

Preparação e utilização de bioadsorventes na remoção de arsénio em água

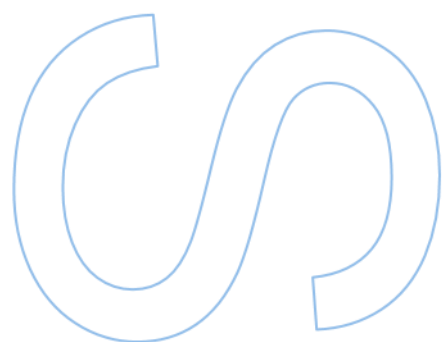
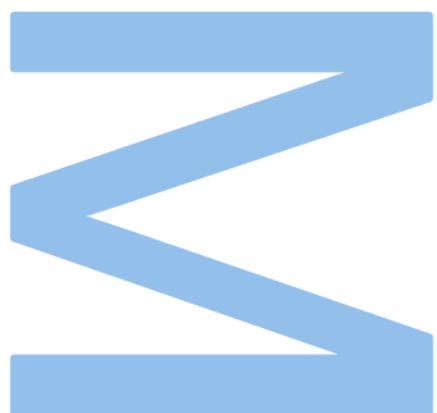
Cláudio Severino Cassavela

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

2025





Preparação e utilização de bioadsorventes na remoção de arsénio em água

Cláudio Severino Cassavela

Dissertação realizada no âmbito do Mestrado em Química
Departamento de Química e Bioquímica
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
2025

Orientador

Paulo Mira Mourão, Investigador Auxiliar, Departamento de Química e Bioquímica da Universidade de Évora

Coorientador

Luís Miguel de Brito e Cunha Álvares Ribeiro, Professor Auxiliar, Departamento de Química e Bioquímica da Universidade do Porto



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“O Kassa ensinou-me que saber é descobrir que nada sei, e que viver bem é parte essencial
dessa descoberta” – Cláudio Kassavela*

Agradecimentos

À conclusão deste trabalho, sinto-me profundamente grato a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a sua realização.

Em primeiro lugar, gostaria de expressar a minha mais sincera gratidão ao meu orientador, Dr. Paulo Mira Mourão, Investigador Auxiliar do Departamento de Química e Bioquímica da Universidade de Évora, pelo seu apoio incondicional, pela disponibilidade constante, pela orientação científica rigorosa e pelos valiosos conselhos que foram essenciais ao longo de todo este percurso. A sua paciência, exigência e entusiasmo pela ciência foram uma fonte constante de inspiração.

Agradeço igualmente ao meu coorientador, Prof. Doutor Luís Miguel de Brito e Cunha Álvares Ribeiro, Professor Auxiliar do Departamento de Química e Bioquímica da Universidade do Porto, pela sua preciosa colaboração, pelas sugestões críticas e construtivas, e pelo tempo e atenção dedicados a este trabalho, mesmo à distância. A sua experiência e perspetiva enriqueceram significativamente esta investigação.

Agradeço também à Universidade de Évora, Universidade de Roma La Sapienza e à Universidade do Porto pelo ambiente académico estimulante e pelos recursos que tornaram este projeto possível. Em particular, reconheço o apoio técnico e humano de colegas, técnicos de laboratório e professores que, com generosidade, partilharam conhecimentos e experiências.

Por fim, e de forma muito especial, agradeço à minha família e amigos pelo apoio incondicional, pela paciência nos momentos de ausência e pela motivação constante — sem vocês, este caminho teria sido muito mais difícil.

Este trabalho é, em grande parte, o resultado do esforço coletivo de todos os que nele acreditaram.

Resumo

Neste trabalho desenvolveram-se adsorventes granulados a partir de carvão ativado em pó de origem lenhocelulósica, utilizando aglutinantes coloidais de sílica (Ludox® AS-40, AM e HS30) através de um processo de granulação por espalhamento em spray, seguido de estabilização térmica a 500 °C em CO₂. Os materiais obtidos demonstraram uma excelente integridade mecânica, estabilidade dimensional e preservação da porosidade, com destaque para o (AC-HS30)g, que apresentou uma área superficial superior à do precursor (861 vs. 825 m²/g). Na adsorção de bisfenol A, todos os grânulos superaram o desempenho do carvão em pó, com o (AC-AS40)g a atingir 54,8 mg/g, valor superior ao de muitos adsorventes descritos na literatura. O processo revelou-se espontâneo, endotérmico e controlado por mecanismos químicos (ligações de hidrogénio, interações π - π), com ajuste preferencial ao modelo de Langmuir e pseudo-segunda ordem. A máxima eficiência ocorreu em meio ácido (pH $\approx$ 2), em concordância com os valores de pH_{pcz} (6,7-7,7) e pKa do bisfenol A ($\sim$ 9,6). A estabilidade estrutural após adsorção e a viabilidade de regeneração térmica reforçam o potencial dos materiais para aplicações em sistemas contínuos. Apesar de não terem sido realizados ensaios em coluna, as propriedades físico-químicas indicam que os grânulos são adequados para operação em leito fixo, recomendando-se ensaios futuros para validação em regime dinâmico.

Palavras-chave: Adsorção, carvão ativado, aglutinantes, ativação, biochar, Ludox.

Abstract

Granular adsorbents were successfully prepared from a commercial powdered activated carbon (AC) using colloidal silica binders (Ludox® AS-40, AM, HS30) via liquid binder spreading, followed by thermal stabilization at 500 °C in CO₂. The granules exhibited excellent mechanical integrity, dimensional stability, and preserved porosity, with (AC-HS30)g even surpassing the precursor's surface area (861 vs. 825 m²/g). In bisphenol A (BA) adsorption, all granular adsorbents outperformed the original (AC)p, with (AC-AS40)g reaching 54.8 mg/g higher than many reported adsorbents. Adsorption was spontaneous, endothermic, and chemically driven (hydrogen bonding, π - π interactions), best described by Langmuir and pseudo-second-order models. Maximum efficiency occurred at acidic pH (~2), consistent with the adsorbents' point of zero charge (pH_{pcz} = 6.7-7.7) and BA's pKa (~9.6). Post-adsorption characterization confirmed structural stability, supporting thermal regeneration potential. Although no fixed-bed column tests were performed, the granules' physical and chemical properties indicate strong suitability for continuous systems. Future work should validate performance in dynamic conditions to enable real-scale water treatment applications.

Keywords: Adsorption, activated carbon, binders, activation, biochar, Ludox.

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	ii
Abstract.....	iii
Lista de Tabelas	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Abreviaturas.....	ix
1. Introdução.....	1
1.1. Contaminação de arsénio em água	2
1.1.1. Limitações das Tecnologias Convencionais e Potencial dos Bioadsorventes	3
1.2. Oliveira, Subprodutos e Sustentabilidade	4
1.2.1. Funcionalização e Desempenho na Remoção de Arsénio	4
1.2.2. Síntese de Abordagem Sustentável.....	5
1.3. Biochar	6
1.4. Bioadsorventes	9
1.5. Aglomerados e processo de granulação.....	9
1.6. Bagaço de azeitona e subproduto do bagaço.....	12
1.7. Carvão ativado.....	14
1.8. Carbonização hidrotérmica.....	15
1.9. Adsorção e caracterização dos adsorventes	17
1.10. Adsorção em fase líquida	18
1.10.1. Modelo de Langmuir.....	18
1.10.2. Modelo de Freundlich	19
Capítulo 2	21
2. Parte experimental	22
2.1. Materiais.....	22
2.1.1. Adsorvente de partida	22
2.1.2. Aglutinantes à base de sílica coloidal	23
2.1.3. Adsorvato (Bisfenol A).....	24
2.1.4. Reagentes auxiliares e gases	24

2.1.5. Água e condições ambientais	24
2.2. Preparação do adsorvente granular	25
2.2.1. Diluição e preparação do aglutinante	25
2.2.2. Processo de granulação.....	25
2.2.3. Secagem e pré-tratamento térmico.....	26
2.3. Estabilização térmica e ativação de adsorventes granulares	27
2.4. Caracterização físico-química dos adsorventes	27
2.5. Ensaio de adsorção de BA	29
Capítulo 3	31
3.1. Granulação por espalhamento de agentes aglutinantes líquidos	32
3.2. Caracterização dos Adsorventes	34
3.2.1. Caracterização Morfológica e textural	34
3.2.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....	38
3.2.3. Difração de Raios X (DRX).....	44
3.2.4. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	46
3.2.5. Ponto de carga zero (pH_{pcz}).....	49
3.3. Adsorção de BA.....	50
3.3.1. Cinética de adsorção	50
3.3.2. Isotérmicas de equilíbrio	52
3.3.3. Efeito do pH.....	55
3.3.4. Termodinâmica da adsorção	57
3.4. Estabilidade dos adsorventes após adsorção	61
3.5. Comparação com outros estudos	63
3.6. Aplicação em sistemas contínuos	64
Capítulo 4	65
4.1. Conclusões	66
4.2. Perspetivas Futuras	68
Capítulo 5	69
5. Referências Bibliográficas.....	70

Lista de Tabelas

Tabela 1. Resumo dos principais aspetos da valorização de resíduos da olivicultura para produção de bioadsorventes aplicáveis à remoção de arsénio em água.	5
Tabela 2. Comparação entre granulação controlada e aglomeração não controlada em processos de adsorção, com enfoque em aplicações ambientais [24,25].	11
Tabela 3. Propriedades dos bioadsorventes derivados do bagaço de azeitona relevantes para a remoção de arsénio em meio aquoso [27-29].	13
Tabela 4. Classificação dos poros em carvões ativados (IUPAC).	15
Tabela 5. Comparação entre os modelos de isotérmica de Langmuir e Freundlich [39,40].	19
Tabela 6. Comparação entre os modelos cinéticos de adsorção [42,43].	20
Tabela 7. Características principais das soluções comerciais de sílica coloidal utilizadas como aglutinantes na granulação do carvão ativado [47].	23
Tabela 8. Condições de granulação e avaliação da estabilidade mecânica dos adsorventes granulados preparados com diferentes ligantes de sílica. Fonte: Elaboração própria com base em Mourão <i>et al.</i> [60].	33
Tabela 9. Características texturais obtidas pela aplicação dos métodos BET e BJH às isotérmicas de adsorção de N ₂ /77 K determinadas em amostras de (AC)p e granulado. Inclui a área superficial aparente (ABET), o V _{mic} e a L. Fonte: Mourão <i>et al.</i> [60].	37
Tabela 10. Quantificação dos elementos principais por análise EDS e pHpcz nas amostras de (AC)p e granulado. Fonte: Mourão <i>et al.</i> [60].	41
Tabela 11. Capacidade experimental máxima de adsorção do BA e parâmetros calculados dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos pelo ajuste às isotérmicas experimentais em carvões activados em pó e granulados. Fonte: Mourão <i>et al.</i> [60]. ..	54
Tabela 12. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de BA no adsorvente granulado (AC-AS40)g.	58
Tabela 13. Comparação da capacidade máxima de adsorção de BA entre o (AC-AS40)g e outros adsorventes reportados na literatura.	63

Lista de Figuras

Figura 1. Projeto LIFE BIOAs	1
Figura 2. Distribuição geográfica das regiões mais afetadas pela contaminação de arsénio em águas subterrâneas a nível mundial [3].	3
Figura 3. Fluxograma do processo de valorização de resíduos da indústria do azeite para a produção de bioadsorventes. Fonte: Elaboração própria.	6
Figura 4. Potencial estimado de adsorção de arsénio (escala qualitativa de 1 a 5) dos biochar	7
Figura 5. Avaliação qualitativa da estabilidade química (escala de 1 a 5) dos biochar reportados na literatura recente [16].	8
Figura 6. Exemplos de aglomerados de partículas carbonáceas formadas em meio aquoso [26].	11
Figura 7. Esquema representativo da valorização do bagaço de azeitona para produção de bioadsorventes [26].	13
Figura 8. Esquema do processo de HTC aplicado à produção de bioadsorventes [34].	16
Figura 9. (AC)p utilizado como material precursor para a granulação.....	22
Figura 10. Processo de granulação do (AC)p por espalhamento do aglutinante líquido.	26
Figura 11. Imagens dos grânulos formados com aglutinantes de silicato preparados a partir de sílicas coloidais Ludox® (AS-40, AM, HS30), evidenciando a integridade estrutural, a uniformidade de tamanho e a ausência de fissuras ou fragmentação após as etapas de secagem e estabilização térmica. Fonte: Mourão <i>et al.</i> [60].	34
Figura 12. Isotérmicas de adsorção/dessorção de nitrogénio a 77 K para o (AC)p e para os adsorventes granulados (AC-AS40)g, (AC-AM30)g e (AC-HS30)g, evidenciando a mudança de tipo de isotérmicas e a presença de histerese H4 nos materiais granulados. Fonte: Mourão <i>et al.</i> [60].	35

Figura 13. Imagens de SEM a 100 μm (coluna esquerda) e 4 μm (coluna direita) para as amostras (AC)p, (AC-AM30)g, (AC-AS40)g e (AC-HS30)g, mostrando a evolução morfológica após a granulação. Fonte: Mourão <i>et al.</i> [60].	39
Figura 14. Espectros de EDS (a–d) e imagem de SEM (e) do grânulo (AC-HS30)g, com as áreas Z2 e Z3 marcadas para análise local da composição elementar. Fonte: Mourão <i>et al.</i> [60].	43
Figura 15. Padrões de DRX do (AC)p e do adsorvente granulado (AC-AM30)g, evidenciando a natureza amorfa dos materiais antes e após a granulação. Fonte: Mourão <i>et al.</i> [60].	44
Figura 16. Espectros FTIR do (AC)p e do adsorvente granulado (AC-HS30)g, antes e após a adsorção do BA, evidenciando a manutenção da química superficial e a integração do aglutinante de sílica. Fonte: Mourão <i>et al.</i> [60].	47
Figura 17. Perfis cinéticos de adsorção do BA em amostras de (AC)p e granulado (AC-AS40)g, evidenciando a diferença no tempo de equilíbrio e na capacidade adsortiva. Fonte: Mourão <i>et al.</i> [60].	50
Figura 18. Isotérmicas experimentais de adsorção de BA em amostras de (AC)p e granulado (AC-AM30)g, (AC-HS30)g e (AC-AS40)g, evidenciando a superioridade dos materiais granulados. Fonte: Mourão <i>et al.</i> [60].	53
Figura 19. Influência do pH inicial da solução na capacidade de adsorção do BA pelo adsorvente granulado (AC-AS40)g, evidenciando a máxima eficiência em meio ácido. Fonte: Mourão <i>et al.</i> [60].	56
Figura 20. Influência da temperatura na adsorção do BA em amostras de CA granulado (AC-AS40)g e (AC-AM30)g, para diferentes concentrações iniciais. Fonte: Mourão <i>et al.</i> [60].	59
Figura 21. DRX do adsorvente granulado (AC-HS30)g antes e após a adsorção de BA, evidenciando a manutenção da estrutura amorfa. Fonte: Mourão <i>et al.</i> [60].	61

Lista de Abreviaturas

ABET	Área superficial aparente
AC	Carvão ativado
ATR	Reflexão total atenuada
BA	Bisfenol A
BET	Método Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett–Joyner–Halenda
C_{eq}	Concentração de equilíbrio
(AC)p	Cartão ativado em pó
COV	Compostos orgânicos voláteis
CEMUP	Centro de Materiais da Universidade do Porto
DRX	Difração de Raios-x
EDS	Espectroscopia de Raios x por Dispersão de Energia
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
FCUP	Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
FCT	Fundação para a Ciência e Tecnologia
FEI	Field Electron and Ion Company
FEG	Field Emission Gun
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformação de Fourier
HTC	Carbonização Hidrotérmica
K_F	Constante de adsorção de Freundlich
K_L	Constante de adsorção de Langmuir
k_1	Constante de pseudo-primeira ordem
k_2	Constante de pseudo-segunda ordem
k_d	Coeficiente de distribuição
L	Largura média de poro
Milli-Q	Merck Kgaa
N_A	Número de avogado
n_{ads}	Quantidade de gás adsorvido
n_F	Expoente de Freundlich
n_{ml}	Capacidade da monocamada
OMS	Organização mundial da saúde
OMWW	Águas residuais de lagares de azeite

PCZ	Ponto de carga zero
PFO	Pseudo-primeira ordem
PME	Pequenas e médias empresas
PSO	Pseudo-segunda ordem
q_e	Quantidade adsorvida do equilíbrio
q_t	Quantidade adsorvida em t
Q_{max}	Capacidade máxima de adsorção
$(Q_{ads})_{max}$	Capacidade de adsorção máxima
REEE	Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrónicos
RMSE	Raiz do erro quadrático médio
R^2	Coeficiente de determinação
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento
SBET	Área Superficial Específica
SEM-FEG	Microscopia Eletrónica de Varredura com Emissão de Campo
SSE	Soma dos Erros Quadrados
UP	Universidade do Porto
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível
V_t	Volume poroso total
V_{mic}	Volume microporoso

1.Introdução

Esta tese de mestrado foi desenvolvida em co-orientação entre a Universidade de Évora (UÉvora) e a Universidade do Porto (UP), no âmbito do projeto europeu LIFE BIOAs (LIFE19). Este projeto, cuja imagem gráfica está representada na Figura 1, envolve seis parceiros de Itália e Portugal. A coordenação está a cargo da CA Recycling, uma empresa de investigação e desenvolvimento (I&D) especializada na conceção e implementação de processos inovadores para a recuperação de resíduos de equipamentos elétricos e eletrónicos (REEE), minerais complexos e resíduos mineiros. A CA Recycling é uma spin-off criada em 2008 por investigadores universitários, em parceria com pequenas e médias empresas (PME) na área da reciclagem e tratamento de resíduos industriais. O seu objetivo inicial era transferir uma patente inovadora para a reciclagem de pilhas alcalinas usadas.

Os outros parceiros do projeto são: Technosind, HTR (High Tech Recycling), ALFO ENERGIA, TALETE e Universidade de Évora.

O principal objetivo do projeto LIFE BIOA é demonstrar a produção de um bioadsorvente inovador através da carbonização hidrotérmica do bagaço de azeitona, um subproduto da indústria olivícola, e a sua aplicação na purificação de água contaminada com arsénio, de acordo com a diretiva europeia sobre a qualidade da água para consumo humano.



Figura 1. Projeto LIFE BIOAs

1.1. Contaminação de arsénio em água

A contaminação da água potável por metais pesados representa um dos maiores desafios ambientais e de saúde pública do século XXI. O arsénio (As), em particular, é reconhecido pela sua elevada toxicidade e ampla distribuição geográfica, sobretudo em águas subterrâneas. Este metaloide pode ter origem natural, resultante da meteorização de rochas arsenicais, ou antropogénica, associada a atividades humanas como a mineração, uso de pesticidas, combustão de combustíveis fósseis e descarga de efluentes industriais [1,2].

Devido à sua elevada solubilidade e mobilidade em ambientes aquáticos, o arsénio pode atingir níveis perigosos em águas destinadas ao consumo humano. Estima-se que cerca de 230 milhões de pessoas, em particular na Ásia e na Europa, estejam expostas a concentrações superiores ao limite de 10 µg/L estabelecido pela Organização Mundial de Saúde (OMS) [3]. Na Europa, países como a Hungria, Polónia, Roménia, Eslováquia e também a Itália enfrentam desafios significativos relacionados com a contaminação natural de aquíferos sedimentares, sendo que, em Itália, regiões como o Vale do Pó e a Toscana registam frequentemente concentrações acima do limite de 10 µg/L recomendado pela OMS [4]. Para além destes, outros países europeus apresentam situações localizadas com níveis preocupantes de arsénio nas águas subterrâneas, entre os quais se destaca Portugal, particularmente em zonas do Centro e Sul do país, associadas a formações geológicas específicas.

As principais formas de arsénio presentes na água são as espécies inorgânicas: arsenito [As(III)], mais prevalente em ambientes redutores, e arseniato [As(V)], predominante em condições oxidantes. O As(III) é mais tóxico e de remoção mais difícil [1,5]. A ingestão prolongada de água contaminada pode provocar cancro da pele, pulmões, bexiga e rins, além de alterações neurológicas e endócrinas [6]. A Figura 2 apresenta um mapeamento das regiões mais afetadas pela contaminação de arsénio em águas subterrâneas a nível mundial, evidenciando a gravidade e abrangência deste problema em diversos continentes.

1.1.1. Limitações das Tecnologias Convencionais e Potencial dos Bioadsorventes

As tecnologias convencionais de remoção de arsénio, como a coagulação, permuta iónica, osmose inversa e filtração por membranas, são eficazes, mas apresentam limitações em termos de custo, acessibilidade e gestão de resíduos, sobretudo em contextos rurais ou economicamente desfavorecidos [7]. Neste contexto, os bioadsorventes surgem como uma alternativa sustentável, com grande potencial para substituir ou complementar as tecnologias existentes. Produzidos a partir de biomassa vegetal, resíduos agroindustriais ou outras fontes renováveis, estes materiais têm demonstrado capacidade significativa para adsorver contaminantes como o arsénio, através de mecanismos físico-químicos como a permuta iónica, adsorção superficial e complexação [4,5]. A investigação e desenvolvimento de bioadsorventes adaptados às condições hidrológicas e geológicas específicas da Europa representa um passo essencial rumo a soluções eficazes e ambientalmente sustentáveis para o tratamento de água potável.

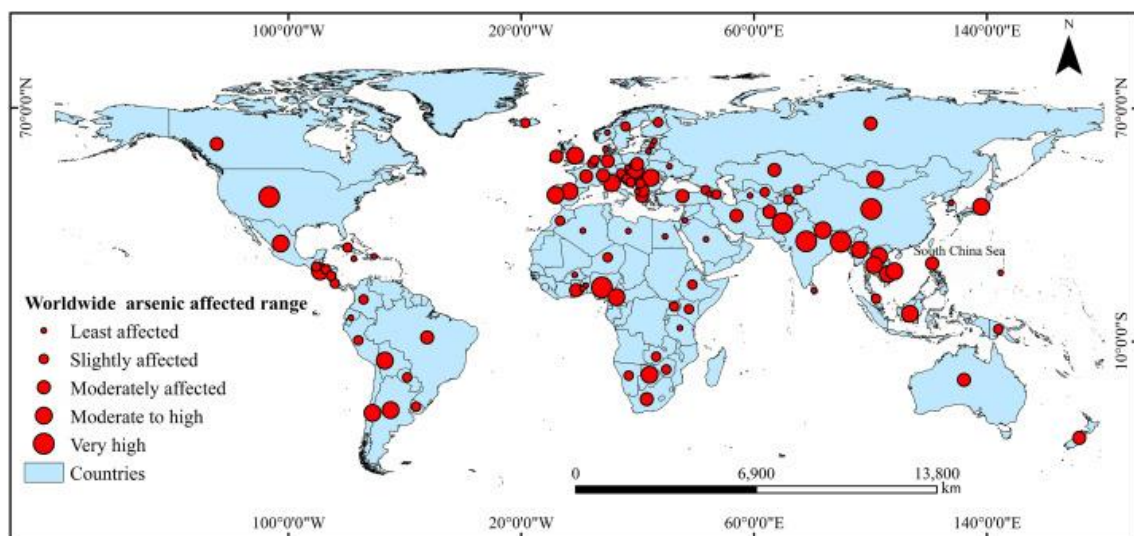


Figura 2. Distribuição geográfica das regiões mais afetadas pela contaminação de arsénio em águas subterrâneas a nível mundial [3].

Na figura 2 é patente que a contaminação por arsénio de águas subterrâneas apresenta áreas críticas na Ásia (como Bangladesh, Índia e China), bem como em países europeus como Hungria, Polónia, Roménia e Eslováquia. A representação evidencia a variabilidade geológica e antropogénica dos focos de contaminação, reforçando a necessidade de estratégias regionais específicas para o tratamento de água potável.

1.2. Oliveira, Subprodutos e Sustentabilidade

A olivicultura é uma atividade agrícola profundamente enraizada na região mediterrânica, com elevada importância económica, social e ambiental [8]. Anualmente, a produção mundial de azeite ultrapassa os 2,5 milhões de toneladas, sendo os países mediterrânicos, como Espanha, Itália, Grécia, Tunísia e Marrocos, os principais produtores [9]. Contudo, esta atividade gera uma quantidade significativa de resíduos sólidos e líquidos, como o bagaço de azeitona, folhas e podas de oliveira e as águas residuais de lagar (*olive mill wastewater – OMWW*), que possuem elevada carga poluente, incluindo compostos fenólicos, ácidos orgânicos e matéria orgânica recalcitrante, em quantidades assinaláveis [10,11].

