

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FERNANDO MANZOTTI DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS NO
TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTENDO ATRAZINA E 2,4-D**

MARINGÁ

2018

FERNANDO MANZOTTI DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS NO
TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTENDO ATRAZINA E 2,4-D.**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Estadual de Maringá, em cumprimento parcial aos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadoras: Prof. Dr^a Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Prof. Dr^a Melissa Gurgel Adeodato
Vieira

MARINGÁ

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S729a Souza, Fernando Manzotti de
Avaliação do desempenho de argilas orgânofílicas
no tratamento de águas contendo Atrazina e 2,4-D /
Fernando Manzotti de Souza. -- Maringá, 2018.
130 f. : il., color., figs., tabs.

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Onélia Aparecida
Andreo dos Santos.
Coorientador(a): Prof^a. Dr^a. Melissa Gurgel
Adeodato Vieira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação
Engenharia Química, 2017.

1. Argila organofílica. 2. Adsorção. 3. Atrazina
4. Ácido diclofenoxiacético - 2,4-D - Herbicida. 4.
Leito fixo. I. Santos, Onélia Aparecida Andreo dos,
orient. II. Vieira, Melissa Gurgel Adeodato, orient.
III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de
Tecnologia. Departamento de Engenharia Química.
Programa de Pós-Graduação Em Engenharia Química. IV.
Título.

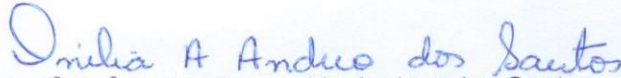
CDD 21.ed. 628.1


AHS-CRB-9/1065


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA


Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Fernando Manzotti de Souza perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 27 de fevereiro de 2018.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.^a Dr.^a Onélia Aparecida Andreo dos Santos
Orientadora / Presidente


Prof.^a Dr.^a Melissa Gurgel Adeodato Vieira
Orientadora


Prof.^a Dr.^a Maria Angélica Simões Dornellas de Barros
Membro


Prof.^a Dr.^a Leda Maria Saragiotto Colpini
Membro

Dedico

*A Deus por muitas vezes me dar mais
do que eu mereço.*

*À minha família por ter me dado todo
o alicerce e força para caminhada até aqui.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido o dom da vida e sempre estar ao meu lado nos momentos de solidão e dificuldade nunca me fazendo desistir de meus objetivos.

A toda a minha família em especial a minha querida e amada mãe por nunca desistir de mim e pela paciência e amor de toda vida.

À professora Onélia, minha orientadora e amiga, pelos ensinamentos, dedicação e orientação. Sua amizade e confiança foram o alicerce mais importante para o desenvolvimento deste trabalho.

À Professora Melissa pela orientação e ensinamentos nos ensaios em leito fixo e também abertura das portas de seu laboratório para o desenvolvimento de parte desta pesquisa.

Aos meus amigos de UEM em especial as sereias do Laboratório de Processos de Separação (Nátalia, Yukiko, Janaína, Jéssica e Fernanda) pelos momentos de descontração e risadas e aos grandes amigos do Laboratório de Catálise, Gabriela e Stefani pelas conversas e gestos de carinho.

Aos meus amigos Renan César Mesquini, Giordano Carlo Paiola, Lucas Spessatto, Yukiko Sakomoto, Gimerson e Vitor Anthony Duarte pelo companheirismo e amizade sincera, vocês foram parte fundamental para minha chegada até aqui principalmente na ajuda dos momentos de ansiedade.

Ao Complexo Central de Apoio a Pesquisa (COMCAP), Departamento de Engenharia Química (DEQ-UEM), Departamento de Física (DFI-UEM), Departamento de Química (DQI-UEM) e Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA-UNICAMP) por todas as caracterizações realizadas para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos Técnicos, Márcia G. da Motta Lima, Valmir Calsavara, Lauro M. Kambara e Luiza P. V. Calsavara por sempre serem exemplo de profissionais e pela vontade e disposição em me ajudar sempre quando era necessário.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química que sempre contribuíram para meu crescimento pessoal e profissional.

À CAPES pela bolsa de estudos fornecida e ao CNPQ pelo suporte financeiro a pesquisa.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização e finalização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos.

“A lei do Senhor é perfeita, e revigora
todo o ser. As palavras que vêm
do Senhor são dignas de
confiança, e transformam os
mais humildes em sábios”.

Salmos 19: 7

RESUMO

Devido à abundância na natureza as argilas vêm sendo frequentemente investigadas na adsorção de diferentes contaminantes devido à sua boa eficiência atrelada ao seu baixo custo. Com base no exposto a presente dissertação teve por objetivo investigar o potencial da argila organofílica sintetizada a partir da argila comercial sódica Fluidigel® na adsorção dos herbicidas atrazina e ácido diclofenoxiacético (2,4-D). Por meio das caracterizações textural, estrutural, morfológica e química foi possível observar que o processo de organofilização interfere diretamente nas características físico-químicas do material. Observou-se uma redução de área específica de 91,3 para 5,7 m².g⁻¹, aumento da distância basal de 1260 para 1828 pm, assim como o surgimento de grupos orgânicos nas análises químicas enfatizando deste modo a troca catiônica dos íons sódios inicialmente presentes na argila comercial pelo surfactante catiônico orgânico brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) em sua composição. Após a etapa de organomodificação foi possível por meio de um planejamento fatorial rotacional verificar quais variáveis poderiam influenciar na remoção dos herbicidas, dentre elas buscou-se investigar a influência do pH e dosagem de adsorvente. Para atrazina dosagens maiores de adsorvente resultaram em remoção de até 61,37 % ao passo que para o 2,4-D constatou-se que a concentração de adsorvente em suspensão não influenciava na taxa de remoção do poluente, nas condições estudadas. Em contrapartida o pH foi um agente importante no processo para a adsorção de 2,4-D verificando-se que em valores próximos da neutralidade a adsorção foi favorecida, fato este explicado provavelmente pela atração eletrostática existente entre a superfície do adsorvente e carga elétrica do adsorvato atingindo assim valores de até 92,05 %. Nos ensaios cinéticos, os modelos que melhor se ajustaram aos dados foi o de Elovich para a atrazina e de pseudo-segunda ordem para o 2,4-D. Por sua vez, os modelos de difusão intrapartícula e Boyd mostraram que o fenômeno pode ser controlado tanto pela difusão intrapartícula como pela difusão externa. O estudo de equilíbrio demonstrou que o herbicida 2,4-D, comparado à atrazina, é o poluente que possui maior afinidade pelo adsorvente, fato este explicado pelo maior caráter hidrofóbico do mesmo. Dentre os modelos empregados o proposto por Dubinin Radushevich representou adequadamente os dados nas três temperaturas (25, 35 e 45 °C)

avaliadas na adsorção de 2,4-D, ao passo que para o herbicida atrazina para a temperatura de 25 °C o modelo de Polanyi Manes foi mais preditivo. Por outro lado, no caso da atrazina, os valores experimentais para as temperaturas de 35 e 45 °C foram mais bem representados pelo modelo de Langmuir. A análise termodinâmica revelou uma adsorção de natureza física, exotérmica, favorável e reversível nas condições avaliadas para ambos os herbicidas investigados neste estudo.

