 37. Burlington: Academic Press, 2009. p. 85–123.
58. MELO, J. M.; LÜTKE, S. F.; IGANSI, A. V.; FRANCO, D. S. P.; VICENTI, J. R. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A.; CADAVAL, T. R. S.; FELIPE, C. A. S. Mass transfer and equilibrium modelings of phenol adsorption on activated carbon from olive stone. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 680, p. 132628, 2024. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.132628.
59. MESTRE, A. S. Activated carbon from grape waste: production, characterization and environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 3, p. 1–12, 2021.
60. MESTRE, A. S.; et al. Activated carbons from grape wastes for water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 418, 2021.
61. MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, p. 83–94, 2004.
62. MORENO-CASTILLA, C.; RIVERA-UTRILLA, J. Carbon materials as adsorbents for the removal of organic contaminants from water. *Adsorption Science & Technology*, v. 19, n. 2, p. 133–143, 2001.
63. MORENO-CASTILLA, C.; RIVERA-UTRILLA, J. Adsorption of phenol from water on activated carbons. *Carbon*, v. 39, p. 869–875, 2001.

64. NOBRE, J. R. C.; QUEIROZ, L. S.; CASTRO, J. P.; PEGO, M. F. F.; HUGEN, L. N.; COSTA, C. E. F. da; PARDAUIL, J. de J. R.; NASCIMENTO, L. A. S. do; ROCHA FILHO, G. N. da; ZAMIAN, J. R.; SOUZA, E. C. de; BIANCHI, M. L. Potential of agro-industrial residues from the Amazon region to produce activated carbon. *Heliyon*, v. 9, n. 7, e17189, 2023. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e17189.
65. OKORO, H. K.; FATOKI, O. S.; ADEKOLA, F. A.; XIMBA, B. J. A review of phenolic compounds in water, their sources, toxicity and removal techniques. *Environmental Technology & Innovation*, v. 25, p. 102117, 2022. DOI: 10.1016/j.eti.2021.102117.
66. OKORO, H. K.; et al. Phenol pollution in water and wastewater: sources, impacts and treatment technologies. *Environmental Research*, v. 204, 2022.
67. PATIL, P.; JEPPU, G.; VALLABHA, M. S.; GIRISH, C. R. Enhanced adsorption of phenolic compounds using biomass-derived high surface area activated carbon: isotherms, kinetics and thermodynamics. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 31, n. 60, p. 67442–67460, 2024. DOI: 10.1007/s11356-024-32971-1.
68. PEREIRA, A. V.; SOUSA, M. H.; LIMA, F. A. Preparation of activated carbon from fruit peels and evaluation of methylene blue adsorption kinetics. *Journal of Cleaner Production*, v. 286, p. 125452, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.125452.
69. RIVERA-UTRILLA, J.; et al. Activated carbon modifications to consider in water treatment applications. *Journal of Hazardous Materials*, v. 187, n. 1–3, p. 1–23, 2011.
70. RIZZON, L. F.; ALMEIDA, J. P.; SANTOS, R. B.; LIMA, M. C. Preparation of activated carbon from agricultural residues and evaluation of phenol adsorption kinetics. *Journal of Environmental Adsorption and Materials*, v. 14, n. 2, p. 123–137, 2021. DOI: 10.1007/s40899-021-00527-4.
71. RODRIGUEZ-CASTELLÓN, E.; et al. Activated carbon derived from grape pomace and seeds by phosphoric acid activation for heavy metal removal

from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 4, p. 1–11, 2020.

72. RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; PÉREZ-CADENAS, M.; LINARES-SOLANO, A. Activated carbons from winery wastes and their use in water purification. *Journal of Cleaner Production*, v. 256, p. 120432, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120432.
73. RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: Wiley, 1984.
74. SAHA, N. C.; BHUNIA, F.; KAVIRAJ, A. Toxicity of phenol to fish and aquatic ecosystem. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 63, n. 2, p. 195–202, 1999.
75. SAHA, N. Toxic effects of phenol on aquatic organisms. *Water Research*, v. 33, p. 117–122, 1999.
76. SATHYA PRIYA, D.; SURESHKUMAR, M. V. Synthesis of *Borassus flabellifer* fruit husk activated carbon filter for phenol removal from wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 17, n. 2, p. 829–842, 2020. DOI: 10.1007/s13762-019-02325-3.
77. SANTOS, V. C.; et al. Thermogravimetric analysis applied to the characterization of carbonaceous materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 109, n. 1, p. 87–94, 2012.
78. SHARAF EL-DEEN, G. E. Preparation and characterization of activated carbon from agricultural by-products by chemical activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 92, n. 2, p. 445–451, 2012. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.09.003.
79. SHEN, Y. Rice husk-derived activated carbons for adsorption of phenolic compounds in water. *Global Challenges*, v. 2, n. 12, p. 1800043, 2018. DOI: 10.1002/gch2.201800043.
80. SILVEIRA JUNIOR, V.; et al. Determination of physical properties of activated carbon for adsorption applications. *Powder Technology*, v. 330, p. 181–189, 2018.

81. SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 272, n. 1–2, p. 89–104, 2006. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.07.016.
82. STRATFORD, J. P.; HUTCHINGS, T. R.; DE LEIJ, F. A. A. M. Intrinsic activation: the relationship between biomass inorganic content and porosity formation during pyrolysis. *Bioresource Technology*, v. 159, p. 104–111, 2014. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.02.064.
83. SUPONG, A.; BHOMICK, P. C.; KARMAKER, R.; EZUNG, S. L.; JAMIR, L.; SINHA, U. B.; SINHA, D. Experimental and theoretical insight into the adsorption of phenol and 2,4-dinitrophenol onto *Tithonia diversifolia* activated carbon. *Applied Surface Science*, v. 529, p. 147046, 2020. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147046.
84. THOMMES, M.; KANZOW, F.; NEIMARK, A. V.; OLSHANSKII, S.; SCHÜTH, F.; SING, K. S. W.; ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
85. THUE, P. S.; et al. Preparation and characterization of activated carbon from grape pomace for adsorption applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 1, p. 110–121, 2016.
86. TRAN, H. N.; YOU, S.-J.; CHAO, H.-P. Thermodynamic parameters of adsorption processes: a critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 1, p. 104707, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104707.
87. TRAN, C. V.; et al. Phenol removal from wastewater by adsorption: mechanisms and thermodynamics. *Journal of Environmental Management*, v. 285, 2021.
88. VIEIRA, M. L. G.; PINHEIRO, C. P.; SILVA, K. A.; LUTKE, S. F.; CADAVAL, T. R. S. A.; DOTTO, G.; PINTO, L. A. de A. Chitosan and cyanoguanidine-crosslinked chitosan coated glass beads and its

application in fixed bed adsorption. *Chemical Engineering Communications*, v. 206, n. 11, p. 1485–1497, 2019. DOI: 10.1080/00986445.2019.1581618.

89. WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: a mini-review. *Chemical Engineering Journal*, v. 151, n. 1–3, p. 1–9, 2009. DOI: 10.1016/j.cej.2009.02.024.
90. XIE, B.; QIN, J.; WANG, S.; LI, X.; SUN, H.; CHEN, W. Adsorption of phenol on commercial activated carbons: modelling and interpretation. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 17, n. 3, 2020. DOI: 10.3390/ijerph17030789.
91. XU, X. Y.; WANG, D. Y.; LI, Y. P.; DEYRUP, S. T.; ZHANG, H. J. Plant-derived lignans as potential antiviral agents: a systematic review. *Phytochemistry Reviews*, v. 21, n. 1, p. 239–289, 2022. DOI: 10.1007/s11101-021-09758-0.
92. YU, L.; GAMLIEL, D. P.; MARKUNAS, B.; VALLA, J. A. A promising solution for food waste: preparing activated carbons for phenol removal from water streams. *ACS Omega*, v. 6, n. 13, p. 8870–8883, 2021. DOI: 10.1021/acsomega.0c06029.
93. ZAZYCKI, M. A.; GODINHO, M.; PERONDI, D.; FOLETTO, E. L.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. New biochar from pecan nutshells as an alternative and low-cost adsorbent for removing Reactive Red 141 from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, v. 171, p. 57–65, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.10.007.