Esta realidade tem incentivado a adoção de estratégias de bioeconomia circular, com vista à valorização desses subprodutos agroindustriais. Uma dessas abordagens consiste na sua conversão em bioadsorventes de elevado desempenho, como carvões ativados preparados por processos de carbonização térmica ou ativação química [9,12]. Os materiais resultantes destacam-se pelas suas propriedades texturais e químicas: apresentam elevada área superficial, microporosidade otimizada e uma superfície rica em grupos funcionais ativos, fundamentais para a adsorção de metais pesados como o arsénio [13].

1.2.1. Funcionalização e Desempenho na Remoção de Arsénio

A funcionalização dos carvões ativados com óxidos metálicos, como óxidos de ferro, manganês ou misturas binárias, tem demonstrado resultados particularmente promissores na remoção de arsénio em contextos críticos de purificação de água, incluindo: (i) tratamento de água para consumo humano em regiões com contaminação geogénica; (ii) tratamento de águas residuais industriais, nomeadamente das indústrias farmacêutica, têxtil, mineira e de semicondutores, onde o arsénio surge como contaminante persistente; (iii) recuperação de efluentes agrícolas e de curtumes, historicamente expostos a compostos arsenicais; e (iv) pré-tratamento de águas destinadas a reutilização em processos industriais sensíveis. Esta modificação permite aumentar a seletividade e capacidade de adsorção de arsénio, tanto nas formas trivalente (As(III)) como pentavalente (As(V)) [13,14]. Para além da eficácia técnica, estes materiais funcionais apresentam vantagens económicas e ambientais, ao promoverem a redução do passivo ambiental associado à produção de azeite (através

da valorização de resíduos como matéria-prima para carvões ativados) e, simultaneamente, proporcionarem soluções de baixo custo e grande aplicabilidade em sistemas de tratamento de água descentralizados, especialmente em comunidades rurais e carenciadas [12,14].

1.2.2.Síntese de Abordagem Sustentável

A valorização dos resíduos da olivicultura, nomeadamente do bagaço de azeitona, surge assim como uma estratégia inovadora, sustentável e alinhada com os princípios da economia circular. Esta abordagem permite unir a gestão eficiente de resíduos agrícolas com a remediação de águas contaminadas, contribuindo para resolver dois dos principais desafios ambientais da atualidade: a poluição hídrica e a gestão de resíduos agroindustriais. A Tabela 1 resume os principais aspetos ambientais, técnicos e socioeconómicos relacionados com a valorização do bagaço de azeitona na produção de bioadsorventes. A Figura 3 ilustra de forma esquemática o processo de valorização de resíduos da olivicultura, desde a geração dos subprodutos até à sua conversão em bioadsorventes aplicáveis à remoção de arsénio em água.

Tabela 1. Resumo dos principais aspetos da valorização de resíduos da olivicultura para produção de bioadsorventes aplicáveis à remoção de arsénio em água.

Aspeto	Descrição
Problema ambiental	Elevada produção de OMWW, bagaço, folhas e podas com elevada carga orgânica e compostos tóxicos [8,10].
Principais resíduos	Bagaço de azeitona, folhas de oliveira, águas residuais de lagar (OMWW), resíduos de poda [9].
Valorização como bioadsorventes	Produção de carvões ativados e bioadsorventes funcionais com propriedades adsorventes adequadas para a remoção de arsénio [12,13].
Aplicações	Sistemas descentralizados de tratamento de água, especialmente em zonas rurais com contaminação por arsénio [13,14].
Benefícios ambientais e socioeconómicos	Redução do passivo ambiental, promoção da economia circular e criação de soluções acessíveis para comunidades vulneráveis [11,14].



Figura 3. Fluxograma do processo de valorização de resíduos da indústria do azeite para a produção de bioadsorventes.
Fonte: Elaboração própria.

Os resíduos agroindustriais, como o bagaço de azeitona e as águas residuais de lagar, são transformados através de etapas de secagem, moagem, carbonização e ativação, originando materiais com elevada capacidade de adsorção de arsénio, aplicáveis em sistemas descentralizados de tratamento de água.

1.3. Biochar

O biochar é um material carbonáceo produzido pela pirólise de biomassa em atmosfera controlada, apresentando elevada estabilidade química, ampla área superficial e uma grande diversidade de grupos funcionais ativos que favorecem a adsorção de metais pesados, como o arsénio [18]. As suas propriedades podem ser ainda otimizadas por modificações físico-químicas, como a funcionalização com metais, que aumentam a seletividade e capacidade de adsorção [19]. Entre as diversas estratégias de valorização de subprodutos da olivicultura, como o bagaço de azeitona, destaca-se a produção de biochar, um material com potencial na remoção de arsénio de águas contaminadas, tanto naturais como residuais. Esta solução não só reforça os princípios da economia circular, como representa uma alternativa técnica viável e ambientalmente segura para o tratamento descentralizado de água. A contaminação de águas subterrâneas e superficiais por arsénio continua a ser uma das principais preocupações ambientais e

sanitárias na Europa, exigindo soluções inovadoras, sustentáveis e economicamente acessíveis [15]. Neste contexto, os bioadsorventes, com destaque para o biochar, têm demonstrado elevado desempenho, conjugando eficácia na remoção de poluentes, sequestro de carbono e melhoria da qualidade do solo [16,17].

A avaliação qualitativa das propriedades dos biochar utilizados em aplicações ambientais permite distinguir os materiais quanto à remoção de contaminantes e à estabilidade em meio aquoso. A Figura 4 apresenta o potencial de adsorção de arsénio para diferentes biochar, incluindo casca de arroz, palha de trigo, resíduos de lamas, bambu e biochar modificado com ferro, com base em estudos recentes sobre aplicações ambientais [18,19]. Os biochar modificados com ferro evidenciam uma maior afinidade pelas espécies de arsénio devido à presença de grupos funcionais Fe-O-H , que favorecem os mecanismos de complexação e troca iónica [18,19]. A Figura 5 mostra a estabilidade química dos biochar em função da biomassa de origem, de acordo com revisões sobre o comportamento destes materiais em solos e sistemas aquáticos [16]. Os biochar lenhocelulósicos apresentam maior estabilidade estrutural e menor libertação de compostos solúveis, enquanto os biochar de biomassa herbácea ou de estrume revelam maior propensão para a degradação química e lixiviação [16]. Os biochar de resíduos agrícolas ou de fruta ocupam posições intermédias, refletindo diferenças naturais de composição [16,18]. Esta comparação realça a importância da seleção adequada da biomassa e das condições de produção para o tratamento de águas contaminadas com arsénio, contribuindo para soluções sustentáveis na remediação ambiental [15-19].

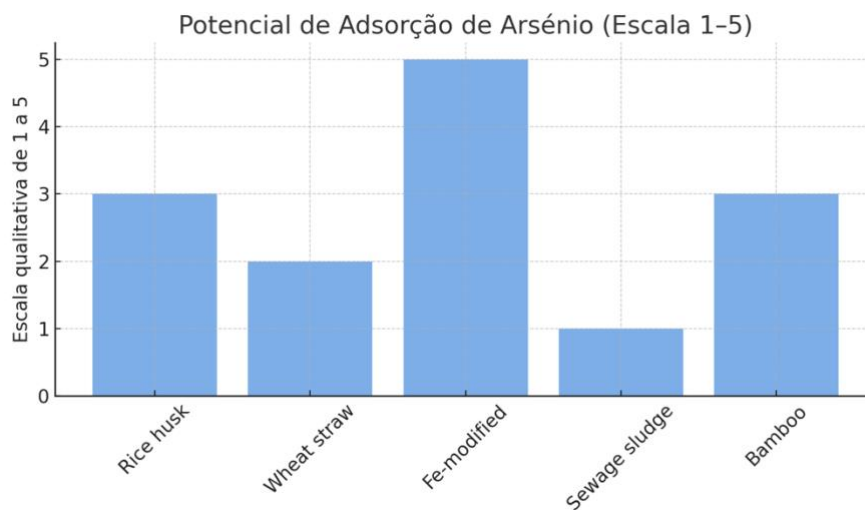


Figura 4. Potencial estimado de adsorção de arsénio para diferentes tipos de biochar. Os valores representam uma avaliação comparativa qualitativa baseada nas características físico-químicas reportadas na literatura. [18,19].

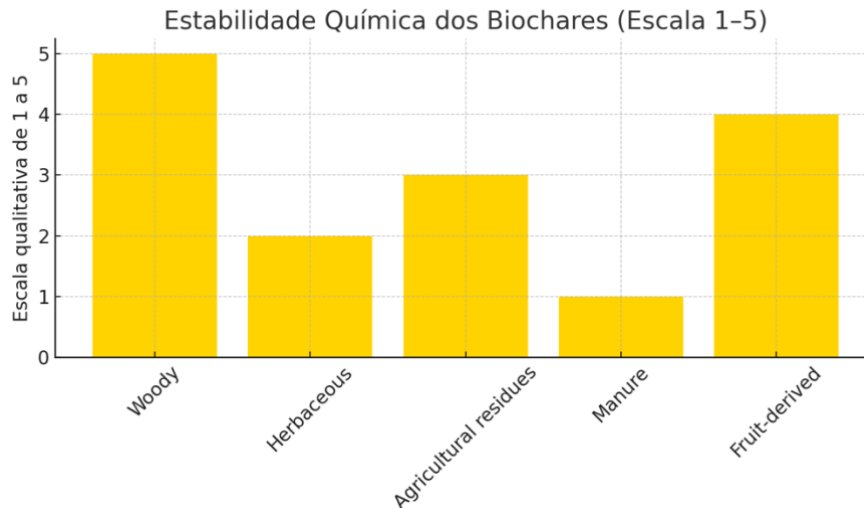


Figura 5. Estabilidade química dos biochar. A estabilidade reflete o grau de resistência à degradação e à lixiviação em sistemas aquosos. [16].

Destacam-se os biochar desenvolvidos com foco em personalização, modificação e aplicações ambientais específicas. Os biochar derivados de madeira apresentam uma maior estabilidade estrutural e química em comparação com os biochar produzidos a partir de biomassa herbácea ou de resíduos agrícolas, característica essencial para aplicações prolongadas em ambientes aquáticos e edáficos. Esta maior estabilidade está diretamente associada à sua composição lenhocelulósica mais rica em lenhina, que confere um maior grau de aromaticidade e resistência à degradação microbiana. Em ambientes aquáticos, esta propriedade minimiza a lixiviação de compostos orgânicos solúveis e a desagregação física do material, garantindo uma eficiência contínua na adsorção de contaminantes como o arsénio, mesmo sob variações de pH, salinidade ou turbulência. No solo, a estabilidade prolongada permite que o biochar atue não só como adsorvente, mas também como agente de sequestro de carbono e condicionador físico-químico do solo, contribuindo para a melhoria da retenção hídrica, da atividade microbiana benéfica e da disponibilidade de nutrientes. Esta superioridade estrutural dos materiais carbonosos derivados de fontes lenhosas, como a madeira ou mesmo os caroços de azeitona, cuja robustez estrutural é realçada na produção de carvões ativados estáveis e eficazes em sistemas aquáticos [12]. Assim, embora os biochars de outras origens possam apresentar custos mais baixos ou maior capacidade inicial de adsorção, os biochars lenhosos são preferíveis quando a longevidade e a integridade do material no meio são fatores críticos.

1.4. Bioadsorventes

Os bioadsorventes são geralmente preparados a partir de biomassa lenhocelulósica como resíduos vegetais, subprodutos agroindustriais ou materiais orgânicos de baixo custo. Após processos de carbonização, ativação térmica e/ou química, estes materiais adquirem propriedades adsorventes significativas, nomeadamente elevadas áreas superficiais, abundância de grupos funcionais ativos e porosidade adequada [20].

No caso específico dos resíduos da indústria oleícola, como o bagaço de azeitona, a transformação em bioadsorventes tem sido intensamente estudada. Estes materiais demonstram uma elevada capacidade de adsorção de compostos fenólicos e metais pesados, incluindo o arsénio, devido à sua estrutura rica em lenhina, celulose e compostos fenólicos, que proporcionam múltiplos mecanismos de interação com os contaminantes [21]. Vários estudos reforçam que os bioadsorventes de origem vegetal se apresentam como alternativas ecológicas e economicamente viáveis face aos adsorventes convencionais, com um desempenho robusto na remoção de poluentes e compatibilidade com sistemas descentralizados de tratamento de águas [22].

Além disso, a utilização destes materiais enquadra-se numa abordagem de bioeconomia circular, ao transformar resíduos agrícolas de difícil gestão em materiais funcionais com valor ambiental, promovendo simultaneamente a redução da carga poluente e a valorização sustentável dos subprodutos agrícolas.

1.5. Aglomerados e processo de granulação

Como referido anteriormente, a eficiência dos bioadsorventes está intimamente associada às suas propriedades físico-químicas, nomeadamente, área superficial específica, porosidade e densidade de grupos funcionais ativos. Contudo, para além da composição química intrínseca, a forma como as partículas se organizam e interagem no meio aquoso é um fator crítico que condiciona diretamente a performance do sistema adsorvente. Neste contexto, compreender a dinâmica de formação de aglomerados e, sobretudo, dominar processos de granulação controlada, torna-se essencial para o desenvolvimento de materiais adsorventes funcionais, estáveis e escaláveis. Em química, o termo aglomerado (ou cluster) designa um agregado finito de átomos, moléculas ou partículas, cujas dimensões se posicionam entre os sistemas moleculares discretos e os sólidos macroscópicos contínuos. Estes sistemas intermédios exibem

propriedades físicas e químicas singulares, frequentemente distintas das suas contrapartes isoladas ou bulk, devido a efeitos como o aumento da relação superfície-volume, confinamento quântico e arranjos geométricos específicos da agregação [23]. Nos últimos anos, os aglomerados têm ganho crescente relevância na química ambiental, especialmente na concepção de materiais avançados para remediação de águas contaminadas, atuando quer como adsorventes diretos, devido à sua elevada área superficial e centros ativos de “alta energia”, isto é, locais na superfície do material onde a energia de ligação é significativamente maior, frequentemente associados a defeitos estruturais, bordas de camadas, átomos não saturados ou grupos funcionais altamente reativos (como -OH, -COOH ou metais de transição expostos). Estes sítios apresentam uma maior afinidade termodinâmica por espécies poluentes, como os iões de arsénio ou mercúrio, promovendo interações mais fortes (quimissorção) em vez da simples adsorção física. Esta característica torna-os particularmente eficazes na remoção seletiva de contaminantes inorgânicos, como o arsénio e o mercúrio, e de micropoluentes orgânicos emergentes [24].

Contudo, em meio aquoso, a tendência natural destes aglomerados para sofrer agregação espontânea representa um sério desafio operacional: a formação de agregados excessivamente grandes ou densos pode comprometer a eficiência do processo, reduzindo a área superficial acessível, gerando heterogeneidade na dispersão das partículas, bloqueando poros ativos e, conseqüentemente, diminuindo a cinética de adsorção e a capacidade global de retenção de contaminantes [25]. Para contornar estas limitações, a granulação controlada tem emergido como uma solução tecnológica promissora, permitindo a formação intencional de grânulos com dimensões, morfologia, porosidade e resistência mecânica otimizadas, garantindo uma melhor dispersão hidrodinâmica, estabilidade física em fluxo contínuo e acessibilidade aos centros ativos. Tais grânulos são particularmente adequados para aplicações em leitos fixos, colunas de percolação, filtros de fluxo descendente ou sistemas híbridos adsorção-membrana, onde mantêm a integridade estrutural e um desempenho consistente ao longo do tempo [24,25]. A Figura 6 ilustra exemplos representativos de aglomerados de partículas carbonosas, destacando a morfologia típica resultante da aglomeração não controlada em meio aquoso, e as limitações operacionais que dela decorrem para processos de adsorção à escala real. Observa-se a tendência para a formação de estruturas compactas e irregulares, com limitação na acessibilidade aos centros ativos e redução da área superficial efetiva disponível para o processo de adsorção [25].

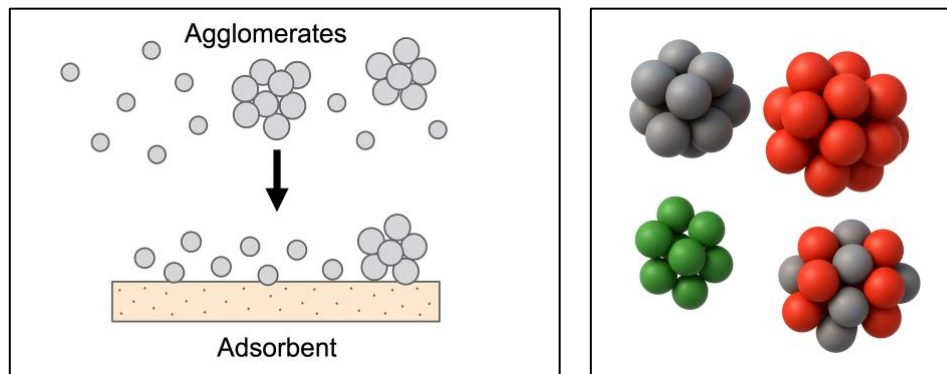


Figura 6. Exemplos de aglomerados de partículas carbonáceas formadas em meio aquoso [26].

Para ilustrar estas diferenças, a Tabela 2 apresenta uma comparação entre os sistemas com granulação controlada e aqueles com aglomeração não controlada, evidenciando os principais impactos estruturais, operacionais e cinéticos que influenciam diretamente o desempenho dos bioadsorventes em sistemas reais de tratamento de água.

Tabela 2. Comparação entre granulação controlada e aglomeração não controlada em processos de adsorção, com enfoque em aplicações ambientais [24,25].

Aspeto	Granulação Controlada	Aglomeração não Controlada
Definição	Formação intencional de grânulos com tamanho e estrutura uniformes	Formação espontânea e desorganizada de aglomerados em suspensão
Tamanho	Ajustável (0,2 mm a 20 mm) consoante a aplicação	Variável e imprevisível; formação de aglomerados compactos
Área superficial efetiva	Elevada e previsível; centros ativos acessíveis	Reduzida; bloqueio de poros e zonas de baixa acessibilidade
Porosidade	Controlada e aberta, favorecendo a difusão	Não controlada; risco de poros internos inacessíveis
Resistência mecânica	Elevada; adequada para reatores e leitos fixos	Baixa estabilidade; risco de fragmentação ou sedimentação
Cinética de adsorção	Rápida e eficiente	Lenta; afetada pela heterogeneidade e limitações internas
Aplicação em sistemas híbridos	Recomendada; integração eficaz com processos de membrana ou biocatálise	Prejudicada; favorece a formação de incrustações e reduz a eficiência geral do sistema

A compreensão da formação e comportamento de aglomerados, bem como o domínio de técnicas de granulação adaptadas ao tipo de bioadsorvente, são aspetos fundamentais para otimizar sistemas de tratamento de água. Esta base teórica será importante para interpretar os resultados obtidos experimentalmente no âmbito desta dissertação, especialmente nas secções relativas à caracterização morfológica e ao desempenho cinético dos materiais preparados.

1.6. Bagaço de azeitona e subproduto do bagaço

Um dos subprodutos mais representativos e abundantes da indústria oleícola é o bagaço de azeitona, um resíduo sólido resultante da extração do azeite. Este é constituído maioritariamente por polpa residual, fragmentos de caroço e água retida, sendo tradicionalmente considerado um passivo ambiental, devido à sua elevada carga orgânica, baixa biodegradabilidade e potencial fitotóxico [26].

Do ponto de vista químico, o bagaço apresenta uma composição rica em lenhina, celulose, hemicelulose e compostos fenólicos, o que lhe confere um elevado potencial de valorização como matéria-prima para a preparação de bioadsorventes. Estas características estruturais proporcionam sítios de adsorção ativos, suscetíveis de interagir com espécies contaminantes como os iões de arsénio, através de mecanismos como permuta iónica, complexação e adsorção físico-química [27].

A preparação de bioadsorventes a partir de bagaço de azeitona é geralmente realizada por ativação térmica e/ou química, com o objetivo de melhorar as propriedades texturais e superficiais do material. Estas técnicas permitem aumentar a área superficial, ampliar o volume de poros e introduzir grupos funcionais como hidroxilo ($-OH$) e ácido carboxílico ($-COOH$), essenciais para a adsorção de contaminantes inorgânicos em meio aquoso [28].

Estudos demonstram que os carvões ativados obtidos a partir deste resíduo podem apresentar áreas superficiais superiores a $600 \text{ m}^2/\text{g}$, porosidade bem desenvolvida e superfície funcionalizada com carga negativa, o que favorece a captura de espécies de arsénio ($As(III)$ e $As(V)$), especialmente em valores de pH superiores ao ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do material, que ronda os 3,5 [28,29]. A Tabela 3 resume as principais propriedades físico-químicas dos bioadsorventes derivados do bagaço de azeitona, com destaque para os parâmetros mais relevantes no contexto da adsorção de arsénio.

Tabela 3. Propriedades dos bioadsorventes derivados do bagaço de azeitona relevantes para a remoção de arsénio em meio aquoso [27-29].

Propriedade do bioadsorvente	Relevância para remoção de arsénio
Área superficial elevada (> 600 m²/g)	Aumenta a interação entre o adsorvente e os iões arsenicais
Porosidade (meso e micro)	Facilita a difusão e retenção de As(III) e As(V)
Grupos funcionais ácidos (-OH, -COOH)	Promovem ligações por permuta iónica e complexação com arsénio
Carga superficial negativa	Atrai espécies catiónicas e neutras, dependendo do pH do meio
Estabilidade físico-química	Permite reutilização e aplicação em sistemas reais de tratamento
Origem renovável	Reduz os custos de produção e favorece a economia circular

Para além das propriedades intrínsecas do material, importa salientar a possibilidade de valorização integrada do bagaço e dos seus subprodutos, incluindo o caroço de azeitona, que pode ser utilizado como biocombustível ou fonte energética no próprio processo de ativação térmica. Esta abordagem favorece o conceito de utilização em cascata de recursos, maximizando o aproveitamento de resíduos agroindustriais [26]. A Figura 7 ilustra o conceito de valorização do bagaço de azeitona para produção de bioadsorventes aplicáveis à remoção de arsénio, incluindo as etapas principais de pré-tratamento, ativação e aplicação final.

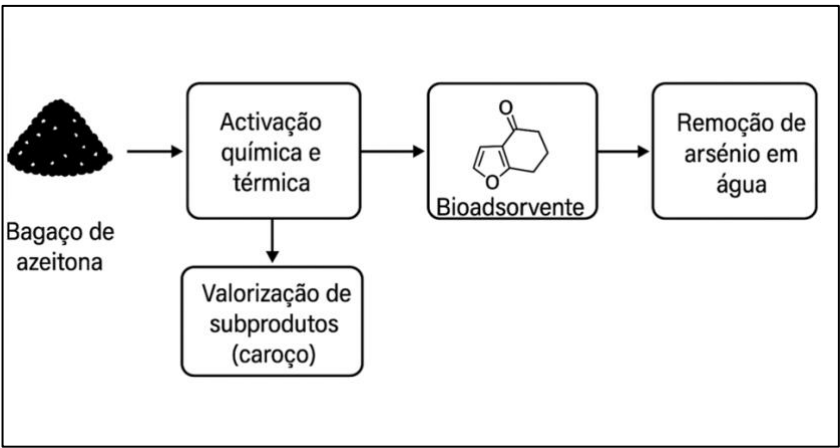


Figura 7. Esquema representativo da valorização do bagaço de azeitona para produção de bioadsorventes [26].

O processo inclui a secagem, trituração, ativação (térmica ou química) e aplicação em sistemas aquosos contaminados com arsénio. Destaca-se ainda a valorização

energética do caroço de azeitona como parte da cadeia de produção circular [26]. A utilização do bagaço de azeitona como matéria-prima para bioadsorventes representa, assim, uma estratégia ambientalmente sustentável e tecnicamente viável para a remediação de águas contaminadas, estando alinhada com os princípios de gestão integrada de resíduos e tratamento descentralizado de água.