No que diz respeito aos ensaios em sistema dinâmico de leito fixo foi possível notar pelo estudo fluidodinâmico que a vazão de alimentação interfere diretamente nos efeitos de difusão intrapartícula e transferência de massa no interior da coluna. Foi possível averiguar que a adsorção de 2,4-D é favorecida em vazão menor de alimentação, uma vez que para esta verificou-se menor valor de altura da zona de transferência de massa. Em contrapartida, para a adsorção de atrazina em sistema contínuo vazões mais elevadas mostraram melhores resultados, fato este explicado provavelmente por efeitos mais expressivos de difusão intrapartícula. A modelagem matemática mostrou que a adsorção da atrazina foi mais bem representada pelo modelo de Clark à medida que para o processo com o herbicida 2,4-D, os modelos de Thomas e Yoon & Nelson proporcionaram os melhores ajustes para todos os ensaios. Pela variação de concentração foi possível confeccionar as isotermas de equilíbrio dinâmicas do sistema constatando bons ajustes tanto ao modelo de Langmuir como ao de Freundlich para os dois herbicidas avaliados. Por fim, pode-se concluir com os resultados gerais deste trabalho que a argila organofílica é um material promissor no tratamento de águas contaminadas com poluentes orgânicos de origem agroquímica, especialmente a atrazina e o 2,4-D.

Palavras Chave: argila organofílica; adsorção; atrazina; 2,4-D; leito fixo.

ABSTRACT

Due to the abundance in the nature, the clays have been frequently investigated in the adsorption of different contaminants due to their good efficiency coupled to its low cost. Based on the present dissertation, the objective was to investigate the potential of organophilic clay synthesized from commercial sodium chloride Fluidigel® in the adsorption of the herbicides atrazine and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). Through the textural, structural, morphological and chemical characterization of the materials, it was possible to observe that the organophilization process interferes directly with the physical-chemical characteristics of the material. A specific area reduction of 91.3 to 5.7 m².g⁻¹ was observed, increasing the basal distance from 1260 to 1828 pm, as well as the appearance of organic groups in the chemical analyzes, thus emphasizing the cation exchange of ions initially present in the commercial clay by the organic cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA) in its composition. After the organomodification step, it was possible by means of a rotational factorial design to verify which variables could influence the herbicide removal, among them the influence of the pH and adsorbent dosage was investigated, being possible to verify that for atrazine larger adsorbent dosages resulted in the removal of up to 61.37% whereas in the case of 2,4-D, it was observed that the suspended adsorbent concentration did not influence the removal rate of the pollutant under the conditions studied, but pH was an important agent in the process, it was observed that in values close to neutrality the adsorption was favored, a fact probably explained by the electrostatic attraction between adsorbent surface and adsorbate electric charge, reaching values of up to 92.05%. In the kinetic tests, the models that best fit the data were Elovich for atrazine and pseudo second order for 2,4-D. In turn, the intraparticle and Boyd diffusion models showed that the phenomenon can be controlled by both intraparticle diffusion and external diffusion. The equilibrium study showed that the 2,4-D herbicide, compared with atrazine, is the pollutant with the highest affinity for the adsorbent, which is explained by its greater hydrophobic character. Among the models employed, the one proposed by Dubinin Radushevich adequately represented the data at the three temperatures (25, 35 and 45 °C) evaluated in the adsorption of 2,4-D, whereas for the herbicide atrazine at 25 °C the

model of Polanyi Manes was more predictive. On the other hand, for atrazine, at temperatures of 35 and 45 °C the experimental values were better represented by the Langmuir model. The thermodynamic analysis revealed an adsorption of physical, exothermic, favorable and reversible under the conditions evaluated for both herbicides investigated in this study.

Regarding the fixed bed dynamics, it was possible to observe that the feed flow interferes directly with the effects of intraparticle diffusion and mass transfer within the column, and it is possible to verify that the adsorption of 2,4-D is favored in the lower feed rate, since for this the lower value of the height of the mass transfer zone was verified, in contrast to the adsorption of atrazine in a continuous system. Higher flow rates showed better results, a fact explained by effects more expressive of intraparticle diffusion. Mathematical modeling showed that atrazine adsorption was better represented by the Clark model as compared to the 2,4-D herbicide process, the Thomas and Yoon & Nelson models provided the best adjustments for all trials. By the concentration variation it was possible to obtain the dynamic equilibrium isotherms of the system, showing good adjustments to both the Langmuir and Freundlich models for the two evaluated herbicides. Finally, it can be concluded from the general results of this work that organophilic clay is a promising material in the treatment of water contaminated with organic pollutants of agrochemical origin, especially atrazine and 2,4-D.

Keywords: organophilic clay; adsorption; atrazine; 2,4-D; fixed bed.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Consumo de agrotóxicos nas lavouras do Brasil, de 2002 a 2011.....	5
Figura 2: Divisão do consumo de agrotóxico no Brasil em 2006, por estado.....	6
Figura 3: Fórmula molecular da atrazina.....	15
Figura 4: Mecanismo de degradação da atrazina.....	16
Figura 5: Fórmula molecular do 2,4-D.....	17
Figura 6: Mecanismo de degradação do herbicida 2,4-D.....	18
Figura 7: Processo de organofilização de argilas.....	22
Figura 8: Classificação dos tipos de isoterma.....	30
Figura 9: Formas possíveis de isotermas de adsorção.....	32
Figura 10: Curva de ruptura e zona de transferência de massa para um ensaio típico de leito fixo.....	39
Figura 11: Fluxograma experimental.....	44
Figura 12: Aparato experimental dos ensaios de leito fixo.....	54
Figura 13: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para (a) Fluidigel® comercial e (b) organofílica.....	56
Figura 14: Distribuição do volume de mesoporos para a argila Fluidigel® comercial... 58	
Figura 15: Distribuição do volume de microporos para as argilas Fluidigel® comercial.....	58
Figura 16: Isotermas de adsorção e dessorção para as argilas (a) organofílica + atrazina e (b) organofílica + 2,4-D.....	60
Figura 17: Difração de raios X para as argilas Fluidigel® comercial e organofílica.....	61
Figura 18: Difractogramas de raios X da argila organofílica incorporada com (a) atrazina e (b) 2,4-D.....	62
Figura 19: Curvas térmicas (a) TGA/DTA e (b) TGA/DTG para a argila Fluidigel® comercial.....	63
Figura 20: Curvas térmicas (a) TGA/DTA e (b) TGA/DTG para a argila Fluidigel® organofílica.....	64
Figura 21: Micrografia da argila Fluidigel® comercial: ampliações de (a) 100, (b) 500, (c) 1000 e (d) 5000 vezes.....	65
Figura 22: EDS para a argila Fluidigel® comercial.....	65
Figura 23: Micrografia da argila Fluidigel® organofílica: ampliações de (a) 100, (b) 500, (c) 1000 e (d) 5000 vezes.....	66

