

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Natália Maier Cocco

**ANÁLISE EXPERIMENTAL E NUMÉRICA DA REMOÇÃO DOS
HERBICIDAS ÁCIDO DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4 D) E
ATRAZINA DE EFLUENTES LÍQUIDOS**

Santa Maria, RS

2021

Natália Maier Cocco

**ANÁLISE EXPERIMENTAL E NUMÉRICA DA REMOÇÃO DOS
HERBICIDAS ÁCIDO DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4 D) E
ATRAZINA DE EFLUENTES LÍQUIDOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Nina Paula Gonçalves Salau

Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Santa Maria, RS

2021

Cocco, Natália

ANÁLISE EXPERIMENTAL E NUMÉRICA DA REMOÇÃO DOS
HERBICIDAS ÁCIDO DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) E ATRAZINA
DE EFLUENTES LÍQUIDOS / Natália Cocco.- 2021.

49 p.; 30 cm

Orientador: Nina Paula Gonçalves Salau

Coorientador: Guilherme Luiz Dotto

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2021

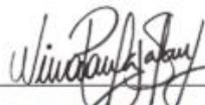
1. Efeito da dosagem 2. Cinética de adsorção 3.
Efluente Real I. Gonçalves Salau, Nina Paula II. Dotto,
Guilherme Luiz III. Título.

Natália Maier Cocco

**ANÁLISE EXPERIMENTAL E NUMÉRICA DA REMOÇÃO DOS
HERBICIDAS ÁCIDO DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4 D) E
ATRAZINA DE EFLUENTES LÍQUIDOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovado em 15 de setembro de 2021:



Nina Paula Gonçalves Salau, Dra. (UFSM)

(Presidente/Orientadora)



Melissa Gurgel Adeodato Vieira, Dra. (UNICAMP)

(Videoconferência)



Christian Luiz da Silveira, Dr. (UFSM)

(Videoconferência)

Santa Maria, RS

2021

RESUMO

ANÁLISE EXPERIMENTAL E NUMÉRICA DA REMOÇÃO DOS HERBICIDAS ÁCIDO DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4 D) E ATRAZINA DE EFLUENTES LÍQUIDOS

AUTORA: Natália Maier Cocco

ORIENTADORA: Nina Paula Gonçalves Salau

COORIENTADOR: Guilherme Luiz Dotto

O presente trabalho estuda um processo de adsorção em batelada para a remoção dos herbicidas que, devido ao seu grande consumo na superfície do solo de plantações agrícolas, vem se acumulando, podendo superar os limites permitidos de sua concentração no solo e nas águas subterrâneas. Destacando-se pelo uso, o ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) e a atrazina são os herbicidas estudados nesse trabalho. A adsorção foi a operação unitária escolhida para a remoção dos herbicidas de efluentes líquidos devido à simplicidade de operação e à viabilidade técnica. A maioria dos estudos de adsorção de herbicidas está voltada para a remoção de um herbicida específico, porém do ponto de vista prático, precisa-se de um material adsorvente que corresponda a mais de um herbicida, para que isso ocorra com mais eficiência no meio ambiente. Como adsorvente promissor para a remoção tanto do 2,4D quanto da atrazina, um carvão ativado com boas características estruturais e elevadas capacidades de adsorção foi utilizado. Inicialmente, determinou-se o valor ótimo da dosagem do carvão ativado na remoção dos herbicidas 2,4-D e atrazina. A seguir, foi realizado o estudo do perfil cinético, do comportamento de equilíbrio e dos parâmetros termodinâmicos da adsorção em batelada utilizando carvão ativado em soluções aquosas. Finalmente, para comprovar a eficácia do sistema de adsorção, foi realizada uma avaliação da remoção dos herbicidas ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) e atrazina em um efluente real. A adsorção dos herbicidas pelo o carvão ativado em efluente real se mostrou também eficaz sendo a porcentagem de remoção em torno de 84% para o 2,4-D e de 83% para a atrazina, resultado que corrobora o potencial do carvão ativado em estudo na remoção de herbicidas de efluentes líquidos.

Palavras-chave: Adsorção em batelada. Dosagem de Adsorvente. Modelagem. Estimação de parâmetros. Efluente real.

ABSTRACT

EXPERIMENTAL AND NUMERICAL ANALYSIS OF REMOVAL OF THE HERBICIDES 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID AND ATRAZINE FROM LIQUID EFFLUENTS

AUTHOR: Natália Maier Cocco

ADVISOR: Nina Paula Gonçalves Salau

COADVISOR: Guilherme Luiz Dotto

The present work studies a batch adsorption process for the removal of herbicides that, due to their large consumption on the soil surface of agricultural plantations, have been accumulating and may exceed the limits of their concentration in soil and groundwater. Standing out for their use, dichlorophenoxyacetic acid (2,4 – D) and atrazine are the herbicides studied in this work. Adsorption was the unit operation selected for the removal of herbicides from liquid effluents due to the simplicity of operation and technical feasibility. Most herbicide adsorption studies are focused on the removal of a specific herbicide, but from a practical point of view, an adsorbent material that corresponds to more than one herbicide is needed, so that this occurs more efficiently in the environment. As a promising adsorbent for removing both 2,4D and atrazine, an activated carbon with good special characteristics and special adsorption characteristics was used. Initially, the optimal value of the activated charcoal dosage in the removal of 2,4-D and atrazine herbicides was determined. Then, the study of the kinetic profile, equilibrium behavior and thermodynamic parameters of batch adsorption using activated carbon in aqueous solutions was carried out. Finally, to prove the efficiency of the adsorption system, an evaluation of the removal of the herbicides, dichlorophenoxyacetic acid (2,4 – D) and atrazine, in a real effluent was carried out. The adsorption of herbicides by activated carbon in real effluent was also effective, being the removal percentage being around 84% for 2,4-D and 83% for atrazine, a result that corroborates the potential of the activated carbon under study for removal of herbicides from liquid effluents.

Keywords: Batch adsorption. Adsorbent dosage. Modeling. Parameter estimation. Real effluent.

LISTA DE FIGURAS

Figure 1- Classificação das isotermas de adsorção.	16
Figure 2 - Representação esquemática do mecanismo suposto para adsorção do adsorbato pelo adsorvente.....	20
Figure 3-: (a) FT-IR, (b) DRX, (c) pH_{PZC} , (d) isotermas de N_2 , (e) MEV ($\times 5.000$) e (f) MEV ($\times 10.000$) do carvão ativado moído.	26
Figure 4 –O efeito da dosagem do adsorvente na adsorção de 2,4-D e atrazina pelo o carvão ativado.	33
Figure 5- Dados experimentais do 2,4-D pelo modelo de Langmuir.	34
Figure 6- Dados experimentais da atrazina pelo modelo de Freundlich	35
Figure 7- Curva de cinética de adsorção do 2,4-D pelo carvão ativado.....	38
Figure 8- Curva de cinética de adsorção do atrazina pelo carvão ativado.	39
Figura 9- Adsorção do efluente real com carvão ativada para a remoção de 2,4-D.	41
Figure 10- Adsorção do efluente real com carvão ativada para a remoção de atrazina	41

LISTA DE TABELAS

Table 1 – Diferenças entre adsorção física e adsorção química.	14
Table 2 – Comparação entre as propriedades da Atrazina e o 2,4-D	27
Table 3– Parâmetros de isoterma para a adsorção do 2,4-D e da atrazina e em carvão ativado.	36
Table 4 – Parâmetros de termodinâmica para a adsorção de Atrazina e 2,4-D em carvão ativado.	37
Table 5 –Resultados dos modelos PFO, PSO e PNO.....	39
Table 6 - Características de sistemas de adsorção usados na remoção de herbicidas.	42

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1. OBJETIVOS.....	11
1.1.1 Objetivo geral.....	11
1.1.2 Objetivos específicos.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 HERBICIDAS ATRAZINA E 2,4-D	12
2.2 TÉCNICAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES:	13
2.3 ADSORÇÃO	14
2.3.1 Isotermas de Adsorção	15
2.3.2 Termodinâmica de adsorção	19
2.3.3 Cinética de adsorção.....	20
2.4 MATÉRIAS ADSORVENTES	23
2.4.1 Carvão ativado.....	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 HERBICIDAS	28
3.2 CARVÃO ATIVADO:.....	28
3.3 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA:.....	28
3.4 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS	30
3.5 TERMODINÂMICA.....	31
3.6 EM EFLUENTE REAL	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
4.1 EFEITO DA DOSAGEM.....	32
4.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	33
4.3 COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO	36
4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	37
4.5 EFLUENTE REAL	40
4.6 COMPARAÇÃO DE RESULTADOS	42
4. CONCLUSÃO.....	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento da população em grande escala o setor agrícola precisou se aperfeiçoar, afim de gerar alimento suficiente para todos. Isso motivou o uso intensivo de herbicidas a fim de aperfeiçoar as lavouras, para que através deles ocorra o impedimento do crescimento de plantas daninhas, aumentando assim a produção de alimento.

Criando uma solução para o problema de escassez de alimento e causando um problema para o meio ambiente devido à distribuição de herbicidas na superfície do solo. Seu acúmulo está aumentando a cada ano, podendo superar os limites permitidos de sua concentração no solo. Conseqüentemente, as águas subterrâneas são prejudicadas pelo arraste de herbicidas através água da chuva (COTILLAS et al.,2018).

Conforme o Boletim anual de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil no ano de 2019 (IBAMA, 2019), os herbicidas mais vendidos foram o ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) (52.426,92 ton) e a atrazina (23.429,38 ton) ocupam, respectivamente, a 2° e a 5° posição no ranking dos 10 mais vendidos. As vendas totais de agrotóxicos no ano no Brasil foram de 620.537,98 ton, sendo 12 % deste valor destinado ao Rio Grande do Sul.

O ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) é um herbicida altamente tóxico, classificado como tóxico máxima (Classe I). É utilizado em todo o mundo para controle de ervas daninhas de folhas largas e outra vegetação em pastagens, gramados, campos de golfe, florestas, estradas e parques. Seus resíduos são frequentemente encontrados em águas superficiais e subterrâneas, podendo causar danos à saúde humana em caso de consumo destas águas (COTILLAS et al., 2018).

A atrazina é um herbicida que tem a capacidade de inibir o processo de fotossíntese de várias espécies de vegetais, sendo selecionado como potencial tóxico moderado (Classe III), mas em grandes quantidades pode comprometer algumas espécies vegetais e animais expostos a este composto (PARADA et al., 2019).

A preocupação global são os efeitos desses herbicidas ao ambiente e à saúde humana que são poucos conhecidos. Assim, a remoção e o monitoramento destes contaminantes em recursos hídricos são de extrema importância. A forma de correlação e predição das concentrações de

herbicidas em meios aquosos é imprescindível para esse monitoramento e o controle ambiental destas substâncias e, conseqüentemente, para evitar seus efeitos adversos (BONILLA–PETRICIOLET et al., 2017).

