

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL**  
**CAMPUS CERRO LARGO**  
**ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

**SUZANA DIEL BOLIGON**

**ADSORÇÃO DE ATRAZINA: AVALIAÇÃO DE ADSORVENTES, CINÉTICA E  
EQUILÍBRIO**

**CERRO LARGO**  
**2021**

**SUZANA DIEL BOLIGON**

**ADSORÇÃO DE ATRAZINA: AVALIAÇÃO DE ADSORVENTES, CINÉTICA E  
EQUILÍBRIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel

Co-orientadora: Prof. Dra. Liziara da Costa Cabrera

**CERRO LARGO**

**2021**

**Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS**

Boligon, Suzana Diel  
Adsorção de atrazina: Avaliação de adsorventes,  
cinética e equilíbrio / Suzana Diel Boligon. -- 2021.  
54 f.

Orientador: Dr. Bruno München Wenzel  
Co-orientadora: Dra. Liziara da Costa Cabrera  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -  
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de  
Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro  
Largo, RS, 2021.

1. Adsorção. I. Wenzel, Bruno München, orient. II.  
Cabrera, Liziara da Costa, co-orient. III. Universidade  
Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

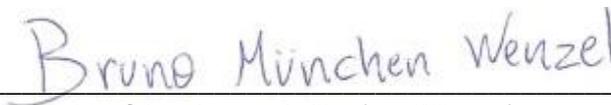
**SUZANA DIEL BOLIGON**

**ADSORÇÃO DE ATRAZINA: AVALIAÇÃO DE ADSORVENTES, CINÉTICA E EQUILÍBRIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

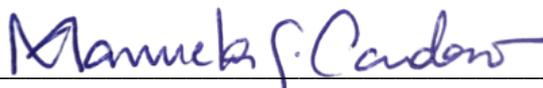
Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em: 14/05/2021

**BANCA EXAMINADORA:**



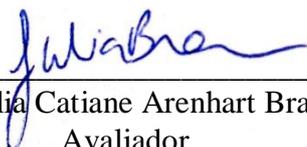
---

Prof. Dr. Bruno München Wenzel  
Orientador



---

Prof. Dra. Manuela Gomes Cardoso  
Avaliador



---

Me. Julia Catiane Arenhart Braun  
Avaliador

Dedico a vocês: Maria Eliane, Celito, Bernardo e Henrique.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a minha família por todo apoio e esforço. Não existem palavras que representem meu sentimento de amor e gratidão. Parte de cada um deles construíram a pessoa que me tornei.

Agradecimento especial a minha mãe Maria Eliane que por muitas vezes abdicou de seus afazeres para me auxiliar na caminhada acadêmica, me motivando com o dom materno essencial de acolhimento. Agradecimento especial ao Clever que me acompanhou durante todos estes anos e foi fundamental para que a caminhada se tornasse mais leve.

À Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), por proporcionar o acesso à qualificação profissional, gratuita e de qualidade. Agradeço ao corpo docente do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária. Acredito que os desafios e dificuldades que afrontei na engenharia me tornaram apta a enfrentar novos desafios.

Agradecimento ao Prof. Dr. Bruno München Wenzel por todos os conhecimentos passados e principalmente pelo auxílio que sempre prestou a mim e a Ana Carolina nas atividades de pesquisa. Te admiro e agradeço pela paciência que sempre teve conosco. Com certeza, pessoa ímpar na minha formação acadêmica. Agradecimento especial a Prof. Dra. Liziara Cabrera e ao Jonas Dugatto, foram também pessoas essenciais na minha pesquisa.

Aos meus amigos que foram meu alicerce em todos os momentos! Especialmente dedico este trabalho as minhas queridas amigas: Ana Carolina, Laís, Naiara, Raíssa e Thalía, pessoas incomparáveis, pois cada uma, com suas particularidades foram fundamentais para que ao se passar cada dia houvessem motivos para comemorar com risos e alegria. Tenho orgulho da nossa trajetória, e principalmente de vocês!

Agradecimento especial a Paula Flores, minha amiga querida, que desde minha primeira escrita esteve ao meu lado. A Dominique, Tailine, Héllen, Letícia, Eloisa e Caroline vocês tornaram meus dias mais leves, agradeço pela companhia e apoio de vocês.

Para descrever minha gratidão a todos os envolvidos nesta conquista seria necessário páginas de escrita, sou grata, de coração, a todos que me incentivaram e auxiliaram neste desafio!

## RESUMO

A sensibilização para questões ambientais decorrente da utilização de agrotóxicos na produção agrícola incentivou a busca por metodologias de tratamento e remoção destes compostos do meio ambiente. Tendo em vista a utilização do herbicida atrazina em culturas como milho e cana de açúcar, e sua legalizada utilização no Brasil, tecnologias de tratamento tem sido buscadas. No tocante a contaminação ambiental oriunda de lavagem de pulverizadores, o processo de adsorção têm ganhado destaque, por se tratar de um compostos orgânico. Com isso, adsorventes sustentáveis tem sido avaliados, a citar-se como exemplo o coco e casca de arroz como biocarvões. Além de atuar como biocarvões, a gestão destes resíduos na indústria agrícola é fundamental quanto a destinação final adequada. Assim, o presente estudo teve como objetivo testar diferentes adsorventes para remoção de atrazina de efluente sintético, o CA de coco e de casca de arroz, para ambos, ainda, propôs-se processo adicional de ativação química. O estudo da cinética e do equilíbrio da adsorção foi realizado com uso do carvão que apresentou maior capacidade de adsorção no experimento realizado. A metodologia aplicada para os ensaios de equilíbrio consistiu em experimentos em batelada, nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, em concentrações que variam de 5 a 50 mg L<sup>-1</sup> em massa de adsorvente fixa de 0,1 g durante 600 minutos. Para a cinética foi variado o tempo, de 0 a 660 minutos, com concentração inicial fixa de 30 e 10 mg L<sup>-1</sup> e temperatura constante de 35°C. A metodologia de análise se deu por LC-ESI-MS, dotado de metodologia de identificação de atrazina padrão. Ainda, os dados experimentais foram avaliados por intermédio de modelagem matemática para modelos de cinética e equilíbrio. Propôs-se avaliar a precisão e acurácia dos modelos testados pelo critério de Akaike. A avaliação preliminar de adsorventes permitiu elencar que o CA de casca de arroz é o mais adequado para a adsorção de atrazina nas condições testadas, sendo este adotado para o estudo cinético e de equilíbrio. A isoterma de Freundlich ( $R^2 = 0,9342$  e  $AICc = 54,9$ ) é capaz de representar a isoterma da adsorção de atrazina com carvão ativado de casca de arroz nas condições empregadas. Conclui-se a partir do estudo termodinâmico que a adsorção de atrazina com carvão ativado de casca de arroz é espontâneo e favorável. Na avaliação da cinética, o modelo de pseudo primeira ordem, PFO, foi o que obteve melhores resultados no ajuste dos dados ( $R^2 = 0,9857$  e  $AICc = -7,6$ ). Portanto, é possível empregar CA de casca de arroz na adsorção de atrazina em projetos que adaptem a metodologia para maiores escalas.

Palavras-chave: Agrotóxicos. Compostos orgânicos. Cromatografia líquida. Modelagem matemática.

## ABSTRACT

Raising awareness of environmental issues resulting from the use of pesticides in agricultural production encouraged the search for methodologies for the treatment and removal of these compounds from the environment. In view of the use of the herbicide Atrazine in crops such as corn and sugar cane, and its legalized use in Brazil, treatment technologies have been sought. With regard to environmental contamination from washing sprays, the adsorption process has gained prominence, as it is an organic compound. With this, sustainable adsorbents have been evaluated, citing coconut and rice husk as biocarbons as an example. In addition to acting as biocarbons, the management of these residues in the agricultural industry is essential in terms of proper final destination. Thus, the present study aimed to test different adsorbents for the removal of atrazine from synthetic effluent, the CA of coconut and rice husk, for both, yet, an additional process of chemical activation was proposed. The study of the kinetics and the adsorption balance was carried out with the use of coal that showed greater capacity for adsorption in the experiment carried out. The methodology applied for the balance tests consisted of batch experiments, at temperatures of 25, 35 and 45 °C, in concentrations ranging from 5 to 50 mg L<sup>-1</sup> in a fixed adsorbent mass of 0.1 g for 600 minutes. For kinetics, the time varied from 0 to 660 minutes, with a fixed initial concentration of 30 and 10 mg L<sup>-1</sup> and a constant temperature of 35 °C. The analysis methodology was performed by LC-ESI-MS, equipped with standard atrazine identification methodology. Still, the experimental data were evaluated by means of mathematical modeling for kinetic and equilibrium models. It was proposed to evaluate the precision and accuracy of the models tested by the Akaike criterion. The preliminary evaluation of adsorbents allowed to list that the CA of rice husk is the most suitable for the adsorption of atrazine in the tested conditions, being this adopted for the kinetic and equilibrium study. The Freundlich isotherm ( $R^2 = 0.9342$  and  $AICc = 54.9$ ) is able to represent the isotherm of atrazine adsorption with rice husk activated carbon under the conditions employed. It is concluded from the thermodynamic study that the adsorption of atrazine with activated charcoal from rice husk is spontaneous and favorable. In the evaluation of kinetics, the pseudo first order model, PFO, was the one that obtained the best results in adjusting the data ( $R^2 = 0.9857$  and  $AICc = -7.6$ ). Therefore, it is possible to use rice husk CA in the adsorption of atrazine in projects that adapt the methodology to larger scales.

Keywords: Liquid chromatography. Mathematical modeling. Organic compounds. Pesticides.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura molecular da atrazina segundo a IUPAC .....	15
Figura 2 - Esquema representativo do processo de adsorção de atrazina .....	18
Figura 3 - Estrutura porosa do carvão ativado.....	19
Figura 4 - Possíveis isotermas que representam o processo de adsorção .....	23
Figura 5 - Curva de calibração para solução de atrazina 50 mg L <sup>-1</sup> em função da área do pico .....	27
Figura 6 - Curva de calibração para solução de atrazina 30 mg L <sup>-1</sup> em função da área do pico .....	28
Figura 7 - Curva de calibração para solução de atrazina 10 mg L <sup>-1</sup> em função da área do pico .....	28
Figura 8 - Resultados para capacidade de adsorção dos carvões empregados na avaliação preliminar, em função da concentração da solução empregada .....	37
Figura 9 - Resultados experimentais e preditos pelo modelo de Freundlich (R <sup>2</sup> = 0,9342) .....	40
Figura 10 - Variação da energia livre de Gibbs padrão e variação da constante de equilíbrio K <sub>F</sub> em função da temperatura .....	42
Figura 11 - Isoterma de adsorção, experimental e prevista pelo modelo Freundlich .....	43
Figura 12 - Resultados experimentais e preditos pelo modelo cinético de PFO Tipo 1 (R <sup>2</sup> = 0,9857) .....	45
Figura 13 - Dados da cinética de adsorção e ajuste pelo modelo cinético de PFO nas concentrações iniciais de 10,15 mg L <sup>-1</sup> e 30,16 mg L <sup>-1</sup> .....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do herbicida que contém atrazina .....	16
Tabela 2 - Principais componentes do resíduo de arroz (%).....	21
Tabela 3 - Principais componentes do resíduo de coco (%) .....	22
Tabela 4 - Resultado do ajuste dos modelos de isotermas aos dados experimentais em diferentes temperaturas .....	39
Tabela 5 - Parâmetros do modelo de Freundlich obtidos no ajuste.....	41
Tabela 6 - Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e parâmetro de Akaike (AICc) em função da capacidade dos dados experimentais aos modelos cinéticos testados no estudo.....	44
Tabela 7 - Parâmetros obtidos do modelo de PFO no ajuste de dados .....	45

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
1.1	OBJETIVOS .....	14
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	14
1.1.2	<b>Objetivos Específicos</b> .....	14
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	15
2.1	ATRAZINA.....	15
2.2	ADSORÇÃO .....	17
<b>2.2.1</b>	<b>Adsorventes</b> .....	19
2.2.1.1	Carvão ativado de casca de arroz.....	20
2.2.1.2	Carvão ativado de coco .....	21
2.3	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	22
2.4	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO .....	23
2.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	24
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	25
3.1	ADSORVENTE.....	25
3.2	ADSORVATO.....	25
3.3	METODOLOGIA E DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS .....	26
<b>3.3.1</b>	<b>Preparo das soluções para a leitura em LC_ESI_MS</b> .....	26
<b>3.3.2</b>	<b>Leitura em Cromatografia líquida de alta eficiência</b> .....	26
<b>3.3.3</b>	<b>Curva de calibração</b> .....	27
3.4	ENSAIOS DE COMPARAÇÃO DE ADSORVENTES.....	28
3.5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: EQUILÍBRIO .....	29
3.6	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	30
3.7	TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO .....	30
3.8	SOLUÇÃO, AJUSTE E SELEÇÃO DOS MODELOS .....	31
<b>3.8.1</b>	<b>Ajuste dos modelos cinéticos</b> .....	32
3.8.1.1	Modelo cinético - Ajuste tipo 1 .....	32
3.8.1.2	Modelo cinético - Ajuste tipo 2 .....	33
3.8.1.2	Modelo cinético - Ajuste tipo 3 .....	33
<b>3.8.2</b>	<b>Ajuste dos modelos de equilíbrio</b> .....	33
3.8.2.1	Modelo de isoterma de Langmuir .....	34
3.8.2.2	Isoterma de isoterma de Freundlich .....	34

3.8.2.3	Modelo de isoterma de BET .....	35
3.8.2.4	Modelo de isoterma de Monocamada de 2 sítios ativos na superfície (MonoL2SS) .....	35
3.8.2.5	Modelo de isoterma de Multicamada de 2 sítios ativos na superfície (MultiL2ss) .....	35
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	37
4.1	AVALIAÇÕES PRELIMINARES DOS ADSORVENTES .....	37
4.2	EQUILÍBRIO: AJUSTE E SELEÇÃO DE MODELOS .....	38
4.2.1	<b>Modelo de Freundlich e termodinâmica de adsorção</b> .....	40
4.3	CINÉTICA: AJUSTE E SELEÇÃO DOS MODELOS .....	43
4.3.1	<b>Modelo PFO</b> .....	44
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	47
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	48

## 1 INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico das atividades agrícolas e a geração de resíduos e de subprodutos, soluções apropriadas para o descarte e disposição de resíduos e de efluentes no ambiente tem sido buscadas. Para o agronegócio, a perspectiva de geração de efluentes ainda é a mais pertinente para as questões ambientais devido a utilização de agroquímicos no ciclo produtivo, principalmente no tocante a pulverização agrícola. Constata-se que os produtos químicos sintéticos, incluindo muitos herbicidas e inseticidas proporcionaram avanços econômicos e tecnológicos significativos ao longo dos anos (MORAES, 2019; VANDENBERG; NAJMI; MOGUS, 2020).