Figura 24: EDS para a argila Fluidigel® organofílica.....	67
Figura 25: Micrografia da argila Fluidigel® organofílica contaminada com atrazina: ampliações de (a) 100, (b) 500, (c) 1000 e (d) 5000 vezes.....	68
Figura 26: EDS para a argila organofílica incorporada com atrazina.	68
Figura 27: Micrografia da argila Fluidigel® organofílica contaminada com 2,4-D ampliações: de (a) 100, (b) 500, (c) 1000 e (d) 5000 vezes.	69
Figura 28: EDS para a argila organofílica incorporada com 2,4 D.	70
Figura 29: Potencial de carga zero (a) argila Fluidigel® comercial e (b) argila Fluidigel® organofílica.....	71
Figura 30: Espectro de FTIR para as argilas Fluidigel® comercial e organofílica.	72
Figura 31: Espectro de FTIR para a argila Fluidigel® organofílica e argila organofílica incorporada com atrazina.....	73
Figura 32: Espectro de FTIR para a argila Fluidigel® organofílica e argila organofílica incorporada com 2,4-D.	74
Figura 33: Ensaios da remoção dos herbicidas (a) atrazina e (b) 2,4-D.....	76
Figura 34: Superfície de resposta para os efeitos de pH e da dosagem de adsorvente na remoção da (a) atrazina (a) e do (b) 2,4-D.	76
Figura 35: Mapas de contorno para remoção dos herbicidas (a) atrazina e (b) 2,4-D....	77
Figura 36: Ajustes cinéticos para o herbicida atrazina nas concentrações de (a) 5ppm, (b) 10 ppm e (c) 15 ppm.....	81
Figura 37: Ajustes Cinéticos para o herbicida 2,4-D para as concentrações (a) 5ppm, (b) 10 ppm e (c) 15 ppm.....	83
Figura 38: Ajuste dos dados ao modelo de difusão intrapartícula (a) atrazina e (b) 2,4-D.	84
Figura 39: Ajuste do modelo de Boyd para (a) atrazina e (b) 2,4-D.	85
Figura 40: Ajuste não linear pelos modelos isotérmicos de equilíbrio para a atrazina nas temperaturas de (a) 25, (b) 35 e (c) 45 °C.	87
Figura 41: Ajuste não linear aos modelos isotérmicos de equilíbrio para o 2,4-D nas temperaturas de (a) 25, (b) 35 e (c) 45 °C.	91
Figura 42: Dependência da constante de equilíbrio com a temperatura (a) Atrazina e (b) 2,4-D.	95
Figura 43: Estudo fluidodinâmico para adsorção de (a) 2,4-D e (b) atrazina.	97
Figura 44: Estudo da variação da concentração inicial na adsorção em leito fixo para o herbicida 2,4-D.	99

Figura 45: Estudo da variação da concentração inicial na adsorção em leito fixo para o herbicida atrazina.....	100
Figura 46: Isoterma dinâmica de equilíbrio para o 2,4-D nas regiões (a) útil e (b) total.	101
Figura 47: Isoterma dinâmica de equilíbrio para a atrazina nas regiões (a) útil e (b) total.	102
Figura 48: Modelagem matemática às curvas de ruptura dos ensaios de adsorção em leito fixo para o herbicida 2,4-D.....	106
Figura 49: Modelagem matemática às curvas de ruptura dos ensaios de adsorção em leito fixo para o herbicida atrazina.	108
Figura 50: Vazão de alimentação da coluna de adsorção em relação ao coeficiente de transferência de massa proposto pelo modelo de Yoon & Nelson para os herbicidas (a) 2,4-D e (b) atrazina.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Consumo de agrotóxicos em algumas culturas agrícolas no Brasil, em quantidade de ingredientes ativos, 1998.....	7
Tabela 2: Principais categorias de agrotóxicos quanto à natureza da praga combatida e ao grupo químico a que pertencem.....	8
Tabela 3: Classificação dos agrotóxicos de acordo com os efeitos à saúde.....	9
Tabela 4: Propriedades físico-químicas do herbicida atrazina	15
Tabela 5: Propriedades físico-químicas do herbicida 2,4-D.....	18
Tabela 6: Diferenças entre adsorção física e química.	24
Tabela 7: Matriz 2^2 do planejamento composto central rotacional.	51
Tabela 8: Resultados da análise de fisissorção de N_2 para a argila Fluidigel® comercial e organofílica.....	57
Tabela 9: Resultados da análise de fisissorção de N_2 para a argila organofílica incorporada com atrazina e 2,4-D.....	59
Tabela 10: Distância interlamelar basal das argilas comercial e organofílica.....	61
Tabela 11: Distância interlamelar basal da argila organofílica sintetizada e incorporada com os herbicidas atrazina e 2,4-D.....	62
Tabela 12: Potencial Zeta para argila comercial e organofílica.	70
Tabela 13: Matriz do modelo experimental dos fatores.	75
Tabela 14: Teste análise de variância (ANOVA) para o modelo.	78
Tabela 15: Valores ótimos para adsorção de atrazina e 2,4-D em argila organofílica. ...	79
Tabela 16: Comparação da argila Fluidigel® organofílica com outros adsorventes alternativos na remoção de atrazina.....	80
Tabela 17: Comparação da argila Fluidigel® organofílica com outros adsorventes alternativos na remoção do 2,4 D.	80
Tabela 18: Parâmetros cinéticos ajustados para o herbicida atrazina.....	82
Tabela 19: Parâmetros cinéticos ajustados para o herbicida 2,4-D.	84
Tabela 20: Ajuste aos modelos difusão intrapartícula e Boyd para a atrazina e o 2,4-D.	86
Tabela 21: Parâmetros ajustados dos modelos isotérmicos de adsorção para a atrazina.	89
Tabela 22: Comparação da argila organofílica com outros adsorventes na adsorção de atrazina.....	90
Tabela 23: Parâmetros ajustados dos modelos isotérmicos de adsorção para o 2,4-D....	92

Tabela 24: Comparação da argila organofílica com outros adsorventes na adsorção de 2,4-D.	94
Tabela 25: Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção em batelada da atrazina e 2,4-D.	96
Tabela 26: Parâmetros de eficiência para os ensaios fluidodinâmicos dos herbicidas atrazina e 2,4-D.	98
Tabela 27: Parâmetros de eficiência para os ensaios em diferentes concentrações iniciais para os herbicidas 2,4-D e atrazina.	100
Tabela 28: Parâmetros ajustados dos modelos não lineares de Langmuir e Freundlich para região útil e total.	102
Tabela 29: Parâmetros ajustados dos modelos não lineares de Langmuir e Freundlich para região útil e total.	103
Tabela 30: Ajuste não linear aos modelos empregados na literatura para modelagem em leito fixo aos ensaios do herbida 2,4-D	107
Tabela 31: Ajuste não linear aos modelos empregados na literatura para modelagem em leito fixo aos ensaios do herbida atrazina.	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HDTMA	Brometo de Hexadeciltrimetilamônio
SNCR	Sistema Nacional de Crédito Rural
pH	Potencial hidrogeniônico
PND	Plano Nacional de Desenvolvimento
2,4-D	Ácido diclofenoxiacético
DL	Dosagem Letal
BET	Método Brunauer-Emmet-Teller
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCZ	Ponto de carga zero
BHC	Hexaclorobenzeno
TG	Análise termogravimétrica
DTG	Primeira derivada da curva TG
DTA	Análise Térmica Diferencial
DRX	Difração de raios X
EDX	Espectroscopia por Energia Dispersa
m	Massa de adsorvente (g)
T	Temperatura (°C)
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
pKa	Constante de Acidez
q _e	Capacidade de adsorção ou Quantidades de herbicida adsorvido no equilíbrio (mg g ⁻¹)
q _t	Quantidades de herbicida adsorvido no tempo t (mg g ⁻¹)
k ₁	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min ⁻¹)
k ₂	Constante da taxa de pseudo-segunda-ordem (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
k _{dif}	Constante de velocidade de adsorção de modelo de difusão intrapartícula (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})
C	Intercepto relacionado com a espessura da camada limite (mg g ⁻¹)
α	Taxa de adsorção inicial (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
β	Constante de dessorção (g.mg ⁻¹)
B _t	Constante de Boyd
t	Tempo (min)
D _i	Difusividade Efetiva (cm ² .min ⁻¹)
r	Raio (cm)
K _{ow}	Coefficiente de partição octanol/água
p	Pressão (bar)
p _o	Pressão Inicial (bar)
C _e	Concentração de equilíbrio de soluto na solução (mg L ⁻¹)
q _m	Capacidade de adsorção máxima (mg g ⁻¹)
K _L	Constante relacionado com a energia livre de adsorção (L mg ⁻¹)
R _L	Coefficiente de Separação de Langmuir
k _f	Constante de Freundlich que está associado à capacidade relativa de adsorção (mg g ⁻¹)
n	Expoente de Freundlich relacionada à intensidade de adsorção
k _s	Constante de equilíbrio de Sips (L.mg ⁻¹)
ns	Constante da intensidade de adsorção de Sips