Pesquisas mostram o quão difícil encontrarmos trabalhos que removam mais de um herbicida de recursos hídricos. Com isso, esse trabalho estuda uma solução para a remoção dos herbicidas ácido diclorofenoxiacético (2,4–D) e atrazina do meio ambiente, dos recursos hídricos. Uma remoção em batelada podendo remover os dois herbicidas de uma só vez.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

A finalidade desta dissertação é estudar um processo de adsorção em batelada que possa ser usado na remoção dos herbicidas ácido diclorofenoxiacético (2,4–D) e atrazina de soluções aquosas, utilizando carvão ativado como o material adsorvente.

1.1.2 Objetivos específicos

- Determinação do valor ótimo da dosagem do carvão ativado na remoção dos herbicidas ácido diclorofenoxiacético (2,4–D) e atrazina.
- Estudar o perfil cinético, o comportamento de equilíbrio e os parâmetros termodinâmicos da adsorção em batelada dos herbicidas ácido diclorofenoxiacético (2,4–D) e atrazina utilizando carvão ativado em soluções aquosas.
- Avaliação da remoção dos herbicidas ácido diclorofenoxiacético (2,4–D) e atrazina em um efluente real.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HERBICIDAS ATRAZINA E 2,4-D

Os herbicidas são substâncias químicas capazes de provocar a morte de certas plantas e de outras não, ou seja, selecionar populações de plantas. O ácido diclorofenoxiacético mais conhecido com 2,4-D é um dos herbicidas mais usados em todo mundo, com isso seus resíduos são comumente encontrados no meio ambiente, principalmente na água (GILLIOM ET AL., 2006) e impacta em enfermidade para os humanos. (GILLIOM ET AL., 2006; PAN, 2013).

O 2,4-D foi o primeiro herbicida comercial a ser introduzida no mercado para o controle de infestantes de folha larga nas décadas de 50 e 60, mas suas propriedades foram descobertas na segunda guerra mundial, em 1941. E ainda continua sendo um dos mais comumente usados no mundo devido ao seu baixo custo, seletividade, eficácia e amplo espectro de controle de ervas daninhas.

Ele também é facilmente solúvel em água e outros solventes resultam em rápida penetração através das folhas, raízes que o tornam mais eficaz. Suas formulações incluem ésteres, ácidos e numerosos sais que variam em sua propriedade química, onde as formulações de sal e éster de 2,4-D são derivadas de a molécula de ácido parental. O sal de dimetilamina (DMA) e 2-etilhexil éster (EHE) são as formulações mais comumente usadas para relatos de aproximadamente 90 a 95% do uso total em todo o mundo (ISLAM, F., 2017). Os valores máximos permitidos para o ácido diclorofenoxiacético (2,4 - D) em águas superficiais e subterrâneas em todo o mundo variam de 0,1 a 100 µg / L (Zuanazzi et al., 2020).

A atrazina é um herbicida que é muito eficaz no combate de ervas daninhas (MUDHOO E GARG, 2011; DELWICHE ET AL., 2014; KUMAR E JHA, 2015). A atrazina tem um ótimo potencial de lixiviação e alta estabilidade química em solos e aquíferos. Em estudos registrados a atrazina é citada como causador de poluição ambiental e de importantes danos ecológicos e preocupações com a saúde humana, mesmo em baixa concentração, principalmente porque atrazina é um desregulador endócrino (CHRISTIN ET AL., 2004; OUYANG ET AL., 2016). O nível máximo de contaminantes para atrazina é definido em 3 µg / L, enquanto o nível recomendado de atrazina na água potável nos países da União Europeia é 0,1 µg / L (SHIRMARDI et al., 2016).

2.2 TÉCNICAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES:

Com a ampla presença dos poluentes emergentes no meio ambiente e, seus potenciais efeitos colaterais à saúde humana e ecossistemas, tecnologias de tratamento de água/efluentes que garantam a eliminação/remoção destes poluentes são requeridas (WANG ET AL., 2016).

Alguns desses poluentes aumentam com o passar dos anos, preocupando a todos, eles passam a ser chamados de contaminantes emergentes. São eles, principalmente compostos orgânicos, tais como: pesticidas, produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, hormônios, plastificantes, aditivos alimentares, detergentes para a roupa, surfactantes, desinfetantes, retardantes de chamas e outros compostos orgânicos que foram encontrados recentemente em fluxos naturais de águas residuais gerados por atividades humanas e industriais.

As formas convencionais não removem esses poluentes. As formas convencionais das estações de tratamento de água, que passam por tratamentos como coagulação e floculação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação são modos primária e secundária de tratamento, por isso precisamos de um método de tratamento terciário econômico.

Para remover os herbicidas em recursos hídricos já contamos com alguns estudos e métodos, são eles separação por membranas (ESCOBAR ET AL, 2005); eletrólise (CHEN E LIU, 2007); degradação fotocatalítica (WANG ET AL, 2016); adsorção (CARMALIN E LIMA,2018); processos oxidativos avançados (BANDELA ET AL,2013); radiação micro-ondas (HU ET AL, 2015); ozonização (MALDONA ET AL, 2006); coagulação/ floculação/ sedimentação e irradiação ultravioleta.

Um dos métodos mais conhecido no mundo é a adsorção, uma vez que é de baixo custo inicial para implementação, altamente eficiente e simples projeto operacional. Estudos evidenciaram que a aplicação de diferentes adsorventes, como carvão ativado (ACs), biochars modificados (BCs), nanoadsorventes (nanotubos de carbono e grafeno), adsorventes compostos e outros estão sendo usados para a remoção desses contaminantes dos recursos hídricos (MONTAGNER, VIDAL, ACAYABA, 2017).

2.3 ADSORÇÃO

O processo de adsorção consiste na adesão da molécula alvo (adsorbatos) à superfície do sólido, sendo transferido da fase líquida para a superfície de um material sólido (adsorvente), podendo ser física e a química. A maior parte dos processos de separação por adsorção ocorre por adsorção física (ou fisisorção), a qual envolve forças intermoleculares fracas, que incluem as forças de van der Waals (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas como polarização, dipolo e interação quadrupolo. Enquanto na adsorção química (ou quimiossorção) ocorre a formação de ligações químicas entre a superfície do adsorvente e o composto adsorvido. As diferenças entre adsorção física e química podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1: Diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápido	Pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons	Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorbato e adsorvente

Fonte: DO NASCIMENTO et al., 2014

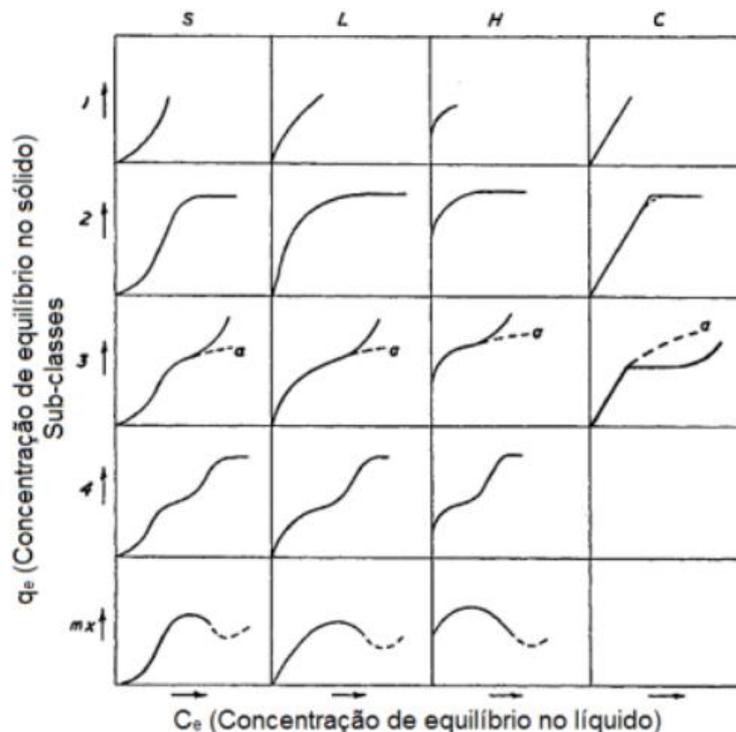
Conforme a Tabela 1, é possível verificar que as diferenças entre os fenômenos de adsorção física e química podem afetar diretamente o processo, onde podem depender de alguns fatores também como: temperatura, polaridade da substância, pH da solução, pressão e área superficial

disponível. Além disso, comparando com os métodos convencionais de tratamento, o processo de adsorção é, entre estas alternativas, a mais popular por ser economicamente viável (LI et al., 2009; LAZARIDIS e ASOUHIDOU, 2003), sendo um método eficaz de separação e tratamento em um tempo hábil para a aplicação em escala industrial (GLADYSZ-PLASKA et al., 2012).

2.3.1 Isotermas de Adsorção

Isotermas de adsorção são obtidas a partir de dados de equilíbrio do processo, sendo úteis para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes em reter a molécula do herbicida estudado. Assim, o estudo das isotermas permite avaliar o comportamento do adsorvente e estimar a quantidade máxima de impurezas que serão adsorvidas (ROOSTAEI e TEZE, 2004). Os parâmetros das isotermas de equilíbrio fornecem algumas percepções sobre o mecanismo de adsorção e a afinidade adsorvente/adsorbato, conforme o comportamento da isoterma. As isotermas de adsorção podem ser classificadas em quatro classes principais, de acordo com a inclinação inicial, e cada classe ser subdividida em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva (GILES et al., 1960). As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (esférico), L (langmuir), H (alta afinidade) e C (partição constante), conforme a Figura 1.

Figura 1: Classificação das isotermas de adsorção. (GILES et al., 1960)



Conforme a Figura 1, a isoterma do tipo S mostra uma baixa adsorção inicial, aumentando com o número de moléculas adsorvidas, mostrando que ocorreu uma associação entre moléculas adsorvidas, chamada de adsorção cooperativa. Além disso, neste tipo de isoterma a afinidade entre adsorvente e soluto é baixa. A isoterma do tipo L tem uma inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Neste caso, existe uma alta afinidade entre o adsorvente pelo soluto a baixas concentrações, indicando que ocorre a diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção com o aumento da concentração da solução. A isoterma do tipo H é um caso especial da curva do tipo L e pode ser obtida em sistemas em que a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. A isoterma do tipo C representa uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente resultando em uma curva de aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são sólidos porosos flexíveis e com regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto.

Entre os modelos apresentados na literatura estão Henry, Langmuir e Freundlich, podendo ocorrer variações que combinam a equação de Langmuir e de Freundlich, pois, para adsorventes heterogêneos, esta combinação pode ser eficaz para descrever dados matemáticos. Estes

modelos de isotermas de adsorção são baseados nos mecanismos e condições envolvidos nos processos de adsorção e nas características do conjunto adsorvente/adsorbato, como a interação molecular, energia envolvida no processo, tamanho de poros e camadas adsorvidas (DO NASCIMENTO et al., 2014). Os modelos mais utilizados para adsorção de monocomponente são Langmuir e Freundlich.