1.7. Carvão ativado

No contexto da adsorção em meio aquoso, o carvão ativado (AC) destaca-se como adsorvente convencional de alta eficiência, amplamente empregue na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos, incluindo metais pesados como o arsénio, graças à sua estrutura altamente porosa, vasta área superficial (frequentemente superior a 1000 m²/g) e diversidade de grupos funcionais superficiais (carboxilo, lactona, fenol, entre outros) que favorecem tanto a adsorção física quanto a quimissorção [30]. Este material pode ser produzido a partir de múltiplos precursores, biomassa lenhocelulósica (resíduos agrícolas, bagaço de azeitona), carvão mineral, resíduos urbanos, mediante carbonização seguida de ativação (física, química ou híbrida), etapa que define a porosidade, a química superficial e, conseqüentemente, a afinidade por contaminantes específicos [31]. As propriedades finais, incluindo a distribuição dos poros (micro, meso e macroporos) e a densidade dos centros ativos são determinadas pelo precursor e pelas condições de ativação, influenciando diretamente a eficiência na remoção de As(III) e As(V), sendo esta última mais facilmente adsorvida devido à sua carga negativa a pH neutro, enquanto a forma trivalente, mais tóxica e neutra, requer funcionalização ou ajuste do pH para otimização [32]. Estudos reportam capacidades de adsorção na ordem dos 30 mg/g, dependendo da matriz e do tratamento superficial, com desempenho maximizado mediante a otimização dos parâmetros operacionais (pH, tempo de contacto, granulometria e dosagem) [30,32]. Para além da eficácia técnica, o carvão ativado é economicamente viável, regenerável e está alinhado com princípios de economia circular, sobretudo quando derivado de resíduos, como o bagaço de azeitona, servindo como plataforma versátil para o desenvolvimento de bioadsorventes híbridos ou funcionalizados, com seletividade reforçada para poluentes emergentes ou metais específicos.

Tabela 4. Classificação dos poros em carvões ativados (IUPAC).

Tipos de Poros	Faixa de Diâmetro (NM)	Função principal na Adsorção
Microporos	< 2nm	Adsorção de moléculas pequenas, principais contribuintes para a área superficial específica.
Mesoporos	2 - 50 nm	Facilitam o transporte de massa e adsorção de moléculas maiores ou iões hidratados (ex. As(V)).
Macroporos	> 50 nm	Atuam como canais de transporte, permitindo acesso rápido aos poros menores, não contribuem significativamente para a área superficial

1.8. Carbonização hidrotérmica

Embora o AC convencional continue a ser amplamente utilizado como adsorvente, o seu processo de produção, que exige temperaturas elevadas e pré-secagem da biomassa, implica custos energéticos significativos, limitando a sua sustentabilidade em larga escala; como alternativa promissora, tem-se destacado a carbonização hidrotérmica (HTC), uma tecnologia termoquímica inovadora que converte biomassa húmida diretamente em materiais carbonosos funcionais, conhecidos como hidrochar, sem necessidade de secagem prévia [33]. Realizada em meio aquoso, sob temperatura moderada (180-350°C) e pressão elevada (2-10MPa) em reatores fechados (autoclaves), a HTC promove reações simultâneas de hidrólise, desidratação, descarboxilação e condensação, gerando um sólido carbonoso (hidrochar) e um efluente líquido rico em compostos orgânicos passíveis de valorização [34]. O hidrochar resultante apresenta uma estrutura predominantemente amorfa e propriedades físico-químicas altamente ajustáveis, área superficial, porosidade, estabilidade e densidade de grupos funcionais superficiais (–OH, –COOH, etc.), que podem ser otimizadas mediante ativação química ou térmica pós-processo, ou ainda por impregnação com metais (ex. FeCl₃·6H₂O), potenciando a sua afinidade por contaminantes como o arsénio [36]. Vários estudos demonstram a sua viabilidade técnica: os hidrochar ativados com ferro conseguem taxas de remoção superiores a 80% de As(III)/As(V), especialmente em condições otimizadas (pH ≈ 6, dose ≈ 1 g/L, tempo ≈ 120 min), com cinéticas compatíveis com o modelo de pseudo-segunda ordem e isotérmicas ajustadas

ao modelo de Langmuir, indicando a adsorção química em monocamada como mecanismo dominante [33-35]. Para além do desempenho, a HTC promove a eficiência energética e a valorização integral de resíduos húmidos como lamas, algas, estrume ou subprodutos agroindustriais, reforçando a sua inserção na economia circular, a possibilidade de utilizar o caroço de azeitona como fonte de energia térmica no próprio processo amplifica ainda mais este potencial. A Figura 8 ilustra esquematicamente o fluxo da HTC, desde a biomassa de entrada até à aplicação final do hidrochar na remoção de arsénio em águas contaminadas. Assim, pela sua versatilidade, sustentabilidade operacional e adaptabilidade a diferentes matrizes residuais, a HTC emerge como tecnologia estratégica para a produção de bioadsorventes personalizados, alinhando requisitos técnicos, ambientais e económicos no tratamento descentralizado de águas com arsénio.

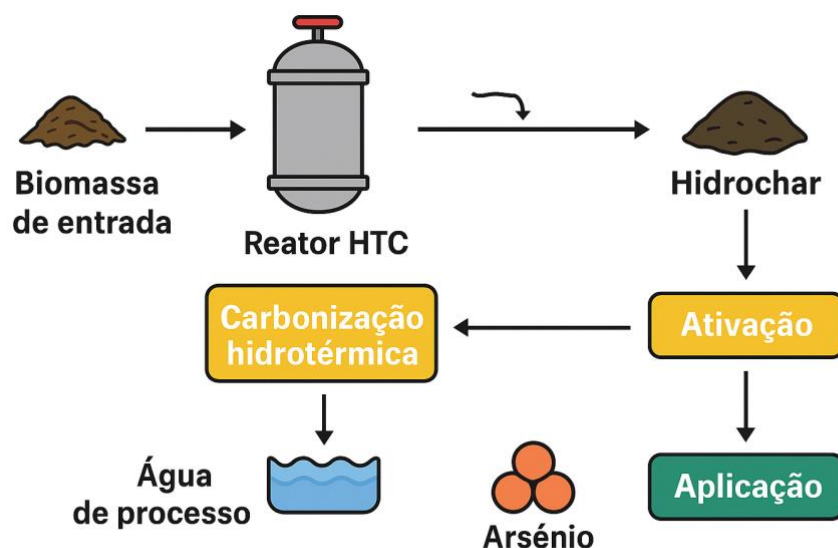


Figura 8. Esquema do processo de HTC aplicado à produção de bioadsorventes [34].

A biomassa húmida é introduzida num reator HTC, onde ocorre a conversão em hidrochar. Após ativação, o material é utilizado na adsorção de arsénio em meio aquoso. O processo gera ainda um subproduto líquido com potencial para valorização energética ou agrícola [34].

1.9. Adsorção e caracterização dos adsorventes

A adsorção é amplamente reconhecida como uma das técnicas mais eficazes e acessíveis para a remoção de contaminantes em meio aquoso, nomeadamente metais pesados como o arsénio. A eficiência desta técnica depende diretamente das propriedades físico-químicas do adsorvente, o que torna essencial a sua caracterização rigorosa, tanto do ponto de vista estrutural como funcional [36]. Entre os parâmetros mais relevantes estão a área superficial específica, a estrutura porosa (micro, meso e macroporos), a presença de grupos funcionais na superfície, a estabilidade química, e o ponto de carga zero que influencia a interação eletrostática com os contaminantes.

Para avaliar estas propriedades, recorre-se a um conjunto robusto de técnicas analíticas, das quais se destacam:

- Análise BET (*Brunauer–Emmett–Teller*): para determinação da área superficial e distribuição de poros;
- Microscopia eletrónica de varrimento (SEM): para observar a morfologia superficial e estrutura dos grânulos;
- Difração de raios-X (DRX): para caracterização da estrutura cristalina ou amorfa dos adsorventes;
- Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR): para identificação de grupos funcionais ativos;
- Titulação de *Boehm*: para quantificação de grupos ácidos e básicos na superfície;
- Determinação do pH_{PCZ} : para prever o comportamento da superfície em diferentes condições de pH [37].

Estas técnicas são complementares e permitem estabelecer correlações entre a estrutura do material e a sua capacidade adsorvente, o que é essencial para o desenho racional de bioadsorventes eficientes.

Estudos recentes evidenciam que biochar funcionalizados ou ativados quimicamente podem atingir capacidades de adsorção comparáveis às do carvão ativado comercial, desde que apresentem estrutura porosa adequada, grupos funcionais reativos e área superficial suficientemente desenvolvida [38]. No entanto, a ausência de metodologias padronizadas de caracterização dificulta a comparação direta entre diferentes estudos.

Para superar esta limitação, alguns autores propõem quadros metodológicos integrados, que combinam análises físico-químicas com ensaios de desempenho (cinética, isotérmicas, regeneração), permitindo uma avaliação comparativa mais objetiva entre diferentes adsorventes [36].

1.10. Adsorção em fase líquida

A adsorção em fase líquida é uma técnica amplamente utilizada no tratamento de águas contaminadas, nomeadamente na remoção de metais pesados, corantes, fármacos e outros poluentes emergentes. Este processo baseia-se na interação entre o adsorvato (contaminante dissolvido) e o adsorvente (sólido), que retém as espécies alvo na sua superfície através de mecanismos físicos (fisissorção), químicos (quimissorção) ou ambos [39].

A eficácia da adsorção depende de múltiplos fatores, que podem ser agrupados em:

- Propriedades do adsorvente: área superficial, porosidade, grupos funcionais, carga superficial e morfologia;
- Parâmetros operacionais: pH da solução, concentração inicial do contaminante, dose de adsorvente, temperatura, tempo de contacto e agitação;
- Características do adsorvato: tamanho molecular, carga, polaridade e estado de oxidação.

Para descrever o equilíbrio entre a quantidade adsorvida e a concentração do adsorvato em solução, são frequentemente aplicados modelos de isotérmica, sendo os mais utilizados os de Langmuir e Freundlich.

1.10.1. Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir assume uma superfície homogénea, com sítios de adsorção equivalentes e formação de uma monocamada sem interação entre as moléculas adsorvidas. A equação linearizada é:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$$

onde:

- C_e é a concentração de equilíbrio (mg/L);
- q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g);
- Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg/g);
- K_L é a constante de Langmuir (L/mg), associada à afinidade adsorvente.

1.10.2. Modelo de Freundlich

O modelo Freundlich é empírico e aplica-se a superfícies heterogéneas, permitindo adsorção em multicamadas. A sua equação linearizada é:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

onde:

- $K_F \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$ é a constante relacionada com a capacidade de adsorção;
- $1/n$ indica a intensidade e favorabilidade da adsorção ($0,1 < 1/n < 1$ representa adsorção favorável).

Tabela 5. Comparação entre os modelos de isotérmica de Langmuir e Freundlich [39,40].

Modelo	Superfície	Cobertura	Camadas	Parâmetros principais	Adsorção favorável
Langmuir	Homogénea	Uniforme	Monocamada	$Q_{max}K_L$	Alta K_L : forte afinidade adsorvente
Freundlich	Heterogénea	Variável	Multicamadas	$K_F, 1/n$	$0,1 < 1/n < 1$: adsorção favorável

Além das isotérmicas, a cinética de adsorção permite compreender a velocidade do processo e os mecanismos que explicam esse processo. Os modelos mais utilizados incluem os de pseudo-primeria ordem e pseudo-segunda ordem.

Modelo de pseudo-primeira ordem

Assume que a taxa de adsorção é proporcional à diferença entre a quantidade adsorvível e a quantidade adsorvida num dado tempo [43]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t$$

onde:

- q_t é a quantidade adsorvida em t ;
- q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio;
- k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Modelo de pseudo-segunda ordem

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

onde:

- k_2 é a constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$).

Tabela 6. Comparação entre os modelos cinéticos de adsorção [42,43].

Modelo cinético	Tipo de interação	Equação linearizada	Constante	Interpretação
Pseudo-primeira ordem	Fisissorção	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t$	k_1	Adsorção proporcional à concentração não adsorvida
Pseudo-segunda ordem	Quimissorção	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	k_2	Adsorção controlada por ligações químicas entre soluto e adsorvente

A aplicação destes modelos, em conjunto com os dados obtidos por técnicas de caracterização, permite compreender o comportamento dos sistemas adsorventes, otimizar as condições de operação e comparar o desempenho entre diferentes materiais.

Capítulo 2

Parte Experimental

2. Parte experimental

Esta secção apresenta uma descrição detalhada dos materiais utilizados, dos procedimentos experimentais de granulação, caracterização física e química dos adsorventes, bem como dos ensaios de adsorção em descontínuo e em coluna. O objetivo é garantir a reprodutibilidade dos resultados e fornecer uma base sólida para a análise crítica dos dados obtidos ao longo do estudo.

2.1. Materiais

2.1.1. Adsorvente de partida

O adsorvente de partida utilizado neste estudo foi um carvão ativado em pó ((AC)p), com origem em precursores de origem lenhocelulósica, fornecido pela empresa J.M. Vaz Pereira-Portugal, lote 30460 VDS 2021/04. Trata-se de um material amplamente utilizado na produção de adsorventes devido à sua abundância, custo relativamente reduzido e potencial para preparar materiais com elevada área superficial específica, porosidade desenvolvida, estabilidade química e eficiência na remoção de contaminantes emergentes, como o bisfenol A (BA) [43-46].



Figura 9. (AC)p utilizado como material precursor para a granulação.

Este carvão ativado é produzido a partir de resíduos lenhocelulósicos (como casca de madeira e cavacos), submetido a ativação física com vapor de água ou dióxido de carbono. Apresenta uma área superficial específica (SBET) de aproximadamente 825 m²/g, determinada por adsorção de N₂ a 77 K (método BET), com predominância de poros microporosos (<2 nm) e mesoporos estreitos (2-5 nm), características que o tornam altamente eficaz na adsorção de moléculas orgânicas pequenas. A distribuição do tamanho de poro foi obtida pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) e a densidade aparente medida por picnometria de hélio.

2.1.2. Aglutinantes à base de sílica coloidal

Foram utilizados três diferentes aglutinantes à base de sílica coloidal na granulação do carvão ativado: Ludox® AS-40 (40% m/m), Ludox® AM (30% m/m) e Ludox® HS-30 (30% m/m), adquiridos à W. R. Grace & Co. [47]. Estas soluções consistem em suspensões aquosas de nanopartículas de sílica amorfa (SiO₂), com tamanhos médios de partícula tipicamente entre 7 e 12 nm, diferentes concentrações e valores de pH, conforme detalhado na Tabela 7.

Tabela 7. Características principais das soluções comerciais de sílica coloidal utilizadas como aglutinantes na granulação do carvão ativado [47].

Produto	Concentração	Tamanho médio das partículas (nm)	pH	Densidade (kg/m ³)
Ludox® AS-40	40%	~12	9,0-10,0	~200
Ludox® AM	30%	~10	9,8-10,5	~250
Ludox® HS-30	30%	~7	8,5-9,5	~300

Os aglutinantes à base de sílica são amplamente escolhidos na preparação de adsorventes granulares devido à sua elevada resistência térmica, estabilidade química e capacidade de formar ligações fortes entre as partículas de carbono. A presença das partículas coloidais de sílica permite criar uma matriz rígida, que assegura a integridade mecânica dos grânulos durante a sua utilização em colunas de leito fixo [48]. Além disso, as sílicas coloidais, ao contrário dos aglutinantes orgânicos, não introduzem compostos voláteis ou grupos funcionais que possam afetar negativamente a adsorção ou a regeneração térmica dos adsorventes [49,50].

2.1.3. Adsorvato (Bisfenol A)

O BA, também conhecido como 4,4'-isopropilidenodifenol, com fórmula molecular $C_{15}H_{16}O_2$ e massa molar de 228,29 g/mol, foi adquirido à Sigma-Aldrich (Portugal) com pureza igual ou superior a 99 %. Este composto orgânico sintético é amplamente utilizado na produção de polycarbonatos e resinas epóxi, sendo reconhecido como disruptor endócrino [51,52]. A sua presença em águas residuais, superficiais e mesmo potáveis constitui uma preocupação ambiental significativa, devido à sua toxicidade mesmo em baixas concentrações [53].

Para os ensaios de adsorção, o BA foi dissolvido em água desionizada para a preparação de soluções stock com concentração de 1000 mg/L, armazenadas em frascos âmbar e conservadas a 4 °C, de modo a prevenir a degradação por fotólise.

2.1.4. Reagentes auxiliares e gases

Para o ajuste de pH e caracterização química, utilizou-se ácido clorídrico (HCl, 37 %, grau ACS Reagent) e hidróxido de sódio (NaOH, ≥ 98 %, pellets), ambos fornecidos pela Sigma-Aldrich. O nitrato de sódio ($NaNO_3$, $> 99,5$ %), adquirido à Riedel-VWR (Portugal), foi utilizado como eletrólito em estudos relacionados com a força iónica. Durante o tratamento térmico dos granulados, recorreu-se a gases de alta pureza: nitrogénio (N_2 , 99,95 %) e dióxido de carbono (CO_2 , 99,8 %), ambos fornecidos pela Gasin (Portugal).

2.1.5. Água e condições ambientais

Toda a preparação de soluções e lavagem das amostras foram efetuadas com água ultrapura, obtida por sistema Milli-Q (resistividade de 18,2 M Ω ·cm a 25 °C). As experiências laboratoriais decorreram em condições ambientais controladas, com temperatura mantida entre 20 e 23 °C e humidade relativa entre 40% e 60%, de modo a garantir a estabilidade e reprodutibilidade das propriedades de adsorção.

2.2. Preparação do adsorvente granular

A granulação do carvão ativado em pó foi efetuada através da técnica de espalhamento de aglutinante líquido em spray, um método simples, económico e facilmente escalável. Esta abordagem visou a obtenção de partículas granuladas caracterizadas por elevada resistência mecânica, estabilidade dimensional e preservação da porosidade original do material.

2.2.1. Diluição e preparação do aglutinante

As soluções comerciais de sílica coloidal (Ludox®) foram diluídas em água Milli-Q para uma concentração final de 10 % (m/m) de SiO_2 , facilitando a pulverização homogénea sobre o (AC)p. A diluição foi realizada sob agitação magnética contínua durante 30 minutos, garantindo a dispersão completa das partículas e evitando aglomerações que possam bloquear a porosidade.

2.2.2. Processo de granulação

A granulação foi conduzida manualmente em recipiente plástico, onde cerca de 10 g de AC foram submetidos a agitação suave enquanto a solução diluída de sílica era pulverizada lentamente, gota a gota, usando um frasco pulverizador de bico fino ou técnica de espalhamento em spray, conforme demonstrado na figura 10. O processo alternado de pulverização e agitação foi repetido até à formação de grânulos uniformes com diâmetro médio visual entre 0,5 e 3,0 mm. O método manual, escolhido pela flexibilidade experimental e escala reduzida, preserva princípios aplicáveis a escalas maiores, como a uniformidade do tamanho dos grânulos, que contribui para menor perda de carga e melhor fluxo em futuras aplicações em colunas de leito fixo, típicas de uma utilização comercial.



Figura 10. Processo de granulação do (AC)p por espalhamento do aglutinante líquido.

2.2.3. Secagem e pré-tratamento térmico

Os grânulos formados foram submetidos a secagem em duas etapas: inicialmente a 50 °C por 24 horas para remoção da humidade superficial, seguida de tratamento a 100 °C por 72 horas para eliminação da água residual presente nos poros e consolidação mecânica dos grânulos, garantindo estabilidade dimensional e integridade estrutural.

2.3. Estabilização térmica e ativação de adsorventes granulares

Após a secagem, os grânulos obtidos na etapa anterior foram submetidos a um tratamento térmico em forno tubular com atmosfera controlada, com o objetivo de consolidar as ligações entre as partículas de carvão e a sílica aglutinante, remover eventuais resíduos orgânicos provenientes do processo de agregação, reabrir poros bloqueados durante a granulação e garantir a estabilidade química e mecânica dos adsorventes. O programa térmico consistiu em uma rampa de aquecimento a 10 °C/min até 500 °C, seguido de manutenção por 15 minutos em atmosfera de dióxido de carbono (CO₂, 99,8 %), e arrefecimento até à temperatura ambiente sob fluxo contínuo de nitrogénio (N₂, 99,95 %). A temperatura de 500 °C foi escolhida com base em estudos que indicam que valores superiores a 600 °C podem causar colapso da estrutura porosa do carvão, enquanto temperaturas abaixo de 400 °C não promovem ativação suficiente [54]. A utilização do CO₂ como agente ativo proporciona uma leve ativação superficial, removendo obstruções nos poros causadas pela sílica, sem comprometer a integridade dos grânulos. Após o tratamento, os adsorventes granulados foram armazenados em recipientes herméticos e identificados conforme o aglutinante utilizado: (AC + AS40)g, (AC + AM)g e (AC + HS30)g.

2.4. Caracterização físico-química dos adsorventes

Para a caracterização detalhada dos adsorventes antes e após a adsorção, foi aplicada uma série de técnicas analíticas complementares que permitem compreender a morfologia, composição, estrutura e propriedades químicas e físicas dos materiais. A análise morfológica e a composição elementar foram realizadas por microscopia eletrónica de varrimento com emissão de campo (SEM-FEG), utilizando o microscópio FEI Quanta 400 FEG ESEM equipado com espectrómetro EDAX Pegasus X4M, no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP). O modo ESEM permitiu analisar amostras não condutoras sem revestimento metálico, evitando a acumulação de carga eletrostática na superfície da amostra, fenómeno que, em condições convencionais de SEM, origina distorções nas imagens (designadas por artefactos de carregamento). Entretanto, para algumas análises, as amostras foram metalizadas com ouro para melhorar a condutividade. A topografia da superfície foi explorada pela emissão de eletrões secundários, os quais fornecem imagens tridimensionais baseadas

no relevo da amostra, enquanto a composição química foi determinada por Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS), que identifica elementos através da energia característica dos raios-X emitidos na ionização atômica.

A estrutura cristalina dos adsorventes foi avaliada por difração de raios-X (DRX) no difratómetro PANalytical X'Pert PRO MRD, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$), com condições operacionais de 45 kV e 40 mA, instalado no CENIMAT-I3N da Universidade NOVA de Lisboa. Os padrões de difração foram interpretados segundo a Lei de Bragg, permitindo identificar fases cristalinas e confirmar a natureza amorfa dos materiais. Além disso, o tamanho médio dos cristalitos foi estimado pelo método de Scherrer.

Para caracterizar a textura dos adsorventes, foram obtidas isotérmicas de adsorção física de nitrogénio líquido a 77 K. A área superficial específica foi calculada pelo método BET, o volume total de poros determinado à pressão relativa de 0,95, e a distribuição do tamanho dos poros avaliada pelo método BJH aplicado à isoterma de dessorção. As amostras foram previamente desgaseificadas a 150 °C por 12 horas sob vácuo para garantir a remoção de impurezas e humidade. A identificação dos grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes foi realizada por FTIR, em modo de Reflexão Total Atenuada (ATR), com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varrimentos acumulados, utilizando um espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum Two. Foram observadas bandas associadas a grupos hidroxilo ($-\text{OH}$), carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), ligações $\text{C}-\text{O}$ e $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, indicando as funcionalidades químicas que influenciam a adsorção e possíveis modificações após os tratamentos aplicados.

O ponto de carga zero (pH_{pcz}), indicador do equilíbrio entre cargas positivas e negativas na superfície do adsorvente, foi determinado pelo método de titulação de massa modificada. Para isso, foram adicionadas amostras entre 0,05 e 0,1 g a soluções aquosas de NaCl ou NaNO_3 0,01 mol/dm³ com pH inicial ajustado entre 2 e 12. Após 48 horas de agitação, o pH final foi medido e o pH_{pcz} definido como o ponto onde a variação entre pH inicial e final (ΔpH) é zero.