X_m	Capacidade máxima de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
R	Constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
E	Energia média de adsorção ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
K_{RP}	Constante de Redlich-Peterson ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)
a	Parâmetro de heterogeneidade
\acute{a}_{RP}	Constante de afinidade ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
a	Constante de Polanyi Manes
b	Constante de Polanyi Manes
S_w	Solubilidade do herbicida em água à 25 °C
k	Constante da energia de adsorção ($\text{mol}^2 \text{ J}^{-2}$)
ε	Potencial de Polanyi (mol^2/kJ^2)
ΔG	Energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1})
ΔH	Variação de entalpia (kJ mol^{-1})
ΔS	Variação de entropia (kJ mol^{-1})
K_c	Constante de Equilíbrio
P_f	Ponto de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)
MM	Massa Molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ZTM	Zona de Transferência de Massa (cm)
C_t	Concentração no Tempo t (min)
Q	Vazão de Alimentação de Leito ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)
t_{rup}	Tempo de Ruptura (min)
t_{sat}	Tempo de Saturação (min)
$\% \text{Rem}_t$	Porcentagem de Remoção Útil (%)
$\% \text{Rem}_u$	Porcentagem de Remoção Total (%)
q_u	Capacidade de Adsorção Útil ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
q_t	Capacidade de Adsorção Total ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
R^2	Coefficiente de determinação do modelo
AIC	Critério de Informação de Akaike
A_T	Primeiro parâmetro ajustável do modelo de Thomas
B_T	Segundo parâmetro ajustável do modelo de Thomas (min^{-1})
A_C	Parâmetro ajustável do modelo de Clark
r	Coefficiente de transferência de massa (min^{-1})
k_{YN}	Constante cinética do modelo de Yoon & Nelson (min^{-1})
τ	Tempo necessário para que o adsorvente atinja 50 % da saturação (min)
A_Y	Segundo parâmetro ajustável do modelo de Yan
B_Y	Primeiro parâmetro ajustável do modelo de Yan
BJH	Método de Barret, Joyner e Halenda
GL	Grau de Liberdade
SQ	Soma Quadrática
MQ	Média Quadrática
dp	Diâmetro médio da partícula (nm)

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos	3
<i>1.1.2. Objetivos Gerais</i>	3
<i>1.1.3. Objetivos Específicos</i>	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Atividades agrícolas e sua associação ao uso de pesticidas no Brasil	4
2.2. Ocorrência de contaminação de pesticidas em águas e legislações vigentes.	10
2.3. Características dos herbicidas	14
<i>2.3.1 Atrazina</i>	14
<i>2.3.2 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)</i>	17
2.4. Métodos convencionais para remoção de agroquímicos de águas	19
2.5. Argila Organofílica	21
2.6. Adsorção	23
2.7. Cinética de Adsorção	24
<i>2.7.1. Modelo de Pseudoprimeira ordem</i>	25
<i>2.7.2. Modelo de Pseudo-segunda ordem</i>	26
<i>2.7.3. Modelo de Elovich</i>	27
<i>2.7.4. Modelo de Difusão Intrapartícula</i>	27
<i>2.7.5. Modelo de Boyd</i>	28
2.8. Isotermas de Equilíbrio	29

2.8.1. Modelo de Langmuir	32
2.8.2. Modelo de Freundlich	33
2.8.3. Modelo de Sips	34
2.8.4. Modelo de Dubinin-Radushkevich	34
2.8.5. Modelo de Redlich-Peterson	35
2.8.6. Modelo de Polanyi-Manes	36
2.9. Termodinâmica de Adsorção.....	36
2.10. Adsorção em Sistema Dinâmico de Leito Fixo.....	38
2.11. Modelagem	41
2.11.1. Modelo de Thomas.....	41
2.11.2. Modelo de Yan	42
2.11.3. Modelo de Clark.....	42
2.11.4. Modelo de Yoon e Nelson	43
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	44
3.1. Síntese Química	46
3.2. Caracterizações dos materiais adsorventes.....	47
3.2.1. Adsorção e dessorção de N ₂ -Análise Textural	47
3.2.2. Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	47
3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia com energia dispersiva de raios X (EDX)	48
3.2.4. Termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)	48
3.2.5. Difração de raios X.....	49
3.2.6. Potencial de carga zero (PCZ)	49
3.2.7. Potencial Zeta	50
3.3. Determinação Analítica das Concentrações de Atrazina e 2,4-D.....	51
3.4. Ensaio de Adsorção.....	51
3.4.1. Testes preliminares	51

3.4.2. <i>Ensaio Cinéticos</i>	52
3.4.3. <i>Isotermas de Equilíbrio</i>	53
3.5. Estudo Termodinâmico	53
3.6. Ensaio em Leito Fixo	54
3.6.1 <i>Unidade experimental</i>	54
3.6.2 <i>Ensaio de adsorção</i>	55
3.7. Análise dos Dados	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1. Medidas de adsorção-dessorção de N₂-Análise textural	56
4.1.1 <i>Análise textural antes do tratamento por adsorção</i>	56
4.1.2 <i>Análise textural após o tratamento por adsorção</i>	59
4.2. Difração de raios X	60
4.2.1 <i>Análise por difração de raios X antes do tratamento por adsorção</i>	60
4.2.2 <i>Análise por difração de raios X após o tratamento por adsorção</i>	61
4.3. Análises térmicas	62
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia com Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	64
4.4.1 <i>MEV e EDX antes do tratamento por adsorção</i>	64
4.4.2 <i>MEV e EDX após tratamento por adsorção</i>	67
4.5. Potencial Zeta	70
4.6. Potencial de Carga Zero (PCZ)	71
4.7. Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	71
4.7.1 <i>FTIR antes do tratamento por adsorção</i>	71
4.7.2 <i>FTIR após tratamento por adsorção</i>	72
4.8. Avaliação da Remoção dos Herbicidas Atrazina e 2,4-D em Argilas Organofílicas	75
4.9. Cinética de Adsorção	80
4.10. Isotermas de Equilíbrio	86

4.11. Termodinâmica de Adsorção	95
4.12. Adsorção em sistema contínuo	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114
APÊNDICE	129
APÊNDICE A	129
APÊNDICE B	130

1. INTRODUÇÃO

Para aumentar a produtividade e, por sua vez, otimizar a qualidade dos alimentos, o uso de produtos fitopatogênicos tem crescido consideravelmente no Brasil e no mundo, fato este atrelado à necessidade do aumento da demanda de alimentos pela população. Com base neste contexto global, os agrotóxicos surgiram em momento oportuno, podendo por meio das suas atividades químicas e biológicas controlar e eliminar pragas que podem causar danos ao setor agropecuário, comprometendo, assim, toda uma cadeia produtiva (TAVELLA et al., 2011; WAXMAN, 1998).

Dentre os compostos empregados para o controle de pragas na agricultura destaca-se os herbicidas, que compreendem cerca de 50 % do total utilizado e, desta classe, os que merecem importância são a atrazina e o 2,4-D por serem amplamente utilizados em lavouras regionais e nacionais como, por exemplo, um montante de 25 mil e 30 mil toneladas, respectivamente, só no ano de 2012 no Brasil o que é um número bastante expressivo (ABATE; MASINI, 2005; IBAMA, 2012).