A Isoterma de Langmuir é o modelo teórico mais simples para a adsorção em monocamada e representa a adsorção química em diferentes sítios (LANGMUIR, 1916), considerando os seguintes pontos:

- a) as moléculas de adsorbato são quimicamente adsorvidas por um número de sítios bem definidos;
- b) cada sítio somente pode reter uma única molécula;
- c) todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- d) não há interações entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

A isoterma de Langmuir aplicada à adsorção de líquidos tem a forma geral da Equação (1) (LANGMUIR, 1916).

$$Q_{eq} = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (1)$$

Onde:

Q_{eq} : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1});

$Q_{m\acute{a}x}$: quantidade máxima de soluto adsorvido, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg g^{-1});

K_L : constante de equilíbrio de adsorção ou constante de Langmuir (este parâmetro relacionado as forças de interação entre adsorbato e adsorvente);

C_{eq} : concentração de equilíbrio do soluto na solução (mg L^{-1}).

A Isoterma de Freundlich admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de

adsorbato. Assim, este modelo é muito aplicado em sistemas de adsorção heterogêneos, não admitindo a existência de uma monocamada (FREUNDLIH, H.M.F., 1907).

A equação de Freundlich é descrita pela Equação (2).

$$Q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Onde:

K_F : constante de Freundlich, referente à capacidade da adsorção;

n : constante relacionada à intensidade de adsorção (adimensional).

A isoterma não linear Sips (Freundlich – Langmuir) é representada pela equação: (SIPS, R., 1948).

$$q_e = \frac{Q_S K_S C_e^{n_S}}{1 + K_S C_e^{n_S}} \quad (3)$$

onde K_S é a constante de equilíbrio. Se o valor de n_S é igual para 1, então essa equação se tornará uma equação de Langmuir. Alternativamente, como C_s ou k_s se aproximam de 0, esta será reduzido à isoterma de Freundlich.

A isotermas de BET é o modelo que considera várias camadas adsorvidas e obedece às seguintes restrições:

- A adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis;
- O equilíbrio é alcançado para cada camada;
- Além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à precipitação.

Ela é representada pela seguinte equação: (BRUNAUER ET AL, 1938)

$$q_e = \frac{q_{BET} K_1 C_e}{(1 - K_2 C_e)(1 - K_2 C_e + K_1 C_e)} \quad (4)$$

na qual, q_{BET} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_1 e K_2 são constantes (L.mg^{-1}) (EBADI ET AL, 2009).

2.3.2 Termodinâmica de adsorção

Pode-se considerar que a termodinâmica de adsorção é a estimativa de ΔG^0 (kJ mol^{-1}), ΔH^0 (kJ mol^{-1}), e ΔS^0 ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) foi realizado usando as Equações (5) e (6).

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_e) \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6)$$

onde, K_e é a constante de equilíbrio termodinâmico (adimensional), T é a temperatura (K) e R é a constante universal de gás igual a $8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

A constante de equilíbrio termodinâmico, K_e , é obtida pelas constantes do melhor modelo isotérmico. Lima et al. (2019) deduziu a Eq. 7, para o caso em que o melhor modelo de equilíbrio foi a isoterma de Sips.

$$K_e = \frac{1000 K_L \bar{M} C^0}{\gamma} \quad (7)$$

Onde, \bar{M} (g/mol) é o peso molecular do adsorbato, C^0 (1 mol/L) é a concentração de adsorbato padrão e γ é o coeficiente de atividade unitário.

Tran et al. (2017) apresentaram a equação 8, para o caso em que o melhor modelo de equilíbrio foi a isoterma de Freundlich:

$$K_e = \frac{K_F \rho}{1000} \left(\frac{10^6}{\rho} \right)^{\left(1 - \frac{1}{n_F}\right)} \quad (8)$$

onde ρ é a densidade da água pura (g/mL).

2.3.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são retidas pelo adsorvente, representando o quanto foi retirado da solução em relação ao tempo e a eficiência do processo. Alguns fatores influenciam diretamente na cinética de adsorção, como: características relativas ao adsorbato (massa molar, solubilidade e tamanho da partícula), estrutura do poro e área superficial disponível do adsorvente, e características da solução aquosa (pH, temperatura e concentração inicial) (HO e MCKAY, 2000).

A adsorção ocorre em quatro etapas, conforme a Figura 2 seguindo a respectiva ordem:

Etapa 1: Contato;

Etapa 2: Adsorção na superfície externa;

Etapa 3: Difusão;

Etapa 4: Adsorção nos sítios internos do sólido.

Figura 2: Representação esquemática do mecanismo suposto para adsorção do adsorbato pelo adsorvente.



Fonte: CALVETE, 2011

Na Etapa 1 ocorre o contato entre as moléculas do adsorbato e a superfície externa do adsorvente, como característica de ocorrer rapidamente e depender da concentração inicial do

meio aquoso. Na Etapa 2 ocorre a adsorção sobre a superfície externa do sólido, dependendo da natureza do adsorvente e do adsorbato. A Etapa 3 tem-se a difusão das moléculas do adsorbato nos poros (difusão intrapartícula), principalmente em sólidos de maior porosidade favorecendo adsorbatos de grande massa molecular e/ou com grupos funcionais com alta carga. Geralmente, a difusão é a etapa controladora, devido à dificuldade de mobilidade das moléculas. Por fim, na Etapa 4 ocorre a adsorção das moléculas do adsorbato acontece nos sítios disponíveis na superfície interna. Diversos autores reportam que a cinética de adsorção é rápida inicialmente, em virtude de a adsorção ocorrer preferencialmente na superfície externa, seguida por uma lenta etapa de adsorção na superfície interna do adsorvente (BARROS, 2001). Vários modelos cinéticos são utilizados para avaliar o mecanismo controlador do processo de adsorção como: reação química, controle da difusão e transferência de massa. Entretanto, os modelos empregados com mais frequência são os de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem (ONAL, 2006).

- Modelo irreversível de pseudo primeira-ordem (PFO)

A equação de pseudo primeira-ordem foi desenvolvido por Lagergren (1898), considerando que a adsorção ocorre como consequência do gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a fase fluída, de acordo com a equação 9

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (9)$$

Onde:

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo primeira-ordem (s^{-1});

q_e : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$);

q_t : quantidade absorvida por grama no tempo t ($mg\ g^{-1}$).

Após a integração da Equação (9) e aplicando condições de contorno: $q_t = 0$ ($t = 0$) e $q_t = qt$ ($t = t$) obtém-se a Equação (10).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (10)$$

Os valores de k_l e q_e podem ser determinados via gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t . Em muitos casos, a Equação de Lagergren não se ajusta bem para toda faixa de tempo de contato, pois é aplicável apenas para estágios iniciais da adsorção (BANAT et al., 2003; NCIBI et al., 2008).

- Modelo de pseudo segunda-ordem (PSO)

Este modelo é baseado em um único parâmetro os mecanismos de transferência de massa interno e externo. O PSO é adequado em processos de quimissorção, (BANAT et al., 2003; TAN et al., 2007; NCIBI et al., 2008). O modelo de pseudo segunda-ordem é expresso de acordo com a Equação (11):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Onde:

K_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Integrando a Equação (11) e aplicando as condições de contorno: $q_t = 0$ ($t = 0$) e $q_t = q_t$ ($t = t$) obtém-se a Equação (12).

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 \cdot t \quad (12)$$

Linearizando a Equação (13), tem-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (13)$$

A taxa inicial de adsorção h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), pode ser dada por:

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (14)$$

Se o modelo cinético de pseudo segunda-ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1. Os valores de q_e e K_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Contrariamente ao modelo de Lagergren, o modelo de pseudo segunda-ordem prediz o comportamento de adsorção durante todo o tempo do processo (HO, 2000).

Contando com a Equação 15 dos modelos cinéticos e adsorção modelos termodinâmicos:

$$\ln k_c = -\left(\frac{\Delta H}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (15)$$

Também temos o modelo de Avrami e Elovich, conforme as Equações 16 e 17 (WU et al., 2009) para verificar o comportamento da adsorção dos herbicidas ao longo do tempo.

$$q_t = q_{AV}(1 - \exp(-k_{AV}t)^n) \quad (16)$$

$$q_t = \frac{1}{a} (1 + abt) \quad (17)$$

Contando com a constante cinética de Avrami k_{AV} (min^{-1}), capacidade teórica de adsorção q_{AV} (mg g^{-1}) e n é o expoente fracionário. Na equação 17, tem-se a velocidade inicial a ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$) e b é a constante de desorção do modelo de Elovich (g mg^{-1}).

2.4 MATÉRIAS ADSORVENTES

Para aplicação em adsorção, a característica mais importante para um material adsorvente é que sua superfície apresente capacidade de reter o contaminante, ou seja, a sua capacidade de adsorção, que é resultante da distribuição de poros, volume de poros e área superficial específica (BRANDÃO, 2006). Assim, a porosidade é uma das características utilizadas para avaliar o desempenho dos sólidos adsorventes.

Segundo a União Internacional de Química Pura I (IUPAC, 1985), os materiais adsorventes podem ser classificados conforme o diâmetro de poro em:

- Macroporos (diâmetro maior que 50 nm): São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

- Mesoporos (diâmetro entre 50 nm e 2 nm): São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.

- Microporos (diâmetro menor que 2 nm): Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas

Assim, a escolha do material adsorvente é de suma importância para a adsorção de corantes em sistema de tratamento de águas residuais e, algumas características são importantes durante esta escolha, como:

(a) boa resistência mecânica para suportar o manuseio;

(b) elevada seletividade quanto à capacidade de adsorverem solutos específicos;

(c) considerável capacidade de adsorção; e

(d) estabilidade em ampla faixa de pH de dimensões pequenas, como gases e solventes comuns.

Ligado a isso, a busca de alternativas aos métodos que apresentam baixos custos e alta eficiência impulsionou a pesquisa científica sobre a utilização de carvão ativado no combate de herbicidas nos recursos hídricos. A adsorção de um composto em carvão ativado é resultado de uma complexa inter-relação que depende tanto das propriedades do adsorbato e do adsorvente, como de fatores externos. A capacidade adsorviva de um carvão está relacionada tanto a fatores intrínsecos do adsorvente (tais como material de partida, forma, volume e distribuição dos poros, química da superfície, modo de ativação do material, teor de cinzas), do adsorbato (que depende da composição específica do efluente), quanto às condições experimentais, tais como pH, tempo de contato, temperatura, grau de agitação, entre outros fatores que podem dificultar ou favorecer o processo de adsorção (KAWAHIGASHI, F. et al 2014).

O adsorvente tem um papel importante no método de adsorção, uma vez que 70% dos custos da operação devem-se ao adsorvente, e ele está diretamente ligado com eficiência de remoção (GEANKOPLIS, 1993). De acordo com Ramrakhiani et al. (2019), o principal sólido utilizado comercialmente como adsorvente é o carvão ativado (RIVERA-UTRILLA ET AL., 2011), devido a sua elevada porosidade e área superficial.