A aplicação de agrotóxicos desempenha um papel importante no aumento da produtividade e expansão agrícola. Todavia, o seu uso intensivo gera um conjunto de externalidades negativas, bastante discutidas na literatura, com relação a saúde humana, como mencionado a incidência de câncer por VoPham *et al.* (2017), de doenças metabólicas (SONG *et al.*, 2016) e de condições neurológicas (YAN *et al.*, 2016).

As culturas que se destacam no Brasil pelo uso de agrotóxicos são a soja, milho e cana-de-açúcar. Estes correspondem a cerca de três quartos do total de insumos consumidos no país. Um aspecto relevante da utilização legal destes agroquímicos reflete a realidade nacional dos impactos ambientais gerados pelo consumo inadequado, uma vez que o descarte de agrotóxicos no ambiente, por vezes, não possui parâmetros de emissão legislados. Ainda, dentre os dez ingredientes ativos mais utilizados em território nacional, três são proibidos na União Europeia: acefato (inseticida), atrazina (herbicida) e paraquat (herbicida). Porém, esses compostos são comumente utilizados em países como Brasil, Estados Unidos, Japão, China e nos demais países do Mercosul (MORAES, 2019; PICCOLI *et al.*, 2019; LOPES; ALBUQUERQUE, 2021).

A atrazina (ATZ) é um composto hidrofóbico com classe de toxicidade III (ligeiramente tóxica) e periculosidade ambiental classe II (perigosa). No país é empregado, principalmente, no cultivo de milho e cana-de-açúcar. Estima-se que a dosagem desse herbicida normalmente encontra-se entre 3 a 5 L por hectare plantada (QUEIROZ; MONTEIRO, 2000; ABNT NBR, 2019; MORAES, 2019).

A contaminação por atrazina no ecossistema se deve a processos de volatilização, lixiviação, escoamento superficial, reações químicas e, principalmente, à sua moderada persistência no ambiente. Dentre as rotulagens do ingrediente ativo já citadas está a sua classificação como muito tóxico para organismos aquáticos, com efeitos genotóxicos

prolongados, incidentes no crescimento e reprodução de peixes (VIEIRA *et al.*, 2021; ABNT NBR, 2019).

Estima-se que a meia-vida da atrazina está entre aproximadamente um mês no período quente, em solo úmido (25° C) e para em torno de um ano no período frio, em solo úmido (5° C). Todavia, foram encontradas evidências em diferentes estudos de que a ATZ pode permanecer por mais de 300 dias no ambiente sem que ocorra qualquer degradação (QUEIROZ; MONTEIRO, 2000; WEI *et al.*, 2018; FARNESE, 2021).

Dentre as tecnologias existentes para remoção e degradação de atrazina do meio aquoso encontra-se a fotoeletroquímica (XIE *et al.*, 2021), degradação biológica (DUTTA; SINGH, 2012), fitorremediação (VIEIRA *et al.*, 2021), processo de membranas (CHANDRA; USHA, 2020) e adsorção (WEI *et al.*, 2018).

Quando se trata de efluentes líquidos gerados pela lavagem de equipamentos de pulverização agrícola a adsorção é uma das possíveis técnicas para remoção destes componentes orgânicos (JIA; WANG; FANE, 2006; PINHO *et al.*, 2007; WEI *et al.*, 2018). A técnica de adsorção consiste na adesão de moléculas de um fluido a uma superfície, chamado adsorvente. Fatores como a temperatura, área superficial do adsorvente, tamanho dos poros do adsorvente, e a presença de sítios ativos capazes de promover interações de natureza química ou física com o adsorvato a ser removido determinam a eficiência do tratamento (KORTE; SCHEUNERT, 1987; DO NASCIMENTO *et al.*, 2014; PRUCHNIAK *et al.*, 2020).

A busca por adsorventes que tornem o processo viável e com a eficiência necessária alavancou pesquisas para testar materiais que sejam capazes de remover o composto do meio aquoso. Dentre os possíveis adsorventes a serem empregados está o carvão ativado (CA) em pó ou granular. O CA é um material poroso obtido a partir de diferentes matérias-primas. Além disso, possui uma grande área de superfície contendo uma variedade de grupos funcionais, responsáveis por seu poder de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014; LLADÓ *et al.*, 2015; PRUCHNIAK *et al.*, 2020).

O beneficiamento de resíduos de origem vegetal, aliado ao desenvolvimento sustentável trouxe como resultado os bioadsorventes. O avanço permitiu a obtenção de biocarvão e a possível aplicação em sistemas de adsorção, a citar-se como exemplo a utilização da casca de arroz (*Oryza sativa* L.), assim como coco (*Cocos nucifera* L.), endocarpo de macaúba (*Acrocomia aculeata* Jacq. Lodd.), polpa de laranja (*Citrus sinensis* L. Osbeck) e pinus (*Pinus elliottii* Engelm) para produção de carvão ativado (ESSANDOH *et al.*, 2015; N'DIAYE *et al.*, 2019; VIEIRA *et al.*, 2021; ANGIN; GÜNES, 2021; ASTUTI; JASEMIZAD; PADHYE, 2021).

O emprego de técnicas de adsorção com carvão ativado para a remoção de agrotóxicos é utilizado devido ao poder adsorptivo deste material para determinados compostos orgânicos. Consta-se que a adsorção possibilita o reaproveitamento de resíduos industriais para remoção de compostos poluentes do meio (JIA; WANG; FANE, 2006; WEI *et al.*, 2018). Resultados apontados por Vieira *et al.* (2021) apresentam que o CA de casca de arroz possui 25 % mais afinidade para remoção de atrazina do que o carvão ativado comercial, em pó, em condições espontâneas de adsorção.

O CA em pó é amplamente utilizado como adsorvente para a remoção de determinados poluentes de uma solução aquosa devido às suas propriedades de superfície altamente desenvolvidas (N'DIAYE *et al.*, 2019). Nesse contexto, o presente trabalho busca avaliar a eficiência do processo de adsorção de atrazina com duas diferentes opções de adsorventes, o CA de coco e o CA de casca de arroz, bem como empregar a técnica de ativação química, com surfactante nos dois materiais, prevista por WEI *et al.* (2018), e a partir daquele que apresentar o melhor resultado em capacidade de adsorção desenvolver os estudos de cinética, equilíbrio e termodinâmica do processo.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a capacidade de adsorventes (CA de casca de arroz, CA de coco e ainda ambos com processo adicional de ativação química) para remoção do composto atrazina em efluente sintético preparado a partir do herbicida comercial, e desenvolver estudos de cinética, equilíbrio e termodinâmica para o material que proporcionar melhores capacidades adsorptivas.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Realizar experimentos de equilíbrio de adsorção de atrazina em CA de casca de arroz e CA coco com procedimento de ativação;
- b) Determinar o material que possibilitou maior capacidade adsorptiva de atrazina;
- c) Com o adsorvente mais promissor, realizar ensaios para determinar o modelo de isoterma que representa os dados de equilíbrio da adsorção;
- d) Obter dados termodinâmicos do processo de adsorção de atrazina;
- e) Estabelecer um modelo cinético para caracterizar a velocidade do processo de adsorção.

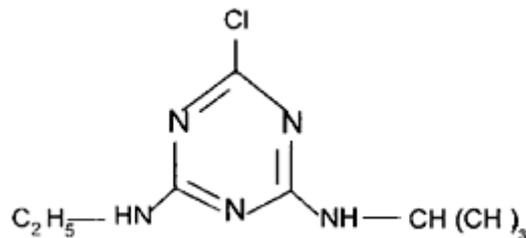
## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 ATRAZINA

A atrazina (2-cloro-4-etilenodiamino-6-isopropilamino-s-triazina), é caracterizada pela sua estrutura molecular estável (Figura 1) de difícil degradação e seu longo período residual, sendo altamente persistente no ambiente com meia-vida entre 4 e 57 semanas (CHANDRA; USHA, 2020; XIE *et al.*, 2021).

É reconhecida pela sua efetividade como herbicida, principalmente nas culturas de milho e cana-de-açúcar pois apresenta efeito inibitório significativo sobre o crescimento de ervas daninhas e algas de folha larga (MORAES, 2019).

Figura 1- Estrutura molecular da atrazina segundo a IUPAC



Fonte: Javaroni, Landgraf e Rezende (1999)

Todavia, devido à sua estabilidade estrutural e longo período residual, a atrazina pode persistir por muito tempo após transportada para águas subterrâneas e superficiais, o que gera impactos negativos na qualidade da água e no ecossistema. Ainda, destaca-se a capacidade da atrazina em produzir efeitos negativos nos sistemas neuroendócrino e reprodutivo que começaram a ser investigados devido aos mecanismos genéticos de toxicidade (PRUCHNIAK *et al.*, 2020; VANDENBERG; NAJMI; MOGUS, 2020).

A atrazina é conhecida por seu papel cancerígeno e desregulador endócrino que em muitos organismos, causa alteração no equilíbrio hormonal e, portanto, interfere no crescimento, desenvolvimento e reprodução em humanos (VANDENBERG; NAJMI; MOGUS, 2020). O herbicida produz uma inibição reversível da fotossíntese pois os substituintes no anel de triazina prejudicam o metabolismo microbiano, o que faz com que a degradação abiótica e biótica ocorram lentamente, e portanto, se degradando mais lentamente no ambiente em comparação com a maioria dos herbicidas comerciais existentes (CHANDRA; USHA, 2020).

O agrotóxico Primóleo®, cujo ingrediente ativo é a atrazina, é um composto hidrofóbico com classe de toxicidade III (ligeiramente tóxica) e periculosidade ambiental classe II-perigosa (ABNT NBR, 2019). Com base no exposto, conhecer as características do agrotóxico é fundamental. Na Tabela 1 são apresentadas as propriedades físico-químicas da atrazina (ALAHABADI; MOUSSAVI, 2017; MOEINI *et al.*, 2019).

Tabela 1– Propriedades físico-químicas da atrazina

Peso Molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Ponto de Fusão (°C)	Solubilidade em H <sub>2</sub> O a 25 °C (mg L <sup>-1</sup> )	Pressão de vapor a 20 °C (m Pa)	Densidade aparente (g mL <sup>-1</sup> )
215,685	175,8	33	0,039	1,23

Fonte: IUPAC (2021)

No início do século XXI, a utilização do ingrediente ativo atrazina foi proibido na França, mas mais de 10 anos depois, o residual do herbicida ainda pode ser detectado em águas subterrâneas (XIE *et al.*, 2021). O acúmulo de residual na água pode afetar seriamente o crescimento e o desenvolvimento normal dos organismos expostos por meio do acúmulo contínuo da cadeia alimentar, o que é muito prejudicial à saúde humana e ao ecossistema (CHANDRA; USHA, 2020; VIEIRA *et al.*, 2021).

A tendência é de que o uso de agrotóxicos aumente na medida em que ocorre a expansão de áreas agricultáveis no Brasil. Conforme descrito pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), a produção agrícola brasileira deve passar das 250,9 milhões de toneladas da safra 2019/20 para 318,3 milhões até o ano de 2030, apresentando crescimento de 2,4 % ao ano (MAPA, 2020).

Com base no exposto, foi observado que nos EUA a concentração limite de atrazina na água potável é de 3 µg L<sup>-1</sup>, enquanto que na UE é fixado em 0,1 µg L<sup>-1</sup> (CHANDRA; USHA, 2020). Já no Brasil, conforme previsto na Portaria nº 5 do ministério da saúde, o limite para padrão de potabilidade com relação a atrazina é de 2 µg L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2017).

Segundo Vieira *et al.* (2016) a situação se torna ainda mais preocupante, pois mesmo a concentração determinada pela legislação brasileira não é segura para os organismos aquáticos. Na verdade, os efeitos genotóxicos da atrazina em espécies de peixes já foram relatados em concentrações quase 6 vezes inferiores às oficialmente apresentadas pelo órgão de saúde (VIEIRA *et al.*, 2016; PRUCHNIAK *et al.*, 2020; VIEIRA *et al.*, 2021).

Os métodos convencionais para tratamento de água estão disponíveis, porém são ineficazes na remoção da atrazina da água. Tecnologias como adsorção usando carvão ativado, processos oxidativos avançados (POAs), redução de metal zero valente, reações fotoeletroquímicas, diálise, degradação microbiana, fitorremediação e nanofiltração têm sido aplicados para remover a atrazina do meio (CHANDRA;USHA, 2020; VIEIRA *et al.*, 2021; XIE *et al.*, 2021).

A existência de atrazina nos ecossistemas aquáticos, aliada à sua alta toxicidade, torna urgente o desenvolvimento de métodos eficazes para a remoção desse contaminante do meio ambiente. Neste contexto, a adsorção destaca-se aos demais tratamentos elencados devido a sua facilidade de implementação como tecnologia de remoção de atrazina do meio aquoso além da possibilidade de utilização de biocarvão oriundo de biomassa vegetal (VANDENBERG; NAJMI; MOGUS, 2020; VIEIRA *et al.*, 2021).

## 2.2 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa, em que se estuda a habilidade de materiais em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos. Para que este processo de transferência de massa ocorra, é necessário a presença de uma espécie que se acumula na interface de um material, normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; já o material onde será acumulado o adsorvato, é denominado de adsorvente ou adsorbente (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002, DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O processo de adsorção pode ser classificado como sendo de quimissorção ou fisissorção de acordo com os tipos de forças intermoleculares agindo na interação do par adsorvato/adsorvente. Interações como, força de Van der Waals, ligações de hidrogênio e interações dipolodipolo do tipo  $\pi$ - $\pi$  são ferramentas importantes na adsorção do material pelos poros. Estas são as principais forças capazes de proporcionar a remoção do adsorvato, e de acordo com as condições de temperatura e pressão do sistema, podem ser facilmente revertidas (FAUST; ALY, 1987; RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002). A fisissorção, se baseia em uma fraca interação eletrostática, normalmente do tipo Van der Waals (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002; SIVALINGAN; SEN, 2020).