Apesar dos seus grandes benefícios no setor produtivo, esses compostos estão diretamente ligados a uma contaminação silenciosa e provavelmente irreversível das matrizes aquáticas. Tais agentes químicos possuem grande tempo de persistência no ambiente e podem ser disseminados no meio por correntes de ar, escoamento superficial via precipitação pluvial e penetração pelos solos atingindo as águas subterrâneas.

Desta forma, torna-se necessária a utilização de tecnologias que eliminem de forma efetiva a contaminação de águas por estes compostos recalcitrantes, principalmente quando as mesmas possuem por finalidade o abastecimento para consumo humano. Estudos recentes mostram que estes poluentes possuem caráter potencialmente cancerígeno e influenciam também significativamente no sistema endócrino e nervoso dos seres humanos. Contudo é comprovado que as técnicas convencionais empregadas nas estações de tratamento de água tais como filtração, floculação, decantação e coagulação não apresentam de forma satisfatória a remoção destes micropoluentes oriundos de atividades antrópicas, o que por sua vez implica a necessidade do estudo de técnicas avançadas de operações unitárias que viabilizem o tratamento das águas, sejam elas residuais ou para utilização pelo homem (DING et al., 2012).

Desta forma, a adsorção torna-se uma importante operação para eliminação ou atenuação dos transtornos causados pela contaminação das matrizes hídricas por estes poluentes advindos das atividades agrícolas, sendo seus custos muitas vezes minimizados quando se faz o uso de adsorventes alternativos, principalmente aqueles que possuem grande disponibilidade e baixo custo.

Muitos materiais alternativos vêm sendo avaliados com o intuito de aplicação no tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos emergentes, podendo-se citar os de COLDEBELLA et al. (2016) que realizaram a adsorção de atrazina em moringa oleífera Lam, os de SCHEUFELE et al. (2016) que investigaram a remoção do corante azul 5G em bagaço de cana de açúcar, como também os de TAREK et al. (2011) que estudaram a adsorção de atrazina em zeólitas e em especial aos de BEDIN et al. (2013), STOFELA et al. (2015) e STOFELA et al. (2017) que avaliaram a capacidade de adsorção e remoção de benzeno, tolueno e xileno fazendo uso de materiais argilosos.

Neste contexto, um adsorvente que tem ganhado destaque principalmente no que diz respeito à adsorção de contaminantes de caráter orgânico são as argilas organofílicas, haja visto que as mesmas possuem uma grande afinidade por estes compostos devido a sua característica hidrofóbica e facilidade de preparação a partir de argilas encontradas na natureza.

Tendo em vista esta particularidade, este trabalho buscou avaliar o desempenho da argila organofílica bentonítica sódica Fluidgel® obtida a partir da modificação química com sal catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) na remoção por adsorção dos herbicidas atrazina e 2,4-D presentes de forma diluída em solução aquosa.

1.1. Objetivos

1.1.2. Objetivos Gerais

- Avaliar o desempenho da argila organofílica na adsorção dos herbicidas atrazina e 2,4-D em sistema batelada e contínuo.

1.1.3. Objetivos Específicos

- Obter experimentalmente a argila organofílica a partir da síntese química da argila bentonítica sódica comercializada como Fluidgel®;
- Caracterizar os materiais adsorventes visando avaliar suas características texturais, estruturais, morfológicas, químicas e térmicas antes e após a modificação química com HDTMA, bem como após o processo de adsorção, tais como: medidas de adsorção e desorção de N₂ (determinação da área específica, isothermas de adsorção, distribuição de volume de poros, volume específico e diâmetro médio de poros), microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva, difração de raios X, potencial de carga zero, potencial zeta, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier;
- Otimizar os parâmetros relacionados a adsorção dos herbicidas atrazina e 2,4-D no que diz respeito a influência de pH e concentração de adsorvato em solução;
- Obter curvas cinéticas de adsorção e avaliar as etapas de mecanismo envolvidas no processo;
- Investigar as condições de equilíbrio e obter as grandezas termodinâmicas na adsorção de atrazina e 2,4-D em argila organofílica;
- Realizar ensaios em sistema dinâmico de leito fixo de modo a averiguar a influência da vazão e da concentração de alimentação na operação contínua de adsorção de 2,4-D e atrazina em argila organofílica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Atividades agrícolas e sua associação ao uso de pesticidas no Brasil

O Brasil possui destaque no que diz respeito a produtividade relacionada às atividades agropecuárias. Esse fato lhe confere liderança na exportação de produtos relacionados a este setor. Na safra de 2016, por exemplo, o Brasil foi um dos maiores produtores de soja no mundo (113,923 milhões de toneladas), perdendo apenas para os Estados Unidos (117,208 milhões de toneladas) (EMBRAPA, 2015).

A grande produção de lavouras temporárias principalmente de grãos está diretamente ligada ao aumento da utilização de produtos de formulação agroquímica pelo país. O Brasil assume posição destacada quanto ao consumo de agrotóxicos desde a década de 60 sendo que, no ano de 2008 assumiu a liderança a nível mundial (PERES; MOREIRA, 2007; SINDAG, 2009). As suas maiores aplicações se dividem principalmente entre as monoculturas de soja, milho, cana-de-açúcar e algodão. Pode-se ilustrar tal fato citando a safra de 2011, em que foram plantados cerca de 71 milhões de hectares de lavouras temporárias e permanentes. Isso equivale a um valor de 853 milhões de litros usados nesses plantios, sendo principalmente herbicidas, fungicidas e inseticidas, representando uma média de uso de 12 litros/hectare e uma exposição média ambiental/ocupacional/alimentar de 4,5 litros de agrotóxicos por habitante (CARNEIRO et al., 2015).

A produção e a comercialização de pesticidas em território nacional tiveram início após a Segunda Guerra Mundial. As indústrias destinadas à síntese local desses produtos instalaram-se, principalmente, no estado do Rio de Janeiro, a partir da década de 50 (BULL; HATHAWAY, 1986).

Esta mesma década foi marcada pela chamada “Revolução Verde”, na qual podem se observar profundas mudanças no processo convencional de produção agrícola, assim como os impactos que essa atividade ocasionava tanto ao meio ambiente como também à saúde humana. Novas tecnologias, muitas delas baseadas no uso extensivo de agentes químicos, foram disponibilizadas aos agricultores gerando o aumento da produtividade por meio do controle de doenças e da proteção contra insetos e outras pragas (RIBAS; MATSUMURA, 2009)

Com a criação do Sistema Nacional de Crédito Rural (SNCR) em 1960, houve a modernização dos recursos produtivos nas lavouras brasileiras e, as mesmas passaram por