Por fim, a estabilidade física e química dos adsorventes foi avaliada. A resistência mecânica foi testada submetendo os materiais a 1000 ciclos de abrasão em aparelho tipo Los Angeles, medindo-se a perda de massa para verificar a durabilidade física. Para a estabilidade química, os grânulos foram imersos por 72 horas em soluções com pH 2,

7 e 12, e a lixiviação de sílica foi monitorizada por espectrometria de absorção atómica, comprovando a resistência dos adsorventes em diferentes ambientes químicos.

2.5. Ensaios de adsorção de BA

Para avaliar a capacidade adsorptiva dos materiais em relação ao BA, foram realizados ensaios cinéticos e de equilíbrio em descontínuo, utilizando à Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) para quantificação do BA a aproximadamente 277 nm, após validação da faixa linear, curva de calibração, entre 1 e 100 mg/L. Nos ensaios cinéticos, diferentes massas de adsorvente granular (variando entre 50 mg e 0,25 g) foram adicionadas a soluções aquosas de BA, tipicamente a 20 mg/L, sob agitação constante a 25 °C. Foram recolhidas amostras em intervalos que variaram de alguns minutos até 72 horas, conforme o protocolo, e filtradas antes da análise espectrofotométrica. Os dados obtidos foram ajustados a modelos cinéticos usuais, como os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intraparticular, e a qualidade do ajuste foi avaliada por coeficientes de determinação e erro médio relativo.

Os ensaios de equilíbrio envolveram a exposição dos adsorventes a diferentes concentrações iniciais de BA, geralmente entre 5 e 150 mg/L, por períodos definidos a partir dos resultados cinéticos para garantir o equilíbrio. As isotérmicas experimentais foram modeladas por meio dos modelos clássicos de Langmuir e Freundlich, possibilitando a determinação de parâmetros importantes como a capacidade máxima de adsorção e as constantes de afinidade. Para compreender a influência das condições ambientais, também foram investigados os efeitos do pH (variando de 2 a 12, ajustado com ácido ou base), da temperatura (de 10 a 50 °C) e da força iónica, empregando soluções de NaNO_3 em diferentes concentrações (0,01 a 0,5 mol/dm³). Adicionalmente, foram conduzidos estudos termodinâmicos a diferentes temperaturas (normalmente 15, 25 e 35 °C), permitindo o cálculo dos parâmetros termodinâmicos fundamentais, energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°), a partir das constantes de equilíbrio, de acordo com as equações de Van't Hoff. Esses parâmetros forneceram informação sobre a espontaneidade do processo adsorptivo e sua natureza, seja física ou química.

Todos os ensaios de adsorção de BA foram conduzidos em sistema em descontínuo, não tendo sido realizados ensaios experimentais em coluna de leito fixo no âmbito deste

trabalho. Assim, não se procedeu ao ajuste dos dados a modelos cinéticos de escoamento, tais como Thomas, Yoon-Nelson ou Adams-Bohart. Contudo, com base nas propriedades físico-químicas dos adsorventes granulados, nomeadamente estabilidade mecânica, integridade dimensional, porosidade interligada e resistência à abrasão, discute-se a sua potencial aplicabilidade em sistemas contínuos, como colunas de leito fixo. A literatura indica que materiais com tais características são adequados para operação em regime dinâmico, e estudos futuros deverão incluir ensaios em coluna para validar o desempenho em condições reais de tratamento.

Quanto à reutilização, a regeneração dos grânulos foi avaliada em sistema em descontínuo, mediante lavagem com etanol seguida de tratamento térmico (300 °C sob atmosfera de N₂ por 1 hora), verificando-se a capacidade de reutilização do adsorvente ao longo de cinco ciclos consecutivos.

Os dados experimentais foram apresentados como médias acompanhadas dos respetivos desvios padrão ($n = 3$) e tratados estatisticamente por ajuste não linear em softwares específicos (como OriginPro 2023), utilizando critérios como coeficiente de determinação (R^2), erro quadrático médio (RMSE) e soma dos erros quadráticos (SSE) para validar a qualidade dos modelos aplicados nomeadamente os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, e os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3.1. Granulação por espalhamento de agentes aglutinantes líquidos

A aplicação de materiais adsorventes em sistemas contínuos de tratamento de águas depende não só das suas propriedades químicas e texturais, mas também da sua forma física, estabilidade mecânica e compatibilidade com reatores de leito fixo, especialmente em escalas industriais onde a operação em colunas é predominante. O (AC)p, apesar de ser amplamente reconhecido pela sua elevada área superficial e eficiência na remoção de poluentes orgânicos como o BA, apresenta limitações operacionais significativas em sistemas de fluxo contínuo, decorrentes da sua reduzida granulometria, que favorece a compactação do leito, o aumento da queda de pressão, o entupimento de filtros e o arrastamento do material pelo fluxo, dificultando a sua recuperação, reutilização e integração em processos automatizados [55,56]. A granulação surge como uma solução estratégica e funcional para ultrapassar estas limitações, permitindo a transformação de materiais em pó em partículas de maiores dimensões, com dimensões adequadas (grânulos), resistência mecânica suficiente para suportar o enchimento e a operação em colunas de leito fixo, e estabilidade dimensional ao longo de múltiplos ciclos de adsorção-dessorção, tudo isto sem comprometer significativamente as propriedades adsorptivas do material original [57,58]. Neste estudo, a granulação foi realizada por espalhamento de ligantes líquidos, utilizando como agentes aglutinantes soluções coloidais de sílica comerciais, Ludox® AS-40, AM e HS30, escolhidos pela sua natureza inorgânica, baixa toxicidade, ausência de compostos orgânicos voláteis (COV) que pudessem contaminar o efluente, elevada estabilidade térmica e capacidade de formar interfaces coesas com a matriz de carbono [69,70]. As soluções comerciais foram diluídas a 10% (m/v) em água destilada, uma concentração otimizada para facilitar a pulverização uniforme, garantir uma distribuição homogênea do aglutinantes sobre o (AC)p e minimizar o bloqueio da porosidade superficial, especialmente nos microporos, que são cruciais para a adsorção de moléculas de pequenas dimensões como o BA ($\sim 1,27 \times 0,86 \times 0,68$ nm) [24,82]. A relação mássica média entre a sílica e o (AC)p foi mantida em torno de 1:5, condição experimentalmente ajustada, com base em ensaios preliminares, para assegurar coesão suficiente durante a formação dos grânulos, promovendo a aglomeração eficaz das partículas de carvão sem comprometer excessivamente a estrutura porosa do adsorvente. As condições experimentais detalhadas para cada amostra, incluindo o teor de sílica nas soluções comerciais e diluídas, bem como a avaliação da estabilidade mecânica ao longo das etapas de processamento, são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Condições de granulação e avaliação da estabilidade mecânica dos adsorventes granulados preparados com diferentes ligantes de sílica. Fonte: Elaboração própria com base em Mourão *et al.* [60].

Amostra	Teor de Sílica, %		Proporção de massa Sílica:CA	Granulação	Secagem	Ativação
	C _{solução}	S _{solução}				
(AC)p	-	-	-	-	-	-
(AC-AM30)g	30	10	1,1:5	√	√	√
(AC-AS40)g	40	10	1,2:5	√	√	√
(AC-HS30)g	30	10	1,1:5	√	√	√

O processo de granulação foi conduzido manualmente, com adições sucessivas do agente aglutinador sobre aproximadamente 10 g de (AC)p dispostos num recipiente plástico, sob agitação contínua em movimento centrífugo, simulando um processo de granulação por leito móvel, até à formação de partículas coesas, homogêneas e com dimensões adequadas para aplicações em colunas. Após a formação dos grânulos, estes foram submetidos a um processo de secagem em duas etapas: inicialmente a 50 °C durante 24h, seguido de 100 °C durante 72h, com o objetivo de remover a humidade de forma controlada e gradual, prevenindo a formação de tensões internas que poderiam levar à fissuração ou fragmentação dos grânulos. De seguida, foi realizada uma etapa de estabilização térmica em atmosfera de dióxido de carbono (CO₂, 99,8%) a 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantendo-se a esta temperatura durante 15 minutos, antes de arrefecer sob fluxo de nitrogénio (N₂, 99,95%) [60]. Este tratamento térmico teve múltiplos objetivos: fixar a estrutura dos grânulos através da consolidação do aglutinante de sílica, conferir resistência mecânica e estabilidade dimensional, promover a remoção de impurezas superficiais e eventuais resíduos orgânicos, e, crucialmente, garantir que a adição do agente aglutinador não comprometeu o acesso à estrutura porosa do carvão ativado, mantendo ou mesmo potenciando a capacidade adsortiva [58,59]. A escolha do CO₂ como atmosfera reativa é estratégica, pois permite uma oxidação suave e seletiva de materiais voláteis ou obstrutivos, limpando a superfície dos grânulos sem provocar colapso estrutural, procedimento comum nos processos de ativação física dos materiais de carbono, como os CA [60]. Após o tratamento térmico, os adsorventes granulados foram armazenados em recipientes de plástico herméticos, identificados como (AC+AS40)g, (AC+AM)g e (AC+HS30)g, seguindo a nomenclatura (AC + Binder)g, onde “AC” representa o carvão ativado original, “Binder” o agente aglutinador utilizado (abreviado), e “g” a forma granulada final. A análise visual e mecânica dos grânulos revelou uma excelente integridade estrutural após todas as etapas de processamento, secagem, estabilização térmica e armazenamento, sem evidência de fissuras, fragmentação ou desintegração,

mesmo após manipulação manual, indicando que os grânulos são adequados para aplicações em colunas de leito fixo, com baixo risco de perda de massa, formação de poeira ou obstrução do leito [57,59]. A Figura 11 ilustra os grânulos formados com cada tipo de agente aglutinador, destacando a uniformidade morfológica, a esfericidade parcial, a ausência de defeitos superficiais e a estabilidade dimensional, fatores essenciais para o enchimento homogêneo de colunas e a previsão de um perfil de escoamento uniforme durante a operação.



Figura 11. Imagens dos grânulos formados com aglutinantes de silicato preparados a partir de sílicas coloidais Ludox® (AS-40, AM, HS30), evidenciando a integridade estrutural, a uniformidade de tamanho e a ausência de fissuras ou fragmentação após as etapas de secagem e estabilização térmica. Fonte: Mourão *et al.* [60].

A granulação foi realizada por espalhamento de aglutinantes líquidos, utilizando soluções coloidais de sílica comerciais (Ludox® AS-40, AM e HS30), diluídas a 10% (m/v) em água destilada. A relação mássica média entre sílica e (AC)p foi mantida em torno de 1:5. O processo foi conduzido manualmente com agitação contínua até à formação de grânulos coesos, seguido de secagem em duas etapas (50 °C/24 h e 100 °C/72 h) e estabilização térmica a 500 °C em atmosfera de CO₂. Os grânulos obtidos (AC-AS40)g, (AC-AM30)g e (AC-HS30)g exibiram excelente integridade estrutural, sem fissuras ou fragmentação após todas as etapas de processamento (Figura 11).

3.2. Caracterização dos Adsorventes

3.2.1. Caracterização Morfológica e textural

A caracterização da estrutura porosa dos adsorventes granulados constitui um dos pilares fundamentais para a avaliação do seu desempenho enquanto materiais adsorventes, especialmente no contexto da remoção de contaminantes emergentes em solução aquosa, como é o caso do BA. A estrutura porosa, que engloba a parâmetros

como a área superficial específica, o volume poroso, a distribuição dos tamanhos dos poros e a conectividade entre os mesmos, é determinante na eficiência da adsorção, uma vez que define a acessibilidade dos centros ativos para a molécula alvo [44]. Qualquer alteração nesta microestrutura, induzida por processos de modificação como a granulação, pode ter implicações diretas na capacidade adsorvente do material, seja por bloqueio dos poros, reorganização da rede porosa ou modificação da química superficial [58,61]. Neste estudo, a caracterização textural foi realizada mediante a técnica de adsorção de nitrogénio a 77 K, considerada o método de referência para a avaliação de propriedades porosas em materiais sólidos [44], permitindo obter isotérmicas de adsorção/dessorção a partir das quais foram calculados parâmetros essenciais como SBET, o volume microporoso (V_{mic}), o volume poroso total (V_t) e a largura média de poro (L), todos determinados com base em modelos teóricos consagrados na literatura científica. A Figura 12 apresenta as isotérmicas de adsorção e dessorção de nitrogénio para o (AC)p e para os respetivos adsorventes granulados preparados com diferentes aglutinantes de sílica: (AC-AS40)g, (AC-AM30)g e (AC-HS30)g [60]. A escolha de apresentar os dados desta forma permite uma análise direta e comparativa do impacto do processo de granulação na estrutura porosa dos materiais.

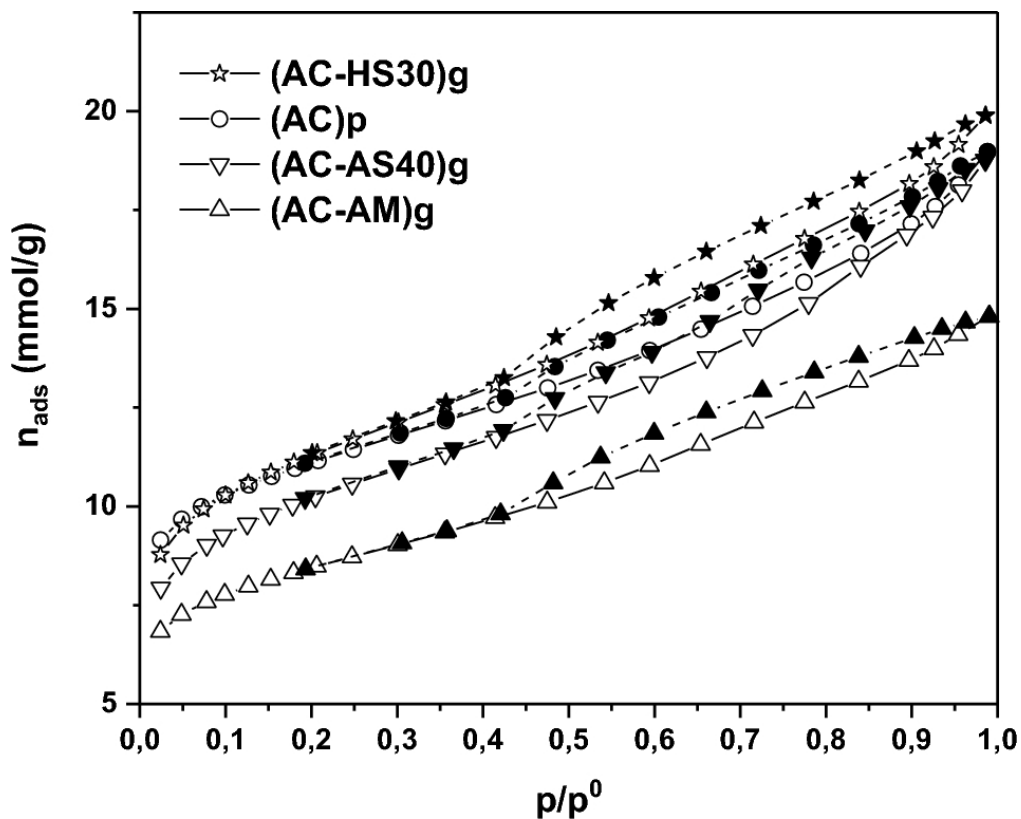


Figura 12. Isotérmicas de adsorção/dessorção de nitrogénio a 77 K para o (AC)p e para os adsorventes granulados (AC-AS40)g, (AC-AM30)g e (AC-HS30)g, evidenciando a mudança de tipo de isotérmicas e a presença de histerese H4 nos materiais granulados. Fonte: Mourão *et al.* [60].

O (CA)p exibe uma isotérmica classificada como do tipo I, segundo a nomenclatura da IUPAC, característica de materiais com predominância de microporosidade [44]. Este comportamento é marcado por um aumento acentuado da quantidade de nitrogénio adsorvido a baixas pressões relativas ($p/p^0 < 0,1$), seguido de um patamar, o que indica que a microporosidade é rapidamente preenchida até à saturação. A forma ligeiramente arredondada da isotérmica, em vez de uma mais retangular, sugere a presença de uma distribuição heterogénea de tamanhos de poros, incluindo microporos mais largos e mesoporos estreitos (inferiores a 5 nm). Esta interpretação está em concordância com a classificação mais recente proposta por Thommes *et al.* [44], que identifica este perfil como tipo I(b), típico de materiais com uma porosidade mais complexa do que a dos microporosos ideais. Após a granulação com diferentes aglutinantes de sílica, observa-se uma alteração notável no tipo de isotérmica: os materiais granulados exibem perfis do tipo IV, acompanhados por uma histerese do tipo H4. As isotérmicas do tipo IV são características de materiais mesoporosos, onde a adsorção ocorre por formação de camadas sucessivas nas superfícies internas dos poros, seguida de condensação capilar em poros de fenda (slit-shaped pores) [44]. A histerese H4, com fecho a baixas pressões relativas, é indicativa de poros com geometria de fenda e de uma rede porosa interligada, comum em materiais carbonosos com estrutura lamelar [61]. Esta mudança de tipo de isotérmica, de I para IV, reflete uma transformação morfológica significativa induzida pelo processo de granulação. Embora o (AC)p seja essencialmente microporoso, os grânulos resultantes passam a apresentar uma componente mesoporosa mais desenvolvida, provavelmente originada pela reorganização das partículas de carbono durante a aglomeração e pela formação de poros de fenda entre as partículas ligadas pela matriz de sílica. Este aumento da mesoporosidade é, em muitos casos, benéfico para a adsorção em fase aquosa, pois os mesoporos atuam como condutas de difusão, facilitando o transporte do BA até aos sítios de adsorção localizados nas microporosidades internas, que são os principais responsáveis pela retenção do contaminante [62].

A análise quantitativa dos dados, apresentada na Tabela 9, revela que o (CA)p apresenta uma SBET de 825 m²/g, valor típico dos carvões ativados de origem lenhocelulósica com elevada capacidade adsorvente [61]. Após a granulação, os valores de SBET são: (AC-AS40)g com 769 m²/g (redução de ~6,8%); (AC-AM30)g com 631 m²/g (redução de ~23,5%); e (AC-HS30)g com 861 m²/g, o que representa um aumento de ~4,4% face ao (AC)p. É particularmente notável que o (AC-HS30)g exiba uma área superficial superior à do (AC)p, um resultado que pode parecer contraintuitivo

à primeira vista, mas que pode ser explicado por uma abertura parcial dos poros bloqueados durante o processo de estabilização térmica a 500 °C em atmosfera de CO₂, ou por uma melhor exposição de superfícies internas anteriormente inacessíveis [60]. Este fenómeno não é observado com os outros agentes aglutinadores, sugerindo que o Ludox® HS30 promove uma granulação mais eficiente, com menor obstrução da porosidade ativa. O volume microporoso (V_{mic}), determinado pelo método t-plot, reduziu-se ligeiramente em todos os grânulos, mas manteve-se elevado: (AC)p com 0,21 cm³/g; (AC-AS40)g com 0,16 cm³/g; (AC-AM30)g com 0,15 cm³/g; e (AC-HS30)g com 0,18 cm³/g. Esta redução pode ser atribuída ao bloqueio parcial da porosidade superficial pelas partículas de sílica depositadas durante a granulação, fenómeno bem documentado na literatura [64]. Contudo, a manutenção de mais de 85% do volume microporoso original, especialmente no (AC-HS30)g, demonstra que o processo foi otimizado para minimizar o impacto negativo na porosidade ativa. O volume poroso total (V_t), determinado diretamente a partir da isotérmicas a $P/P^0 = 0,95$, aumentou em todos os grânulos, particularmente no (AC-HS30)g (0,45 cm³/g), o que está em concordância com a maior mesoporosidade observada na histerese. Este aumento sugere que a granulação não só não compromete a textura porosa, como pode, em certos casos, melhorar a interligação porosa, criando uma rede mais eficiente para o transporte de moléculas [65]. A L, determinada pelo método BJH [69], variou entre 2,6 nm e 2,9 nm, indicando que os poros predominantes são estreitos, compatíveis com microporos largos e mesoporos muito finos, ideais para a adsorção de moléculas de tamanho médio como o BA (diâmetro molecular ~0,7-0,8 nm) [66].

Tabela 9. Características texturais obtidas pela aplicação dos métodos BET e BJH às isotérmicas de adsorção de N₂/77 K determinadas em amostras de (AC)p e granulado. Inclui a área superficial aparente (ABET), o V_{mic} e a L. Fonte: Mourão *et al.* [60].

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	V_t (cm ³ /g)	L (nm)
(AC)p	825	0,21	0,39	2,6
(AC-AS40)g	769	0,16	0,41	2,6
(AC-AM30)g	631	0,15	0,37	2,9
(AC-HS30)g	861	0,18	0,45	2,7

A mudança do tipo de isotérmica de I para IV, acompanhada pela histerese H4, confirma que o processo de granulação induz uma reorganização morfológica significativa, com formação de poros de fenda entre as partículas de carbono ligadas pela matriz de sílica

[44]. Esta mesoporosidade adicional pode atuar como conduta de difusão, facilitando o transporte do BA até aos sítios de adsorção localizados nas microporosidades, o que pode melhorar a cinética de adsorção em sistemas dinâmicos [62]. A variação dos valores de SBET entre os diferentes agentes aglutinadores indica que a eficiência do aglutinante não depende apenas da quantidade aplicada, mas também das suas propriedades coloidais (tamanho das partículas, concentração, viscosidade). O desempenho superior do (AC-HS30)g sugere que o Ludox® HS30, com uma maior concentração de sílica e partículas mais finas, permite uma distribuição mais homogênea e menos obstrutiva do aglutinante. A manutenção de uma elevada área superficial e de uma porosidade bem desenvolvida, mesmo após a granulação, é um resultado altamente positivo. A literatura indica que a eficiência na remoção de compostos orgânicos em solução aquosa está diretamente correlacionada com a área superficial e com a presença de microporos com dimensões compatíveis com o tamanho da molécula alvo [66]. No caso do BA, os microporos com larguras entre 1 e 2 nm são os mais eficazes para a adsorção por exclusão molecular e interações de dispersão de London [24]. Em síntese, esta análise demonstra que o processo de granulação com aglutinantes coloidais de sílica é capaz de produzir materiais com estabilidade mecânica e dimensional, sem comprometer drasticamente a textura porosa do (CA)p. Pelo contrário, no caso do agente aglutinador HS30, o processo pode até melhorar a acessibilidade e a área superficial, o que abre perspectivas promissoras para aplicação em sistemas de tratamento de águas contínuos, como colunas de leito fixo, onde a porosidade interligada e a integridade estrutural são essenciais [57,59].

3.2.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A análise por SEM foi realizada com o objetivo de avaliar a morfologia superficial, a distribuição espacial das partículas e a homogeneidade estrutural dos adsorventes granulados, complementando a informação obtida pelas técnicas de adsorção de gases e fornecendo uma visão direta do impacto do processo de granulação com aglutinantes à base de sílica na integridade e organização da matriz carbonosa. Esta técnica permite identificar alterações morfológicas induzidas pela aglomeração, bem como a eficácia do Agente aglutinador na formação de uma rede coesa entre as partículas de (AC)p, aspeto fundamental para a estabilidade mecânica dos grânulos em aplicações práticas, como colunas de leito fixo [64]. A Figura 13 apresenta imagens de SEM obtidas a duas ampliações distintas, à escala de 100 µm e 4 µm, permitindo uma análise desde a escala

macroscópica, que avalia a forma, dimensão e integridade dos grânulos, até à escala microscópica, onde se observa a textura superficial, a distribuição do agente aglutinador e a interligação entre partículas. As imagens foram obtidas num microscópio Fei Quanta 400 FEG ESEM/EDAX Pegasus X4M, Thermo Fisher Scientific/USA, no CEMUP, garantindo elevada resolução e fiabilidade dos dados morfológicos.