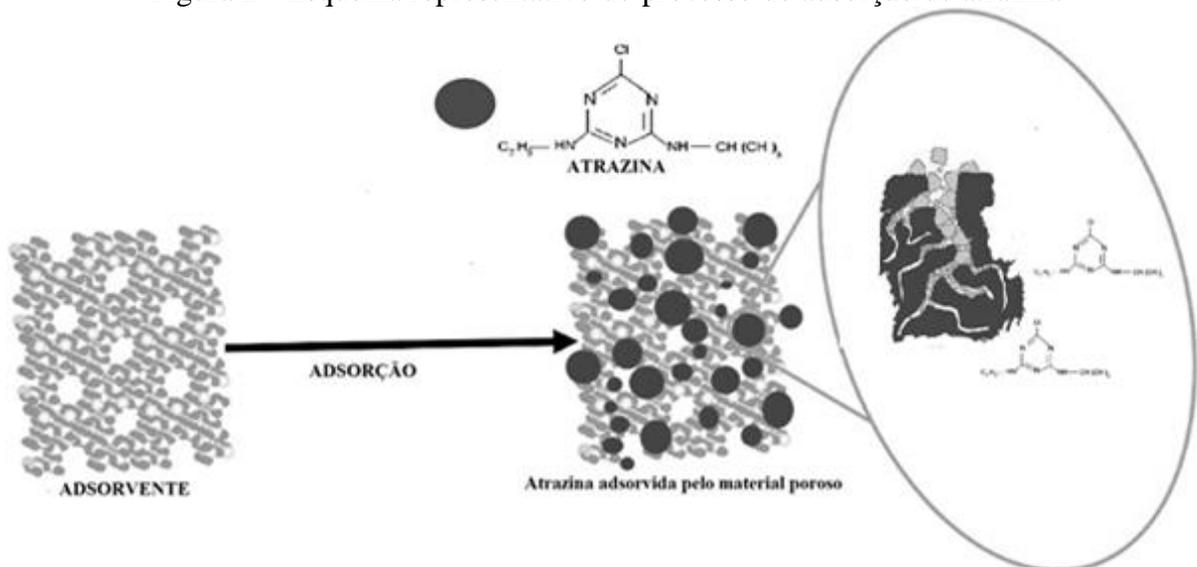
Já a quimissorção refere-se aos processos normalmente seletivos e irreversíveis, nos quais existe uma forte ligação química entre a molécula e o sólido, com inclusive transferência de elétrons (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002; SIVALINGAN; SEN, 2020).

Ou seja, forças de natureza química ligam as moléculas absorvidas à superfície sólida envolvendo a troca ou compartilhamento de elétrons, formando átomos ou radicais. Esta formação molecular dificulta o processo de regeneração do adsorvente, além de, normalmente, a quimissorção ser restrita a apenas uma camada de moléculas na superfície, contudo, pode ser seguida por camadas adicionais de moléculas fisicamente adsorvidas (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002).

A adsorção de compostos orgânicos utilizando carvão ativado (CA) é uma das mais importantes tecnologias indicadas para o tratamento de efluentes industriais. O CA é um material poroso obtido a partir de diferentes matérias-primas. Ainda, possui uma grande área de superfície contendo uma variedade de grupos funcionais, responsáveis por seu poder de adsorção (LLADÓ *et al.*, 2015; PRUCHNIAK *et al.*, 2020).

Tecnologias de tratamento que envolvem adsorção estão desempenhando papéis cada vez mais importantes no tratamento de poluentes ambientais em águas, especialmente aqueles com baixas concentrações e alta toxicidade, onde muitas vezes se encaixam os agrotóxicos (WAICHMAN, 2012; XIE *et al.*, 2021). O processo de adsorção é apresentado na Figura 2, onde tem-se um carvão ativado, poroso, com afinidade ao contaminante atrazina, inferindo que este seja aderido aos interstícios do adsorvente, removendo-o de uma solução aquosa.

Figura 2 - Esquema representativo do processo de adsorção de atrazina



Fonte: Adaptado de Sivalingan e Sen (2020)

O processo de adsorção da atrazina acontece devido a características dos seus grupos funcionais, onde a ligação de nitrogênio (N) com hidrogênio (H) é um receptor do íon  $H^+$  no anel atrazina, já a cadeia lateral do etilamino ( $C_2H_5NH_2$ ) é um doador de ligações de hidrogênio,

estabelecendo este tipo de interação, de ligações de hidrogênio com o adsorvato proporcionando a adsorção do composto pelo material (WEI *et al.*, 2018; PRUCHNIAK *et al.*, 2020).

### 2.2.1 Adsorventes

Segundo Richardson, Harker e Backhurst (2002) a adsorção ocorre quando as moléculas que se difundem na fase fluida (líquido ou gás) são mantidas por um período de tempo por forças que emanam de uma superfície adjacente. A superfície de um adsorvente normalmente apresenta descontinuidade na estrutura, e os átomos na superfície possuem forças moleculares que não são satisfeitas pelos átomos circundantes. Essas forças são comuns a todas as superfícies e a única razão pela qual certos sólidos são designados "adsorventes" é que eles podem ser fabricados de forma altamente porosa, dando origem a uma grande superfície interna, ideal para o processo de adsorção (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002; SIVALINGAN; SEN, 2020)

Para a maioria dos adsorventes, a área de superfície interna é criada a partir de poros de vários tamanhos. Muitos materiais adsorventes, como carbonos, sílica e aluminas, são amorfos e contêm complexas redes de microporos, mesoporos e macroporos que são interconectados. É através da estrutura macroporosa para os microporos onde a maior parte as moléculas são adsorvidas no processo, conforme apresentado na Figura 3, com exemplo de carvão ativado (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014). Adsorventes possuem áreas de superfície interna que variam de cerca de  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  a  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Para aplicações práticas, no entanto, o intervalo é normalmente restrito a cerca de  $300\text{-}1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002; ABIDIN *et al.*, 2020).

Figura 3– Estrutura porosa do carvão ativado



Fonte: Martini (2017)

Há uma infinidade de materiais adsorventes de compostos orgânicos. Os principais adsorventes empregados são carvão ativado, nanocompósitos, nanopartículas e biomateriais. O carvão ativado é um dos mais utilizados em função de apresentar alto desempenho, grande superfície de contato além de apresentar uma desenvolvida estrutura porosa (WEI *et al.*, 2018; GUPTA *et al.*, 2020; MA *et al.*, 2020).

Novos adsorventes eficazes, de baixo custo e prontamente disponíveis devem ser explorados devido à demanda substancial de tecnologias de tratamento de efluentes, aliado a busca de adsorventes capazes de regeneração com vistas ao reaproveitamento do material (WEI *et al.*, 2018). Ainda, processos de ativação podem ser empregados de modo a se obter adsorventes mais eficientes aos processos de adsorção, como por exemplo a adsorção química, como proposto por WEI *et al.* (2018) na adição de surfactante. Processos de ativação química conferem ao adsorvente a adição de grupos funcionais que permitem a adesão de maior quantidade de moléculas na superfície (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002; ABIDIN *et al.*, 2020)

O CA é um adsorvente que pode ser facilmente produzido em grandes quantidades a partir de diferentes subprodutos agrícolas. O biocarvão é um adsorvente alternativo, que pode ser oriundo de resíduos de casca de nozes, coco, damasco, palha e cascas de trigo e arroz, soja, talos de milho, caroços de pêssgo, esterco de aves e madeira (ESSANDOH *et al.*, 2015; WEI *et al.*, 2018; N'DIAYE *et al.*, 2019; VIEIRA *et al.*, 2021; ANGIN; GÜNES, 2021; ASTUTI; JASEMIZAD; PADHYE, 2021).

Dentre os adsorventes alternativos, os resíduos agrícolas são uma das opções de matéria-prima promissoras para produzir adsorventes de carvão vegetal de baixo custo. A alta disponibilidade, material localmente disponível e requerendo apenas um tratamento antes da utilização torna estes resíduos uma alternativa atraente (RAHIM *et al.*, 2020).

#### 2.2.1.1 Carvão ativado de casca de arroz

Dentre os adsorventes existente no mercado estão os biossorventes, onde é empregado biomassa vegetal. Essa abordagem possibilita um tratamento com baixo custo, grande disponibilidade e resolve problemas relacionados ao descarte desses biomateriais no ambiente (GHAZALI *et al.*, 2018; BEN KHALIFA *et al.*, 2019).

Os biossorventes de origem vegetal, constituem-se por macromoléculas, como lignina, celulose, substâncias húmicas, proteínas e hemicelulose, que contém sítios adsortivos, dentre

eles, hidroxilas, aminas, carbonilas e carboxilas, que apresentam significativa eficiência de adsorverem compostos metálicos (MIMURA *et al.*, 2010).

A casca de arroz possui aplicação na alimentação animal e também pode se transformar em um potencial adsorvente ao se transformar em carvão ativado. Além de tratar-se o que antes possuía pequeno valor agregado, a transformação deste material em carvão ativado, impulsiona o avanço técnico científico de tratamento de efluentes bem como a sua aplicação prática (ASATKAR *et al.*, 2020).

As propriedades deste carvão possibilitam a sua aplicação para diferentes demandas, não só para tratamento de remoção contaminantes orgânicos do meio. É caracterizado como um material fibroso, com alto teor de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) sendo sua composição formada por celulose, lignina e resíduos inorgânicos, conforme apresentado na Tabela 2. Por possuir um grande teor de cinzas, resistência a degradação, abrasividade, dureza elevada, baixas propriedades nutritivas, dificultam o aproveitamento desse rejeito, possuindo aplicação potencial como adsorvente (FOLETTTO *et al.*, 2005; ALAHABADI; MOUSSAVI, 2017; ASATKAR *et al.*, 2020).

Tabela 2– Principais componentes do resíduo de arroz (%)

	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas
Palha	32,0 - 38,6	19,7 - 35,7	13,5 - 22,3	10 - 17
Casca	28,6 - 43,3	22,0 - 29,7	19,2 - 24,4	17 - 20

Fonte: Adaptado de Mirmohamadsadeghi e Karimi (2020)

Pesquisas demonstram a capacidade do carvão vegetal de casca de arroz em remover poluentes da água, como, corantes, fenóis, compostos orgânicos, pesticidas, ânions inorgânicos e metais pesados (AHMARUZZAMAN; GUPTA, 2011; SYUHADAH; ROHASLINEY, 2012; SHAMSOLLAHI; PARTOVINIA, 2019).

#### 2.2.1.2 Carvão ativado de coco

Resíduos da produção alimentícia se tornaram um problema para a indústria, com isso, o surgimento de pesquisas com a finalidade de encontrar métodos para beneficiamento e reúso destes resíduos tem aumentado. Resíduos ricos em lignina ganham destaque em pesquisas para produção de carvão, com isso, Destyorini *et al.* (2021) observou que o resíduo de coco possui potencial adsorvente quando transformada em carvão ativado. Materiais à base de lignina podem

produzir carbono poroso por carbonização direta, o que torna o resíduo de coco um importante objeto de estudo (MIMURA *et al.*, 2010; RAHIM *et al.*, 2020; DESTYORINI *et al.*, 2021).

O coco é um material lignocelulósico composto principalmente por celulose, lignina e hemicelulose, conforme apresentado na Tabela 3 (DESTYORINI *et al.*, 2021). Os compostos de lignocelulose se degradam em diferentes temperaturas por meio da carbonização em ambientes com limite de oxigênio ou sem oxigênio para produzir carvão vegetal rico em carbono e produto de matéria volátil, todavia, a lignina é uma macromolécula amorfa tridimensional de difícil degradação, esta é responsável pela produção de um material poroso capaz de adsorver substância (BHATNAGAR *et al.*, 2010; RAHIM *et al.*, 2020; WIDIYASTUTI *et al.*, 2020).

Tabela 3- Principais componentes do resíduo de coco (%)

Celulose	Hemicelulose	Lignina
32,69	22,56	42,10

Fonte: Adaptado de Destyorini *et al.*(2021)

Devido à sua composição química e características de degradação, os resíduos da fibra de coco podem ser reciclados ou utilizados como um precursor de carbono renovável e relativamente barato (DESTYORINI *et al.*, 2021). O carvão vegetal de coco como matéria-prima tem uma área superficial que atinge  $75,71 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , por outro lado, a ativação e carbonização da matéria resulta em carvão ativado em pó com área superficial de até  $1.203,61 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (WIDIYASTUTI *et al.*, 2020). Segundo Bhatnagar *et al.* (2010) o potencial do CA de coco para a remoção de atrazina da água encontra-se entre 92,4 % - 95,2 % de eficiência de remoção.

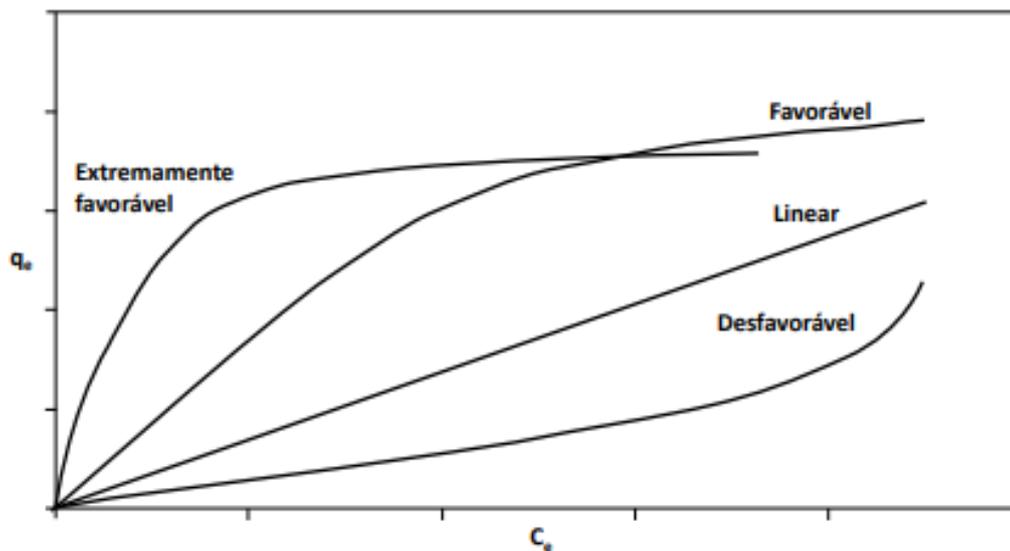
### 2.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O processo de separação por adsorção pode ser avaliado por meio de isotermas de adsorção, que representam o sistema quando o equilíbrio é alcançado. Ou seja, quando uma determinada quantidade de adsorvente, entra em contato com um dado volume de um fluido contendo um soluto adsorvível, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado (CHEN *et al.*, 2009; DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Desta forma, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto

na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante. Ao ocorrer este fenômeno, é dito que o sistema atingiu o equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) é determinada (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014). Os gráficos representativos do mecanismo de adsorção são apresentados na Figura 4. Ainda, os gráficos são obtidos por meio da modelagem dos dados experimentais.