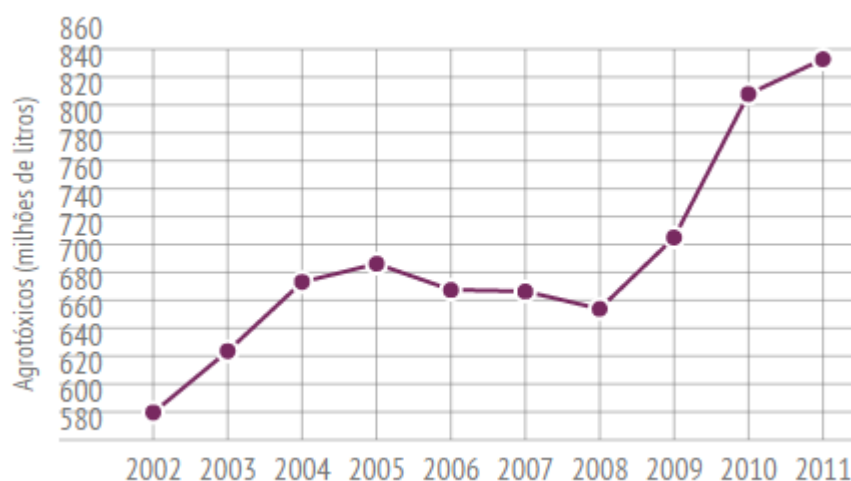
um processo de automação que contribuiu para implementação de maquinários e a utilização de produtos químicos nesses plantios. O SNCR concedia empréstimos aos produtores rurais, sendo que era fixado no mesmo um percentual a ser gasto em agrotóxicos, o que, na época, era visto como um símbolo de modernidade no campo (RIBAS; MATSUMURA, 2009)

Em 1975, foi criado o Programa Nacional de Defensivos Agrícolas, no âmbito do II Plano Nacional de Desenvolvimento (PND), este programa proporcionou recursos financeiros para a criação de empresas nacionais e instalação no país de subsidiárias de empresas transnacionais de insumos agrícolas (LONDRES, 2011).

A preocupação ambiental sobre a temática só veio no início da década de 90, quando a prática agrícola se disseminou por todo o território, permitindo assim que o país vivesse um surto de desenvolvimento agrário, caracterizado pelo aumento da fronteira agrícola e pela propagação de culturas. Uma das maiores consequências deste crescimento foi o consumo elevado e descontrolado dos defensivos agrícolas (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

Entre 1964 e 1991, o consumo de agrotóxicos no país havia aumentando 276,2%, no período compreendido entre 1991 e 2000 observou-se um acréscimo de quase 400% na utilização desses compostos e entre 2002 a 2011 esses valores só tenderam a crescer, conforme ilustrado na Figura 1 (PERES; MOREIRA, 2007).

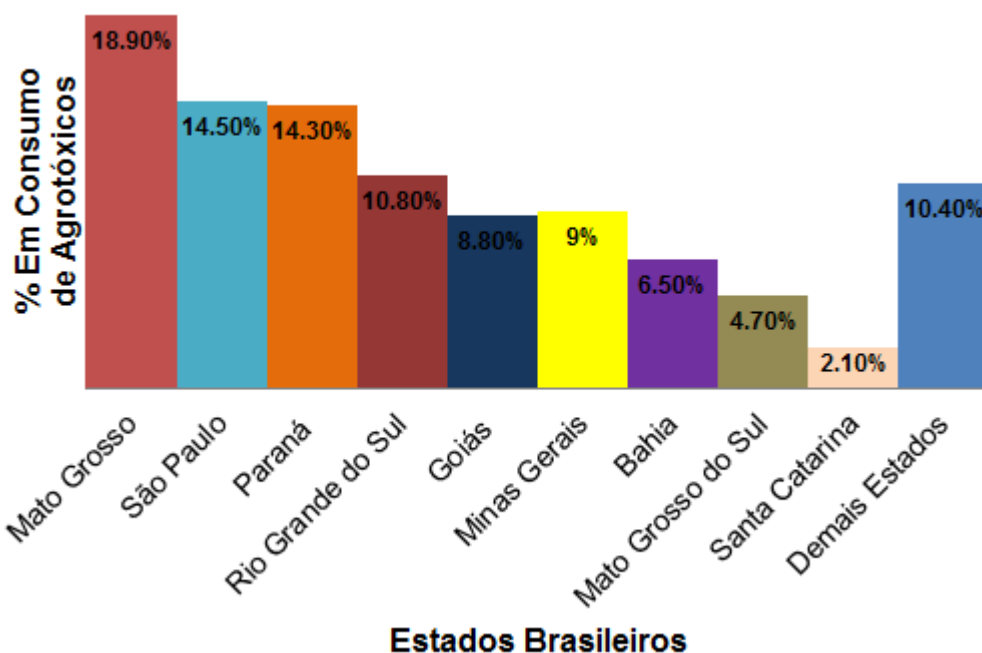
Figura 1: Consumo de agrotóxicos nas lavouras do Brasil, de 2002 a 2011.



Fonte: (CARNEIRO et al., 2015).

Dentre os estados brasileiros, os que mais fazem uso de desinfestantes em suas lavouras são: Mato Grosso, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul. Estes quatro totalizaram no ano de 2006 aproximadamente 60% de todo o consumo de compostos fitossanitários em suas extensões territoriais. Esses dados podem ser verificados na Figura 2, que apresenta os percentuais de consumo de agrotóxicos por estado.

Figura 2: Divisão do consumo de agrotóxico no Brasil em 2006, por estado.



Fonte: (CARNEIRO et al., 2015).

No que diz respeito às monoculturas agrícolas, desde 1998 as que apresentam maior destaque na utilização de pesticidas são a soja e o milho (Tabela 1). Estes valores ainda se mostram bem parecidos quando comparados ao ano de 2010, sendo que a soja ainda ocupa o primeiro lugar em vendas com 47,1% acompanhada do milho (11,4%) e cana de açúcar (8,2%) (THEISEN, 2010).

Os pesticidas podem assumir várias designações, mas a priori, agrotóxicos, agroquímicos, defensivos agrícolas, praguicidas, pesticidas ou biocidas, são as nomenclaturas mais utilizadas para esses compostos químicos e tóxicos. Os pesticidas podem ser naturais ou sintéticos, cuja finalidade é intermediar na prevenção, destruição, repulsão ou atenuação de doenças e de pragas que atacam, lesam ou transmitem enfermidades às plantas, animais e ao homem (MORAGAS; SCHNEIDER, 2003). O decreto 4.074 de janeiro de 2002 define agrotóxicos como sendo produtos ou agentes de

processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de armazenamento, produção e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou plantadas e de outros ecossistemas, sejam eles ambientes urbanos, hídricos ou industriais que têm por objetivo alterar a composição da fauna ou da flora, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos às mesmas (VELASCO; CAPANEMA, 2006).

Tabela 1: Consumo de agrotóxicos em algumas culturas agrícolas no Brasil, em quantidade de ingredientes ativos, 1998.

Cultura Agrícola	Quantidade (Ton)	Participação (%)
Soja	42.015	32,6
Milho	15.253	11,8
Citrus	12.672	9,8
Cana- de-Açúcar	9.817	7,6
Café	8.780	6,8
Batata	5.122	4,0
Algodão	4.851	4,8
Arroz Irrigado	4.241	3,3
Feijão	4.199	3,3
Tomate	3.359	2,6

Fonte: (SPADOTTO; GOMES, 2017).

Os agroquímicos podem ser divididos em inorgânicos e orgânicos. Quando orgânicos, os mesmos apresentam átomos de carbono em sua composição, o que lhes confere uma melhor atividade fisiológica e, por essa razão, são os mais utilizados em níveis nacional e mundial. Já na classe dos inorgânicos, destacam-se produtos como: arsênio, nitrogênio, fósforo, cádmio, ferro, bário, mercúrio, chumbo, zinco, cobre e outros. Tais compostos também podem ser divididos conforme a função orgânica que os constituem, dentre elas temos os organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, triazinas, derivados de uréia, compostos nitrosos e sulfurados e assim por diante (CHICATI; NANNI; CÉZAR, 2012).

A Tabela 2 apresenta uma classificação dos principais tipos de agrotóxicos empregados mundialmente.

Tabela 2: Principais categorias de agrotóxicos quanto à natureza da praga combatida e ao grupo químico a que pertencem.