2.4.1 Carvão ativado

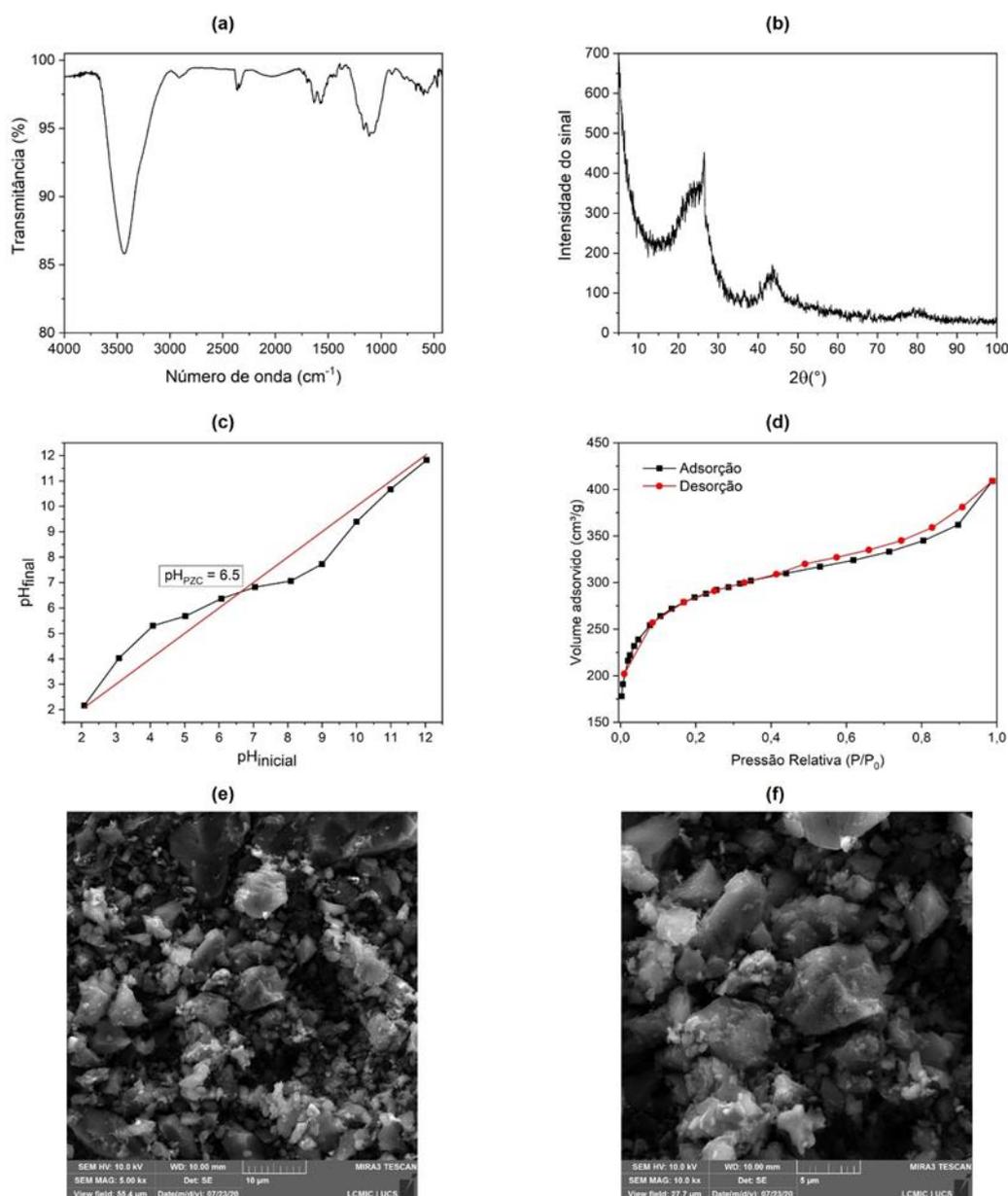
Carvões ativados têm sido frequentemente utilizados para remover herbicidas devido a sua natureza hidrofóbica, a qual garante uma adsorção rápida e eficiente destes contaminantes (WEI et al., 2018; XINHUI et al., 2017; LLADÓ et al. 2015). O estudo utilizou-se como adsorvente o carvão ativado granular Cal 12x14 da marca Calgon, o qual é feito de tipos selecionados de carvão betuminoso combinados com ligantes adequados para fornecer elevado volume de poros, alta densidade e uma estrutura de poro adequada para a adsorção de macromoléculas. Para melhorar o desempenho do Cal 12x14, o mesmo foi submetido ao processo de moagem e peneiramento até atingir a gramatura de 150 μm , aumentando assim a sua área superficial específica.

Posteriormente, o carvão ativado moído foi caracterizado por Pauletto et al. (2021a, b) utilizando as técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios X (DRX), isotermas de N_2 (métodos BET e BJH), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ponto de carga zero (pH_{PZC}) e titulação de Boehm. A Figura 3 apresenta os resultados destas caracterizações. Em suma, o espectro FT-IR (Figura 3a) fornece evidências da presença de grupos funcionais característicos, como as ligações O–H de grupos carboxílicos, álcoois ou fenóis (3434 cm^{-1}), vibrações assimétricas C=O de carboxilas (1634 cm^{-1}); vibrações C=C do anel aromático (1569 cm^{-1}) e à ligação C–O de grupos carboxílicos, álcoois ou fenóis (1093 cm^{-1}).

Já a difração de raios X (Figura 3b) comprova a natureza amorfa de um carbono desordenado. A titulação de Boehm mostra uma maior concentração de grupos funcionais ácidos na superfície do carvão, sendo $0,025 \text{ mmol L}^{-1}$ de grupos carboxílicos, $0,060 \text{ mmol L}^{-1}$ de grupos lactônicos e $0,390 \text{ mmol L}^{-1}$ de grupos fenólicos, em contrapartida apenas $0,025 \text{ mmol L}^{-1}$ de grupos totais básicos foram encontrados. Na Figura 3c observa-se que o valor de pH_{PZC} é de 6,5, o que confirma a natureza ácida da superfície do carvão ativado. A área superficial de BET e o volume de poros foram encontrados como sendo $866 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,205 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. De acordo com a classificação IUPAC, o carvão ativado é classificado como mesoporoso (Figura 3d), garantindo a penetração das moléculas dos herbicidas no interior dos poros.

Finalmente, a morfologia do carvão é verificada por microscopia eletrônica de varredura (Figuras 3e, f), o qual exibe uma superfície irregular e rugosa, com irregulares de várias formas e tamanhos. Todas as características supramencionadas revelam que o carvão ativado moído é um adsorvente adequado para remoção de 2,4-D e atrazina (PAULETTO et al., 2021a, b).

Figura 3: (a) FT-IR, (b) DRX, (c) pH_{PZC} , (d) isotermas de N_2 , (e) MEV ($\times 5.000$) e (f) MEV ($\times 10.000$) do carvão ativado moído.



3. MATERIAIS E MÉTODOS

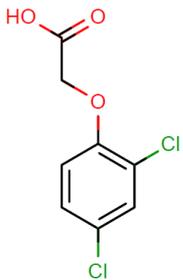
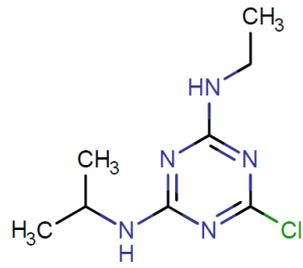
Neste capítulo serão apresentados os materiais, equipamentos e metodologias utilizados para a preparação e caracterização do carvão ativado, bem como para os ensaios experimentais de adsorção.

3.1 HERBICIDAS

O herbicida 2,4-D utilizado é da marca SIGMA, PESTANAL®, padrão analítico, número do produto 31518, peso molecular 221,04, as especificações de teste são, a aparência é de cor branco, aparência pó, pureza (% área HPLC) $\geq 98,0\%$ e ponto de fusão 137 - 143 °C.

O herbicida atrazina é da marca SIGMA, PESTANAL®, padrão analítico, padrão analítico, número do produto 45330, peso molecular 215,68, especificação do teste são, aparência cor branco, aparência de pó, pureza (% área HPLC) $\geq 98,0\%$, ponto de fusão 173 – 180°C.

Tabela 2: Comparação entre as propriedades do 2,4 D e da Atrazina.

Propriedades	2,4-D	Atrazina
Estrutura Molecular		
Formula Molecular	$C_8H_6Cl_2O_3$	$C_8H_{14}ClN_5$
Peso Molecular (g/mol)	221.03	215.68
Volume Molecular (cm ³ /mol)	98.54	114.96
Solubilidade em água (mg/L)	677 ^a	33 ^a

pK _a	2.73 ^a	1.60 ^a
log K _{ow}	2.81 ^a	2.61 ^a

^aPubChem

3.2 CARVÃO ATIVADO

Nesse estudo utilizou-se como adsorvente o carvão ativado granular Cal 12x14 da marca Calgon, o mesmo foi submetido ao processo de moagem e peneiramento até atingir a gramatura de 150 µm, aumentando assim a sua área superficial específica foi caracterizado por Pauletto et al. (2021a, b)

3.3 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA:

Os experimentos de adsorção foram feitos em sistema em batelada usando um agitador termostático (Solab, SL222, Brasil) a 150 rpm. O adsorvente testado foi um carvão ativado (Calgon Carbon, CAL 12 × 40, Estados Unidos) moído e peneirado a 150 µm.

Foram comparadas 5 diferentes dosagens de adsorvente (0,25; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g L⁻¹) para determinar seu valor ótimo na remoção do 2,4-D e da atrazina, com concentração inicial de 25 mg L⁻¹, a 298 K. O pH inicial foi medido como 7,8 para 2,4-D e 7,7 para atrazina, e nenhuma outra correção de pH foi realizada. Em uma solução de 30 mL, natural das reações. Após 1 h, a fase sólida foi removida por filtração e a concentração de líquido remanescente foi medida por espectroscopia UV-Vis (Shimadzu, UV mini, Japão) no comprimento de onda máximo do 2,4-D (λ_{máx} = 229 nm) e da atrazina (λ_{máx} = 222 nm).

Os experimentos cinéticos foram realizados a 298 K, utilizando a dosagem de adsorvente ótima e diferentes concentrações iniciais de 2,4-D (25, 40, 50, 60 e 75 mg L⁻¹) e da atrazina (25, 40, 50, 60 e 75 mg L⁻¹), sendo as amostras coletadas em intervalos de tempo pré-definidos (5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 e 300 min). Finalmente, experimentos de equilíbrio foram realizados em diferentes temperaturas (298, 308, 318 e 328 K) utilizando também a dosagem de adsorvente

ótima, diferentes concentrações iniciais de 2,4-D e a atrazina (25; 40; 50; 60; 70 e 100 mg/L) e tempo de contato de 12 h. O desempenho de adsorção foi avaliado pela porcentagem de remoção (Eq. 18), capacidade de adsorção (Eq. 19) e capacidade de adsorção de equilíbrio (Eq. 16):

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (18)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{D} \quad (19)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{D} \quad (20)$$

Onde R (%) representa a porcentagem de remoção, C_0 (mg/L) representa a concentração inicial do herbicida, C_e (mg/L) é a concentração de equilíbrio do herbicida, C_t (mg/L) representa a concentração de herbicida no tempo t , q_t (mg/g), é a capacidade de adsorção no tempo t , q_e (mg/g) é a capacidade de adsorção no equilíbrio, e D (g/L) é a dosagem do adsorvente.

$$q_t = q_1 [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (21)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_2^2 t}{1 + k_2 q_2 t} \quad (22)$$

$$q_t = q_n - \frac{q_n}{\left[k_n q_n^{(n-1)} t (n-1) + 1 \right]^{\frac{1}{(n-1)}}} \quad (23)$$

Onde, q_1 (mg/g) e k_1 (min^{-1}) são as constantes de PFO, q_2 (mg/g) e k_2 (g/mg min) são as constantes de PSO, q_n (mg / g), k_n ($(\text{min}^{-1} (\text{g mg}^{-1}) n^{-1})$) e n (adimensional) são as constantes de PNO(Pseudo N Ordem) . O equilíbrio de adsorção de 2,4-D e atrazina em carvão ativado foi avaliado por modelos de isoterma de Langmuir (Eq. 24) e Freundlich (Eq. 25):

$$q_e = \frac{q_{mL} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (24)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (25)$$

onde, q_{mL} (mg/g) e K_L (L/mg) são as constantes da isoterma de Langmuir e K_F ((mg/g) (L / mg)^{1/n_F}) e n_F (adimensional) são as constantes da isoterma de Freundlich.