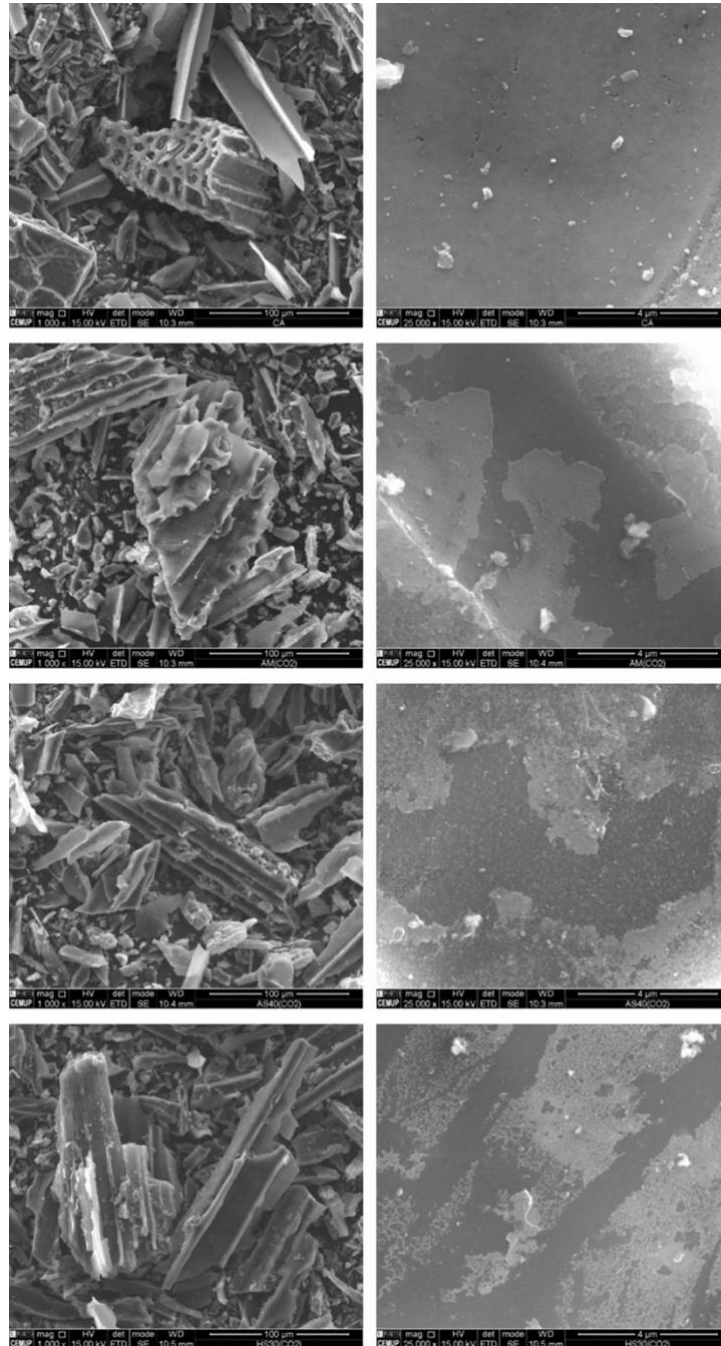


Figura 13. Imagens de SEM a 100 µm (coluna esquerda) e 4 µm (coluna direita) para as amostras (AC)p, (AC-AM30)g, (AC-AS40)g e (AC-HS30)g, mostrando a evolução morfológica após a granulação. Fonte: Mourão *et al.* [60].

As imagens em baixa resolução (100 μm) mostram que os grânulos apresentam uma forma arredondada e superfície relativamente lisa, sem fissuras ou desintegração significativa após as etapas de secagem (50 °C/24 h e 100 °C/72 h) e estabilização térmica a 500 °C em atmosfera de CO_2 , o que indica elevada estabilidade dimensional e mecânica, essencial para a sua aplicação em sistemas de leito fixo sem fragmentação ou formação de poeira [57,59]. Em contraste, o (AC)p exibe partículas irregulares, altamente porosas e sem coesão estrutural, típicas de materiais em pó com elevada área superficial, mas de difícil manuseamento em sistemas contínuos. Os adsorventes granulados revelam uma estrutura compacta e coesa, com partículas de carbono ligadas por uma matriz contínua de sílica, demonstrando que o processo de espalhamento de aglutinantes líquidos foi eficaz na promoção de uma aglomeração homogênea e mecanicamente estável. Nas imagens de alta resolução (4 μm) identificam-se zonas mais claras e homogêneas, intercaladas com regiões mais escuras e texturadas. As áreas claras correspondem a regiões ricas em sílica, enquanto as escuras estão associadas à matriz carbonosa, sugerindo uma distribuição heterogênea, mas funcional, do agente aglutinador ao longo da superfície dos grânulos, atuando como "pontes" entre partículas de carbono em pontos específicos.

A análise complementar por EDS confirmou a presença de silício nos adsorventes granulados, atestando a incorporação bem-sucedida dos aglutinantes coloidais de sílica durante a granulação. Os resultados, apresentados na Tabela 10, mostram que o (AC)p é composto predominantemente por carbono (89,0%) e oxigénio (11,0%), valores típicos de materiais adsorventes derivados de biomassa lenhocelulósica, onde grupos funcionais oxigenados (hidroxilos, carboxilos e carbonilos) estão presentes na superfície [61]. Após a granulação, todos os grânulos revelam teores de Si entre 6,8% e 10,0% em massa, em função do ligante: (AC-AM30)g (10,0%), (AC-AS40)g (8,8%) e (AC-HS30)g (6,8%). Esta variação está em linha com a concentração original dos agentes aglutinadores comerciais (Ludox® AM e HS30 com 30% de SiO_2 , AS-40 com 40%), sugerindo que a quantidade e a formulação do aglutinante influenciam diretamente a composição final do grânulo. A introdução de sílica em teores moderados (~7-10%) não compromete a natureza porosa nem a química superficial de base de carbono do adsorvente, mantendo-o funcional para aplicações em fase aquosa [69].

Tabela 10. Quantificação dos elementos principais por análise EDS e pHpcz nas amostras de (AC)p e granulado. Fonte: Mourão *et al.* [60].

Amostra	Elementos/Peso, %			Elementos/Átomo, %			pHpcz
	C	O	Si	C	O	Si	
(AC)p	86,66	11,34	-	91,34	8,76	-	8,30
(AC-AM30)g	74,77	15,23	10,00	82,64	12,63	4,73	6,97
(AC-AS40)g	73,44	17,77	8,79	81,70	14,74	4,15	7,65
(AC-HS30)g	77,07	16,09	6,84	83,70	13,12	3,18	6,72
Secção/amostra							
Z2(AC-HS30)g	86,94	11,96	1,09	90,20	9,32	0,48	-
Z3/(AC-HS30)g	92,59	7,19	0,21	94,40	5,51	0,09	-

A análise detalhada das imagens de alta resolução (4 μm) mostra que o aglutinate de sílica forma uma camada parcial e heterogénea sobre a superfície dos grânulos, cobrindo apenas algumas secções da matriz carbonosa sem bloquear completamente a porosidade. Esta cobertura é mais evidente no (AC-AM30)g, com maior teor de Si (10,0%), enquanto no (AC-HS30)g a distribuição é mais dispersa, o que pode explicar a sua maior área superficial (861 m^2/g), como discutido na caracterização textural. A manutenção de zonas ricas em carbono, visíveis como regiões escuras ao SEM, garante a acessibilidade de centros ativos e justifica a elevada capacidade de adsorção do BA. A análise local da distribuição do aglutinante de sílica é apresentada na Figura 14, que combina espectros de EDS e uma imagem de SEM do grânulo (AC-HS30)g com duas áreas marcadas: Z2 e Z3. A imagem de SEM (Fig. 4e) mostra claramente que a zona Z2, mais escura, corresponde a uma região rica em carbono, enquanto a zona Z3, mais clara, parece ser uma área com menor densidade de carbono. Os espectros de EDS (Fig. 4a–d) confirmam esta interpretação: a análise de Z2 revela um teor de carbono de 86,94% e 1,09% de silício, enquanto a análise de Z3 mostra 92,59% de carbono e apenas 0,21% de silício. Este resultado é aparentemente contraditório, pois a região mais clara não é a mais rica em sílica, mas confirma que a distribuição do agente

aglutinador é altamente heterogénea e localizada, atuando como uma rede de pontes entre partículas de carbono em pontos específicos, sem cobrir uniformemente toda a superfície ativa. Esta organização é fundamental para a estabilidade mecânica do grânulo, pois garante coesão estrutural sem comprometer excessivamente a acessibilidade dos poros, o que explica a elevada capacidade de adsorção mantida após a granulação [60].

A correlação entre a quantidade de silício detetada e a SBET é clara: amostras com maior teor de silício, como o (AC-AM30)g, apresentam uma redução mais acentuada da área superficial ($631 \text{ m}^2/\text{g}$), em comparação com o (AC-HS30)g ($861 \text{ m}^2/\text{g}$). Esta aparente discrepância resulta da distribuição heterogénea do agente aglutinador e da sua eficácia no preenchimento de poros sem bloquear totalmente os locais de adsorção. O agente aglutinador HS30, com partículas mais finas e distribuição mais uniforme, promove uma cobertura menos obstrutiva, preservando melhor a porosidade ativa. Em síntese, a análise conjunta por SEM e EDS demonstra que o processo de granulação foi eficaz na formação de grânulos coesos, com uma distribuição controlada do aglutinante de sílica. A transformação de um adsorvente em pó num material granulado, sem perda significativa de porosidade ativa, representa um avanço prático importante, pois permite a aplicação direta em sistemas de tratamento de águas contínuos, onde facilidade de manuseamento, estabilidade mecânica e reutilização são fatores críticos [68]. A integração dos aglutinantes coloidais de sílica, sem formação de fases cristalinas indesejadas, confere ao material uma combinação singular de robustez estrutural e funcionalidade adsorvente, posicionando-o como um candidato promissor para a remoção de contaminantes emergentes à escala real [60].

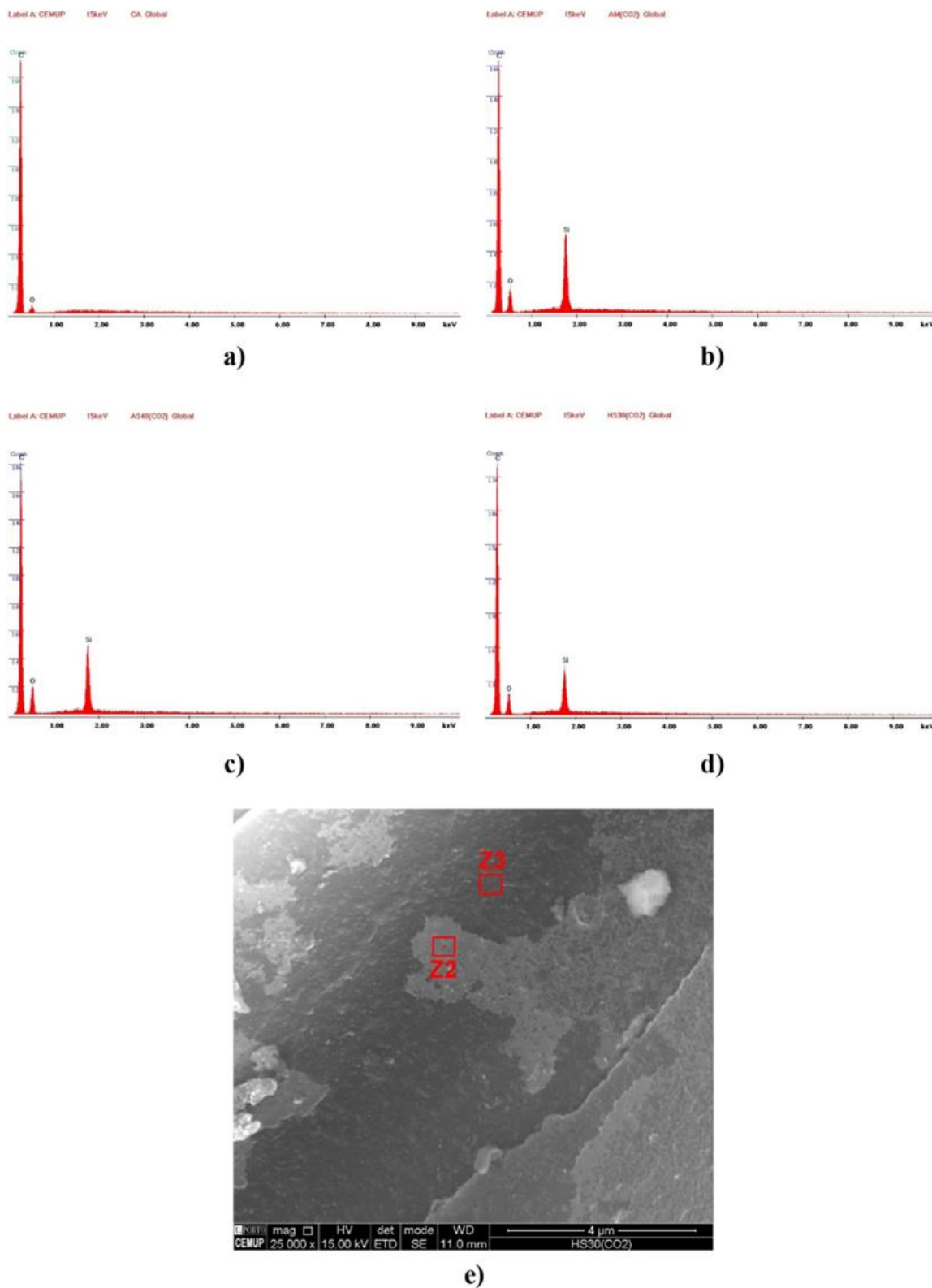


Figura 14. Espectros de EDS (a–d) e imagem de SEM (e) do grânulo (AC-HS30)g, com as áreas Z2 e Z3 marcadas para análise local da composição elementar. Fonte: Mourão *et al.* [60].

3.2.3. Difração de Raios X (DRX)

A análise por DRX foi realizada com o objetivo de obter informação sobre a estrutura cristalina, o grau de ordenação atômica e a natureza das fases presentes nos adsorventes granulados, bem como de identificar possíveis fases cristalinas inorgânicas resultantes da incorporação dos aglutinantes à base de sílica. Esta técnica é particularmente útil para avaliar a natureza amorfa ou cristalina dos materiais carbonosos e para detetar a presença de compostos de sílica (como sílica amorfa, cristobalite ou quartzo), que podem influenciar negativamente a porosidade, a reatividade superficial e a estabilidade térmica e química dos grânulos [69]. Os padrões de difração obtidos para o (AC)p e para o adsorvente granulado (AC-AM30)g são apresentados na Figura 15, elaborada com base nos dados experimentais do estudo, permitindo uma análise direta da evolução estrutural induzida pelo processo de granulação e pela estabilização térmica a 500 °C em atmosfera de CO₂.

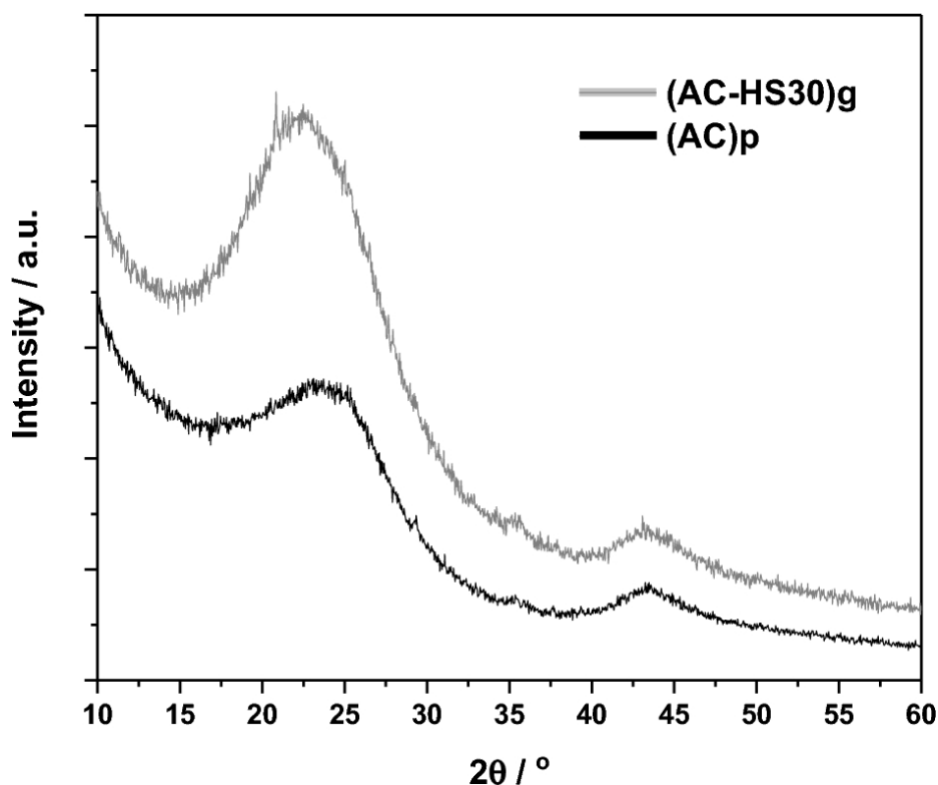


Figura 15. Padrões de DRX do (AC)p e do adsorvente granulado (AC-AM30)g, evidenciando a natureza amorfa dos materiais antes e após a granulação. Fonte: Mourão *et al.* [60].

O espectro do (AC)p apresenta dois picos largos e difusos, característicos de materiais carbonosos com uma estrutura predominantemente amorfa e um baixo grau de grafitação. O primeiro pico, centrado em torno de $2\theta \approx 24^\circ$, corresponde ao plano cristalográfico (002), associado ao espaçamento interplanar entre camadas de grafite, com um valor típico de $\sim 3,7 \text{ \AA}$. O segundo pico, menos intenso e localizado em torno dos $2\theta \approx 43^\circ$, está relacionado com o plano (100) e reflete a curta distância de ordenação no plano basal do carbono [69]. A largura e a baixa intensidade destes picos indicam uma estrutura altamente desordenada, típica de AC de origem lenhocelulósica, dominada por agregados de microcristais de carbono com orientação aleatória e dimensões nanométricas [64]. Após a granulação com os diferentes ligantes de sílica, observa-se um alargamento adicional dos picos característicos do carbono, sugerindo uma ligeira redução do grau de ordenação estrutural. Este efeito pode ser atribuído à interposição da matriz de sílica entre as partículas de carbono, dificultando a coalescência ou reorganização atômica durante a estabilização térmica a 500°C , tratamento que, em certos casos, pode promover uma ligeira reorganização estrutural [60].

Contudo, a ausência de picos agudos ou bem definidos nos difratogramas dos adsorventes granulados demonstra que não ocorreu formação de fases cristalinas de sílica, como quartzo (SiO_2) ou cristobalite, que geralmente se desenvolvem apenas acima de $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ em condições de tratamento térmico prolongado [69]. Este resultado é altamente favorável, uma vez que a formação de tais fases comprometeria a porosidade, a reatividade superficial e a resistência mecânica do material, para além de poder induzir fragilidade estrutural. A confirmação de que o agente aglutinador se mantém na forma amorfa está em concordância com a literatura sobre soluções coloidais de sílica (Ludox®), compostas por nanopartículas de sílica amorfa altamente dispersas em meio aquoso, que mantêm a sua natureza amorfa mesmo após tratamentos térmicos até 600°C [70]. Tal comportamento é vantajoso, uma vez que a sílica amorfa apresenta uma elevada reatividade superficial, capaz de favorecer interações com grupos funcionais do AC (como hidroxilos, éteres ou silanóis) e com moléculas de contaminantes, como o BA, sem bloquear a porosidade ativa [69,70].

Além disso, os diferentes adsorventes granulados exibem perfis de difração praticamente idênticos, independentemente do tipo de agente aglutinador (AS-40, AM30 ou HS30), o que confirma que a concentração de sílica e o tamanho das partículas coloidais não afetam significativamente a estrutura cristalina após o tratamento térmico.

Esta homogeneidade estrutural é um indicador de que o processo de granulação é robusto e reproduzível, independentemente da formulação do aglutinante coloidal. Do ponto de vista aplicado, a preservação da estrutura amorfa do carbono, mesmo após a granulação e estabilização térmica, demonstra que o processo não compromete as propriedades intrínsecas do adsorvente. Esta é uma condição essencial para assegurar que o material granulado mantém um desempenho comparável ao do (AC)p, aspeto que será posteriormente confirmado nos ensaios de adsorção de BA. A combinação das técnicas DRX e EDS reforça esta conclusão: enquanto o EDS confirma a presença de silício nas amostras granuladas, o DRX demonstra que este se encontra em forma não cristalina, condição desejável para a estabilidade mecânica e a funcionalidade adsorvente do material [60]. Assim, os resultados de DRX permitem confirmar que o (AC)p e os respetivos grânulos apresentam uma natureza predominantemente amorfa, com um baixo grau de ordenação estrutural. Verifica-se ainda que a granulação com aglutinantes de sílica não induz a formação de fases cristalinas e que os diferentes agente aglutinadores conduzem a materiais com perfis estruturais semelhantes. Estes aspetos evidenciam que a integridade estrutural do carbono é preservada após o tratamento térmico, reforçando a viabilidade do processo de granulação para a produção de adsorventes granulados com estabilidade a longo prazo e aplicabilidade em sistemas contínuos de tratamento de águas [57,59].

3.2.4. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A análise por FTIR foi realizada para identificar os principais grupos funcionais presentes na superfície do (AC)p e dos respetivos adsorventes granulados, bem como para avaliar o impacto do processo de granulação com aglutinantes à base de sílica na química superficial dos materiais, uma vez que a natureza dos grupos oxigenados, hidroxilos, carbonilos e ligações Si–O pode influenciar significativamente o mecanismo de adsorção do BA [61]. A Figura 16 apresenta os espectros FTIR do (AC)p e do adsorvente granulado (AC-HS30)g, antes e após a adsorção de BA, permitindo uma análise comparativa da evolução da química superficial induzida pelo processo de granulação e pela interação com o contaminante, com destaque para as alterações associadas à adsorção e à estabilidade do material após utilização.

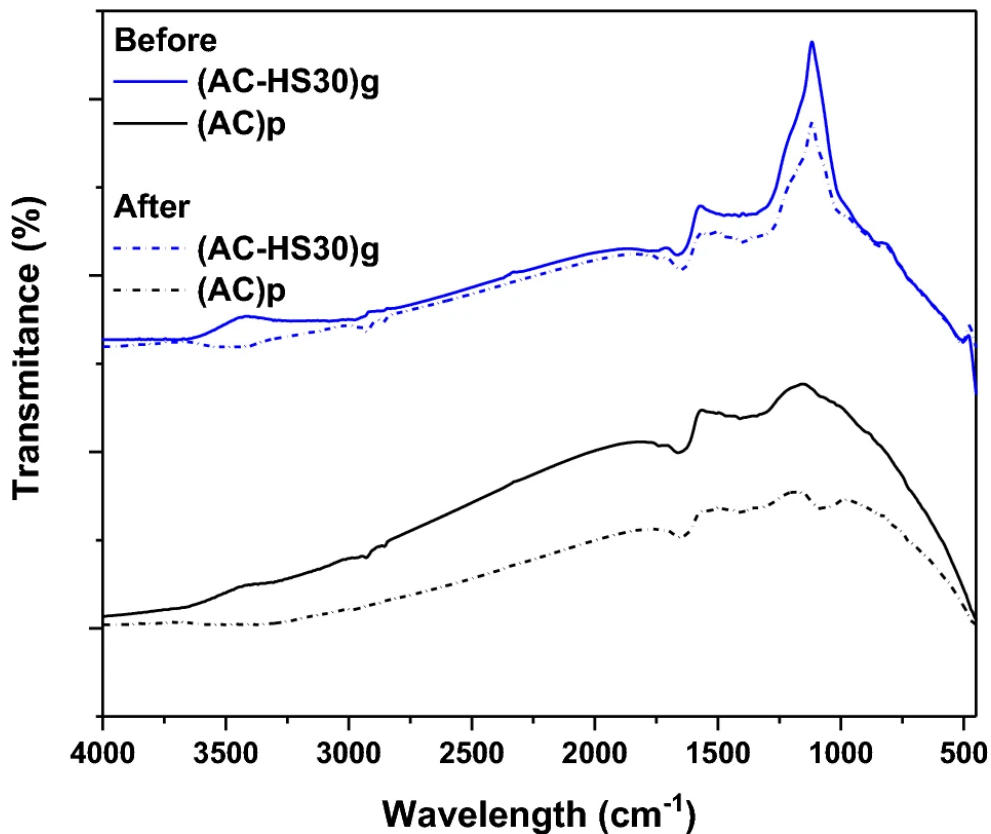


Figura 16. Espectros FTIR do (AC)p e do adsorvente granulado (AC-HS30)g, antes e após a adsorção do BA, evidenciando a manutenção da química superficial e a integração do aglutinante de sílica. Fonte: Mourão *et al.* [60].