Classificação quanto à natureza da praga controlada	Classificação quanto ao grupo químico	Exemplos (produto/ substância/ agente)
Inseticida (Controle de insetos)	Inorgânicos	Fosfato de alumínio, arsenato de cálcio
	Extratos vegetais	Óleos vegetais
	Organoclorados	Aldrin*, DDT*, BHC*
	Organofosforados	Fenitroton, Paration, Malation, Metil-paration
	Piretróides sintéticos	Deltametrina, Permetrina
	Microbiais	<i>Bacillus thuringiensis</i>
Fungicidas (combate a fungos)	Inorgânicos	Calda Bordolesa, enxofre
	Ditiocarbamatos	Mancozeb, Tiram, Metiram
	Dinitrofenóis	Binapracil
	Organomercuriais	Acetato de fenilmercúrio
	Antibióticos	Estreptomicina, ciclo-hexamida
	Trifenil estânico	Duter, Brestam
Herbicidas (Combate a plantas invasoras)	Compostos Formilamina	Triforina, Cloroniformitam
	Fentalamidas	Captafol, Captam
	Inorgânicos	Arsenito de sódio, cloreto de sódio
	Dinitrofenóis	Bromofenoxim, Dinoseb, DNOC
	Fenoxiacéticos	CMPP, 2,4-D, 2,4,5-T
	Carbamatos	Profam, Cloroprofam, Bendiocarb
Desfoliantes (Combate a folhas indesejadas)	Dipiridilos	Diquat, paraquat
	Dinitrofenóis	Dinoseb, DNOC
	Dipiridilos	Diquat, paraquat
	Dipiridilos	Diquat, Paraquat, Difenzoquat
	Dinitroanilinas	Nitralin, Profularin
	Benzonitrilas	Bromoxinil, Diclorobenil
Fumigantes (Combate as bactérias do solo)	Glifosato	Round-up
	Dipiridilos	Diquat, paraquat
Rodenticidas/Raticidas (Combate aos roedores)	Dinitrofenóis	Dinoseb, DNOC
	Hidrocarbonetos Halogenados	Brometo de Metila, cloropicrina
Moluscocida (Combate aos Moluscos)	Geradores de Metil-isocianato	Dazomet, Metam
	-	Formaldeídos
Nematicidas (Combate aos nematoides)	Hidroxicumarinas	Cumatetralil, Difenacum
	Indationas	Fenil-Metil-pirozolona, pindona
Acaricidas (Combate aos ácaros)	Inorgânicos (Aquáticos)	Sulfato de cobre
	Carbamatos (Terrestres)	Aminocarb, Meiocarb, Mexacarbato
Acaricidas (Combate aos ácaros)	Hidrocarbonetos Halogenados	Dicloropropeno, DD
	Organofosforados	Diclofention, Fensulfotion
Acaricidas (Combate aos ácaros)	Organoclorados	Dicofol, Tetradifon
	Dinitrofenóis	Dinocap, Quinometionato

* Proibidos em vários países e no Brasil.

Fonte: (WHO, 1990).

Das categorias apresentadas, os herbicidas assumem cerca de 50% do total de substâncias empregadas na agricultura. No Brasil, os que merecem destaque por serem os mais consumidos são o glifosato, o ácido diclofenoxiacético (2,4-D) e a atrazina (ABATE; MASINI, 2005; REBELO et al., 2010).

A respeito do potencial de periculosidade ambiental, a classificação de um agrotóxico está embasada em estudos físico-químicos, levantamentos toxicológicos e ecotoxicológicos. Dessa maneira, esses compostos podem ser divididos em classes que variam de I a IV: produtos altamente perigosos ao meio ambiente (Classe I), produtos muito perigosos ao meio ambiente (Classe II), produtos mediamente perigosos ao meio ambiente (Classe III) e produtos pouco perigosos ao meio ambiente (Classe IV) (RIBAS; MATSUMURA, 2009).

A classificação dos pesticidas decorrente aos efeitos na saúde humana resulta em diferentes categorias toxicológicas que estão mostradas na Tabela 3. O procedimento de classificação obedece a estudos realizados em laboratório que tentam estabelecer a dosagem letal (DL) do agrotóxico em 50% dos animais utilizados naquela concentração.

Tabela 3: Classificação dos agrotóxicos de acordo com os efeitos à saúde.

Classe Toxicológica	Toxicidade	DL50	Faixa Colorida
I	Extremamente Tóxico	≤ 5 mg/kg	Vermelho
II	Altamente Tóxico	Entre 5 e 50 mg/kg	Amarelo
III	Mediamente Tóxico	Entre 50 e 500 mg/kg	Azul
IV	Pouco Tóxico	Entre 500 e 5000 mg/kg	Verde
-	Muito Pouco Tóxico	Acima de 5000 mg/kg	-

Fonte: (WHO, 1990).

A toxicidade dos pesticidas ainda pode sofrer influência inclusive das condições ambientais. Em regiões subdesenvolvidas, nas quais a população sofre carências nutricionais, em particular de proteínas, algumas dessas substâncias químicas têm efeitos tóxicos muito mais graves. O mecanismo de toxicidade nos mamíferos oscila de acordo com a função do grupo químico presente no pesticida. Os efeitos para os homens variam

desde problemas bioquímicos, cutâneos, neurológicos, até efeitos carcinogênicos, genéticos e teratogênicos (MEZZARI, 2002).

Visto isso, os efeitos de acumulação destes componentes na natureza é algo a ser tratado com cautela, uma vez que estudos já detectaram a presença de pesticidas em águas superficiais desde 1940 (FLORES et al., 2004). Sua utilização é apontada como a segunda maior causadora de contaminações de rios do Brasil, perdendo apenas para o esgoto doméstico (AGSOLVE, 2012).

As principais vias de entrada desses contaminantes emergentes aos corpos d'água que podem ser citadas são: pulverização em monoculturas agrícolas para o controle de agentes fitopatogênicos, lançamento direto de restos de formulações, lavagem de equipamentos e maquinários próximos a rios e lagos e manipulação e armazenamento inapropriado. Uma vez expostos ao ambiente, os pesticidas podem ser transportados em grande quantidade pelas águas das chuvas que lavam a cobertura vegetal e o solo atingindo os mananciais devido ao escoamento superficial (MUSUMECI, 1992). Os mesmos ainda podem se infiltrar no solo, contaminando águas subterrâneas e poços artesianos utilizados para abastecimento no uso doméstico e dessedentação de animais. Evidências ainda mostram que esses agentes podem ser transportados por correntes de ar em concentrações bem elevadas (registros de 150 mg DDT.g⁻¹ em ventos) (FLORES et al., 2004).

Considerando os argumentos apresentados, o uso de águas subterrâneas ou águas superficiais merecem atenção, particularmente nas áreas rurais que estão mais expostas a esses micropoluentes orgânicos. Os efeitos ecológicos e ambientais negativos é outra preocupação. Por conta da forte persistência desses poluentes na natureza, a segurança da microbiota aquática pode estar ameaçada seriamente e vir a ser comprometida irreversivelmente a curto, médio ou longo prazos.

2.2. Ocorrência de contaminação de pesticidas em águas e legislações vigentes

Nos Estados Unidos o programa nacional de avaliação da qualidade da água *Geological Survey* menciona que 95 % das águas superficiais e 50% das subterrâneas contêm pelos menos um agrotóxico em sua composição (GILLIOM et al., 2006). BATTAGLIN et al. (2000) realizaram um levantamento da presença de herbicidas em águas superficiais dos EUA e constataram a presença de acetocloro, alaclor, metolacoloro, atrazina e cinazina em mais de 90% das amostras. Destas, a atrazina foi encontrada em

mais alta concentração $3,97 \mu\text{g.L}^{-1}$. FOCAZIO et al. (2008) estudaram os principais agentes orgânicos causadores de contaminação de águas subterrâneas do mesmo país e o metolacoloro foi o segundo composto orgânico mais quantificado, comprometendo 53% das amostras analisadas.