3.4 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

Parâmetros cinéticos e isotérmicos foram estimados numericamente pela minimização da função de mínimos quadrados não lineares (Eq. 26):

$$\min |f(p)| = (q_{e,i}^{exp} - q_{e,i}^{pred})^2 \quad (26)$$

onde p é o vetor de parâmetro a ser estimado, $q_{e,i}^{exp}$ é o valor experimental e $q_{e,i}^{pred}$ é o valor previsto. A otimização da Eq. 26 foi executado usando a função *lsqnonlin* do MatLab baseada no algoritmo *Trust-Region-Reflective* (SOUZA et al., 2017). O desempenho do ajuste foi avaliado pelo coeficiente de determinação (R^2), erro relativo médio (*ARE*) e Critério de Informação de *Akaike* (*AIC*) (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N_y} (q_{e,i}^{mod} - q_{e,i}^{exp})^2}{\sum_{i=1}^{N_y} (q_{e,i}^{mod} - \bar{q}_{e,i}^{exp})^2} \quad (27)$$

$$ARE = \left(\frac{1}{N_y} \sum_{i=1}^{N_y} \left| \frac{q_{e,i}^{mod} - q_{e,i}^{exp}}{q_{e,i}^{exp}} \right| \right) \times 100\% \quad (28)$$

$$AIC = N_Y \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^{N_Y} (q_{e,i}^{\text{mod}} - q_{e,i}^{\text{exp}})^2}{N_Y} \right) + 2N_P + \frac{2N_P(N_P + 1)}{N_Y - N_P - 1} \quad (29)$$

onde, $\bar{q}_{e,i}^{\text{exp}}$ é o valor médio de q_e^{exp} , N_P é o número de parâmetros e N_Y é o número de experimentos.

3.5 TERMODINÂMICA

A investigação termodinâmica foi avaliada pelas equações 5 e 6. A equação 7, para o caso em que o melhor modelo de equilíbrio foi a isoterma de Sips. Também foi utilizada a equação algébrica implícita resultante, obtida da Eq. 7 e Eq. 8, foi resolvida pela função *fsolve* do MatLab baseada no método de Newton (VARGAS et al., 2020).

3.6 EM EFLUENTE REAL

Para o efluente real, foi coletada uma amostra de água do rio Jacuí no estado do Rio Grande do Sul. Destaca-se que, possivelmente, contaminantes tais como os herbicidas já estejam presentes nas águas desse rio devido à sua proximidade de regiões agrícolas.

Para garantir a presença dos herbicidas 2,4-D e atrazina, foram adicionados, separadamente, 1 mg/L (1 ppm) de cada herbicida ao efluente. O tratamento de adsorção consistiu na adição de 1 g/L de carvão ativado moído, e agitação da mistura em um agitador termostático (Solab, SL222, Brasil) a temperatura ambiente de 298 K durante 12 horas. Optou-se por manter o pH natural da água contaminada e, portanto, nenhuma correção foi realizada. Tanto a água contaminada (pré-adsorção) quanto a água tratada (pós-adsorção) foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis (Shimadzu, UV mini, Japão) no intervalo de 200 a 800 nm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 EFEITO DA DOSAGEM

O efeito da dosagem do adsorvente na adsorção de 2,4-D e atrazina pelo o carvão ativado é apresentado na Figura 4. Tendência semelhante foi encontrada para o 2,4-D e atrazina, a qual conseguimos identificar na Tabela 2. O aumento da dosagem do adsorvente de 0,5 a 2g L⁻¹ causou um aumento na porcentagem de remoção. Também pode ser verificado que o carvão ativado foi mais eficaz para atrazina, fornecendo valores mais altos de porcentagem de remoção.

Assim, embora 2,4-D e atrazina tenham propriedades químicas semelhantes (Tabela 2), a estrutura N - heterocíclica da atrazina pode favorecer as interações de dispersão π - π entre atrazina (π - composto aceitador) e - OH de grupos fenólicos de carvão ativado (π - doador), bem como a formação de ligações H - entre os grupos - OH presentes no carvão ativado e os grupos N - H da atrazina (LLADÓ et al., 2015; XINHUI et al., 2017).

A Figura 4 mostra que o uso de 1g L⁻¹ de carvão ativado proporcionou a maior adsorção, juntamente com uma remoção de atrazina por porcentagem de 95%. Para 2,4-D (Figura 4), remoção das porcentagens foram menores, 82%. Para o estudo, a dosagem de adsorvente de 1 g L⁻¹ foi selecionada, a fim de encontrar alta capacidade de adsorção de operação.

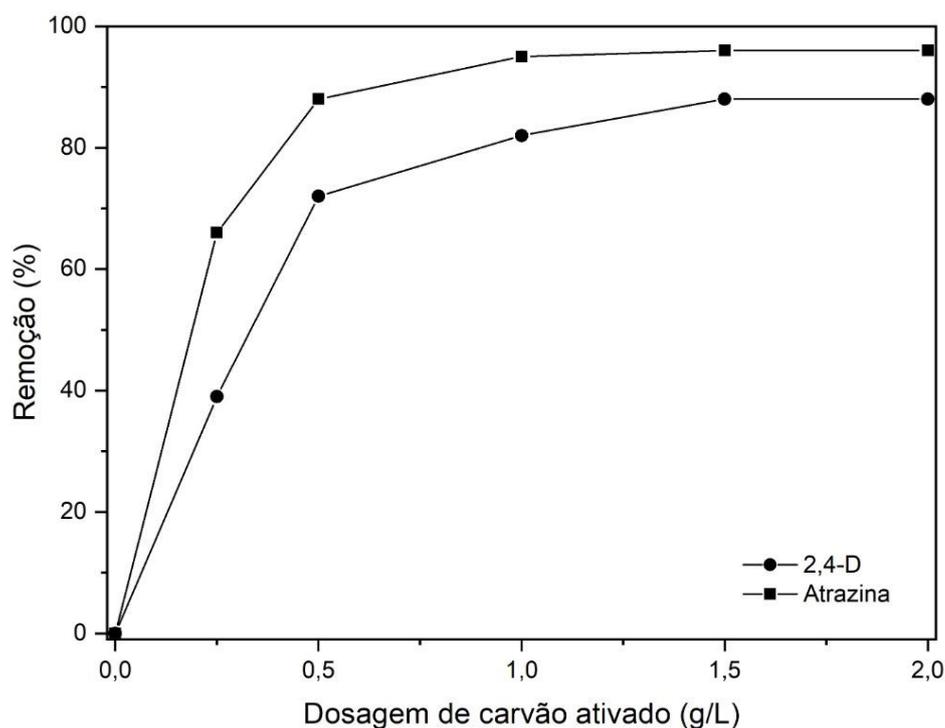


Figura 4: O efeito da dosagem do adsorvente na adsorção de 2,4-D e atrazina pelo o carvão ativado.

4.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.

As Figuras 5 e 6 mostram o equilíbrio das isotermas de adsorção do 2,4-D e da atrazina em carvão ativado. Todas as isotermas foram favoráveis, apresentando formato convexo. Este formato das curvas isotermas mostra que o carvão ativado é um adsorvente promissor para ambos os herbicidas.

Os máximos valores de capacidade de adsorção para ambos os herbicidas foram obtidos a temperatura de 298 K. As capacidades de desorção favorecidas por uma diminuição na temperatura indicam um processo exotérmico. A capacidade de adsorção foi superior na atrazina em comparação com 2,4 D corroboram a maior afinidade de atrazina com os sítios de adsorção locais ativos do carvão ativado, o qual pode ser possivelmente explicada pelas interações entre o carvão ativado e a estrutura N-heterocíclica de atrazina.

Para 2,4 D, os parâmetros de Langmuir (Tabela 3) foram inversamente proporcionais à temperatura. A mesma tendência foi encontrada na constante de Freundlich para atrazina. Esses comportamentos confirmam que a adsorção de ambos os herbicidas em carvão ativado foi favorecida em 298 K. Tal informação é importante, pois nenhuma energia é necessária para melhorar o desempenho de adsorção do carvão ativado, e o efluente pode ser tratado em condições ambientais.

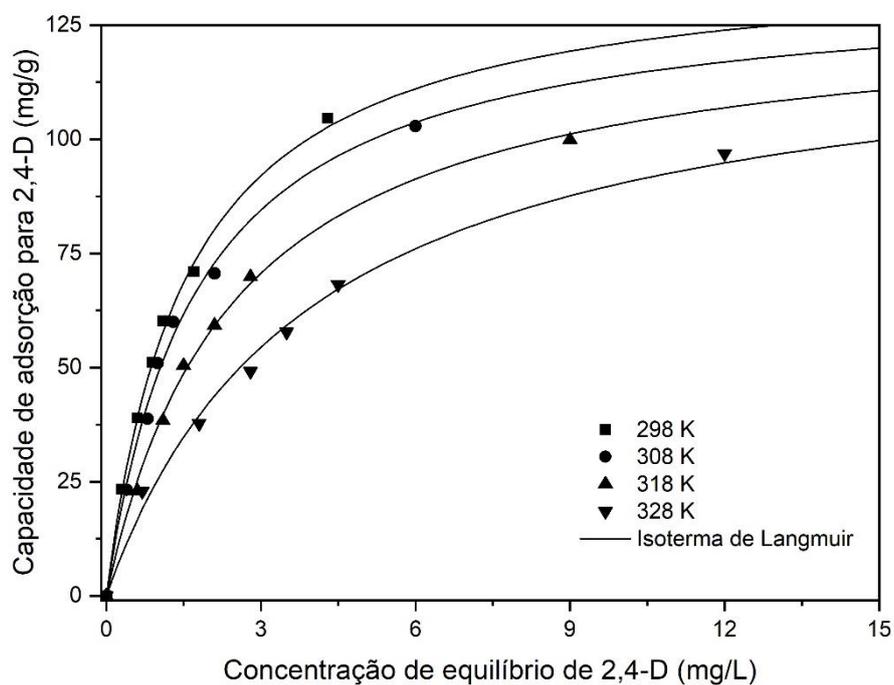


Figura 5: Dados experimentais do 2,4-D pelo modelo de Langmuir.