Figura 4 – Possíveis isotermas que representam o processo de adsorção



Fonte: Do Nascimento *et al.* (2014)

A isoterma linear representa que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. A isoterma favorável nos informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

As isotermas irreversível e a desfavorável revelam que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002; DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

## 2.4 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

O termo termodinâmica de adsorção trata do fluxo de energia do sistema e sua vizinhança e representa a espontaneidade da reação, onde, conforme a energia livre de

Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) seja menor que zero ( $\Delta G^\circ < 0$ ) o sistema é exergônico (espontâneo), do contrário, quando o processo é endergônico ( $\Delta G^\circ > 0$ ) admite-se que este não é espontâneo. Assim, sempre que a uma dada temperatura a variação da energia de Gibbs relativa ao processo de adsorção for negativa ( $\Delta G^\circ < 0$ ), o processo ocorrerá espontaneamente e quando o sistema atinge o estado de equilíbrio termodinâmico ( $\Delta G^\circ = 0$ ), representa-se a ausência de uma tendência do sistema deslocar-se para reagentes ou produtos (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002; DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

## 2.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção é um dos estudos mais importantes que regem a taxa de captação do soluto e representa a eficiência de adsorção pelo adsorvente e, portanto, determina as aplicações potenciais do sistema (CHEN *et al.*, 2009). A taxa de adsorção e remoção obtida a partir do estudo cinético é usada para decidir o tempo do ciclo operacional do lote ou os tempos de residência, bem como, para compreender o mecanismo do processo (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Em experimentos de adsorção a cinética é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões de meso e microporos (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014; SIMONIN, 2016).

Conforme mencionado por do Nascimento *et al.* (2014) a cinética pode ser conduzida por diferentes processos: i) Transferência de massa externa: que corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula. ii) Difusão no poro: é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros. iii) Difusão na superfície: corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Ainda, a velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros. A partir dos estudos cinéticos se torna possível obter a taxa de transferência de massa da solução para o adsorvente, bem como, fornecer informações sobre a velocidade por meio de diferentes modelos matemáticos os quais são ajustados em função do tempo (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002; DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos e análises foram realizados no Laboratório de Reatores e Operações Unitárias e Laboratório de Química Instrumental da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS, campus Cerro Largo, Rio Grande do Sul.

#### 3.1 ADSORVENTE

Neste estudo, foram empregados carvão ativado em pó de biomassa vegetal de casca de arroz e carvão ativado granular de coco comercial (Dinâmica química contemporânea LTDA - CAS 7440-44-0). – triturado com moinho analítico e peneirado (180  $\mu\text{m}$ ) afim de estabelecer as mesmas condições de contato entre adsorvato e adsorvente.

Para ambos os carvões em pó, foi testado processo de ativação química com dodecil sulfato de sódio 1  $\text{mmol L}^{-1}$  (SDS), conforme metodologia descrita por WEI *et al.* (2018) como forma de avaliar a possibilidade de se obter maiores capacidades de adsorção para o sistema nas condições avaliadas. Para isto, foram adicionados 100 mL do surfactante em 10 g de carvão em pó; após ele foi ativado em micro-ondas, durante 15 minutos; e na sequência realizada secagem em estufa por 12 h a 80 °C. Após a secagem o carvão foi lavado com água destilada a fim de desobstruir os poros preenchidos pelo surfactante por três vezes e nos intervalos, de 6 h, seco em estufa a 80 °C.

#### 3.2 ADSORVATO

A formulação comercial do herbicida Primóleo® (Syngenta), contendo atrazina como único ingrediente ativo (400  $\text{g L}^{-1}$ ), foi usada na obtenção da solução contaminada. Foram preparadas soluções estoque 50, 30 e 10  $\text{mg L}^{-1}$  a partir do agrotóxico. A diluição das soluções se deu pelo método de gravimetria em balança analítica. Pipetas e balões volumétricos também foram utilizados. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada.

### 3.3 METODOLOGIA E DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

As soluções tratadas foram preparadas para leitura por LC-ESI-MS (Cromatografia Líquida acoplada com fonte de ionização por electrospray e Espectrometria de Massas, do inglês, Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-Mass Spectrometry), dotado de metodologia de identificação de atrazina padrão. Foi preparada uma curva de calibração a partir da solução estoque em diferentes diluições, as quais serviram para análise dos dados amostrais.

#### 3.3.1 Preparo das soluções para a leitura em LC\_ESI\_MS

As soluções tratadas foram preparadas para análise, sendo filtradas com auxílio de seringa e filtro de membranas Pes Kasvi 0,45  $\mu\text{m}$ , 30 mm. Ainda, as concentrações aplicadas ao equipamento foram diluídas 20 vezes para enquadrar-se no limite de detecção da metodologia de identificação. No processo de diluição foram utilizados balões de 10 mL e micropipetas para a construção da curva de calibração, já para as amostras tratadas foi realizado a diluição com auxílio de micropipetas diretamente no *vial*, de armazenamento do equipamento. A solução utilizada para diluição foi de metanol 50 % (MeOH grau HPLC) em água ultrapura.

As leituras foram feitas em até 24 h após o processo de filtração. Durante o intervalo de filtragem e análise, as amostras permaneceram refrigeradas para preservação.

#### 3.3.2 Leitura em Cromatografia líquida de alta eficiência

A análise cromatográfica foi realizada por LC-ESI-MS (LC MS 2020 Shimadzu®, Japão), as separações foram realizadas em coluna analítica Athena C18ec (50 mm  $\times$  2,1 mm; 3  $\mu\text{m}$  id) (CNW Technologies, China). A fase móvel foi metanol (grau HPLC) e água ultrapura ambos com ácido acético (5 %, v/v) e formato de amônio (5 mM). A amostra tratada e filtrada foi diluída com o solvente da fase móvel de forma que a área do pico permanecesse dentro da curva de calibração. A temperatura da coluna foi mantida constante a 40 °C. Monitorou-se o m/z de 216 no modo de íon positivo, utilizando a voltagem do detector de 1,5 kV, a voltagem da interface de 4,5 kV, temperatura da interface de 350 kV e fluxo de nebulização do gás de 1,5 L  $\text{min}^{-1}$ .

As amostras foram injetadas por um auto injetor, e a eluição isocrática metanol-água 70:30, foi realizada com vazão de 0,2 mL  $\text{min}^{-1}$ . O controle do instrumento, aquisição de

dados e tratamento foram realizados pelo software Lab Solution 5.65. O tempo de retenção da atrazina foi de 2,4 min, de um tempo total de corrida de 5 min.

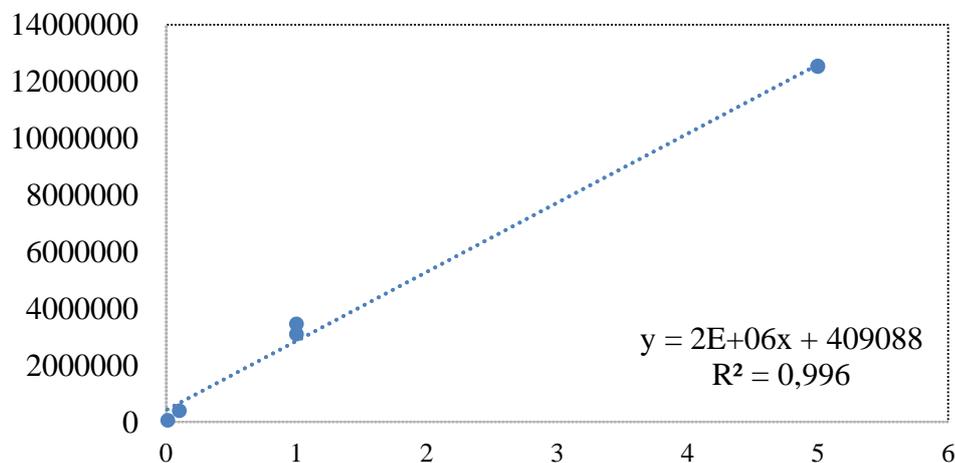
### 3.3.3 Curva de calibração

Como forma de aferir a veracidade das concentrações analisadas, foi construída uma curva de calibração realizando diluições a partir da solução estoque. Conforme a necessidade e a avaliação das concentrações finais, foram adotados 4 pontos para construir a curva de modo a otimizar o tempo de leitura em LC-ESI-MS.

O sinal cromatográfico medido (a área do pico) é proporcional a concentração injetada de atrazina, assim foi necessário desenvolver uma curva de calibração para cada nível de tratamentos (50, 30 e 10 mg L<sup>-1</sup>).

Os experimentos que partiram da solução estoque de 50 mg L<sup>-1</sup> foram medidos através da curva de calibração 1 cuja faixa de concentração foi de 0,01 a 5 mg L<sup>-1</sup>, conforme apresentado na Figura 5.

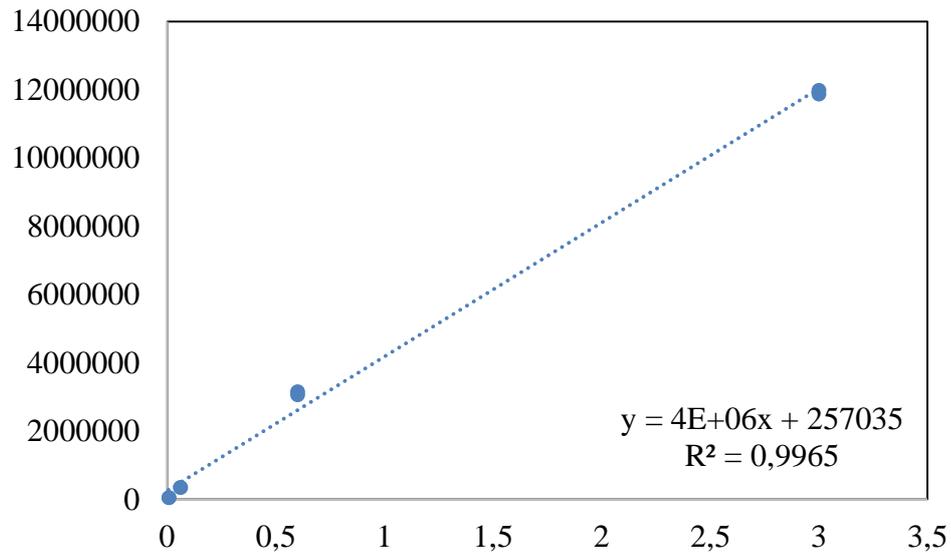
Figura 5– Curva de calibração para solução de atrazina 50 mg L<sup>-1</sup> em função da área do pico



Fonte: Autora (2021)

Para a solução estoque de 30 mg L<sup>-1</sup> foram propostos pontos na faixa de 0,006 a 3 mg L<sup>-1</sup>, conforme Figura 6.

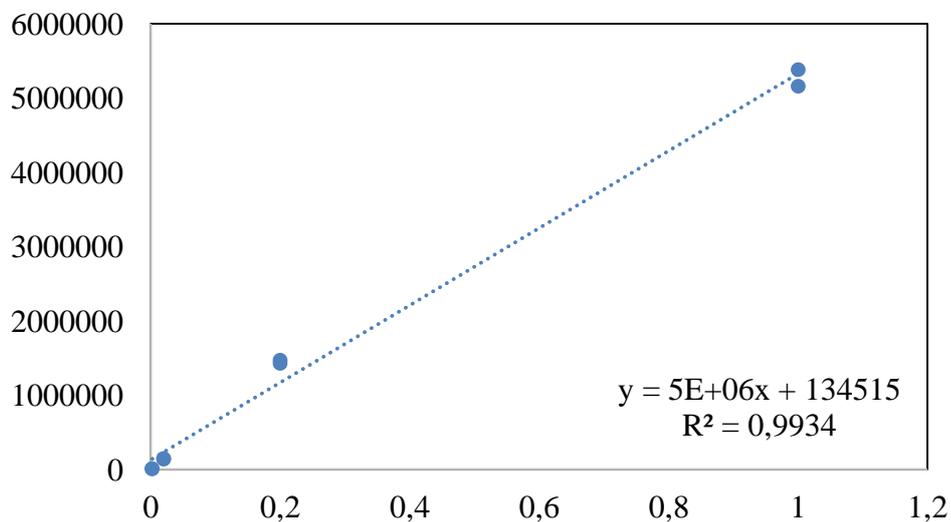
Figura 6– Curva de calibração para solução de atrazina 30 mg L<sup>-1</sup> em função da área do pico



Fonte: Autora (2021)

Já para a solução estoque de 10 mg L<sup>-1</sup> propôs-se a faixa de 0,002 a 1 mg L<sup>-1</sup>, cujo resultado é apresentado na Figura 7.

Figura 7– Curva de calibração para solução de atrazina 10 mg L<sup>-1</sup> em função da área do pico



Fonte: Autora (2021)

### 3.4 ENSAIOS DE COMPARAÇÃO DE ADSORVENTES

Para avaliar a melhor condição de adsorção com os materiais adsorventes disponíveis foram realizados testes de equilíbrio de adsorção em concentrações de 30 e 50 mg L<sup>-1</sup> com

massa fixa de carvão em pó de 0,5 g e tempo de 9 h de experimento. Foram avaliadas as capacidades de adsorção do carvão ativado de coco, carvão ativado de casca de arroz e ambos com processo adicional de ativação com SDS (WEI *et al.*, 2018). O procedimento experimental ocorreu de modo que ambos os carvões obtivessem as mesmas condições. Os reatores foram levados ao Banho Dubnoff SL-157, com agitação de 80 rpm e temperatura constante de 25 °C. Alíquotas de cada solução foram filtradas com filtro de seringa de poro 0,45 µm e condicionadas e analisadas em LC-ESI-MS.