Os espectros do (AC)p exibem uma estrutura relativamente simples, com poucas bandas significativas, típica de materiais carbonosos derivados de biomassa lenhocelulósica, onde os grupos funcionais são limitados e de baixa intensidade [61]. É possível identificar uma banda larga e de baixa intensidade na região dos 3470-3250 cm^{-1} , atribuída à sobreposição das vibrações de estiramento (stretching) dos grupos hidroxilo ($-\text{OH}$), fenóis, ácidos carboxílicos e álcoois, bem como da água adsorvida nas superfícies porosas [62,65]. A presença de uma banda em torno dos 1500 cm^{-1} está associada ao esqueleto aromático do carbono, correspondente à vibração C–H, enquanto sinais entre os 1200 e os 1100 cm^{-1} podem estar relacionados com ligações C–O de grupos fenólicos ou éteres [63]. Após a granulação com aglutinantes coloidais de sílica, os espectros dos adsorventes granulados apresentam alterações evidentes, embora mantenham o perfil global do (AC)p, o que indica que a estrutura carbonosa fundamental não foi degradada durante o processo. A banda a 3470-3250 cm^{-1} aumenta de intensidade nos materiais granulados, um fenómeno que pode ser explicado pela introdução de grupos silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) provenientes do ligante de sílica durante a granulação e pela possível ativação superficial com CO_2 , que pode gerar novos grupos oxigenados [60]. Esta intensificação sugere que o agente aglutinador não só atua como

agente aglutinante, como também provoca alguma modificação da química superficial, promovendo a formação de ligações Si–O–C ou Si–OH, comuns em sistemas de silanização, o que pode favorecer interações polares com moléculas como o BA [70]. Além disso, a presença de uma banda acentuada em torno dos 1100 cm^{-1} , claramente mais intensa nos adsorventes granulados, é atribuída à ligação Si–O–Si, característica da rede de sílica amorfa introduzida pelo agente aglutinador [69], confirmando a sua integração bem-sucedida na matriz carbonosa sem degradação térmica significativa durante a estabilização a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. A ausência de picos agudos na ordem dos 800 cm^{-1} , típicos da sílica cristalina (como o quartzo ou a cristobalite), reforça a conclusão de que a sílica se mantém na forma amorfa, como já foi observado por DRX, o que é altamente desejável para manter a flexibilidade estrutural e evitar a formação de fases frágeis que poderiam comprometer a porosidade e a estabilidade mecânica [69].

Após a adsorção do BA, observam-se alterações significativas nos espectros, especialmente na região entre os 1400 cm^{-1} e os 1600 cm^{-1} , onde se localizam as vibrações do anel aromático do BA. A intensificação da banda a 1500 cm^{-1} , juntamente com o alargamento da região a 1600 cm^{-1} , sugere a interação do BA com a superfície do adsorvente, provavelmente por ligação de hidrogénio entre os grupos –OH do BA e os grupos oxigenados (–OH, C=O) da superfície do carbono [24]. A ligeira deslocação da banda a 3420 cm^{-1} para números de onda mais baixos (ex. $3400\text{--}3380\text{ cm}^{-1}$) pode indicar a formação de ligações de hidrogénio mais fortes após a adsorção, um fenómeno bem documentado nos processos de adsorção de fenóis em materiais carbonosos [62]. A diminuição da intensidade da banda a 1100 cm^{-1} após a adsorção pode indicar que algumas ligações Si–O estão envolvidas na interação com o BA, embora este mecanismo seja menos provável do que as interações com grupos carbonosos, dada a natureza mais inerte da sílica em relação aos fenóis [69]. No entanto, a análise comparativa dos espectros antes e após a adsorção revela que o perfil geral é mantido, o que confirma a estabilidade química do adsorvente granulado após o contacto com a solução aquosa, um aspeto fundamental para a sua reutilização em múltiplos ciclos de adsorção-desorção [60]. De um modo geral, os resultados de FTIR indicam que o processo de granulação com aglutinantes de sílica não degrada significativamente a química superficial do carvão ativado, preservando grupos funcionais ativos enquanto introduz uma rede de sílica funcional que contribui para a estabilidade do grânulo. A interação com o BA ocorre predominantemente por mecanismos físicos, com evidência clara de ligações de hidrogénio, para além de possíveis interações $\pi\text{--}\pi$ entre os anéis aromáticos do BA e da matriz carbonosa [24, 80], sendo estas interações fundamentais

para a adsorção eficiente de compostos fenólicos em superfícies carbonosas, especialmente em soluções aquosas com pH neutro ou ácido [24]. Assim, confirma-se a viabilidade do material para aplicações na remoção de contaminantes emergentes em sistemas aquosos, reforçando a compatibilidade entre a química superficial do adsorvente e a natureza do poluente-alvo. A análise FTIR, em conjunto com os resultados de DRX, SEM e EDS, demonstra que o processo de granulação preserva a essência química e estrutural do (AC)p, enquanto introduz uma rede de sílica funcional que melhora a estabilidade mecânica sem comprometer a atividade adsortiva [60].

3.2.5. Ponto de carga zero (pH_{pcz})

A determinação do pH_{pcz} foi realizada com o objetivo de avaliar a influência do pH da solução na carga superficial dos adsorventes e, consequentemente, no mecanismo de adsorção do BA, um composto cuja forma iónica e polaridade variam significativamente com o pH, afetando diretamente a sua interação com superfícies adsorventes [24]. O pH_{pcz} corresponde ao valor de pH em que a carga líquida na superfície do adsorvente é nula, sendo um parâmetro fundamental para prever a interação eletrostática entre o adsorvente e o contaminante em solução aquosa, especialmente em sistemas onde as forças de atração ou repulsão eletrostática desempenham um papel dominante [24]. Os valores experimentais de pH_{pcz} , apresentados na Tabela 10, revelam que o (AC)p apresenta um pH_{pcz} de 8,30, valor típico de materiais de origem lenhocelulósica com grupos funcionais de carácter básico predominantes, como os fenóis e as lactonas [61]. Após a granulação com aglutinantes à base de sílica, observou-se uma redução do pH_{pcz} para valores entre 6,7 e 7,7, dependendo do tipo de aglutinante utilizado: 6,97 para (AC-AM30)g, 7,65 para (AC-AS40)g e 6,72 para (AC-HS30)g. Esta diminuição está diretamente relacionada com a introdução de grupos silanóis (Si-OH) provenientes da sílica amorfa, que possuem um carácter ácido e tendem a ionizar-se a pH próximo da neutralidade, conferindo à superfície dos grânulos um comportamento mais ácido [69,70]. A presença de sílica amorfa foi confirmada por DRX e FTIR, reforçando esta interpretação. Esta modificação na química superficial tem implicações diretas no processo de adsorção. Como o BA apresenta um $\text{pK}_a \approx 9,6$, encontra-se predominantemente na forma neutra a $\text{pH} < 9,6$. Assim, em condições ácidas ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$), a superfície do adsorvente está protonada (positivamente carregada), favorecendo interações não eletrostáticas, como ligações de hidrogénio e interações π - π , sem repulsão significativa. Já a $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$, a superfície torna-se negativa, e, acima do pK_a do BA, o composto ioniza-se, gerando repulsão electrostática que reduz

drasticamente a adsorção. Portanto, a redução do pH_{pcz} após a granulação alarga ligeiramente a janela de pH em que a superfície se mantém favorável à adsorção da forma neutra do BA, embora o máximo de eficiência continue a ser observado em meio ácido, como confirmado nos ensaios de adsorção.

3.3. Adsorção de BA

3.3.1. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção do BA foi estudada com o objetivo de compreender a velocidade do processo, o tempo necessário para atingir o equilíbrio e os mecanismos de difusão e interação entre o contaminante e a superfície do adsorvente, aspetos fundamentais para a aplicação em sistemas dinâmicos, como colunas de leito fixo, onde a cinética condiciona diretamente a eficiência do processo, o tempo de contacto e o dimensionamento do sistema [59]. Na Figura 17 são apresentados os perfis cinéticos de adsorção para o BA no (AC)p e no adsorvente granulado (AC-AS40)g, determinados ao longo de 50 horas, com uma massa de 0,25 g e uma concentração inicial de BA de 50 mg/L, a pH 6, permitindo uma análise direta da evolução da quantidade adsorvida ao longo do tempo e da influência da granulação na dinâmica do processo.

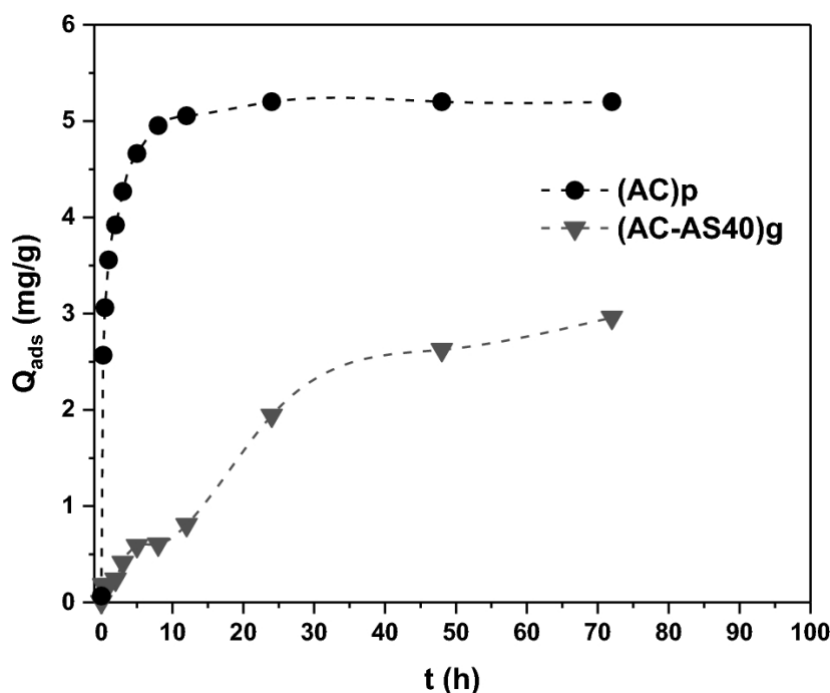


Figura 17. Perfis cinéticos de adsorção do BA em amostras de (AC)p e granulado (AC-AS40)g, evidenciando a diferença no tempo de equilíbrio e na capacidade adsortiva. Fonte: Mourão *et al.* [60].

Os resultados mostram que o (AC)p atinge o equilíbrio mais rapidamente do que o (AC-AS40)g, apresentando uma adsorção inicial mais acentuada devido à acessibilidade imediata dos centros ativos no material em pó, não existindo barreiras difusionais associadas à matriz granulada [59]. Em cerca de 10–12 horas, o (AC)p estabiliza a quantidade adsorvida, refletindo a elevada difusão do BA para os microporos internos, facilitada pela reduzida granulometria e pela ausência de agentes aglutinantes [60]. Em contraste, o (AC-AS40)g exibe uma cinética mais lenta, atingindo o equilíbrio apenas após ~40 horas, devido às limitações difusionais impostas pelo material granulado e pela presença de sílica na matriz [60]. Apesar disso, o (AC-AS40)g apresenta uma capacidade de adsorção no equilíbrio superior à do (AC)p, sugerindo a presença de centros ativos adicionais promovidos pela interface carbono-sílica ou pela reestruturação da porosidade durante o tratamento térmico a 500 °C [60]. A capacidade de adsorção no equilíbrio (Q_{eq}) foi calculada através da expressão clássica da adsorção em regime descontínuo, dada por: $Q_{eq} = (C_0 - C_{eq}) V / m$. Nesta equação, C_0 corresponde à concentração inicial de bisfenol A (mg/L), C_{eq} representa a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L), V é o volume da solução utilizado nos ensaios (L) e m é a massa do adsorvente (g). A partir desta relação foram obtidos os valores de 32,2 mg/g para o (AC)p e de 54,8 mg/g para o (AC-AS40)g, os quais representam as capacidades máximas experimentais determinadas nas isotérmicas de equilíbrio. Estes valores foram atingidos após o sistema atingir o equilíbrio adsorativo e encontram-se em concordância com os resultados previstos pelo modelo de Langmuir, conforme apresentado na Tabela 11.

Para compreender os mecanismos envolvidos na cinética de adsorção do BA, os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO). O modelo PFO, proposto por Lagergren [71], assume que a taxa de adsorção é proporcional à diferença entre a capacidade máxima e a quantidade adsorvida em cada instante, sendo típico de processos controlados por difusão superficial. Já o modelo PSO, desenvolvido por Ho e McKay [72], considera que a etapa limitante é a quimissorção, envolvendo partilha ou troca de eletrões entre adsorvente e adsorbato, sendo frequentemente mais adequado para a adsorção de compostos orgânicos em materiais porosos, especialmente quando há formação de ligações químicas fracas, como ligações de hidrogénio ou interações π - π [73]. De acordo com os resultados apresentados no estudo de Mourão *et al.* [60], o modelo PSO proporcionou um melhor ajuste aos dados experimentais para ambos os materiais, com R^2 superiores a 0,99, enquanto o modelo PFO apresentou ajustes inferiores,

particularmente para o (AC-AS40)g. Estes resultados indicam que a adsorção do BA é predominantemente controlada por mecanismos químicos, incluindo ligações de hidrogénio entre os grupos –OH do BA e grupos oxigenados da superfície do carbono (–OH, C=O) [7,10], bem como interações π - π entre os anéis aromáticos do BA e da matriz carbonosa [80]. A análise qualitativa das curvas cinéticas (Figura 17) revela que o (AC-AS40)g exibe um comportamento bifásico: uma fase inicial mais lenta (até ~8 h), seguida de um aumento acentuado após 12 h. Esse padrão sugere que o BA é inicialmente adsorvido na superfície externa do grânulo e, posteriormente, difunde-se para os poros internos, um comportamento típico de materiais granulados com micro e mesoporosidade [65]. Esse fenómeno é consistente com os dados texturais (Tabela 9), que confirmam a presença de mesoporos atuando como canais de difusão, e com a histerese do tipo H4 nas isotérmicas de N₂, indicativa de poros de fenda interligados [44].

De um modo geral, a análise cinética mostra que a granulação introduz uma barreira difusional inicial, mas não reduz a capacidade de adsorção, podendo mesmo aumentar a afinidade do material pelo BA. Embora o (AC-AS40)g apresente uma cinética mais lenta, esta é compensada pela maior capacidade no equilíbrio, desde que se assegurem tempos de contacto adequados (24–40 horas). Estes resultados estão de acordo com os dados de Mourão et al. [60], que indicam que um contacto de cerca de 24 horas é suficiente para atingir o equilíbrio em condições controladas, permitindo a aplicação do material em sistemas contínuos ou colunas de leito fixo com caudal regulado.

3.3.2. Isotérmicas de equilíbrio

O estudo das isotérmicas de equilíbrio teve como objetivo avaliar a capacidade máxima de adsorção do BA pelos adsorventes granulados e compreender os mecanismos de interação entre o contaminante e a superfície do adsorvente em condições de equilíbrio, uma análise fundamental para determinar a eficiência do material em diferentes concentrações de equilíbrio e para prever o seu comportamento em aplicações práticas, como sistemas de tratamento em contínuos ou colunas de leito fixo [59]. A Figura 18 apresenta as isotérmicas de equilíbrio para o (AC)p e para os adsorventes granulados preparados com diferentes aglutinantes de sílica: (AC-AM30)g, (AC-HS30)g e (AC-AS40)g, obtidas em condições controladas pH=6, temperatura de 25°C e razão $m_{ads}/V_{solução} = 0,05 \text{ g}/25 \text{ mL}$, permitindo uma comparação direta da performance adsortiva dos materiais.

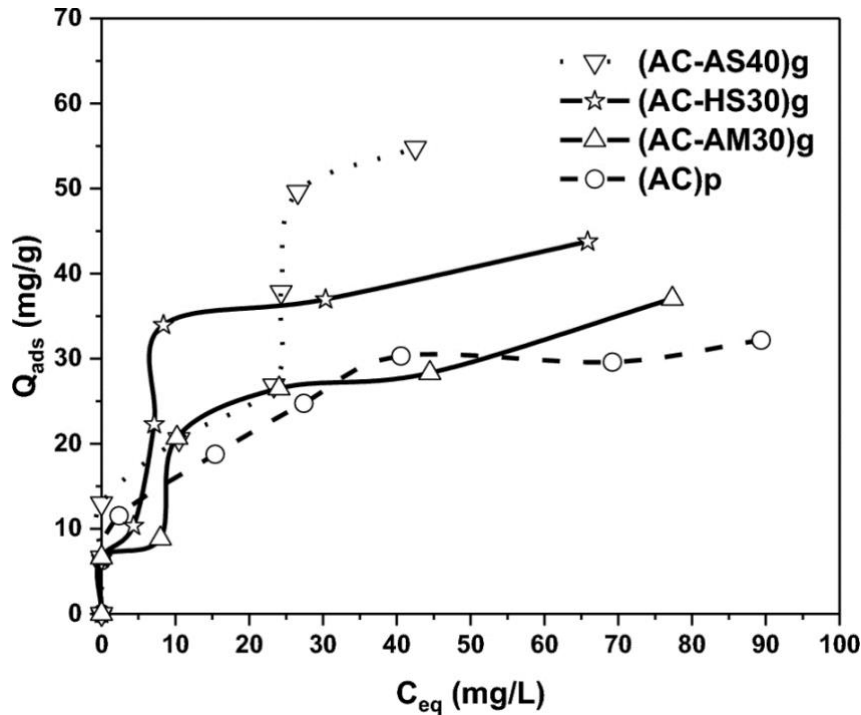


Figura 18. Isotérmicas experimentais de adsorção de BA em amostras de (AC)p e granuladas (AC-AM30)g, (AC-HS30)g e (AC-AS40)g, evidenciando a superioridade dos materiais granulados. Fonte: Mourão *et al.* [60].

Os resultados mostram que o (AC)p apresenta um comportamento típico de adsorção de BA em materiais porosos, com uma adsorção acentuada a baixas concentrações ($[C_{eq}] < 10$ mg/L), seguida de um aumento gradual e tendendo para a saturação a partir de ~ 40 mg/L [24]. Este perfil é característico de processos em que os sítios de adsorção de alta energia são ocupados em primeiro lugar, sendo os restantes preenchidos de forma menos eficiente à medida que a concentração aumenta, um padrão comum na adsorção de compostos fenólicos em materiais microporosos [75]. Os adsorventes granulados exibem um comportamento semelhante, mas com uma capacidade de adsorção no equilíbrio significativamente superior, especialmente no caso do (AC-AS40)g, que atinge um valor experimental de 54,8 mg/g, o mais elevado entre todos os materiais testados. Em comparação, o (AC)p apresenta uma capacidade de apenas 32,2 mg/g, enquanto os outros grânulos registam 37,0 mg/g ((AC-AM30)g) e 43,7 mg/g ((AC-HS30)g). Este aumento da capacidade de adsorção, apesar da granulação, processo que, em muitos casos, pode bloquear os poros ou reduzir a área superficial, é um resultado altamente positivo, pois demonstra que o processo de aglomeração não só não degrada a funcionalidade do adsorvente, como pode melhorar a sua afinidade pelo BA [60], pelo que se conclui que a granulação com ligantes de sílica permite obter adsorventes com maior capacidade adsorptiva do que o material original em pó.

Para compreender os mecanismos de adsorção subjacentes, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em sítios homogêneos da superfície, com formação de uma monocamada, sem interação entre moléculas adsorvidas, sendo adequado para descrever processos de saturação em superfícies uniformes [75]. O modelo de Freundlich, por outro lado, é empírico e descreve a adsorção em superfícies heterogêneas, onde a energia de adsorção decresce exponencialmente com o aumento da cobertura superficial, sendo frequentemente aplicado a processos de multicamadas ou em materiais com distribuição não uniforme de centros ativos [24]. Os parâmetros obtidos a partir do ajuste dos modelos aos dados experimentais estão apresentados na Tabela 11. Observa-se que os valores calculados de capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Langmuir (n_{mL}) estão em excelente concordância com os valores experimentais ($(Q_{ads})_{max}$), com diferenças inferiores a 6% para todos os materiais. Por exemplo, para o (AC-AS40)g, o valor experimental é de 54,8 mg/g, enquanto o valor predito por Langmuir é de 51,9 mg/g. Esta proximidade reforça que o modelo de Langmuir é adequado para descrever o equilíbrio de adsorção. Além disso, o parâmetro de afinidade de Langmuir (K_L) aumenta significativamente após a granulação de 11,34 mL/mg para (AC)p para 17,77 mL/mg no (AC-AS40)g, indicando uma maior afinidade do material granulado pelo BA. Este resultado sugere que a adsorção ocorre predominantemente em sítios de energia semelhante, com formação de uma camada molecular única, o que está em concordância com a natureza microporosa do material e com a dimensão molecular do BA ($\sim 1,27 \times 0,86 \times 0,68$ nm), compatível com a largura média dos poros (2,6-2,9 nm). Os parâmetros de Freundlich (K_F e n_F) também indicam um processo favorável ($n_F > 1$), mas a coerência entre os valores de n_{mL} e $(Q_{ads})_{max}$, aliada à microestrutura do adsorvente, reforça que o modelo de Langmuir é mais apropriado para descrever o equilíbrio de adsorção do BA neste sistema.

Tabela 11. Capacidade experimental máxima de adsorção do BA e parâmetros calculados dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos pelo ajuste às isotérmicas experimentais em carvões activados em pó e granulados. Fonte: Mourão *et al.* [60].

Amostra	Experimental	Langmuir	K_L , mL/mg	Freundlich	
	$(Q_{ads})_{max}$, mg/g	n_{mL} , mg/g		K_F	n_F
(CA)p	32,2	30,6	11,34	8,4	3,0
(CA-AM30)g	37,0	33,2	15,23	10,6	3,5
(CA-HS30)g	43,7	43,0	16,09	17,2	4,4
(CA-AS40)	54,8	51,9	17,77	24,7	4,7

Em síntese, os adsorventes granulados não apenas mantêm, mas superam a capacidade de adsorção do (AC)p, com destaque para o (AC-AS40)g (54,8 mg/g). Esse desempenho, aliado à estabilidade mecânica conferida pela granulação com sílica, reforça o potencial destes materiais para aplicações práticas, como será discutido na comparação com outros adsorventes da literatura.

3.3.3. Efeito do pH

O efeito do pH na adsorção de BA foi investigado com o objetivo de compreender como as condições de acidez da solução influenciam a interação entre o adsorvente e o contaminante, um fator determinante em processos de remoção de compostos iônicos ou com grupos funcionais sensíveis ao pH, especialmente em matrizes aquosas reais onde o pH pode variar significativamente [24]. O BA é um composto fenólico com um pKa de cerca de 9,6-10,0, o que significa que a sua forma predominante varia com o pH: é neutro (não ionizado) a pH ácido e neutro, e aniônico (BA^-) a pH básico [24]. Por outro lado, a superfície do adsorvente também varia a sua carga com o pH, sendo positiva a $pH < pH_{pcz}$ e negativa a $pH > pH_{pcz}$, comportamento que condiciona fortemente a natureza das interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato [60]. A combinação destas duas variáveis, a carga do adsorvato e a carga superficial do adsorvente, condiciona fortemente a eficiência da adsorção, quer por mecanismos eletrostáticos, quer por interações específicas como ligações de hidrogénio, dispersão de London e interações π - π [62]. A Figura 19 apresenta a variação da capacidade de adsorção de BA em função do pH inicial da solução, para o adsorvente (AC-AS40)g, permitindo a análise do desempenho do material em diferentes condições de acidez e a identificação da janela de pH mais favorável à remoção do contaminante.