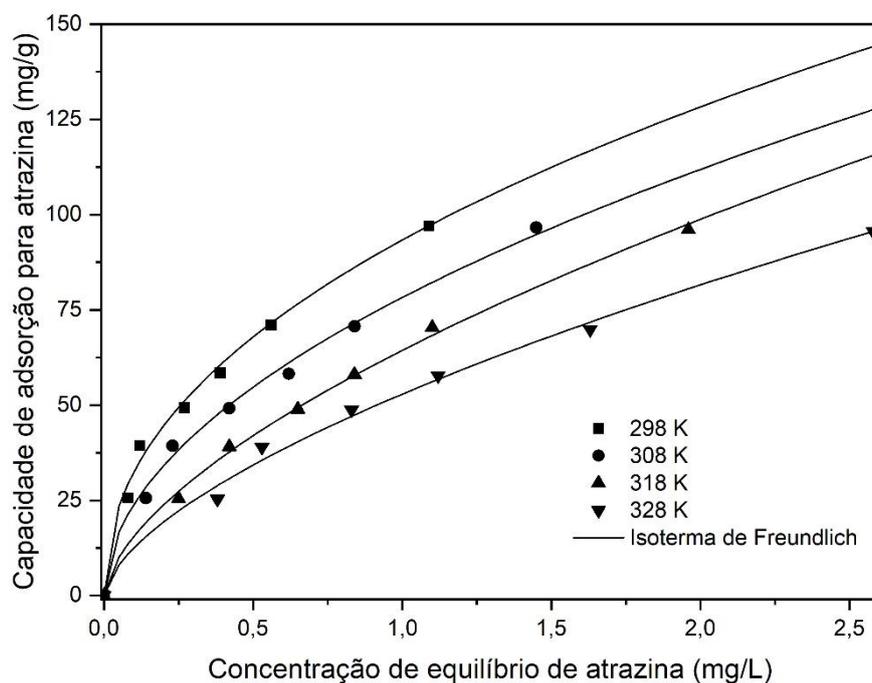


Figura 6: Dados experimentais da atrazina pelo modelo de Freundlich.

Pode-se ver na Tabela 3, o experimento de equilíbrio foi realizado em diferentes temperaturas 298, 308, 318 e 328 K. Os resultados dos Modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção do 2,4-D e da atrazina são apresentados na Tabela 3.

Os parâmetros estimados dos modelos de isoterma são mostrados na Tabela 3. Os altos de valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,99$) e os baixos valores do erro relativo médio ($ARE < 2,5\%$), mostram que o modelo de Langmuir representa melhor as curvas de equilíbrio na adsorção de 2,4 D para o carvão ativado. Por sua vez o atrazina foi melhor descrito pelo modelo de Freundlich.

Tabela 3: Parâmetros de isoterma para a adsorção do 2,4-D e da atrazina e em carvão ativado.

Parâmetros	2,4-D				Atrazina			
	298 K	308 K	318 K	328 K	298 K	308 K	318 K	328 K
Langmuir								
q_{mL} (mg/g)	140,59	132,71	127,79	125,97	181,90	174,17	169,23	165,71
K_L (L/mg)	0,64	0,57	0,41	0,25	1,33	1,45	0,65	0,49
R^2	0,9987	0,9976	0,9991	0,9970	0,9847	0,9859	0,9985	0,9959
ARE (%)	1,28	1,98	1,41	2,44	6,93	6,55	1,59	1,93
AIC	9,32	16,74	3,70	18,06	52,98	51,57	8,56	22,07
Freundlich								
K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n_F}	52,86	47,67	40,11	30,75	92,79	78,39	64,36	53,13
n_F	2,08	2,24	2,32	2,12	2,15	1,88	1,64	1,63
R^2	0,9952	0,9873	0,9854	0,9949	0,9976	0,9980	0,9991	0,9973
ARE (%)	3,18	5,28	5,33	2,67	1,84	1,54	1,17	2,18
AIC	26,85	40,08	41,27	25,85	14,84	12,15	1,04	16,16

4.3 COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO

A energia livre de Gibbs é o critério fundamental de espontaneidade (CRINI; BADOT, 2008). O comportamento termodinâmico de adsorção foi avaliado por meio da determinação dos parâmetros de K_e , ΔG^0 , ΔH^0 e ΔS^0 , onde os valores estão apresentados na Tabela 4. Verificou-se que os valores de K_e diminuem com o aumento da temperatura, este comportamento se apresentou para os dois herbicidas utilizados.

Os valores negativos de ΔG^0 para todos os adsorventes (Tabela 4) indicaram que a adsorção foi um processo espontâneo e favorável, não necessitando da adição de nenhuma energia externa para que a adsorção ocorra. Para todos os adsorventes estudados, valores negativos de ΔH^0 foram verificados, demonstrando que a adsorção dos herbicidas pelo o carvão ativado foi um processo exotérmico.

Ainda na Tabela 4 se pode notar que o valor negativo de ΔS^0 da atrazina o que mostram que a desordem do sistema diminuiu na interface sólido-líquido durante a adsorção. E o comportamento positivo de ΔS^0 pode ser explicado novamente pela diferença da estrutura molecular dos herbicidas visto na Tabela 2.

A temperatura entre os valores de ΔH^0 e $T\Delta S^0$ (Tabela 4) indicam que a adsorção de 2,4-D e atrazina em que carvão ativado foi um processo controlado-entalpia. A magnitude de ΔH^0 sugere adsorção física para ambos os herbicidas.

Tabela 4: Parâmetros de termodinâmica para a adsorção de Atrazina e 2,4-D em carvão ativado.

Adsorbato	T (K)	$K_e \times 10^3$	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹)
2,4-D	298	141,19	-29,39		
	308	125,55	-30,08		
	318	89,25	-30,15	-25,10	0,0152
	328	56,10	-29,83		
Atrazina	298	13,63	-23,60		
	308	6,77	-22,60	-60,85	
	318	2,17	-20,32		-0,1251
	328	1,66	-20,22		

4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

As curvas cinéticas experimentais do 2,4-D e da atrazina no carvão ativado foram obtidas usando 1g L⁻¹ de adsorvente, concentração inicial de 2,4-D (25, 40, 50, 60 e 75 mg L⁻¹) e da atrazina (25, 40, 50, 60 e 75 mg L⁻¹). Essas curvas foram modeladas pelo modelo PNO. Este

fato pode ser resultado da estrutura dos herbicidas. Pode-se notar que a atrazina e o 2,4-D tem características semelhastes com uma estrutura molecular mais simplificada, sua mobilidade ao longo da partícula adsorvente é facilitada. Esta explicação está em de acordo com as curvas cinéticas traçadas em figuras 7 e 8.

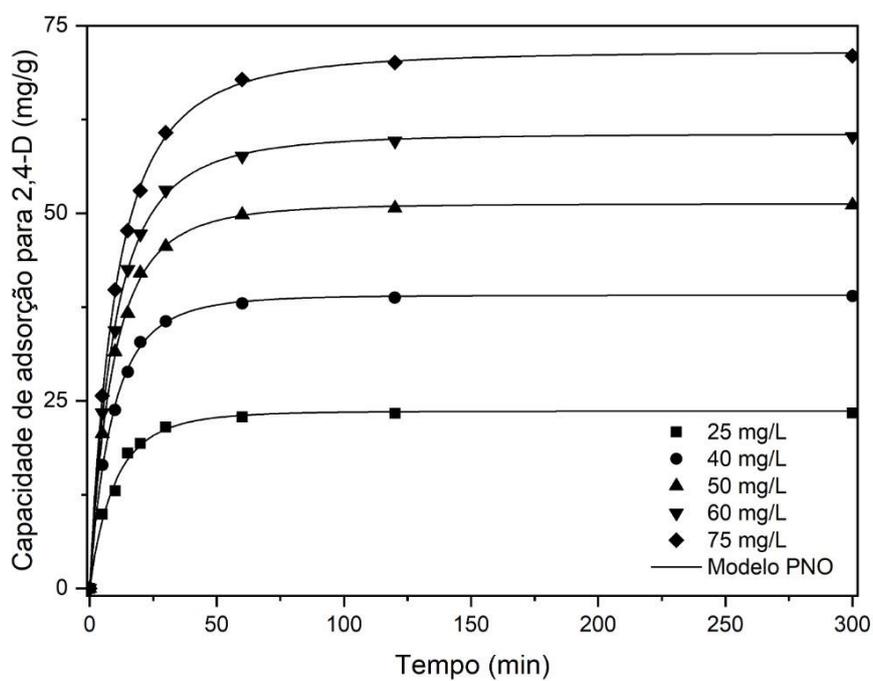


Figura 7: Curva de cinética de adsorção do 2,4-D pelo carvão ativado.

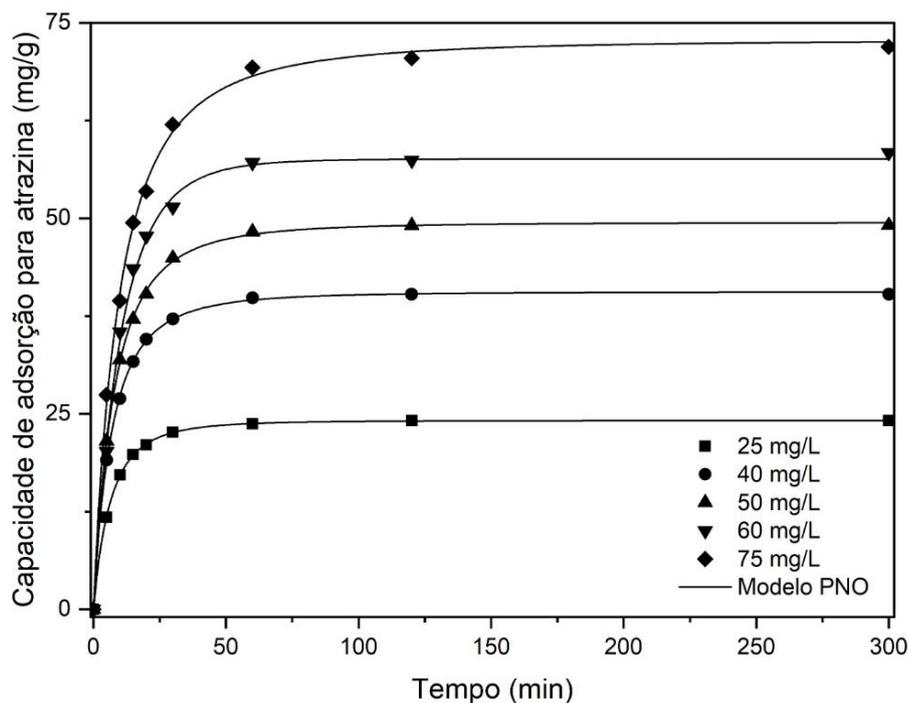


Figura 8: Curva de cinética de adsorção da atrazina pelo carvão ativado.

O modelo PFO e o PSO também foi adequado para representar a adsorção dos herbicidas em carvão ativado, onde os resultados são exibidos na tabela 5. Pode-se notar que o PNO foi no qual os dados melhor se ajustaram, menores valores do *ARE* e um alto valor de R^2 para ambos os herbicidas.