### 3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: EQUILÍBRIO

Para avaliação do equilíbrio termodinâmico, foram testadas diferentes concentrações, preparadas a partir de solução estoque de 50 mg L<sup>-1</sup> (PARK; JHUNG, 2020). Foi empregado 0,1 g do adsorvente que apresentou melhor capacidade de adsorção no processo de avaliação, e 150 mL da solução (com concentrações de atrazina de 5, 10, 20, 30, 40, 50 mg L<sup>-1</sup>) em erlenmeyer de 250 mL. Foram testadas as temperaturas de 25, 35 e 45 °C. O tempo de equilíbrio foi previamente determinado em 10 h (COELHO; VAZZOLER; LEAL, 2012).

As soluções foram adicionadas no agitador Banho Dubnoff SL-157, com agitação de 80 rpm e temperatura constante. Alíquotas de cada solução foi filtrada, após decorrido o tempo determinado, com filtro de seringa de poro 0,45 µm e condicionadas no refrigerador afim de preservação de amostras. As análises foram feitas em LC-ESI-MS em um prazo de até 24 h.

As isotermas de equilíbrio são comumente empregadas na representação dos dados, e permitem a plotagem destes dados e os coeficientes estatísticos de correlação que familiarizam a fidelidade dos dados (GUO; WANG, 2019; AL-OTHMAN; ALI; NAUSHAD, 2012). Desta forma, a capacidade de adsorção em um sistema batelada, pode ser obtida a partir da Equação 1 (METCALF; EDDY, 2003):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Onde:

$q_e$ : Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>);

$C_o$ : Concentração inicial de adsorbato (mg L<sup>-1</sup>);

$C_e$ : Concentração de adsorbato após equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>);

$V$ : Volume de líquido no reator (L);

$m$ : Massa de adsorvente (g).

### 3.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O procedimento experimental para avaliação da cinética da adsorção foi dotado de um volume fixo de 150 mL de solução de atrazina com concentrações de 10 e 30 mg L<sup>-1</sup>, na temperatura de 35 °C com adição de 0,1 g de carvão ativado (foi utilizado o carvão que resultou em maiores capacidade de adsorção na avaliação dos adsorventes) (PARK; JHUNG, 2020).

As amostras foram inseridas no agitador Banho Dubnoff SL-157 na velocidade de rotação de 8 rpm. Para avaliação da velocidade do mecanismo foi variado o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato. Foram adotados tempos de 0, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 360, 420, 540, 600 e 660 minutos. Amostras foram filtradas e avaliadas conforme metodologia descrita no item 3.3.

### 3.7 TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO

A avaliação de parâmetros termodinâmicos como a Energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ) fornece base para a determinação de possíveis mecanismos de adsorção, visto que, estas expressam as características do processo de adsorção de um material. Cada constante de equilíbrio pode ser obtida em função da temperatura de adsorção através da equação de Van't Hoff, conforme as Equações 2 e 3 (BRAUN *et al.*, 2019; MAURER, 2019).

Com base no exposto, é possível ajustar mais de um conjunto de dados experimentais obtidos em diferentes temperaturas, sendo capaz de obter uma regressão de dados para modelos de isoterma acoplados à termodinâmica de adsorção (BRAUN *et al.*, 2019).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T \quad (2)$$

$$k = \frac{\gamma_e}{MM \ 1 \ C^\circ} e^{\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)} \quad (3)$$

Onde:

T: temperatura absoluta (K);

$\Delta G^\circ$ : energia livre de Gibbs no estado padrão (KJ mol<sup>-1</sup>);

$\Delta H^\circ$ : variação da entalpia (kJ mol<sup>-1</sup>);

$\Delta S^\circ$ : variação da entropia (kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>);

K: constante de equilíbrio genérica ( $\text{L mg}^{-1}$ );

MM: massa molar da atrazina ( $\text{mol}^{-1}$ );

R: constante da lei dos gases ideais =  $8,314 \times 10^{-3}$  ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ );

$C^\circ$ : concentração padrão da solução de referência =  $1$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

### 3.8 SOLUÇÃO, AJUSTE E SELEÇÃO DOS MODELOS

O ajuste dos modelos aos dados experimentais foram executados por meio de programação no software Matlab R2015a. Para verificar a qualidade do ajuste dos dados aos modelos o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi calculado para cada condição experimental (Equação 4). Ainda, foi empregado o algoritmo de otimização Trust-region-reflective (COLEMAN; LI, 1996) como forma de minimizar a função objetivo dos mínimos quadrados normalizada,  $F_{obj}$  (Equação 5).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n [(X)_{exp}^i - (X)_{mod}^i]^2}{\sum_{i=1}^n [(X)_{exp}^i - (\bar{X})_{exp}]^2} \quad (4)$$

$$F_{obj} = 1 - R^2 \quad (5)$$

Onde:  $n$  é o número de dados experimentais a serem ajustados pelo modelo; o sub-índice “ $exp$ ” refere-se aos valores experimentais, enquanto o subíndice “ $mod$ ” os valores preditos pelo modelo matemático em questão; e o superescrito “ $i$ ” se refere à numeração padrão do vetor de dados experimentais.

Como forma de obter informações acerca do melhor modelo e a seleção deste, o critério de informação de Akaike corrigido (AICc) foi calculado através da Equação (6). O AICc é empregado para determinação do modelo mais adequado ao sistema, uma vez que leva em conta a acurácia, a precisão e a habilidade de diferentes modelos, com diferentes números de parâmetros ajustáveis (AKAIKE, 1973).

O AICc consiste em uma correção do critério de informação de Akaike (AIC) para amostras pequenas ( $n/np < 40$ ). Ressalta-se ainda a necessidade da verificação se os parâmetros empregados nos modelos possuem justificativa física ou matemática, desta forma, a quantidade de parâmetros utilizadas nem sempre se apresentam importantes para a explicação dos resultados (HURVICH e TSAI, 1990; BOLIGON; SCHER; WENZEL, 2020). Com base no

exposto, a seleção do melhor modelo matemático consiste na adoção daquele que apresenta o menor valor de AICc.

$$AICc = n \ln \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(X)_{exp}^i - (X)_{mod}^i]^2 \right\} + 2(np + 1) \left( 1 + \frac{np + 2}{n - np - 2} \right) \quad (6)$$

Onde:  $np$  é o número de parâmetros associados ao ajuste do modelo.

### 3.8.1 Ajuste dos modelos cinéticos

Propôs-se no estudo o aprimoramento dos modelos cinéticos utilizados na verificação dos dados. A metodologia proposta para cinética tipo 1, 2 e 3 seguiu o raciocínio de Staudt *et al.* (2013) para determinar os parâmetros do modelo BET usando menos dados experimentais, mas fornecendo dados confiáveis, bem como, previsões em temperaturas diferentes das exploradas experimentalmente. Para isso, o modelo clássico de BET é usado por Staudt *et al.* (2013) como uma forma de relacionar o efeito da temperatura através da Lei de Arrhenius para o parâmetro que envolve informações energéticas. Todavia, neste caso, o aprimoramento se deu sobre o modelo de Freundlich, empregado e adotado no estudo.

#### 3.8.1.1 Modelo cinético - Ajuste tipo 1

Os modelos clássicos de PFO ( $n=1$ ) e PSO ( $n=2$ ) foram utilizados no ajuste tipo 1, conforme Equação 7. Contudo, para os ajustes tipo 2 e 3 adaptou-se as alterações similares as propostas por Staudt *et al.* (2013).

$$\frac{dq}{dt} = -k_n (q_e - q)^n \quad q(t = 0) = 0 \quad (7)$$

O modelo de PFO é comumente aplicado quando o sistema está próximo do equilíbrio bem como, na fase inicial de adsorção. O modelo é baseado na capacidade dos sólidos. Infere-se que a velocidade de transferência de massa é proporcional à diferença entre a capacidade de adsorção atrazina em relação àquela que teria em uma situação de equilíbrio (SIMONIN, 2016).

No modelo de PSO, por outro lado, infere-se que a velocidade de transferência de massa é proporcional à diferença quadrática da capacidade de adsorção atrazina em relação à condição de equilíbrio (HO; MCCAY, 1999).

### 3.8.1.2 Modelo cinético - Ajuste tipo 2

O modelo adaptado tipo 2 é baseado no modelo de PFO para a condição experimental da isoterma de adsorção de Freundlich, conforme equação 10. Ou seja, é o ajuste integrado do modelo, com obtenção do parâmetro constante cinética ( $k$ ) para cada corrida experimental, sendo utilizados valores de  $q_e$  calculados ao longo do tempo através da isoterma de Freundlich ajustada anteriormente.

### 3.8.1.2 Modelo cinético - Ajuste tipo 3

O modelo tipo 3 está relacionado a Lei de Arrhenius, Equação 8, é o ajuste integrado, com obtenção de uma única constante cinética ( $k$ ) (já que as duas corridas experimentais analisadas foram realizadas na mesma temperatura) e um valor de capacidade de equilíbrio ( $q_e$ ), para cada corrida experimental. Ou seja, o efeito da temperatura descrito pela Lei de Arrhenius, para cada constante cinética considerada no modelo, os parâmetros tornam-se o fator pré-exponencial ( $A$ ) e energia de ativação ( $E_a$ ).

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

Onde:  $E_a$  (KJ mol<sup>-1</sup>); Constante dos gases ideais “R” (J K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>).

## 3.8.2 Ajuste dos modelos de equilíbrio

No procedimento de modelagem matemática dos dados experimentais foram avaliados 5 modelos de isotermas de adsorção, conforme apresentado no Quadro 1.

Quadro 1 - Modelos de isotermas de adsorção testados no trabalho.

Modelo	Modelo de Isoterma	Parâmetros Termodinamicos; Equilíbrio	Eq
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_S C_e}{1 + K_S C_e}$	$q_m; K_S^*$	(9)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$n; K_F$	(10)
BET	$q_e = \frac{q_m K_S C_e}{(1 - K_L C_e)(1 + K_S C_e)}$	$q_m; K_S^*, K_L$	(11)
MonoL2SS	$q_e = \frac{r q_m C_e}{1/K_{S1} + C_e} + \frac{(1-r) q_m C_e}{1/K_{S2} + C_e}$	$q_m, r; K_{S1}^*, K_{S2}^*$	(12)
MultiL2SS	$q_e = \left( \frac{r}{1/K_{S1} + C_e} + \frac{1-r}{1/K_{S2} + C_e} \right) \left( \frac{q_m C_e}{1 - K_L C_e} \right)$	$q_m, r; K_{S1}^*, K_{S2}^*, K_L^*$	(13)

Fonte: Autor, 2021. Notas: \*Constantes de equilíbrio em função da temperatura:  $K = \frac{y_e}{MM C_e} e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$ , onde:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T$ , eq: Equação.

$K_{S1}$ ,  $K_{S2}$  e  $K_L$  = constantes de equilíbrio: sítios ativos tipo 1, tipo 2 e das multicamadas, respectivamente;

$q_m$  = capacidade máxima de adsorção na monocamada (mg g<sup>-1</sup>);  $r$  = fração de sítios ativos do tipo 1 na superfície do adsorvente;  $C_e$  = concentração de adsorbato após equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>);  $K_f$  = fator de capacidade de Freundlich

### 3.8.2.1 Modelo de isoterma de Langmuir

A isoterma de adsorção de Langmuir baseia-se na suposição de que o processo de adsorção ocorre na monocamada do adsorvente, corresponde a uma monocamada saturada de moléculas do adsorbato sem interações entre si, ou seja, apenas um sítio ativo adsorvente que permite a adsorção de uma molécula do soluto. Ainda, neste modelo, a energia de adsorção é considerada constante e é explicada em casos de adsorção em monocamada em superfícies perfeitamente lisas e homogêneas (LANGMUIR, 1918; SCHEUFELE *et al.*, 2016)

Este modelo de isoterma tem sido comumente utilizada na explicação de processos de adsorção para corantes básicos de soluções aquosas (HAMEED; MAHMOUD; AHMAD, 2008; RAHIM *et al.*, 2020). O modelo é descrito pela Equação 9 (ver Quadro 1) (LANGMUIR, 1918).

### 3.8.2.2 Modelo de isoterma de Freundlich

A adsorção heterogênea multicamadas é expressa através do modelo isotérmico empírico de Freundlich. Este modelo de isoterma é utilizado principalmente para superfícies de adsorção com distribuição de energia não uniforme, em sólidos heterogêneos, onde ocorre

adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas de adsorvato. Ainda, destaca-se que a equação de Freundlich não é capaz de prever dados de equilíbrio quando são utilizadas faixas de concentrações muito elevadas (MAURER, 2019; DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Essa isoterma considera para base de cálculo a superfície heterogênea e o calor de adsorção. Na Equação 10 (ver Quadro 1), é apresentado o modelo proposto pela isoterma de Freundlich.

### 3.8.2.3 Modelo de isoterma de BET

O modelo de BET é uma extensão dos fundamentos da teoria de Langmuir com vistas a permitir uma adsorção maior, conforme visa formação de duas ou mais camadas na superfície. Este modelo de isoterma considera a adsorção em multicamadas em que a superfície é dividida aleatoriamente, onde alguns locais estão vazios e outros abrangidos por diferentes camadas de moléculas (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Desta forma, o modelo considera a divisão da superfície de forma aleatória, considerando alguns locais vazios e outros preenchidos por camadas de moléculas. Por este motivo este é um modelo de adsorção multicamadas (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; SCHEUFELE *et al.*, 2016). Na Equação 11 (ver Quadro 1), é apresentado o modelo proposto pela isoterma de BET.

### 3.8.2.4 Modelo de isoterma de Monocamada de 2 sítios ativos na superfície (MonoL2SS)

A isoterma MonoL2SS supõe a presença de dois sítios ativos na superfície adsorvente em monocamada, semelhante à isoterma de Langmuir, entretanto, considera dois tipos diferentes de superfície ativa (BRAUN *et al.*, 2019). Na Equação 12 (ver Quadro 1), é apresentado o modelo proposto pela isoterma de MonoL2ss.

Ainda, Braun *et al.* (2019) apresenta que o modelo MonoL2SS é especialmente importante para descrever o equilíbrio em situações em que o adsorvente apresenta superfícies heterogêneas que exibem características de poros finos.