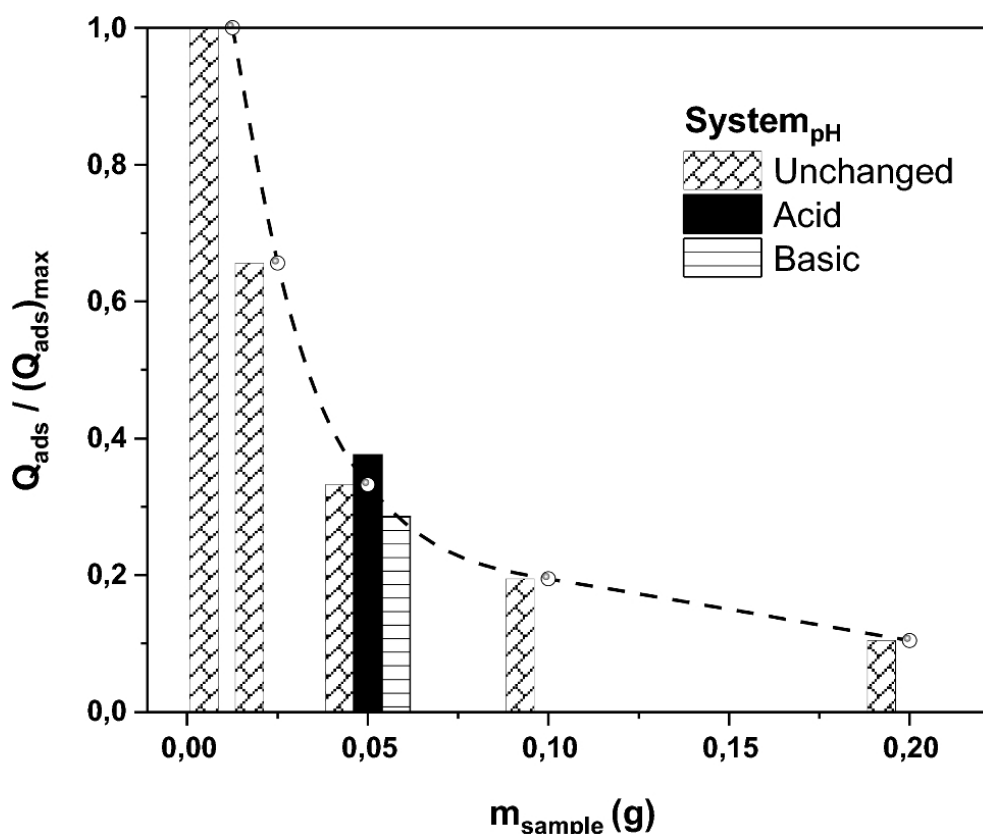


Figura 19. Influência do pH inicial da solução na capacidade de adsorção do BA pelo adsorvente granulado (AC-AS40)g, evidenciando a máxima eficiência em meio ácido. Fonte: Mourão *et al.* [60].

O efeito do pH na adsorção do BA foi avaliado experimentalmente, e os resultados são apresentados na figura. Observa-se que a capacidade de adsorção pelo (AC-AS40)g é máxima em meio ácido ($\text{pH} \approx 2$) e decresce acentuadamente à medida que o pH aumenta, atingindo valores mínimos em condições básicas ($\text{pH} > 10$). Este comportamento está em perfeita concordância com a análise do ponto de carga zero ($\text{pH}_{\text{pcz}} = 7,65$ para o (AC-AS40)g, Tabela 10) e com o pK_a do BA ($\approx 9,6$), discutido na secção 3.2.5. A pH ácido, a superfície do adsorvente encontra-se protonada, enquanto o BA permanece na forma neutra, favorecendo a adsorção por mecanismos não eletrostáticos (ligações de hidrogénio, interações π - π e dispersão de London). Em contrapartida, a pH básico, a dupla ionização do adsorvente (carga negativa) e do BA (BA^-), gera uma forte repulsão electrostática, que inibe a adsorção, como seria de esperar para sistemas com $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ e $\text{pH} > \text{pK}_a$. Assim, os dados da figura 19 validaram experimentalmente a previsão feita com base nas propriedades ácido-base do sistema, reforçando que o controlo do pH é um fator crítico para a otimização do processo de remoção de BA.

A redução do pH_{pcz} após a granulação de 8,30 no (AC)p para 7,65 no (AC-AS40)g (Tabela 10), confirma a alteração da química superficial do adsorvente, atribuída à incorporação de grupos silanóis (Si–OH) provenientes do ligante de sílica, que conferem carácter ácido à superfície [70]. Embora esta redução não alargue o intervalo de pH em que a superfície é certamente benéfica, não compromete a eficiência da adsorção, uma vez que o BA é predominantemente neutro a $pH < 9,6$ e a adsorção é máxima em meio ácido ($pH \approx 2$), onde não há repulsão eletrostática e prevalecem interações como as ligações de hidrogénio e as forças de dispersão de Londres. Assim, o comportamento observado na Figura 19 com adsorção elevada a pH ácido e descida acentuada a pH básico, está em linha com os valores de pH_{pcz} e pK_a do sistema. Este resultado reforça que o controlo do pH é um fator crítico para a aplicação prática do material, especialmente em efluentes cujo pH possa ser ajustado antes do tratamento. A otimização para valores ácidos ($\sim 2-4$) é, portanto, essencial para garantir a máxima eficiência, como demonstrado nos ensaios em batch.

3.3.4. Termodinâmica da adsorção

O estudo termodinâmico da adsorção de BA teve como objetivo avaliar a espontaneidade, a natureza energética (endotérmica ou exotérmica) e as alterações de desordem no sistema durante o processo, permitindo uma compreensão mais profunda dos mecanismos que governam a interação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, um aspeto fundamental para prever a viabilidade do processo em diferentes condições de temperatura e para inferir se a adsorção é controlada por forças físicas ou químicas [77]. Os parâmetros termodinâmicos, representados na Tabela 12, energia de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°), foram determinados a partir da variação da capacidade de adsorção em equilíbrio com a temperatura, utilizando os dados experimentais obtidos para o adsorvente (AC-AS40)g a cinco temperaturas distintas: 2, 6, 10, 25, 40 e 50 °C [60]. A Figura 20 apresenta a variação da quantidade adsorvida de BA com a temperatura, para diferentes concentrações iniciais (50, 100 e 125 mg/L), permitindo o cálculo dos parâmetros termodinâmicos a partir do coeficiente de distribuição (K_d), definido como a razão entre a quantidade adsorvida no equilíbrio (Q_{eq}) e a concentração em solução no equilíbrio (C_{eq}), e relacionado com ΔG° pela equação $\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$, onde R é a constante dos gases e T a temperatura em Kelvin.

Os resultados revelam que a adsorção de BA é um processo espontâneo e endotérmico, como indicado pelos valores negativos de ΔG° em todas as temperaturas testadas. Para o (AC-AS40)g, o valor de ΔG° foi de $-16,7$ kJ/mol a 25°C , tornando-se ainda mais negativo com o aumento da temperatura ($-18,3$ kJ/mol a 45°C), um comportamento típico dos processos endotérmicos, onde a energia térmica favorece a ocorrência da adsorção [60]. Este aumento da espontaneidade com a temperatura indica que o processo se torna mais favorável em condições térmicas mais elevadas, um aspeto vantajoso para aplicações em efluentes aquecidos ou em sistemas com controlo térmico. De facto, o valor de ΔH° calculado foi de $+25,4$ kJ/mol a 25°C , confirmando que a adsorção absorve energia do meio, um fenómeno característico de processos nos quais a energia de ativação é necessária para a difusão do adsorvato até aos sítios internos ou para a superação de barreiras energéticas na superfície [77]. A magnitude do ΔH° situa-se na fronteira entre a adsorção física e química, sugerindo que o processo pode envolver interações de média força, como ligações de hidrogénio ou interações π - π , mais fortes do que as forças de dispersão de London (Van der Waals), mas não tão intensas como as ligações covalentes [24,80]. Este valor está alinhado com a natureza combinada do processo, que envolve tanto interações físicas como químicas, como indicado pelos estudos cinéticos e de FTIR, onde se observou a formação de ligações de hidrogénio entre os grupos $-\text{OH}$ do BA e os grupos oxigenados da superfície do carbono [62].

Tabela 12. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de BA no adsorvente granulado (AC-AS40)g.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Temperatura (K)	ΔG° (kJ/mol)
2,6	275,8	-15,2
10	283,2	-15,8
25	298,2	-16,7
40	313,2	-17,6
50	323,2	-18,3
Parâmetro		Valor
ΔH°		+25,4 kJ/mol
ΔS°		+140 J/mol.K

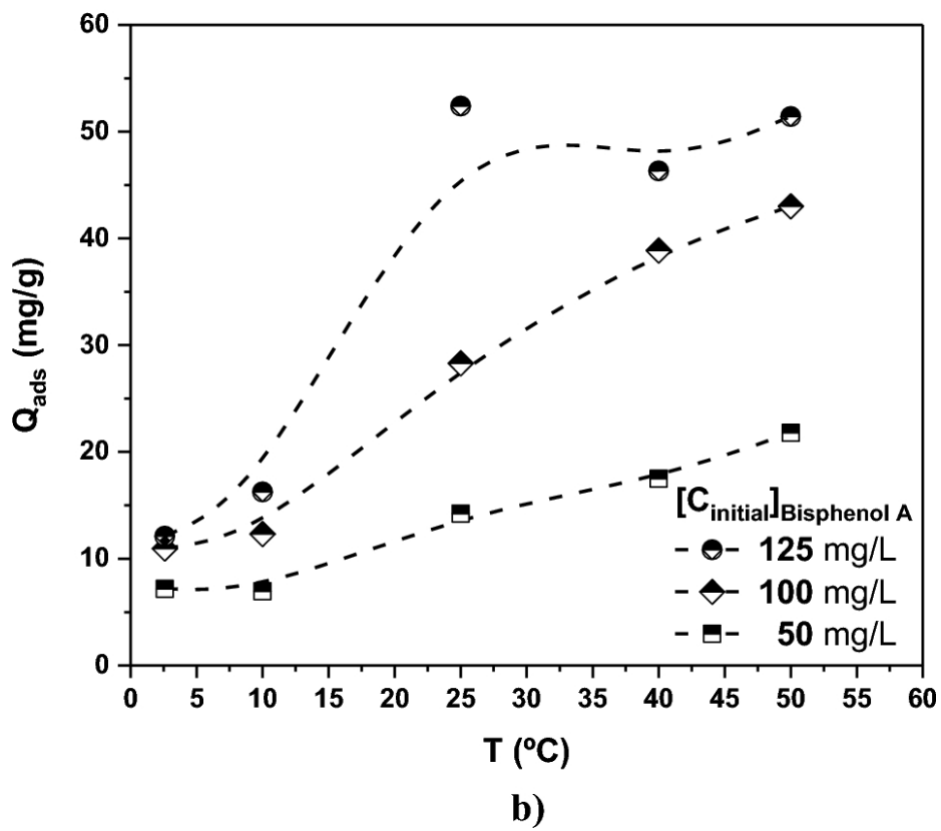
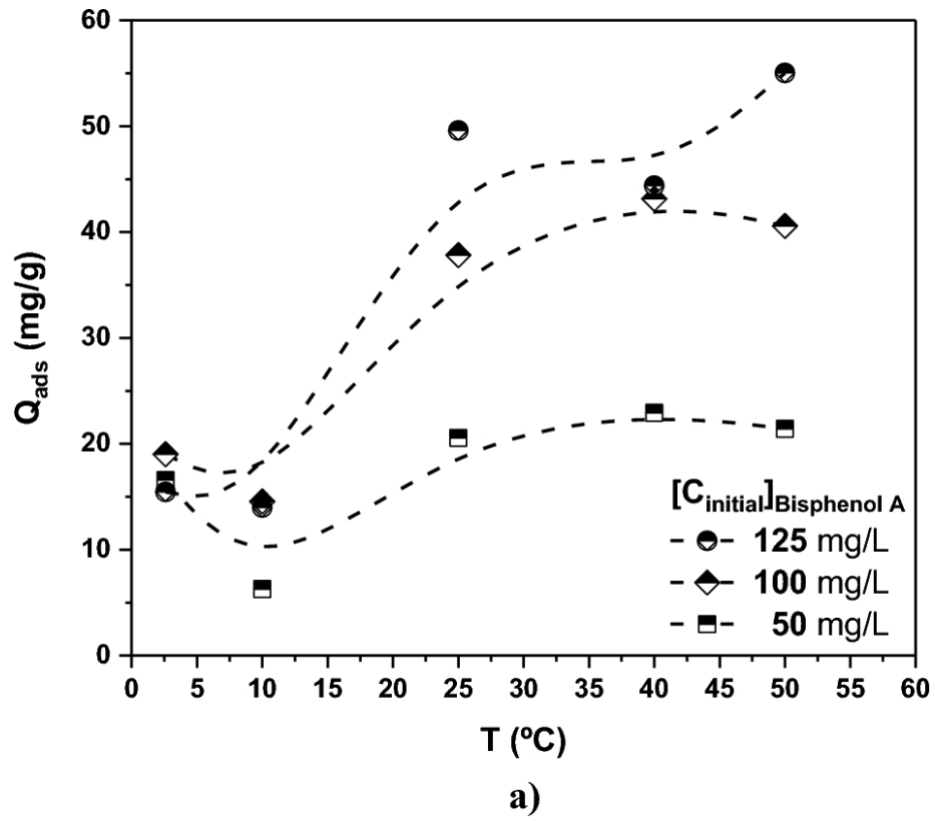


Figura 20. Influência da temperatura na adsorção do BA em amostras de CA granulado (AC-AS40)g e (AC-AM30)g, para diferentes concentrações iniciais. Fonte: Mourão *et al.* [60].

Além disso, o valor positivo de ΔS° (+140 J/mol·K a 25 °C) indica um aumento da desordem no sistema durante a adsorção, um resultado que, à primeira vista, pode parecer contraintuitivo, dado que a fixação de uma molécula à superfície reduz, geralmente, a entropia. No entanto, este fenómeno pode ser explicado pela dessorção de moléculas de água previamente adsorvidas na superfície do adsorvente, que são libertadas para a solução, aumentando a desordem global do sistema [78]. Este mecanismo, conhecido como efeito entrópico hidrofóbico, é comum em processos de adsorção de compostos orgânicos em superfícies hidrofóbicas, como os AC, especialmente quando o adsorvato é menos polar do que a água [78]. A dessorção de uma camada de água altamente ordenada à superfície cria um ganho de entropia que compensa, e até supera, a perda associada à fixação do BA, impulsionando a espontaneidade do processo. A combinação de ΔH° positivo e ΔS° positivo caracteriza um processo controlado pela entropia, em que a desordem gerada pela libertação de moléculas de água é o principal fator que impulsiona a espontaneidade do processo, especialmente a temperaturas mais elevadas. Este comportamento é consistente com os resultados cinéticos e de equilíbrio, que indicam uma adsorção favorecida em condições de maior energia térmica e com elevada afinidade do material pelo BA [60].

A análise dos perfis de adsorção em função da temperatura, apresentados na Figura 20, mostra que a quantidade adsorvida aumenta com a temperatura, especialmente entre os 10 °C e os 40 °C, sendo o aumento mais acentuado para concentrações iniciais mais elevadas. Este comportamento segue a forma de um "degrau", o que pode ser explicado por um aumento da mobilidade do BA, facilitando a sua difusão para os poros internos do grânulo, para além de uma possível expansão da rede porosa com o aumento da temperatura, o que melhora a acessibilidade aos locais de adsorção [60]. A análise dos ensaios de adsorção a várias temperaturas confirmou que, nos sistemas (CA-Silica)g, BA, a adsorção é um processo espontâneo e endotérmico, com características de adsorção combinada (física e química), como confirmado pela análise termodinâmica, cinética e de FTIR [60]. A melhoria da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura sugere que o processo pode ser otimizado em condições térmicas moderadas, o que é vantajoso para aplicações em efluentes aquecidos ou em sistemas com controlo térmico, como reatores industriais ou unidades de tratamento com recuperação de calor. Assim, a análise termodinâmica demonstra que a adsorção de BA no (AC-AS40)g não só é viável, como se torna mais eficiente com o aumento da temperatura, reforçando o potencial do adsorvente granulado para aplicações à escala

real, onde as condições de operação podem ser ajustadas para maximizar a remoção do contaminante.

3.4. Estabilidade dos adsorventes após adsorção

A avaliação da estabilidade dos adsorventes granulados após a adsorção de BA é fundamental para determinar a viabilidade da sua utilização em aplicações práticas, especialmente em sistemas de tratamento contínuo de águas, onde a integridade estrutural, a resistência mecânica e a possibilidade de regeneração são fatores críticos que condicionam o desempenho a longo prazo e a sustentabilidade do processo [59,68]. Um adsorvente pode apresentar elevada capacidade de adsorção, mas, se sofrer desintegração, perda de forma ou alterações estruturais significativas após o contacto com a solução aquosa, torna-se inadequado para uso em colunas de leito fixo ou em sistemas dinâmicos, onde a fragmentação do material pode causar obstruções, aumento da queda de pressão e formação de poeira [57,59]. A Figura 21 apresenta os DRX do adsorvente (AC-HS30)g antes e após a adsorção de BA, permitindo avaliar diretamente a manutenção da estrutura cristalina e da natureza amorfa do material, um indicador essencial da sua estabilidade estrutural.

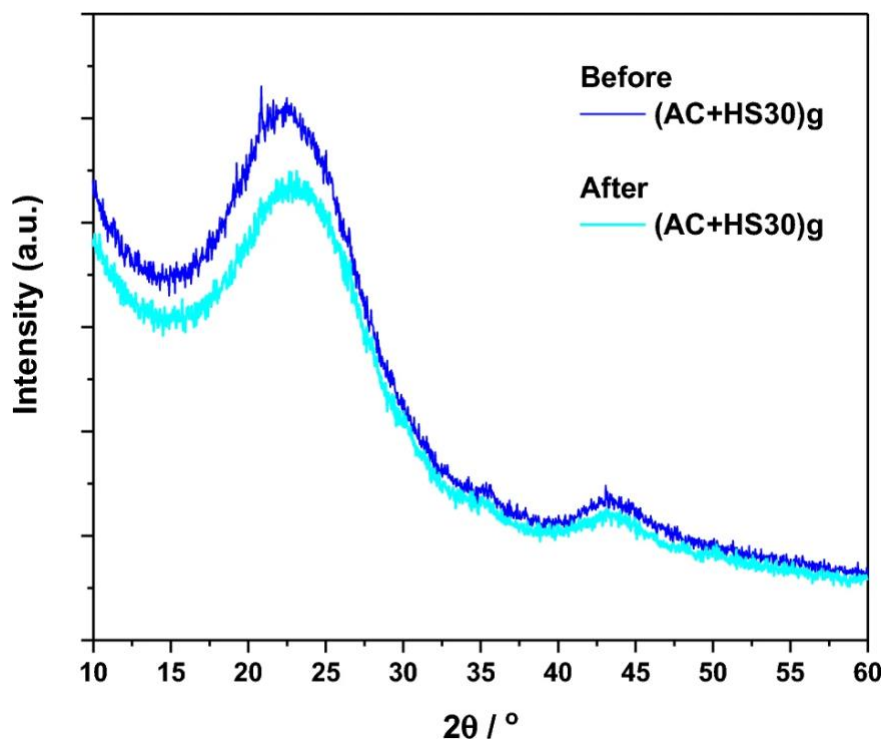


Figura 21. DRX do adsorvente granulado (AC-HS30)g antes e após a adsorção de BA, evidenciando a manutenção da estrutura amorfa. Fonte: Mourão *et al.* [60].

Os difratogramas revelam que os perfis de difração do (AC-HS30)g são praticamente idênticos antes e após a adsorção de BA, exibindo os dois picos característicos de materiais carbonosos amorfos: um em torno de $2\theta \approx 25^\circ$, associado ao plano (002), e outro em $2\theta \approx 42^\circ$, relacionado com o plano (100) [44]. A ausência de novos picos ou de alterações significativas na intensidade ou largura indica que não ocorreram alterações estruturais relevantes no adsorvente durante o processo. Apenas se observa uma ligeira diminuição da intensidade do pico a 25° , atribuída à ocupação parcial dos poros superficiais pelo BA, mas sem degradação da rede carbonosa ou formação de novas fases cristalinas. Este resultado confirma que o processo de adsorção é físico e reversível, sem envolver reações químicas que comprometam a estrutura do adsorvente [60]. A manutenção da natureza amorfa do carbono após a adsorção é um aspeto crucial, pois indica que o tratamento térmico a 500°C em CO_2 não induziu grafitação, e que a sílica permanece na forma amorfa, sem cristalização em quartzo ou cristobalite, o que poderia fragilizar o grânulo [69]. A observação visual dos grânulos após a adsorção confirma a manutenção da integridade dimensional e da estabilidade mecânica, sem fissuras, desintegração ou perda de forma, um comportamento consistente com os resultados de SEM e EDS apresentados anteriormente, que evidenciam a formação de uma rede coesa entre as partículas de carbono mediada pelo ligante de sílica [64]. A resistência mecânica demonstrada é essencial para evitar a produção de pequenas partículas que irão potenciar a obstrução ou bloqueio dos leitos das colunas, que poderiam provocar obstruções em colunas de leito fixo ou aumentar a turbidez da água tratada [59]. Embora a análise por FTIR não esteja disponível para comparação pós-adsorção, os dados de DRX e a observação direta são suficientes para concluir que o material mantém a sua integridade estrutural e química após o contacto com a solução aquosa. Em conjunto, os resultados demonstram que os adsorventes granulados preparados com ligantes de sílica mantêm a sua estrutura e integridade após a adsorção de BA, abrindo perspectivas promissoras para regeneração e reutilização do material. A possibilidade de regenerar o adsorvente por métodos térmicos (ex. a 500°C em CO_2/N_2) ou químicos, sem perda significativa de capacidade, é um fator decisivo para a sua aplicação à escala real, pois reduz os custos operacionais e os impactos ambientais associados à deposição de resíduos [68]. Assim, confirma-se que o processo de granulação com ligantes coloidais de sílica origina materiais robustos, estáveis e reutilizáveis, capazes de manter a estrutura amorfa, a porosidade e a química superficial após a adsorção, o que reforça a sua sustentabilidade e adequação para ciclos múltiplos de adsorção-desorção [60].

3.5. Comparação com outros estudos

A capacidade de adsorção de BA pelo adsorvente granulado (AC-AS40)g (54,8 mg/g) foi comparada com os valores reportados na literatura para outros materiais (Tabela 13). O desempenho do (AC-AS40)g supera o de adsorventes convencionais, como o AC comercial F400 (38,5 mg/g) [24], e também de materiais avançados, como o biochar modificado com Fe_3O_4 (42,1 mg/g) [79] e o grafeno oxidado reduzido (48,3 mg/g) [80]. Apenas os nanotubos de carbono funcionalizados (50,0 mg/g) [31] se aproximam do seu desempenho, embora com custos de produção significativamente mais elevados e menor viabilidade de aplicação em larga escala. Este resultado é particularmente relevante porque foi obtido com um material granulado, cuja preparação envolve a adição de um agente aglutinador inorgânico que, em muitos casos, reduz a capacidade de adsorção devido ao bloqueio parcial da porosidade [60]. A elevada performance do (AC-AS40)g pode ser atribuída à combinação de: (i) área superficial preservada (769 m^2/g), (ii) presença de mesoporos que facilitam a difusão do BA, e (iii) química superficial favorável, com grupos oxigenados e interfaces carbono-sílica que potenciam interações específicas com o contaminante [24,60]. Para além da capacidade de adsorção, o (AC-AS40)g apresenta vantagens práticas: estabilidade mecânica, facilidade de manuseamento e adequação a sistemas de leito fixo, características ausentes em materiais em pó ou em nanoestruturas de difícil recuperação. A possibilidade de regeneração térmica sem perda significativa de desempenho [60] reforça ainda mais o seu potencial para aplicações sustentáveis e economicamente viáveis.

Tabela 13. Comparação da capacidade máxima de adsorção de BA entre o (AC-AS40)g e outros adsorventes reportados na literatura.