Tabela 5: Resultados dos modelos PFO, PSO e PNO.

Parâmetros do Modelo	2,4-D					Atrazina				
	25 mg/L	40 mg/L	50 mg/L	60 mg/L	75 mg/L	25 mg/L	40 mg/L	50 mg/L	60 mg/L	75 mg/L
PFO										
q_1 (mg/g)	23,10	38,30	50,04	58,74	69,11	23,67	39,55	48,17	57,29	69,97
k_1 (min ⁻¹)	0,0945	0,0985	0,0948	0,0873	0,0800	0,1265	0,1145	0,1038	0,0912	0,0814
R^2	0,9968	0,9986	0,9981	0,9979	0,9973	0,9982	0,9975	0,9974	0,9986	0,9968
<i>ARE</i> (%)	1,62	1,03	1,26	1,29	1,64	1,02	1,26	1,42	0,8963	1,56
<i>AIC</i>	-25,90	-21,81	-6,52	0,7277	11,33	-35,99	-10,95	-2,78	-8,60	15,14
PSO										
q_2 (mg/g)	25,02	41,47	54,29	63,94	75,50	25,44	42,60	52,07	62,43	76,29

k_2 (g/mg min)	0,0057	0,0036	0,0026	0,0020	0,0015	0,0081	0,0043	0,0031	0,0021	0,0015
R^2	0,9922	0,9956	0,9967	0,9973	0,9980	0,9966	0,9973	0,9973	0,9930	0,9976
ARE (%)	2,32	1,70	1,50	1,40	1,10	1,37	1,30	1,20	2,55	1,20
AIC	-10,28	-2,35	2,33	4,43	5,01	-25,14	-10,23	-3,27	21,25	8,75
PNO										
q_n (mg/g)	23,34	38,92	51,16	60,27	71,39	24,16	40,53	49,44	57,79	72,28
k_n (($\text{min}^{-1}(\text{g mg}^{-1})^{n-1}$)	0,0584	0,0428	0,0292	0,0219	0,0144	0,0522	0,0324	0,0262	0,0554	0,0140
n	1,18	1,26	1,34	1,38	1,45	1,33	1,40	1,41	1,14	1,46
R^2	0,9972	0,9995	0,9997	0,9998	0,9998	0,9999	0,9999	0,9998	0,9990	0,9993
ARE (%)	1,27	0,5678	0,3454	0,3788	0,3442	0,1744	0,2874	0,3194	0,9585	0,7747
AIC	-25,99	-40,65	-39,46	-37,91	-38,32	-95,88	-60,31	-48,55	-10,69	-11,02

4.5 EFLUENTE REAL

O potencial do carvão ativado foi testado para tratar efluente hídrico. O efluente hídrico foi contaminado com 1 gL^{-1} de atrazina e 1 gL^{-1} de 2,4-D, com isso foi obtido os resultados apresentados nas Figuras 9 e 10.

A leitura realizada com a água não tratada, essa contaminada com os herbicidas e a água trata resultou na eficiência do tratamento do efluente hídrico. Nessas condições, o espectro visível foi fortemente amortizado, sendo a porcentagem de remoção em torno de 84% do 2,4-D e 83% da atrazina.

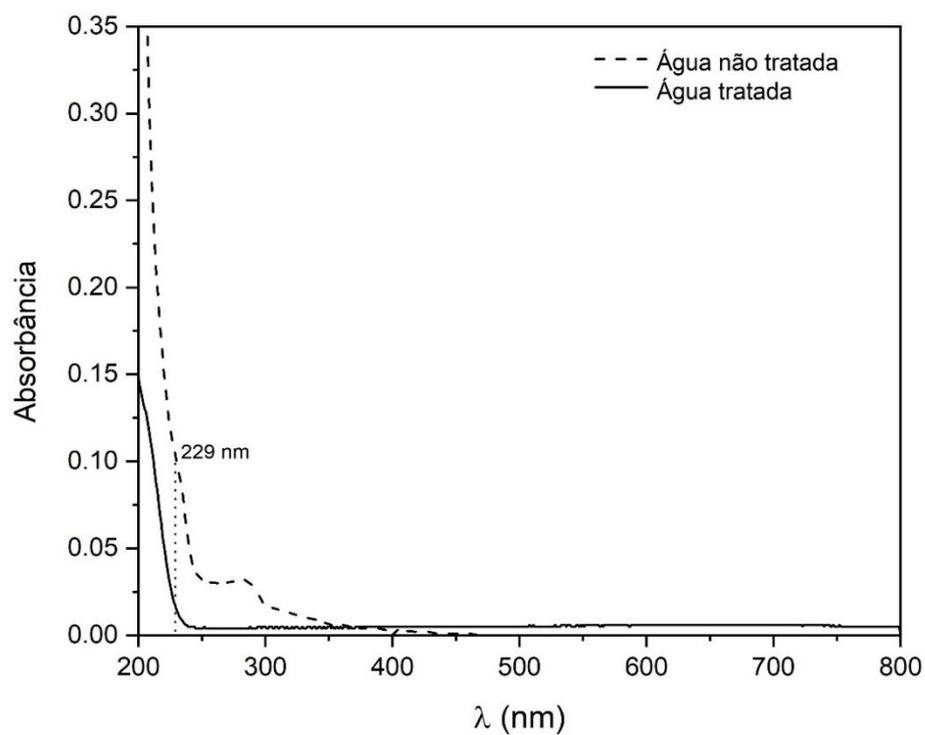


Figura 9: Adsorção do efluente real com carvão ativada para a remoção de 2,4-D.

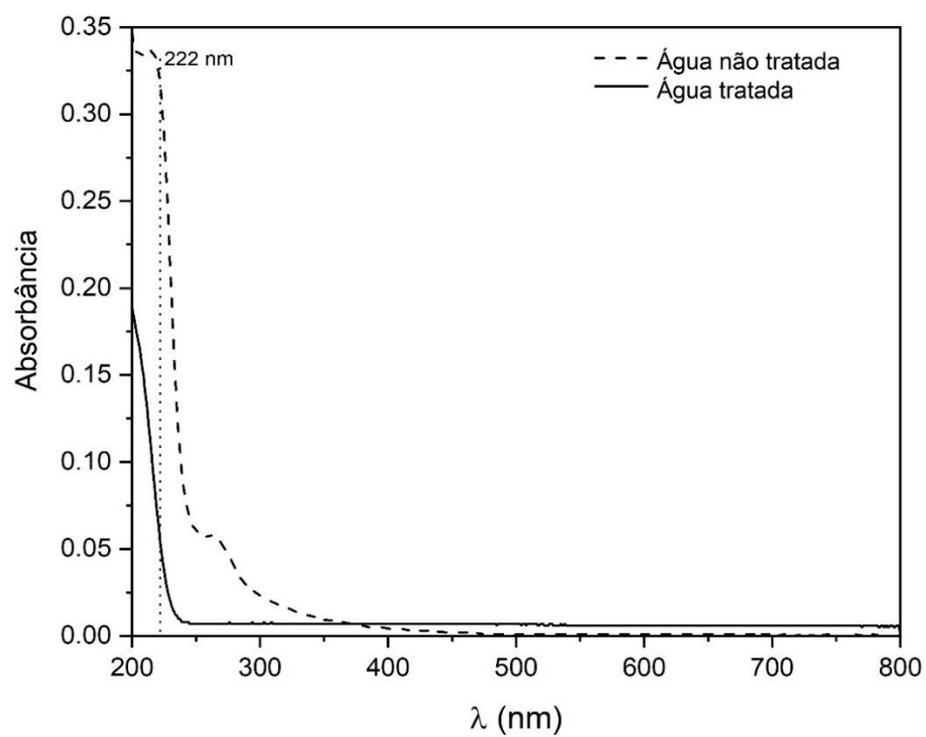


Figura 10: Adsorção do efluente real com carvão ativada para a remoção de Atrazina.

4.6 COMPARAÇÃO DE RESULTADOS

O resultado do trabalho pode ser comparado com os de outras referências quanto à remoção dos herbicidas atrazina e 2,4-D de efluentes líquidos em processos em batelada. Observa-se algumas semelhanças entre os estudos, como por exemplo, as condições experimentais. Observa-se que os estudos abrangem uma ampla faixa de concentração inicial de adsorbato. A dosagem ótima de adsorvente para todos os estudos do 2,4-D é igual a obtida no trabalho. Nota-se que nos estudos da atrazina prevaleceu o pH natural da reação, como neste trabalho.

Tabela 6: Características de sistemas de adsorção usados na remoção de herbicidas:

Adsorvente	Herbicida	Condições experimentais	q_{max} (mgL^{-1})	Referência
Carvão ativado		298 K; pH= natural da solução, $C_0=25-75\text{mg L}^{-1}$; $D= 1\text{g L}^{-1}$	140,59	Este trabalho
Carvão ativado granular em pó	2,4-D	298 K; pH= 2,0; $C_0= 106 -$ $628,6\text{ mg L}^{-1}$; $D=1\text{g L}^{-1}$	307,0	Aksu et al. (2005)
Carvão ativado a partir de escamas de peixe		303 K; pH= 4,0; $C_0= 5 -$ 50 mg L^{-1} ; $D= 1\text{g L}^{-1}$	$24,27 \pm$ 5,20	ALBERTI et al, (2019)
Carvão ativado granular		298K; pH= 2,0; $C_0= 103,9$ $- 624,5\text{ mg L}^{-1}$; $D= 1\text{g L}^{-1}$	98 ± 470	Aksu et al, (2004)
Carvão ativado		298 K; pH= natural da solução;	181,90	Este trabalho

	Atrazina	$C_0=25-75 \text{ mg L}^{-1}$; $D= 1 \text{ g L}^{-1}$		
	Biochars co- pirolisados e mistos gerados a partir de palha de milho e serragem.	298 K; pH= natural da reação; $C_0=15-55 \text{ mg L}^{-1}$; $D= 0,25 \text{ g L}^{-1}$	$48,6 \pm$ 0,372	GAO, Y., et al.(2019)
	Biochars derivados de resíduos agrícolas.	300K; pH=8,3/9,2; $C_0=5-$ 35 mg L^{-1} ; $D= 2 \text{ g L}^{-1}$	0,522 $\pm 1,441$	LIU, Na et al. (2015)
	Carvão ativado comercial (CATIV)	298K, pH=natural da solução, 3/9,2; $C_0=0-10$ mg L^{-1} ; $D=10 \text{ g L}^{-1}$	2,6840	MACIEL (2014)

4 CONCLUSÃO

O potencial do carvão ativado como adsorvente para adsorver os herbicidas foi avaliado nesta pesquisa. Para ambos os herbicidas estudados, a dosagem ótima de adsorvente obtida foi 1 g L^{-1} . O carvão ativado foi mais eficiente na adsorção de atrazina quando comparada com a adsorção de 2,4-D.