### 3.8.2.5. Modelo de isoterma de Multicamada de 2 sítios ativos na superfície (MultiL2ss)

A isoterma MultiL2SS supõe a presença de dois sítios ativos na superfície adsorvente em multicamadas e também que constante empírica  $K_L$  é constante em todas as multicamadas.

Neste caso o modelo pode ser visto como similar à isoterma de BET, entretanto, considera dois tipos diferentes de superfícies ativas. Na Equação 13 (ver Quadro 1), é apresentado o modelo proposto pela isoterma de MultiL2ss (BRAUN *et al.*, 2019).

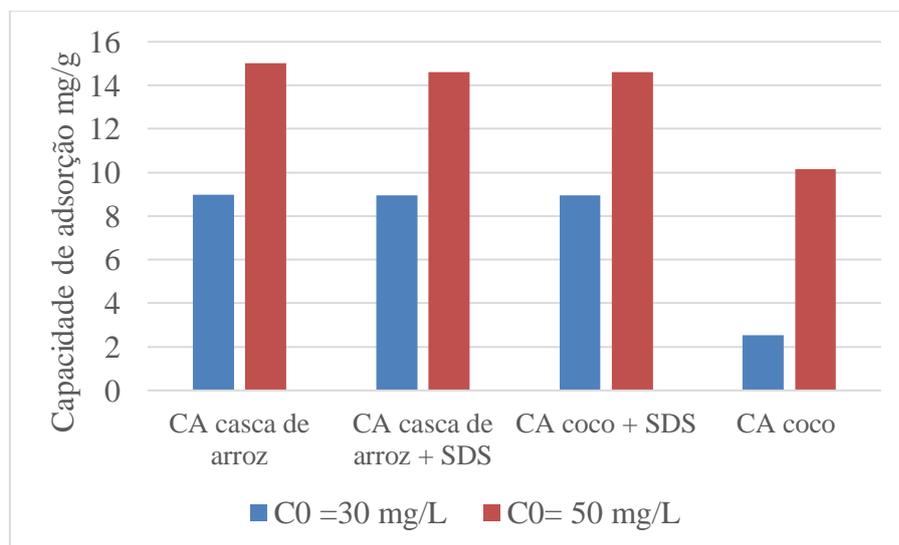
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 AVALIAÇÕES PRELIMINARES DOS ADSORVENTES

Os resultados obtidos da análise das soluções tratadas possibilitou a escolha do adsorvente a ser utilizado no estudo das isotermas e cinética da adsorção da atrazina. Desta forma, o carvão ativado de casca de arroz em pó, sem processo adicional de ativação foi o que possibilitou maior capacidade de adsorção do composto, 8,99 e 15,01 mg g<sup>-1</sup>, para as soluções de 30 e 50 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. As faixas de capacidade de adsorção para os diferentes adsorventes pode ser vista na Figura 8.

É possível observar que o CA de coco em pó, com o processo adicional de ativação com o surfactante SDS proporcionou aumento na capacidade de adsorção da atrazina, em comparação com o mesmo composto comercial avaliado, visto que, foram obtidas capacidades de 8,94 e 14,60 mg g<sup>-1</sup>, para as soluções de 30 e 50 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente para o CA de coco ativado com SDS, enquanto que o CA de coco comercial apresentou capacidade de 2,54 e 10,16 mg g<sup>-1</sup>, para as mesmas condições.

Figura 8– Resultados para capacidade de adsorção dos carvões empregados na avaliação preliminar, em função da concentração da solução empregada



Fonte: Autora (2021)

A alteração evidenciada na capacidade de adsorção para o carvão com processo de ativação com SDS apresenta que as características do adsorvente comercial podem ser

melhoradas para sua utilização em processos de adsorção. Contudo, o carvão ativado de casca de arroz possivelmente já tem sua estrutura melhorada afim de apresentar elevadas capacidades de adsorção, o que implica que o processo de ativação, neste caso, não é necessário.

Ao considerar a eficiência da ativação, o CA de coco apresentou bons resultados, todavia, o processo adicional de ativação química demanda de insumos químicos que acabam acrescentando valor ao adsorvente, onde busca-se tecnologia economicamente viável e eficiente. Desta forma, o emprego do CA de casca de arroz, sem ativação, será o empregado no estudo.

Wei *et al.* (2018), ao testar três tipos de carvões ativados, de cascas de damasco, madeira e cascas de nozes para adsorção de atrazina obteve uma faixa de capacidade de adsorção de 6 a 64 mg g<sup>-1</sup>, alcançando capacidade superior as encontradas no presente estudo para condições similares. Já Coelho, Vazzoler e Leal, (2012), ao produzir carvão ativado de coco com ativação física, semelhante ao comercial utilizado neste estudo, obteve faixa de adsorção de atrazina superior a 24 mg g<sup>-1</sup>, para baixas concentrações (0,85 mg L<sup>-1</sup>), relativamente inferior da que foi utilizada no presente estudo.

Estes resultados evidenciam que, testar menores concentrações de atrazina para os carvões empregados pode ser viável em estudos futuros, visto que, maiores capacidades de adsorção são encontradas na literatura para menores concentrações, adsorventes similares e aparato experimental semelhante.

#### 4.2 EQUILÍBRIO: AJUSTE E SELEÇÃO DE MODELOS

Os modelos matemáticos de isothermas de Langmuir, Freundlich, BET, MonoL2ss e MultiL2ss, foram utilizados para ajustar os dados experimentais de equilíbrio da adsorção de atrazina em carvão ativado de casca de arroz, uma vez que este adsorvente apresentou maior capacidade de adsorção para o composto atrazina nas condições empregadas.

A Tabela 4 apresenta a qualidade do ajuste dos conjuntos de dados experimentais a diferentes modelos de isoterma de adsorção acopladas com a equação de Van't Hoof (Equação 2 e 3), visto que, as constantes de equilíbrio foram descritas em função da temperatura e dos parâmetros termodinâmicos ajustados.

Tabela 4– Resultado do ajuste dos modelos de isotermas aos dados experimentais em diferentes temperaturas

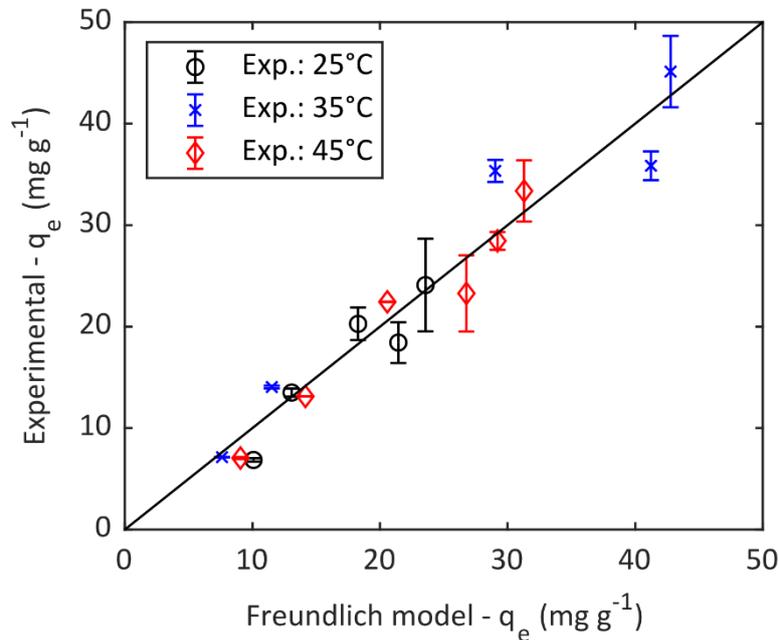
Modelo de isoterma	R <sup>2</sup>			R <sup>2</sup> *	np	n	AICc
	25°C	35°C	45°C				
Langmuir	0.8557	0.9503	0.8610	0.9281	5	16	56.4
Freundlich	0.8655	0.9219	0.9455	0.9342	5	16	54.9
BET	0.8557	0.9503	0.8610	0.9281	7	16	71.6
ML2SS	0.8246	0.9443	0.9069	0.9331	8	16	81.9
MultiL2SS	0.8932	0.9494	0.9096	0.9425	10	16	119.4

Fonte: Autora (2021). Nota:\* Considerando os dados de todas as temperaturas; np: número de parâmetros do modelo; n: número de dados experimentais.

Os resultados indicam que a adsorção de atrazina pelo adsorvente empregado se ajustou melhor ao modelo de isoterma de Freundlich, visto que, além de apresentar o melhor R<sup>2</sup> para o conjunto de dados experimentais, o modelo também apresentou o menor valor de AICc na verificação da precisão e acurácia dos resultados. Ainda, o modelo apresenta os menores números de parâmetros. Desta forma, se destacou como aquele que melhor se ajustou ao conjunto de dados experimentais para as temperaturas de 15, 35 e 45 °C.

A Figura 9 apresenta os resultados experimentais em comparação com os valores preditos pelo modelo de Freundlich. O valor do R<sup>2</sup> mostra que 93,42% da variabilidade dos dados pode ser explicada por esta isoterma.

Figura 9- Resultados experimentais e preditos pelo modelo de Freundlich ( $R^2= 0,9342$ )



Fonte: Autora (2021)

De acordo com Do Nascimento *et al.* (2014) o modelo Freundlich, sugere a adsorção em sistema com superfície heterogênea, onde ocorre a formação de multicamadas com interação entre as moléculas de adsorvato.

#### 4.2.1 Modelo de Freundlich e termodinâmica de adsorção

Uma vez que a isoterma de Freundlich foi determinada como a mais apropriada para o sistema de adsorção em questão, os valores dos parâmetros do modelo obtidos a partir do ajuste dos dados para termodinâmica da adsorção são apresentados na Tabela 5.

O modelo de Freundlich corresponde a uma correlação logarítmica entre a entalpia de adsorção e a concentração do adsorvato. À medida que a adsorção acontece, a energia de adsorção diminui. Empiricamente, o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da cobertura superficial pelo adsorvato é devido à heterogeneidade da superfície (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Tabela 5– Parâmetros do modelo de Freundlich obtidos no ajuste

Temperatura		Parâmetros ajustados			Calculado*
(°C)	(K)	Intensidade ( <i>n</i> )	$\Delta H^\circ$ ( <i>kJ mol</i> <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ ( <i>kJ mol</i> <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ ( <i>kJ mol</i> <sup>-1</sup> )
25	298	7.037			-37.02
35	308	2.636	1.010	0.1276	-38.29
45	318	4.381			-39.57

Fonte: Autora (2021). Nota: \*  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T$

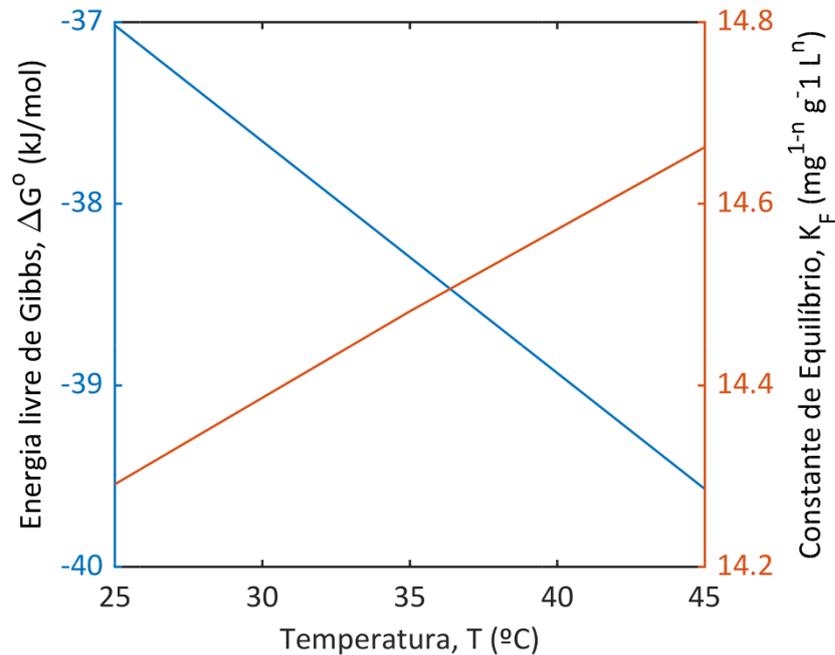
Os valores dos parâmetros termodinâmicos  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  da Tabela 5 foram utilizados para o cálculo da variação da energia livre de Gibbs para cada temperatura, com a aplicação da Equação 2. Pode ser observado que na faixa de temperatura investigada, foram obtidos valores negativos de  $\Delta G^\circ$ , que indicam que o processo é espontâneo e favorável (SCHEUFELE *et al.*, 2016). Valores negativos para  $\Delta G^\circ$  acompanhados de valores positivos para  $\Delta S^\circ$  indicam que o processo de adsorção é espontâneo e que o adsorvente tem afinidade pelo adsorvato.

O processo tende a um estado mais energeticamente favorável com o aumento da temperatura. Em contrapartida, a intensidade apresenta um comportamento a parte, visto que para a menor temperatura (25°C) apresenta maior intensidade, seguido da maior temperatura de 45°. Já para 35°C houve uma menor intensidade de adsorção, provavelmente relacionada com diferentes conformações físicas dos poros.

De acordo com Do Nascimento *et al.* (2014) quando valores de  $\Delta H^\circ$  resultam na faixa  $\Delta H^\circ < 25 \text{ kJmol}^{-1}$  há um indicativo de fisissorção, em contrapartida, quando  $\Delta H^\circ < 40 \text{ kJmol}^{-1}$  o processo de adsorção pode ser classificado como quimissorção. Ou seja, o processo em questão apresenta características físicas de adsorção. Todavia, para os mesmos autores, este critério na prática não é absoluto, embora seja válida a tendência de quanto maior a energia liberada, maior a propensão para formação de ligações químicas entre adsorvente – adsorvato

Na Figura 10 é possível visualizar o comportamento da Energia Livre de Gibbs em função da temperatura, de modo que  $\Delta G^\circ$  diminui com o aumento da temperatura e, levando em conta que os parâmetros termodinâmicos dependem da constante de equilíbrio  $K_F$ , esta, por sua vez, aumenta com a elevação da temperatura.