Material	Q_{max} (mg/g)	pH	T (°C)	Ref.
(AC-AS40)g	54,8	6	25	[60]
AC comercial (F400)	38,5	6	25	[24]
Biochar modificado com Fe_3O_4	42,1	5	30	[79]
Grafeno oxidado reduzido (rGO)	48,3	6	25	[80]
Zeólito modificada com CTAB	35,0	7	25	[81]
Resíduo de casca de arroz ativado	45,2	5	30	[82]
Nanotubos de carbono funcionalizados	50,0	6	25	[83]

3.6. Aplicação em sistemas contínuos

Embora os ensaios de adsorção realizados neste estudo tenham sido conduzidos exclusivamente em regime descontínuo, os resultados obtidos a elevada capacidade de adsorção (54,8 mg/g), estabilidade mecânica, porosidade interligada (histerese H4), cinética compatível com tempos de contacto de 24-40 h e a viabilidade de regeneração térmica, reúnem condições essenciais para a aplicação em colunas de leito fixo.

A escolha de aglutinantes à base de sílica, em detrimento das resinas orgânicas ou cimentos tradicionais, revelou-se estratégica: para além da ausência de COV, da baixa toxicidade e da estabilidade térmica até 500 °C compatível com a regeneração térmica, os aglutinantes coloidais de sílica (Ludox® AS-40, AM, HS30) permitiram a formação de interfaces estáveis entre partículas de carbono sem obstrução total da porosidade. As diferentes formulações influenciaram diretamente o desempenho: o Ludox® AS-40, com 40% de sílica, gerou grânulos mais coesos e com maior afinidade pelo BA ($KL = 17,77$ mL/mg), enquanto o HS30, com partículas mais finas, preservou e até aumentou a área superficial (861 m²/g vs. 825 m²/g do (AC)p).

Crucialmente, todos os grânulos superaram o desempenho do (AC)p, com capacidades de adsorção entre 37,0 e 54,8 mg/g, face aos 32,2 mg/g do (AC)p um resultado que contraria a expectativa de perda de eficiência após granulação. A ausência de fragmentação, a manutenção da estrutura amorfa após adsorção e a compatibilidade com tratamentos térmicos até 500 °C reforçam a robustez do material em ciclos de operação repetidos.

Assim, recomenda-se que trabalhos futuros validem experimentalmente o desempenho em coluna, otimizando parâmetros como a altura do leito, velocidade de escoamento, massa de adsorvente por volume de coluna e estratégias de regeneração, em linha com a perspetiva de aplicação industrial apresentada por Mourão et al. [60].

Capítulo 4

Conclusões e Perspetivas Futuras

4.1. Conclusões

Este trabalho demonstrou com sucesso que a granulação de carvão ativado em pó com aglutinantes coloidais de sílica (Ludox® AS-40, AM e HS30) é uma estratégia eficaz para produzir adsorventes granulados com um desempenho superior ao do material precursor na remoção de BA. Contrariamente à expectativa de que a granulação comprometeria a capacidade adsortiva, todos os grânulos obtidos exibiram capacidades superiores, com destaque para o (AC-AS40)g, que atingiu 54,8 mg/g valor superior ao de muitos adsorventes descritos na literatura, incluindo AC, biochar modificados e grafeno oxidado reduzido.

A preservação e, em alguns casos, melhoria da área superficial (até 861 m²/g no (AC-HS30)g), aliada à manutenção de uma porosidade microporosa acessível e ao desenvolvimento de uma rede mesoporosa interligada (histerese H4), permitiu não só uma elevada capacidade de adsorção, mas também uma cinética compatível com aplicações práticas. A adsorção revelou-se espontânea, endotérmica e predominantemente química, com ajuste preferencial ao modelo de Langmuir e pseudo-segunda ordem, indicando formação de monocamada e envolvimento de ligações de hidrogénio, interações π - π e forças de dispersão de London.

A redução do ponto de carga zero ($\text{pH}_{\text{pcz}} \approx 6,7\text{-}7,7$) após a granulação, atribuída à incorporação de grupos silanóis (Si-OH), não comprometeu a eficiência, pelo contrário, a máxima remoção em meio ácido ($\text{pH} \approx 2$) condição em que o BA é neutro e a superfície do adsorvente é protonada confirma a ausência de repulsão electrostática e a favorabilidade das interações específicas. A estabilidade estrutural, comprovada por DRX e observação visual após adsorção, e a viabilidade de regeneração térmica até 500 °C reforçam a robustez do material para múltiplos ciclos de utilização.

Crucialmente, este estudo demonstra que a escolha do agente aglutinador é determinante: o Ludox® AS-40 conferiu maior afinidade ($KL = 17,77 \text{ mL/mg}$), enquanto o HS30 preservou melhor a porosidade. Isto evidencia que a granulação não é um mero processo de aglomeração, mas sim uma ferramenta de engenharia de superfícies, capaz de modular propriedades físico-químicas para aplicações específicas.

Embora os ensaios tenham sido conduzidos exclusivamente em sistema em contínuo, as propriedades dos grânulos estabilidade mecânica, porosidade interligada, resistência à abrasão e reutilização comprovada reúnem todas as condições para o funcionamento em colunas de leito fixo. Assim, este trabalho não só avança no conhecimento

fundamental da adsorção de BA, como também abre caminho para a aplicação industrial de adsorventes granulados sustentáveis, alinhados com os princípios da economia circular e com as exigências dos sistemas de tratamento de águas à escala real.

4.2. Perspetivas Futuras

Recomenda-se que trabalhos futuros validem experimentalmente o desempenho dos adsorventes granulados em colunas de leito fixo, otimizando parâmetros como a altura do leito, a velocidade de escoamento, a massa de adsorvente por volume de coluna e as estratégias de regeneração. Adicionalmente, sugere-se a avaliação da eficácia na remoção de BA em matrizes reais (ex.: efluentes industriais, águas residuais urbanas), onde a presença de matéria orgânica dissolvida e iões competidores pode influenciar o desempenho. A funcionalização dos grânulos com óxidos metálicos (ex.: Fe_3O_4) poderá ainda potenciar a seletividade em condições neutras ou básicas. Por fim, estudos de ciclagem prolongada (>5 ciclos) e de análise de lixiviação de sílica a diferentes pH contribuiriam para uma avaliação mais robusta da sustentabilidade e segurança ambiental do material.

Capítulo 5

Referências Bibliográficas

5. Referências Bibliográficas

- [1] Fatoki, J. O., & Badmus, J. A. (2022). Arsenic as an environmental and human health antagonist: A review of its toxicity and disease initiation. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 5, 100052. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100052>
- [2] Xing, M., Yan, D., Hai, M., Zhang, Y., Zhang, Z., & Li, F. (2024). Arsenic contamination in sludge and sediment and relationship with microbial resistance genes: Interactions and remediation. *Water*, 16(3633), 1–23. <https://doi.org/10.3390/w16243633>
- [3] Shaji, E., Santosh, M., Sarath, K. V., Prakash, P., Deepchand, V., & Divya, B. V. (2021). Arsenic contamination of groundwater: A global synopsis with focus on the Indian Peninsula. *Geoscience Frontiers*, 12, 101079. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.08.015>
- [4] Mojiri, A., Razmi, E., KarimiDermeni, B., Rezanian, S., Kasmuri, N., Vakili, M., & Farraji, H. (2024). Adsorption methods for arsenic removal in water bodies: A critical evaluation of effectiveness and limitations. *Frontiers in Water*, 6, 1301648. <https://doi.org/10.3389/frwa.2024.1301648>
- [5] Vera-Espíndola, F., Jeison, D., Gentina, J. C., Muñoz, J., & González, E. (2024). Reviewing arsenic biomineralization: An upcoming strategy for mining wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 954, 176538. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.176538>
- [6] Sadee, B. A., Zebari, S. M. S., Galali, Y., & Saleem, M. F. (2025). A review on arsenic contamination in drinking water: Sources, health impacts, and remediation approaches. *RSC Advances*, 15, 2684–2707. <https://doi.org/10.1039/d4ra08867k>
- [7] Ab Hamid, N. H., Rushdan, A. I., Nordine, A. H., Norrrahim, M. N. F., & Roslee, A. S. (2024). A review: The state-of-the-art of arsenic removal in wastewater. *Water Reuse*, 14(3), 279–301. <https://doi.org/10.2166/wrd.2024.142>
- [8] Donner, M., Erraach, Y., López-i-Gelats, F., Manuel-i-Martin, J., Yatribi, T., Radić, I., & El Hadad-Gauthier, F. (2022). Circular bioeconomy for olive oil waste and by-product valorisation: Actors' strategies and conditions in the Mediterranean area. *Journal of Environmental Management*, 321, 115836. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115836>
- [9] Metyouy, K., Benkirane, L., Sánchez, M. E., Cara-Jiménez, J., Plakas, K. V., & Chafik, T. (2024). Valorization of agricultural olive waste as an activated carbon adsorbent for the remediation of water sources contaminated with pharmaceuticals. *Sustainable Chemistry for the Environment*, 6, 100110. <https://doi.org/10.1016/j.sscenv.2024.100110>
- [10] Pérez, M., López-Yerena, A., Lozano-Castellón, J., Olmo-Cunillera, A., Lamuela-Raventós, R. M., Martín-Belloso, O., & Vallverdú-Queralt, A. (2021). Impact of emerging technologies on virgin olive oil processing, consumer acceptance, and the valorization of olive mill wastes. *Antioxidants*, 10(3), 417. <https://doi.org/10.3390/antiox10030417>
- [11] Djeziri, S., Taleb, Z., & Djellouli, H. M. (2023). Kinetic study of adsorption of phenolic compounds from olive oil mill wastewater on activated carbon. *Acta Periodica Technologica*, 54, 197–208. <https://doi.org/10.2298/APT2354197D>

- [12] Saleem, J., Shahid, U. B., Hijab, M., Mackey, H., & McKay, G. (2019). Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 9, 775–802. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00473-7>
- [13] Meez, E., Tolkou, A. K., Giannakoudakis, D. A., Katsoyiannis, I. A., & Kyzas, G. Z. (2021). Activated carbons for arsenic removal from natural waters and wastewaters: A review. *Water*, 13(21), 2982. <https://doi.org/10.3390/w13212982>
- [14] Hachicha, R., Elleuch, J., Dubessay, P., Hachicha, R., Abdelkafi, S., Michaud, P., & Fendri, I. (2024). Integrated processes for olive mill wastewater treatment and its revalorization for microalgae culture. *International Microbiology*. <https://doi.org/10.1007/s10123-024-00600-z>
- [15] Bekchanova, M., Kuppens, T., Cuypers, A., Jozefczak, M., & Malina, R. (2024). Biochar's effect on the soil carbon cycle: A rapid review and meta-analysis. *Biochar*, 6(88). <https://doi.org/10.1007/s42773-024-00381-8>
- [16] Li, S., & Tasnady, D. (2023). Biochar for Soil Carbon Sequestration: Current Knowledge, Mechanisms, and Future Perspectives. *C*, 9(67). <https://doi.org/10.3390/c9030067>
- [17] Wu, P., Fu, Y., Vancov, T., Wang, H., Wang, Y., & Chen, W. (2024). Analyzing the trends and hotspots of biochar's applications in agriculture, environment, and energy: A bibliometrics study for 2022 and 2023. *Biochar*, 6(78). <https://doi.org/10.1007/s42773-024-00370-x>
- [18] Singh, R., Goyal, A., & Sinha, S. (2025). Global insights into biochar: Production, sustainable applications, and market dynamics. *Biomass and Bioenergy*, 194, 107663. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2025.107663>
- [19] Supraja, K. V., Kachroo, H., Viswanathan, G., Verma, V. K., Behera, B., Doddapaneni, T. R. K. C., Kaushal, P., Ahammad, S. Z., Singh, V., Awasthi, M. K., & Jain, R. (2023). Biochar production and its environmental applications: Recent developments and machine learning insights. *Bioresource Technology*, 387, 129634. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129634>
- [20] Abbattista, R., Ventura, G., Calvano, C. D., Cataldi, T. R. I., & Losito, I. (2021). Bioactive compounds in waste by-products from olive oil production: Applications and structural characterization by mass spectrometry techniques. *Foods*, 10(6), 1236. <https://doi.org/10.3390/foods10061236>
- [21] Mohamed Abdoul-Latif, F., Ainane, A., Hachi, T., Abbi, R., Achira, M., Abourriche, A., Brulé, M., & Ainane, T. (2023). Materials derived from olive pomace as effective bioadsorbents for the process of removing total phenols from oil mill effluents. *Molecules*, 28(11), 4310. <https://doi.org/10.3390/molecules28114310>
- [22] Solomakou, N., & Goula, A. M. (2021). Treatment of olive mill wastewater by adsorption of phenolic compounds. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 20(4), 839–863. <https://doi.org/10.1007/s11157-021-09585-x>
- [23] Pal, R., Poddar, A., & Chattaraj, P. K. (2021). Atomic clusters: Structure, reactivity, bonding, and dynamics. *Frontiers in Chemistry*, 9, 730548. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.730548>

- [24] Hoffmann, G., Rathinam, K., Martschin, M., Ivancev-Tumbas, I., & Panglisch, S. (2021). Influence of carbon agglomerate formation on micropollutants removal in combined PAC-membrane filtration processes for advanced wastewater treatment. *Water*, 13(3578). <https://doi.org/10.3390/w13243578>
- [25] Streit, M., et al. (2024). New study of the adsorption mechanism of different dye molecules by high porous sludge activated carbon produced from a dairy-treatment effluent plant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(3), 113745. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113745>
- [26] Ribeiro, T. B., Oliveira, A. L., Costa, C., Nunes, J., Vicente, A. A., & Pintado, M. (2020). Total and sustainable valorisation of olive pomace using a fractionation approach. *Applied Sciences*, 10(6785), 1–22. <https://doi.org/10.3390/app10196785>
- [27] Ait Merzeg, F., Bait, N., Mokrani, T., Akkari, I., Ladji, R., & Bachari, K. (2023). Phenol adsorption onto olive pomace activated carbon: Modelling and optimization. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 2, 125–133. <https://doi.org/10.33271/nvngu/2023-2/125>
- [28] Deniz, F., Başgöz, Ö., Güler, Ö., & Mazmancı, M. A. (2022). Characterization and dye adsorption effectiveness of activated carbon synthesized from olive pomace. *Environmental Research and Technology*, 5(4), 369–379. <https://doi.org/10.35208/ert.1163939>
- [29] Raupp, Í. N., Valério Filho, A., Arim, A. L., Muniz, A. R. C., & da Rosa, G. S. (2021). Development and characterization of activated carbon from olive pomace: Experimental design, kinetic and equilibrium studies in nimesulide adsorption. *Materials*, 14(6820), 1–17. <https://doi.org/10.3390/ma14226820>
- [30] Zieliński, B., Miądlicki, P., & Przepiórski, J. (2022). Development of activated carbon for removal of pesticides from water: Case study. *Scientific Reports*, 12, 20869. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-25247-6>
- [31] Suresh Kumar, S., Challa, M., Murali Krishna, P., & Deepthi, P. R. (2023). Removal of arsenic by adsorption using activated carbon derived from Zea mays: Linear and nonlinear regression models approach for adsorption capacity of activated charcoal for arsenic(III) ions. *Asian Journal of Chemistry*, 35(11), 2759–2766. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2023.29070>
- [32] Joshi, S., Sharma M., Kumari, A., Shrestha, S., Shrestha, B., et al. (2019). Arsenic Removal from Water by Adsorption onto Iron Oxide/Nano-Porous Carbon Magnetic Composite. *ResearchGate*. <https://doi.org/10.3390/app9183732>
- [33] Khanzada, A. K., et al. (2023). Removal of arsenic from wastewater using hydrochar prepared from red macroalgae: Investigating its adsorption efficiency and mechanism. *Water*, 15(21), 3866. <https://doi.org/10.3390/w15213866>
- [34] Adame-Pereira, M., Pérez-Mayoral, E., Berber, M. R., Ahmed, S. A., & Rojas, S. (2023). Hydrothermal Carbon Coating of an Activated Carbon - A New Adsorbent: Application to water treatment. *Molecules*, 28(18), 4769. <https://doi.org/10.3390/molecules28124769>
- [35] Guannan, Q., Mingxin, G. (2010). Quality of poultry litter-derived granular activated carbon. *Tecnologia de Biorrecursos*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.050>

- [36] Castiglioni, M., Rivoira, L., Ingrand, I., Del Bubba, M., & Bruzzoniti, M. C. (2021). Characterization techniques as supporting tools for the interpretation of biochar adsorption efficiency in water treatment: A critical review. *Molecules*, 26(16), 5063. <https://doi.org/10.3390/molecules26165063>
- [37] Tolkou, A. K., et al. (2023). Removal of arsenic(III) from water with a combination of graphene oxide (GO) and granular ferric hydroxide (GFH) at the optimum molecular ratio. *Water*, 9(1), 10. <https://doi.org/10.3390/c9010010>
- [38] Wang, X., et al. (2024). Characterization and adsorption properties of rectorite/sludge-derived biochar composites for Pb(II). *Journal of Environmental Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114066>
- [39] Castro, C. S., Guerreiro, M. C., Oliveira, L. C. A., & Gonçalves, M. (2009). Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H₂O₂. *Química Nova*, 32(6), 1464–1468. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600039>
- [40] Shearer, L., Pap, S., & Gibb, S. W. (2022). Removal of pharmaceuticals from wastewater: A review of adsorptive approaches, modelling and mechanisms for metformin and macrolides. *Environmental Technology & Innovation*, 27, 102540. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108106>
- [41] Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- [42] Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1–39. <https://doi.org/10.1007/BF01501332>
- [43] IUPAC. (2015). *Compendium of Chemical Terminology* (2nd ed.). International Union of Pure and Applied Chemistry.
- [44] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [45] Tchikuala, J. L., Ngameni, E., & Wouatsa, E. E. (2017). Preparation and characterization of activated carbons from lignocellulosic materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 480–489. <https://doi.org/10.1109/HiTech51434.2020.9363971>
- [46] Gomes, H. T., Silva, F., & Afonso, M. (2016). Porosity and adsorption properties of activated carbons derived from wood residues. *Carbon Letters*, 18(4), 289–296.
- [47] W.R. Grace & Co. (2023). Product datasheets: Ludox® AS-40, Ludox® AM, Ludox® HS30. [Dados técnicos].
- [48] Hung, M. T., Huang, H. J., & Lee, C. K. (2005). Effect of silica binders on the mechanical strength of activated carbon granules used in fixed-bed adsorption. *Carbon*, 43(12), 2679–2685.

- [49] Kadja, T. M., Kouadio, L., & N'guessan, K. (2017). Application of colloidal silica as binder in water treatment adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1541–1548.
- [50] Oweini, N. M., & Rassy, R. (2009). Thermal stability and adsorptive properties of silica binders in activated carbon composites. *Materials Chemistry and Physics*, 114(1), 82–89.
- [51] Vandenberg, L. N., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N., & Welshons, W. V. (2009). Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reproductive Toxicology*, 24(2), 139–177. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2007.07.010>
- [52] Soni, M. G., & Padmaja, G. (2014). Toxicological and environmental aspects of bisphenol A: A review. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 32(4), 227–251.
- [53] Jun, Y.-S., Yu, M.-J., Kim, S.-H., & Lee, H. (2019). Occurrence and fate of bisphenol A in aquatic environments: A review. *Environmental Pollution*, 252, 1234–1247.
- [54] Carrott, P. J. M., Ribeiro Carrott, M. M. L., & Suhas. (2008). Activated carbon: An overview of its applications in environmental remediation and catalysis. *Chemical Engineering Journal*, 142(1-3), 1–18.
- [55] Gomes, A., Silva, R., & Pereira, L. (2016). Challenges in continuous column adsorption using powdered activated carbon. *Environmental Technology*, 37(10), 1243–1253.
- [56] Hung, C. H., Lee, C. K., & Wang, T. Y. (2005). Mechanical behavior of powdered activated carbon in water treatment columns. *Journal of Hazardous Materials*, 123(1–3), 45–53.
- [57] Naganathan, S., Kumar, P., & Ramesh, R. (2021). Industrial scale applications of granular activated carbon for water purification. *Journal of Water Process Engineering*, 39, 101686.
- [58] Torrellas, M., Rodriguez-Reinoso, F., & Cordero, T. (2015). Granular activated carbon for adsorption processes: Structure and performance. *Applied Surface Science*, 356, 703–711.
- [59] Wang, L., Chen, Y., & Zhang, X. (2022). Performance evaluation of granular carbon in continuous water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 428, 131000.
- [60] Mourão, P., Cassavela, C., Cansado, I., Castanheiro, J., Ribeiro, L., & Pagnanelli, F. (2024). Adsorption of bisphenol A by granular activated carbon prepared with different silicates as binders. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 21(10), 3719–3734. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-05212-0>
- [61] Cansado, I. P. P., Mourão, P. A. M., Ribeiro Carrott, M. L., & Carrott, P. J. M. (2010). Activated carbons prepared from natural and synthetic raw materials with potential applications in gas separations. *Advanced Materials Research*, 107(1), 1–7. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.107.1>

- [62] Rincón-Silva, N. G., Moreno-Piraján, J. C., & Giraldo, L. (2016). Equilibrium, kinetics and thermodynamics study of phenols adsorption onto activated carbon obtained from lignocellulosic material (*Eucalyptus Globulus labill* seed). *Adsorption*, 22(1), 33–48. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9724-2>
- [63] Gomes, J. A. F. L., Azaruja, B. A., & Mourão, P. A. M. (2016). From MDF and PB wastes to adsorbents for the removal of pollutants. *Applied Surface Science*, 380, 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.038>
- [64] Carvajal-Bernal, A. M., Gómez, F., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2015). Adsorption of phenol and 2,4-dinitrophenol on activated carbons with surface modifications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 209, 150–156. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.052>
- [65] Tchikuala, E., Mourão, P., & Nabais, J. (2017). Valorisation of natural fibres from African baobab wastes by the production of activated carbons for adsorption of Diuron. *Procedia Engineering*, 200, 399–407. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.07.056>
- [66] Soni, H., & Padmaja, P. (2014). Palm shell based activated carbon for removal of bisphenol A: an equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Porous Materials*, 21, 275–284. <https://doi.org/10.1007/s10934-013-9772-5>
- [67] Hossen, M. R., Talbot, M. W., Kennard, R., Bousfield, D. W., & Mason, M. D. (2020). Determination of pore size distribution in activated carbons using nitrogen adsorption and the BJH method. *Journal of Porous Materials*, 27, 1345–1354.
- [68] Le Cloirec, P., Brasquet, C., & Subrenat, E. (1997). Adsorption onto fibrous activated carbon: applications to water treatment. *Energy & Fuels*, 11(2), 331–336. <https://doi.org/10.1021/ef9601430>
- [69] Kadja, M., Kassou, M., Bouhria, M., & Eddine Elhaloui, M. (2017). Synthesis and characterization of mesoporous silica materials from natural sources: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, 84–98.
- [70] Oweini, R., & Rassy, J. (2009). Silica nanoparticles: Preparation, stabilization and interaction with functionalized ionic liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 332(2), 465–471.
- [71] Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1–39.
- [72] Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second-order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- [73] Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681–689.
- [74] Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Cinética de adsorção em carbono de solução. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31–60.
- [75] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>

- [76] Freundlich, H. M. F. (1906). Sobre a adsorção em solução. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385–470.
- [77] Barbenel, J. C. (2004). Fundamentals of Adsorption. In: *Proceedings of the 8th International Conference on the Fundamentals of Adsorption*. Springer.
- [78] Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces* (6^a ed.). Wiley-Interscience.
- [79] Li, Y., Du, Q., & Wang, X. (2012). Adsorption of bisphenol A from aqueous solution by an Fe₃O₄SiO₂ core–shell magnetic nanoparticle. *Journal of Colloid and Interface Science*, 368(1), 552–559.
- [80] Liu, T., Li, Y., & Deng, F. (2013). Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto reduced graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 404, 94–101.
- [81] Zhang, W., Zhang, C., & Zhu, R. (2011). Enhanced adsorption of bisphenol A from aqueous solutions by CTAB-modified zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 599–605.
- [82] Tsai, W. T., Su, T. Y., & Chang, Y. M. (2007). Adsorption of bisphenol A using activated carbon prepared from residual biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), 279–284.
- [83] Yang, K., Zhu, L., & Xing, B. (2006). Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanotubes. *Poluição Ambiental*, 145(2), 524–529.