As curvas de equilíbrio de adsorção apresentaram um comportamento de isothermas do tipo "L", para ambos os herbicidas. No caso, a isoterma de Langmuir melhor representou os dados de equilíbrio do 2,4-D enquanto que a isoterma de Freundlich representou melhor os dados de equilíbrio da atrazina. Pode-se observar também que o aumento da temperatura levou à diminuição na capacidade de adsorção. O comportamento termodinâmico de adsorção foi avaliado por meio da determinação dos parâmetros de K_e , ΔG^0 , ΔH^0 e ΔS^0 , onde indicaram que a adsorção foi um processo espontâneo, favorável e exotérmico para ambos os herbicidas.

Portanto, o estudo se torna relevante devido à importância na aplicação de processos de adsorção para a remoção de herbicidas. Os resultados foram promissores, pois apresentaram altos valores das capacidades de adsorção tanto para o 2,4 D quanto para a atrazina, mesmo na aplicação do processo de adsorção desses herbicidas em efluente real. Este fato mostra a relevância do trabalho para colaborar com as pesquisas técnicas científicas no desenvolvimento de diferentes tratamentos de efluentes hídricos.

Para trabalhos futuros, sugere-se a obtenção de um carvão eficiente e de baixo custo obtido a partir de rejeitos agrícolas. Entre os rejeitos agrícolas abundantes no Rio Grande do Sul, podem ser citados a vagem da soja, a casca do arroz, a palha e a espiga de milho, entre outros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z.; KABASAKAL, E. Adsorption characteristics of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) from aqueous solution on powdered activated carbon. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 40, n. 4, p. 545-570, 2005.

AKSU, Z.; KABASAKAL, E. Batch adsorption of 2, 4-dichlorophenoxy-acetic acid (2, 4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. **Separation and purification technology**, v. 35, n. 3, p. 223-240, 2004.

ALBERTI, Schaline Winck. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir de escamas de peixe para remoção de 2, 4-D de meios aquosos**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

BANDALA, E.R. et al. Scaling-up parameters for site restoration process using surfactant enhanced soil washing coupled with wastewater treatment by Fenton and Fenton-like processes. **Environmental Technology**, v. 34, p. 363–371, 2013.

BRANDÃO, P.C. **Avaliação do Uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes**. 2006, 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais.

BARROS, A.R.B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. 2001, 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, Paul Hugh; TELLER, Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BONILLA-PETRICIOLET, Adrián; MENDOZA-CASTILLO, Didilia Ileana; REYNEL-ÁVILA, Hilda Elizabeth (Ed.). **Adsorption processes for water treatment and purification**. Cham (Switzerland): Springer, 2017.

BONILLA-PETRICIOLET, A. et al. **Adsorption in Water Treatment**. Chemistry Molecular Sciences and Chemical Engineering, 2019.

BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis – IBAMA, **Boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil**, 2019.

CALVETE, T. **Casca de pinhão in natura e carvão ativo: adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. 2011. 129 p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

CARMALIN SA, LIMA EC. **Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption**. Ecotoxicology and Environmental Safety 150, p. 1–17, 2018.

CHEN, S.F., LIU, Y.Z. Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst. **Chemosphere**, v. 67, p. 1010–1017, 2007.

CHRISTIN, MS, MENARD, L., GENDRON, AD, RUBY, S., CYR, D., MARCOGLIESE, DJ, ROLLINSSMITH, L., FOURNIER, M., 2004. **Efeitos de pesticidas agrícolas no sistema imunológico de *Xenopus laevis* e *Rana pipiens***. *Aquat. Toxicol.* 67 (1), 33–43 .

COTILLAS, S., et al. Removal of 2, 4-D herbicide in soils using a combined process based on washing and adsorption electrochemically assisted. **Separation and Purification Technology**, 194, p. 19–25, 2018.

CRINI, Gregorio; BADOT, Pierre-Marie. Aplicação de quitosana, um aminopolissacarídeo natural, para remoção de corante de soluções aquosas por processos de adsorção usando estudos em lote: uma revisão da literatura recente. **Progresso na ciência do polímero** , v. 33, n. 4, pág. 399-447, 2008.

DELWICHE, KB, LEHMANN, J., WALTER, MT, 2014. Atrazine leaching from biocharsoils alterados. **Chemosphere** 95, 346-352.

DE NORMALISATION, COMITÉ EUROPÉEN. CEN BT/TF 143: **Biomass Gasification: Tar and Particles in Product Gases—Sampling and Analysis**. 2004.

DO NASCIMENTO, R.F.; et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1^a ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

EBADI, A., MOHAMMADZADEH, J. S. S., KHUDIEV, A. 2009. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? **Adsorption**. 15, 65–73.

ESCOBAR, B.M., GOMEZ NIETO, M.A., GARCÍA, E.H. Simple tertiary treatment systems. **Water Science & Technology Water Supply**, v. 5, p. 35–41, 2005.

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

GAO, Y., et al. A comparison of the characteristics and atrazine adsorption capacity of co-pyrolysed and mixed biochars generated from corn straw and sawdust. **Environmental Research**, v. 172, p. 561–568, 2019.

GEANKOPLIS, C.J. Transport processes and unit operations. **New Jersey: Prentice–Hall International**, 1993.

GILES, C.H.; et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973- 3993, 1960.

GLADYSZ-PLASKA, A.; et al. Simultaneous adsorption of chromium (VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 140-150, 2012.

HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 735-742, 2000

HU, E., HU, Y., CHENG, H. Performance of a novel microwave-based treatment technology for atrazine removal and destruction: Sorbent reusability and chemical stability, and effect of water matrices. **Journal of hazardous materials**, v. 299, p. 444-452, 2015.

ISLAM, Faisal et al. Impacto potencial do herbicida ácido 2, 4-diclorofenoxiacético em humanos e ecossistemas. **Environment International**, v. 111, p. 332-351, 2018.

IUPAC. Technical Reports and Recommendations - year 1982. **Pure and Applied Chemistry** < <http://pac.iupac.org/publications/pac/reports/year/1982/>>. Acessado dia 1 de outubro de 2020.

KAWAHIGASHI, Flávia et al. Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 19, p. 235-244, 2014.

KUMAR, Vipin; JHA, Prashant. Influence of herbicides applied postharvest in wheat stubble on control, fecundity, and progeny fitness of *Kochia scoparia* in the US Great Plains. **Crop Protection**, v. 71, p. 144-149, 2015.

LANGMUIR, Irving. A constituição e propriedades fundamentais dos sólidos e líquidos. Parte I. Sólidos. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, 1916.

LAZARIDIS, N. K.; ASOUHIDOU, D. D. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite. **Water Research**, v. 37, p. 2875-2882, 2003.

LI, M.; et al. Accelerated methylene blue (MB) degradation by Fenton reagent exposed to UV or VUV/UV light in an innovative micro photo-reactor. **Applied Catalysis B**, v. 187, p. 83-89, 2016.

LIMA, EDER C. et al. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of molecular liquids**, v. 273, p. 425-434, 2019.

LIU, Na et al. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study. **Bioresource technology**, v. 198, p. 55-62, 2015.

LLADÓ, J. et al. Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 51-59, 2015.

MACIEL, VANESSA GONÇALVES. **Avaliação do potencial de biocarvão e de rejeito de carvão mineral na remoção de atrazina em águas**. 2014.

MALDONADO, M.I., et al. Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot plant scale reactor. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 138, p. 363–369, 2006.

MUDHOO, A., GARG, VK, 2011. Sorção, transporte e transformação de atrazina em solos, minerais e compostos: uma revisão. **Pedosphere** 21 (1), 11-25.

MONTAGNER, CASSIANA C.; VIDAL, CRISTIANE; ACAYABA, RAPHAEL D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, p. 1094-1110, 2017.

NCIBI, M.C.; et al. Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dyes onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modeling analysis. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5582-5589, 2008.

ONAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1719-1729, 2006.

OUYANG, Wei et al. Typical agricultural diffuse herbicide sorption with agricultural waste-derived biochars amended soil of high organic matter content. **Water research**, v. 92, p. 156-163, 2016.

PARADA, J., et al. Combined pollution of copper nanoparticles and atrazine in soil: effects on dissipation of the pesticide and on microbiological community profiles. **Journal of Hazardous Materials**, 361, 228–236, 2019.

PAULETTO, P.S. et al. Forecasting the multicomponent adsorption of nimesulide and paracetamol through artificial neural network, **Chemical Engineering Journal**, v. 412, p. 127527, 2021a.

PAULETTO, P.S. et al. Adsorption mechanisms of single and simultaneous removal of pharmaceutical compounds onto activated carbon: Isotherm and thermodynamic modeling, **Journal of Molecular Liquids**, v. 336, p. 116203, 2021b.

REDLICH, O. J. D. L.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of physical chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, 1959.

RIVERA–UTRILLA, J., et al. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 1–23, 2011.

ROOSTAEI, N.; TEZE, F.H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 70, n. 2, p. 157-164, 2004.

SHIRMARDI, Mohammad et al. Removal of atrazine as an organic micro-pollutant from aqueous solutions: a comparative study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 103, p. 23-35, 2016.

SIPS, Robert. Na estrutura de uma superfície de catalisador. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, pág. 490-495, 1948.

SOUZA, P.R., Dotto, G.L., Salau, N.P.G., 2017. Detailed numerical solution of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 122, p. 298-307.

SUI, Ying; YANG, Hong. Bioaccumulation and degradation of atrazine in several Chinese ryegrass genotypes. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 15, n. 12, p. 2338-2344, 2013.

TAN, I.A.W.; et al. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 127, p. 111-119, 2007.

TRAN, Hai Nguyen et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. **Water research**, v. 120, p. 88-116, 2017.

VARGAS, Victória H. et al. Sisal fiber as an alternative and cost-effective adsorbent for the removal of methylene blue and reactive black 5 dyes from aqueous solutions. **Chemical Engineering Communications**, v. 207, n. 4, p. 523-536, 2020.

WANG, W.K., et al. Photocatalytic degradation of atrazine by boron-doped TiO₂ with a tunable rutile/anatase ratio. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 195, p. 69-76, 2016.

WEI, X. et al. Adsorption behaviors of atrazine and Cr(III) onto different activated carbons in single and co-solute systems, **Powder Technology**, v. 329, p. 207-216, 2018.

WU, Feng-Chin; TSENG, Ru-Ling; JUANG, Ruey-Shin. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p. 366-373, 2009.

XINHUI, W. et al. Enhanced adsorption of atrazine on a coal-based activated carbon modified with sodium dodecyl benzene sulfonate under microwave heating, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 77, p. 257-262, 2017.

YOLA, Mehmet Lütfi; EREN, Tanju; ATAR, Necip. A novel efficient photocatalyst based on TiO₂ nanoparticles involved boron enrichment waste for photocatalytic degradation of atrazine. **Chemical Engineering Journal**, v. 250, p. 288-294, 2014.

ZHANG, Yanlin et al. PEG-assisted synthesis of crystal TiO₂ nanowires with high specific surface area for enhanced photocatalytic degradation of atrazine. **Chemical Engineering Journal**, v. 268, p. 170-179, 2015.

ZHAO, Lulu et al. Characterization of modified biochars prepared at low pyrolysis temperature as an efficient adsorbent for atrazine removal. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 2, p. 1405-1417, 2018.