Figura 10- Variação da energia livre de Gibbs padrão e variação da constante de equilíbrio  $K_F$  em função da temperatura

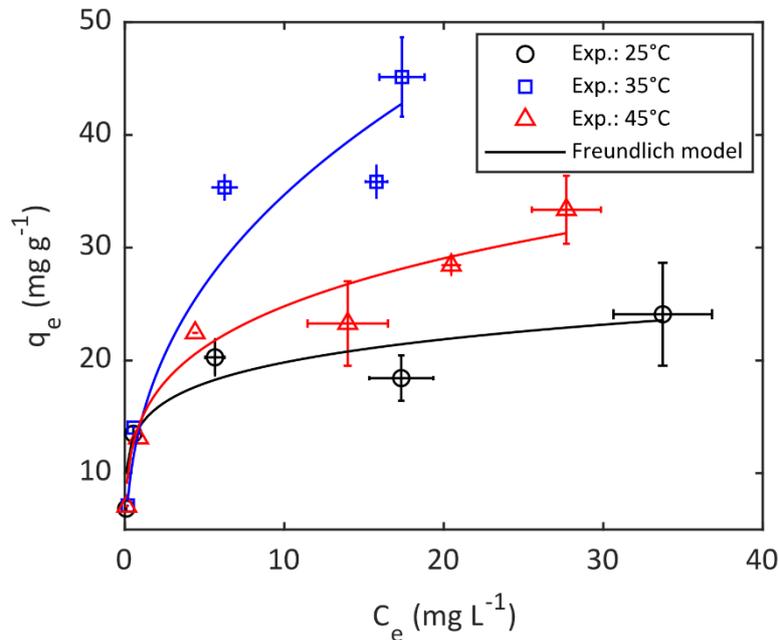


Fonte: Autora (2021)

A Figura 11 apresenta os resultados experimentais do equilíbrio de adsorção, bem como o modelo de isoterma de Freundlich adotado no ajuste. A partir da Figura 11 é possível observar que a adsorção ocorreu de forma favorável em todas as temperaturas, atingindo capacidade de adsorção de  $45 \text{ mg g}^{-1}$  na temperatura de  $35^\circ\text{C}$ , nas condições aplicadas. Contudo, a redução de capacidade de adsorção no equilíbrio na temperatura de  $45^\circ\text{C}$  infere-se que perdem-se sítios adsorptivos do material, bem como interação das moléculas do soluto na cobertura superficial pelas moléculas do adsorvato com o aumento da temperatura.

Os efeitos da temperatura na propriedade física do carvão é visualizado no possível fechamento dos poros da monocamada, acarretando a diminuição de sítios adsorptivos na superfície do adsorvente. O mesmo foi observado por Nagarajan, Varada e Venkatarasimhan (2020) onde o aumento da temperatura reduziu a capacidade de adsorção de forma linear de atrazina. A observação foi uma evidência sólida para afirmar o comportamento exotérmico envolvido no processo de adsorção.

Figura 11– Isoterma de adsorção, experimental e prevista pelo modelo Freundlich



Fonte: Autora (2021)

Ainda, Nagarajan, Varada e Venkatarasimhan (2020) elencaram que em temperaturas relativamente mais altas, as moléculas de atrazina ganham mais energia térmica, levando à sua agitação em uma taxa mais alta. Essas agitações podem enfraquecer as forças de atração entre o adsorvente e a atrazina, causando a dessorção da atrazina diminuindo a capacidade de adsorção. Ainda, as fracas interações do processo de adsorção implicam que a fisiossorção é o mecanismo plausível associado adsorção e dessorção de atrazina.

#### 4.3 CINÉTICA: AJUSTE E SELEÇÃO DOS MODELOS

Na Tabela 6 são apresentados os resultados do ajuste dos dados experimentais aos modelos de cinética da adsorção. Os experimentos (Exp) 1 e 2 foram realizados na temperatura de 35 °C, sendo as concentrações iniciais, respectivamente, 10,15 e 30,16 mg L<sup>-1</sup>. Observa-se que o modelo de PFO tipo 1, que consiste no modelo nato de PFO apresentou o melhor resultado para Coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,9857$ ) e o menor valor para o parâmetro de Akaike (AICc= -7,6) determinando-se assim, o modelo mais adequado de ajuste aos dados experimentais de cinética.

Tabela 6- Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e parâmetro de Akaike (AICc) em função da capacidade dos dados experimentais aos modelos cinéticos testados no estudo

Modelo Cinético	Tipo de ajuste	$R^2$ de cada corrida experimental*		$R^2$ **	np	n	AICc
		Exp 1	Exp 2				
Pseudo-primeira ordem (PFO)	Tipo 1	0.9856	0.9778	0.9857	4	25	-7.6
	Tipo 2	0.9881	-1.4781	-0.1229	2	25	95.5
	Tipo 3	0.9341	0.9612	0.9631	3	25	13.0
Pseudo-segunda ordem (PSO)	Tipo 1	0.9603	0.9648	0.9724	4	25	8.9
	Tipo 2	0.9570	-0.3724	0.3674	2	25	81.2
	Tipo 3	0.9351	0.9558	0.9610	3	25	14.4

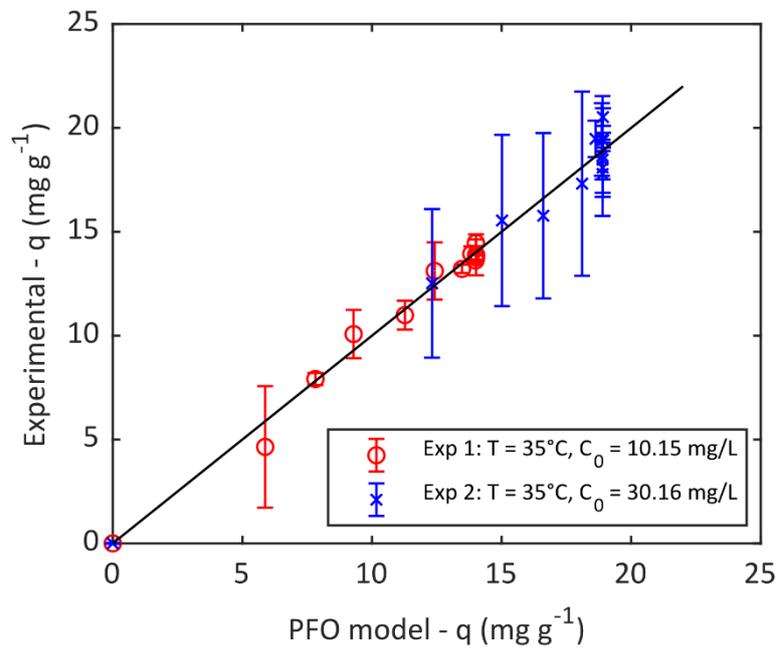
Fonte: Autora (2021). Nota: \* Condições da corrida experimental: Exp 1: temperatura (T) de 35°C e concentração inicial ( $C_0$ ) de 10,15 mg L<sup>-1</sup>; Exp 2: T = 35°C e  $C_0$  = 30,16 mg L<sup>-1</sup>; \*\* Considerando os dados das duas corridas experimentais (realizadas em diferentes concentrações iniciais).

Conclui-se com este resultado que a cinética da adsorção de atrazina, nas condições avaliadas, corresponde ao modelo de primeira ordem com ajuste do tipo 1, conforme Equação 7.

#### 4.3.1 Modelo PFO

A Figura 12 apresenta a comparação experimental vs. Modelo. Podem ser visualizados a existência de erros experimentais. Todavia, o ajuste apresentou bom resultado aos valores de capacidade nas duas concentrações avaliadas e o coeficiente de determinação  $R^2$  apresentou bom resultado.

Figura 12- Resultados experimentais e preditos pelo modelo cinético de PFO Tipo 1  
( $R^2= 0,9857$ )



Fonte: Autora (2021).

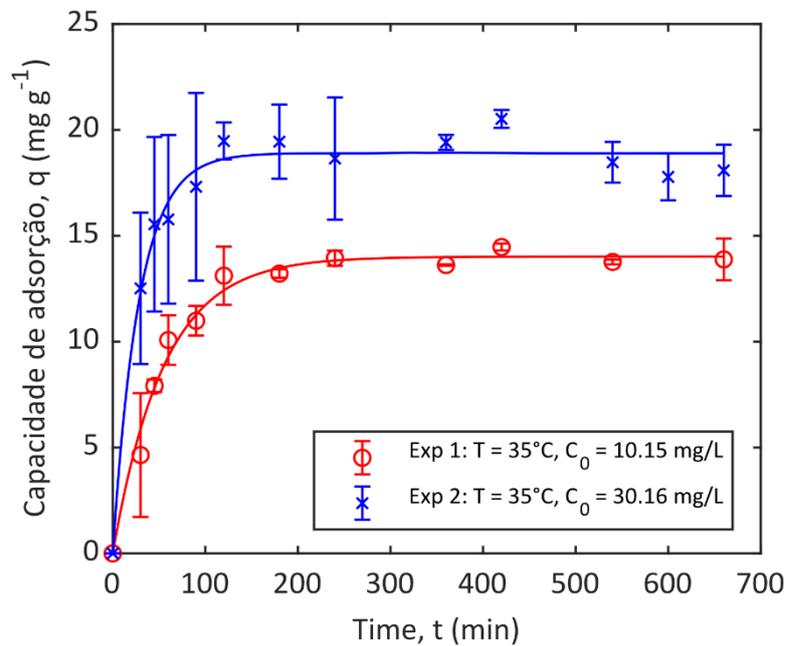
Os parâmetros cinéticos obtidos demonstram que a capacidade de equilíbrio aumentou com o aumento da concentração de soluto no sistema (Tabela 7). A constante cinética, da mesma forma, aumentou com o aumento da concentração de soluto no sistema. Isto pode ser explicado pela maior disponibilidade de moléculas de atrazina na solução, que aumenta a probabilidade de contato com as moléculas do adsorvato.

Tabela 7- Parâmetros obtidos do modelo de PFO no ajuste de dados

Corrida experimental	Condições experimentais		Parâmetros ajustados	
	T(°C)	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	Constante cinética, $k_1$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	Capacidade de equilíbrio (mg g <sup>-1</sup> )
Exp 1	35	10.15	0.01814	14.02
Exp 2	35	30.16	0.03517	18.90

Fonte: Autora (2021)

Figura 13- Dados da cinética de adsorção e ajuste pelo modelo cinético de PFO nas concentrações iniciais de  $10,15 \text{ mg L}^{-1}$  e  $30,16 \text{ mg L}^{-1}$



Fonte: Autora (2021)

A cinética de adsorção é um dos estudos mais importantes que regem a taxa de captação do soluto e representa a eficiência de adsorção do adsorvente e, portanto, determina suas aplicações potenciais.

De acordo com a Figura 13 a capacidade de adsorção de atrazina na concentração de  $10,15 \text{ mg L}^{-1}$  aumentou nos primeiros 100 minutos, e alcançou o equilíbrio, ao percorrer 200 minutos de experimento com capacidade de próximo a  $14 \text{ mg g}^{-1}$ . Já para a concentração de  $30,16 \text{ mg L}^{-1}$  o aumento na capacidade de adsorção aconteceu até decorridos 100 minutos, e logo após passado este tempo, tendeu ao equilíbrio, com capacidade de adsorção próxima a  $20 \text{ mg g}^{-1}$ . A característica da maior concentração atingir o equilíbrio mais rapidamente foi também observada por Nagarajan, Varada e Venkatarasimhan (2020), cujo modelo adotado foi PFO, visto que, com maior concentração de soluto o processo de adsorção é facilitado.

## 5 CONCLUSÃO

A avaliação dos adsorventes disponíveis possibilitou determinar uma superioridade do carvão ativado de casca de arroz sobre o carvão ativado de coco, in natura e com processo adicional de ativação com surfactante para adsorção de atrazina. Contudo é possível destacar a melhora na capacidade de adsorção do CA coco com ativação química adicional com relação ao CA coco comercial.

O estudo do equilíbrio, termodinâmica e cinética do processo de adsorção de atrazina utilizando o carvão ativado em pó de casca de arroz foi realizado. Para os experimentos de equilíbrio obteve-se como maior valor de capacidade de adsorção  $45,5 \text{ mg g}^{-1}$  nas condições empregadas, justamente na temperatura de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , cuja cinética foi avaliada. No estudo de cinética a capacidade de adsorção no equilíbrio chegou próximo a  $20 \text{ mg g}^{-1}$  na solução de concentração inicial de  $30,16 \text{ mg L}^{-1}$ . Este resultado justifica a constatação de que a maior concentração de soluto facilita o processo de adsorção na presença da quantidade empregada de carvão (0,1 g).

O método de regressão não-linear de modelos matemáticos foi utilizado para o ajuste de modelos de isoterma e cinética de adsorção. Conforme os resultados obtidos, o modelo que melhor representou os dados experimentais de equilíbrio foi o de Freundlich ( $R^2 = 0,9342$  e  $\text{AICc} = 54,9$ ), já para modelagem de cinética o modelo de PFO possibilitou melhor predição dos resultados ( $R^2 = 0,985$  e  $\text{AICc} = -7,6$ ).

Deste modo, os parâmetros cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos mostram que o processo de adsorção é favorável e baseado em interações físicas.

Finalmente, os dados e modelos obtidos neste trabalho podem ser empregados para o dimensionamento de um processo de adsorção de atrazina com carvão ativado da casca de arroz em pó em maiores escalas.

Como sugestão para estudos futuros propõe-se avaliar menores concentrações de atrazina e a investigação da ativação química proposta para diferentes biocarvões no processo de adsorção do agrotóxico.

## REFERÊNCIAS

- ABIDIN, N. H. Z.; WONGSO, V.; HUI, K. C.; SAMBUDI, N. S.; ANG, W. L.; SAAD, B. The effect of functionalization on rice-husks derived carbon quantum dots properties and cadmium removal. **Journal of Water Process Engineering**, v.38, 12 p. 2020.
- AHMARUZZAMAN, M.; GUPTA, V. K. Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 13589-13613, 2011.
- AKAIKE, H. Information theory and the maximum likelihood principle in 2nd International Symposium on Information Theory (B.N. Petrov and F. Cs ä ki, eds.). Akademiai Ki à do, Budapest, 1973.
- AL-OTHMAN, Z. A.; ALI, R.; NAUSHAD, M. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 238-247, 2012.
- ALAHABADI, A.; MOUSSAVI, G. Preparation, characterization and atrazine adsorption potential of mesoporous carbonate-induced activated biochar (CAB) from *Calligonum Comosum* biomass: Parametric experiments and kinetics, equilibrium and thermodynamic modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 40-52, 2017.
- ANGIN, D.; GÜNES, S. The usage of orange pulp activated carbon in the adsorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid from aqueous solutions. **International Journal of Phytoremediation**, v.23, 10 p. 2021.
- ASATKAR, A.; SAHA, A.; LAMBAT, T. L.; SINGH, M.; BANERIEE, S. Biomass rice husk derived activated carbon catalyzed synthesis of 5-aryl-1,2,4-triazolidine-3-thione derivatives under metal-free aqueous médium. **Materialstoday proceedings**, v. 29, p. 698-703, 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14725-2:2019**: Produtos químicos - Informações sobre segurança, saúde e meio ambiente. Parte 2: Sistema de classificação de perigo. Rio de Janeiro, 13 jun. 2019.
- ASTUTI, M. P.; JASEMIZAD, T.; PADHYE, L. P. Surface modification of coconut shell activated carbon for efficient solid-phase extraction of N-nitrosodimethylamine from water. **Journal of Separation Science**, v. 44, p. 618-627, 2021.
- BEN KHALIFA, E.; RZIG, B.; CHAKROUN, R.; NOUAGUI, H.; HAMROUNI, B. Application of response surface methodology for chromium removal by adsorption on low-cost biosorbent. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 189, p. 18–26, 2019.
- BOLIGON, S. D.; SCHER, A. C.; WENZEL, B. M. Kinetics from castor oil extraction using ethanol as solvent. **REGET**, Santa Maria, v. 24, Ed. Especial, 2020.

BHATNAGAR, A.; VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Coconut-based biosorbents for water treatment — A review of the recent literature. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 160, p. 1-15, 2010.

BRAUN, J.C.A.; BORBA, C.E.; GODINHO, M.; PERONDI, D.; SCHONTAG, J.M., WENZEL, B.M. Phosphorus adsorption in Fe-loaded activated carbon: Two-site monolayer equilibrium model and phenomenological kinetic description. **Chemical Engineering Journal**, v.361, p. 751-763, 2019.

BRASIL. Portaria de Consolidação Nº 5 do Ministério da Saúde. Diário Oficial da União de 28 de setembro de 2017.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W. P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.17, n.4, p. 421- 428, 2012.

COLEMAN, T. F.; LI, Y. An interior trust region approach for nonlinear minimization subject to bounds. **SIAM Journal on Optimization**, v. 6, n. 2, p. 418–445, 1996.

CHANDRA, P. N.; USHA, K. Removal of atrazine herbicide from water by polyelectrolyte multilayer membranes. **Materials today: proceedings**, in press. 6 p., 2020.

CHEN, G.; SHAN, X. Q.; ZHOU, Y.; SHEN, X.; HUANG, H.; KHAN, S. Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of atrazine on surface oxidized multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p. 912-918, 2009.

DESTYORINI, F.; IRMAWATI, Y.; HARDIANSYAH, A.; WIDODO, H.; YAHYA, I. N. D.; INDAYANINGSIH, N.; YUDIANTI, R.; HSU, Y.; UYAMA, H. Formation of nanostructured graphitic carbon from coconut waste via low-temperature catalytic graphitisation. **Engineering Science and Technology, an International Journal**. v. 24, p. 514-523, 2021.

DO NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A. C. A.; VIDAL, C.B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC)**. Ceará. P. 258, 2014.

DUTTA, A.; SINGH, N. 2013. Degradation of atrazine in mineral salts medium and soil using enrichment culture. **J. Environ. Sci. Health B** v. 48, p. 860–868, 2012.

ESSANDOH, M.; KUNWAR, B.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D.; MLSNA, T.; Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. **Chemical Engineering Journal**, v. 265, p. 219-227, 2015.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. Adsorption of Organic Compounds. **Adsorption Processes for Water Treatment**, p. 193–286, 1987.

FARNESE, F. S. Water contamination with atrazine: is nitric oxide able to improve *Pistia stratiotes* phytoremediation capacity?. **Environmental Pollution**, v. 272, 13 p., 2021.

FOLETTTO, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. C. *et al.* **Applicability of rice husk ash** *Quimica Nova*. Sociedade Brasileira de Química, 2005. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422005000600021&lng=en&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000600021&lng=en&nrm=iso&tlng=pt)>. Acesso em: 03 jan. 2021

GUPTA, V. K. *et al.* Sequestration of toxic congo red dye from aqueous solution using ecofriendly guar gum/ activated carbon nanocomposite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 158, p. 1310–1318, 1 set. 2020.

GUO, X.; WANG, J. Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. **Journal of Molecular Liquids**, v. 296, 8 P. 2019.

GHAZALI, A. SHIRANI, M.; SEMMANI, A. *et al.* Optimization of crystal violet adsorption onto Date palm leaves as a potent biosorbent from aqueous solutions using response surface methodology and ant colony. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 3942–3950, 2018.

HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 65-72, 2008.

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

IUPAC. **International Union of Pure and Applied Chemistry**. Atrazina (Ref: G 30027), 2021. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/43.htm>> Acesso em: 20 mai 2021.

JAVARONI, R. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Revista Química Nova**, v. 22, p. 58-64, 1999.

JIA, Y.; WANG, R.; FANE, A. G. Atrazine adsorption from aqueous solution using powdered activated carbon—Improved mass transfer by air bubbling agitation. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, 1ª ed, p. 53-59, 2006.

KORTE, F.; SCHEUNERT, I. Effects of Agrochemicals on Tropical Ecosystems: Soil, Water, Flora and Fauna. **Developments in Agricultural and Managed Forest Ecology**, v. 19, p.117-131, 1987.

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

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. Desafios e avanços no controle de resíduos de agrotóxicos no Brasil: 15 anos do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.37, n.2, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0102-311x00116219>. Acesso em: 05 jan 2021.

LLADÓ, J.; LAO-LUQUE, C.; RUIZ, B.; FUENTE, E.; SOLE-SARDANS, M., DORADO, A. D. Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 51-59, 2015.

MA, M. *et al.* Adsorption of congo red on mesoporous activated carbon prepared by CO<sub>2</sub> physical activation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2020.

MAURER, E. Adsorção de Nitrogênio Amoniacal empregando a Zeólita Watercel Ze® modificada. Dissertação [Mestrado em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis]. Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2019.

MARTINI, B. K. Adsorção de Amarelo Tartrazina e Alaranjado de Metila em carvão ativo preparado a partir de cinzas de caldeira: cinética, isoterma e caracterização do material. Dissertação [PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA] Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2017. Disponível em: < <https://files.ufgd.edu.br> >. Acesso em: 05 jan 2021

METCALF; EDDY. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4<sup>a</sup>. ed. New York: Mc Graw Hill, 2003.

MIMURA, A. M. S. *et al.* Utilization of rice husk to remove Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> from wastewater. **Quimica Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279–1284, 2010.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Projeções do Agronegócio 2019-20 a 2029-30, MAPA, 2020. Disponível em: < <https://www.gov.br/agricultura/pt-br> >. Acesso em: 23 mar. 2021.

MIRMOHAMADSADEGHI, S.; KARIMI, K. Chapter 21 - Recovery of silica from rice straw and husk. **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering, Resource Recovery from Wastes**. v. 21 P. 411-433, 2020.

MOEINI, Z.; AZHDARPOOR, A.; YOUSEFINEJAD, S.; HASHEMI, H. Removal of atrazine from water using titanium dioxide encapsulated in salicylaldehyde—NH<sub>2</sub>—MIL-101 (Cr): Adsorption or oxidation mechanism. **Journal of Cleaner Production**, v. 224, p. 238-245, 2019.

MORAES, R. F. Agrotóxicos no Brasil: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória. **Instituto de pesquisa econômica aplicada**. Brasília, 84 p. 2019.

NAGARAJAN, D.; VARADA, O. M.; VENKATARASIMHAN, S. **Carbon dots coated on amine functionalized cellulose sponge for the adsorption of the toxic herbicide atrazine** Materialstoday: Proceedings, 2020. Available online 11 September 2020.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B. *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 255 p.

N'DIAYE, A. D.; BOUDOKHANE, C.; KANKOU, M.; DHAOUADI, H. Potential of rice husk ash in atrazine removal. **Chemistry and Ecology**, v. 35, p. 678-692, 2019.

PARK, J. M.; JHUNG, S. H. Polyaniline-derived carbons: Remarkable adsorbents to remove atrazine and diuron herbicides from water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 396, 8 p., 2020.

PICCOLI, C.; CREMONESE, C.; KOIFMAN, R.; KOIFMAN, S.; FREIRE, C. Occupational exposure to pesticides and hematological alterations: A survey of farm residents in the South of Brazil. *Ciência e Saúde Coletiva*, v. 24, n.6, 2019. Disponível em: <<https://scielosp.org/article/csc/2019.v24n6/2325-2340/>>. Acesso em: 05 mar 2020.

PINHO, A.P.; MATOS, A. T.; MORRIS, L. A.; COSTA, L. M. Adsorção de atrazina e picloram em amostras florestais de horizonte orgânico. *Planta daninha [online]*. 2007, v.25, n.1, p.125-131, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-83582007000100013>>. Acesso em: 21 nov. 2020.

PRUCHNIAK, A. P. S. *et al.* Remoção de atrazina em soluções aquosas usando carvão ativado de caroço de pêssogo. *Rev. Ambient. Água* v. 15 n.3, 11 p., 2020. Disponível em: <[https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1980-993X2020000300304&lang=en](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1980-993X2020000300304&lang=en)>. Acesso em: 08 dez. 2020.

QUEIROZ, B. P. V.; MONTEIRO, R. T. R. Degradação de <sup>14</sup>C-atrazina em solo sob condições semicontroladas. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.35, n.4, 2000. [https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-204X2000000400024](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-204X2000000400024)

RAHIM, A. R. A.; MOSHIN, H. M.; THANABALAN, M.; RABAT, N. E.; SAMAN, N.; MAT, H.; JOHARI, K. Effective carbonaceous desiccated coconut waste adsorbent for application of heavy metal uptakes by adsorption: Equilibrium, kinetic and thermodynamics analysis. *Biomass and Bioenergy*, v.142, 12 p., 2020. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953420303408>

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. Coulson and Richardson's Chemical Engineering: Particle Technology and Separation Processes. Butterworth Heinemann, v. 2, 5 ed., 1208 p. 2002.

SIVALINGAN, S.; SEN, S. Rice husk ash derived nanocrystalline ZSM-5 for highly efficient removal of a toxic textile dye. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 6, p. 14853-14864, 2020.

SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, v. 300, p. 254-263, 2016.

SONG, Y.; CHOU, E. L.; BAECKER, A.; YOU, N. Y.; YIQING, C.; SUN, Q.; LIU, S. Endocrine-disrupting chemicals, risk of type 2 diabetes, and diabetes-related metabolic traits: A systematic review and meta-analysis. *Journal of Diabetes*, v. 8, ed. 4, p. 516-532, 2016.

STAUDT, P. B.; KECHINSKI, C. P.; TESSARO, I. C.; MARCZAK, L. D. F.; SOARES, R. P.; CARDOZO, N. S. M. A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures using the BET model. *Journal of Food Engineering*, v. 114, p. 139-145, 2013.

SCHEUFELE, B. F.; MÓDENES, A. N.; BORBA, C. E.; RIBEIRO, C.; QUINONES, F. R. E.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, C. N. Monolayer– multilayer adsorption

phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 15, p. 1328-1341, 2016.

SHAMSOLLAHI, Z.; PARTOVINIA, A. Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: A critical review. **Journal of Environmental Management**, v. 246, p. 314-232, 2019.

SYUHADAH, N. S.; ROHASLINEY, H. Rice husk as biosorbent: A review. **Health and the Environment Journal**, v. 3, p. 89-95, 2012.

VANDENBERG, L. N.; NAJMI, A.; MOGUS, J. P. Agrochemicals with estrogenic endocrine disrupting properties: Lessons Learned?. **Molecular and Cellular Endocrinology**, v. 518, 2020.

VIEIRA, C. E. D.; COSTA, P. G.; LUNARDELLI, B.; OLIVEIRA, L. F.; CABRERA, L. C.; RISSO, W. E.; PRIMEL, E. G.; MELETTI, P. C.; FILLMANN, G.; MARTINEZ, C. B. R. Multiple biomarker responses in *Prochilodus lineatus* subjected to short-term in situ exposure to streams from agricultural areas in Southern Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 542- A, p. 44-56, 2016.

VIEIRA, W. T.; BISPO, M. D.; FARIAS, M. S.; DE ALMEIDA, A. D. S. V.; SILVA, T. L.; MARTINS, M. G. A.; SOLETTI, J. I.; BALLIANO, T. L. Activated carbon from macauba endocarp (*Acrocomia aculeate*) for removal of atrazine: Experimental and theoretical investigation using descriptors based on DFT. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 11 p. 2021.

VOPHAM, T.; BERTRAND, K. A.; HART, J. E.; LADEN, F.; BROOKS, M. M.; YUAN, J.; TALBOTT, E. O.; RUDDEL, D.; CHANG, C. H.; WEISSFELD, J. L. Pesticide exposure and liver cancer: a review. *Cancer Causes Control*, v. 28 n.3, p. 177–190, 2017.

WAICHMAN, A. V. A problemática do uso de agrotóxicos no Brasil: a necessidade de construção de uma visão compartilhada por todos os atores sociais. **Rev. bras. Saúde ocup.** São Paulo, v. 37 n. 125, p. 17-50, 2012.

WEI, X.; WU, Z.; WU, Z.; YE, B. C. 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.

WIDIYASTUTI, W.; ROIS, M. F.; SUARI, N. M. I. P.; SETYAWAN, H. Activated carbon nanofibers derived from coconut shell charcoal for dye removal application. **Advanced Powder Technology**, v. 31, p. 3267-3273, 2020.

XIE, S.; TANG, C.; SHI, H.; ZHAO, G. Highly efficient photoelectrochemical removal of atrazine and the mechanism investigation: bias potential effect and reactive species. **Journal of Hazardous Materials**, 39 p. 2021.

YAN, D.; ZHANG, Y.; LIU, L.; YAN, H. Pesticide exposure and risk of Alzheimer's disease: a systematic review and meta-analysis. *Scientific Reports Nature Research*, v. 6, 9 p. 2016.