Já na União Europeia, foram descobertas 700 substâncias sintéticas em águas para o consumo humano, dentre elas 300 eram pesticidas (BROWN et al., 2004). Na Grécia, por exemplo, os herbicidas são a classe dos pesticidas utilizados extensivamente nas produções de milho, algodão e arroz. Desta classe, os compostos mais frequentemente determinados nas matrizes aquáticas foram a atrazina, a simazina, o alaclor e o metolacoloro (KONSTANTINOUS; G. HELA; ALBANISA, 2006). Levantamentos feitos por CEREJEIRA et al. (2003) em águas subterrâneas de Portugal constataram que os herbicidas atrazina ($13 \mu\text{g.L}^{-1}$), metolacoloro ($30 \mu\text{g.L}^{-1}$), alaclor ($56 \mu\text{g.L}^{-1}$), metribuzin ($1,4 \mu\text{g.L}^{-1}$) e simazina ($0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$) foram detectados em poços de sete áreas agrícolas da região, destes os mais quantificados foram: atrazina (64%), simazina (45%) e alaclor (25%). Pontos de amostragem foram usados para avaliar a presença de agrotóxicos em toda a bacia do Rio Jucar na Espanha. Dos 50 padrões de herbicidas utilizados na pesquisa, 20 foram identificados e 18 apresentaram concentrações superiores aos limites permitidos para águas superficiais (AGUILAR et al., 2017).

Mesmo que presentes em baixas concentrações, herbicidas como diuron, atrazina e simazina foram detectados em águas superficiais no sudeste de Queensland, na Austrália (MCMAHON et al., 2005). Compostos fitofarmacêuticos também foram encontrados em lagoas próximas a áreas de cultivo de milho no noroeste da África do Sul (PREEZ et al., 2005). XUE et al. (2005) enfatizam a necessidade de melhorias nas medidas de proteção ambiental, a fim de reduzir a exposição da população e dos corpos hídricos a esses compostos disruptivos endócrinos, uma vez que 31 pesticidas foram encontrados no reservatório de água de Guating, em Pequim.

O Brasil, por sua vez, também não está blindado aos problemas de contaminação das biotas aquáticas por defensivos agrícolas. No estado de São Paulo, estudos feitos com sedimentos de 11 córregos em áreas de cultivo de cana-de-açúcar, pastagem e mata ciliar, envolvendo os municípios de São Carlos, Araraquara, Ribeirão Bonito, Ibaté, Dourado e Américo Brasiliense identificaram a presença de 16 organoclorados. Dos agrotóxicos detectados o aldrin, BHC, endrin, DDT, endossulfan I, endossulfan II e sulfato foram os encontrados em maior concentração e frequência. Como exemplo, o composto endrin (Altamente tóxico) apresentou valores que variaram de $7,14 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (Córrego Andes), em

regiões de pastagem, a 1784 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Córrego do Ouro), entorno de atividades canavieiras (CORBI et al., 2006).

Com relação ao estado de Minas Gerais, um levantamento realizado na cidade de Viçosa, interior do estado, revelou a presença dos organoclorados aldrin, heptacloro epóxido, endrin e o DDT em sedimentos do Ribeirão São Bartolomeu (CHAGAS; QUEIROZ; NEVES, 1999).

Estudos ainda realizados com águas provenientes da Lagoa Mirim (RS), próxima de regiões de lavouras de arroz irrigado, têm mostrado a presença de glifosato em concentrações acima de 7 $\mu\text{g.L}^{-1}$, que é o valor máximo permitido pela Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA, 2009; MATTOS et al., 2012). BORTOLUZZI et al. (2007) avaliaram a presença dos pesticidas atrazina, simazina, imidaclopride, clorpirifos e clomazone em água superficial de três bacias do Rio Grande do Sul, em regiões com a presença de cultura de tabaco.

No Alto Vale do Itajaí (SC) são utilizados cerca de 39 ingredientes ativos de herbicidas, 33 tipos de inseticidas e 32 de fungicidas nos cultivos de milho, cebola, fumo, arroz, feijão e pastagem. Destes, a maior prevalência foi do herbicida diuron e do inseticida carbofurano como compostos ativos com maior risco de degradação em águas superficiais (PINHEIRO; ROSA, 2008).

O herbicida glifosato foi monitorado em pontos do Rio Pirapó, na cidade de Maringá-PR, em um período de 6 meses durante o ano de 2009, com valores de concentração que variaram de 0,002 a 2,02 mg L^{-1} , em regiões próximas a plantios de soja (FREIRE et al., 2012). CHICATI et al. (2012) avaliaram a contaminação da água provocada pelo uso de agroquímicos na cultura de arroz irrigado em parte da Área de Proteção Ambiental das Ilhas e Várzeas do Rio Paraná, no município de Querência do Norte. Os resultados mostraram a presença de organofosforados, metilcarbamatos, cloroacetamidas, triazóis, piretróides, triazinas, acetamidas e pirazóis. O composto carbofurano foi o mais abundante na área de estudos. A atrazina também foi detectada em regiões próximas à área, no Rio Ivaí.

Em Lucas do Rio Verde (MT), foram coletadas e analisadas 62 amostras de águas de poços artesianos utilizados para o abastecimento e o consumo humano. Neste estudo, em várias amostras foram detectados resíduos dos agrotóxicos atrazina, metolacoloro, clorpirifós, endosulfan, flutriafol e permetrina. Estes resíduos de agrotóxicos foram identificados em 83% das amostras analisadas, incluindo vários poços que abasteciam algumas escolas da localidade. Em Campo Verde (MT), foram analisadas 16

amostras de água de córregos e rios entre novembro de 2007 e maio de 2008. Os resultados do estudo mostraram a presença de endossulfan, atrazina e seu principal produto de degradação, hidroxiatrazina, em concentrações que atingiram até $0,25 \mu\text{g.L}^{-1}$. Apesar de estarem abaixo dos limites estipulados pela Resolução 357/2005 do CONAMA, em alguns pontos valores muito superiores aos legais foram encontrados para os resíduos de atrazina e endossulfan, mesmo para corpos d'água de classe 3 (MOREIRA et al., 2012).

Na região do médio rio Guamá, envolvendo a bacia do rio Capitão Pocinho, devido à atividade de citricultura, os pesticidas como a atrazina, glifosato, diuron, hexazinona, 2,4-D, etiona, fenpropatrina, difenoconazole, triclofon, clorpinifos, bifentrina, diazinona, metidationa, dentre outros classificados como altamente tóxicos, são aplicados em valores variáveis no local (ARAÚJO et al., 2011).

MILHOME et al.(2009) investigaram a contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas no Baixo Jaguaribe (CE). Nas águas subterrâneas, os autores constataram alto potencial de contaminação com atrazina, imidacloprido, metolacolor, nicosulfuram, tiametoxan, azoxistrobina, 2,4 D, metamidofós, propiconazole e triazofós, enquanto que para as águas superficiais, os compostos clorpirifós, difenoconazol, paraquat e propiconazole foram os que apresentaram maiores risco de contaminação.

Com relação à presença desses contaminantes em corpos hídricos ainda existe bastante discrepância nos limites máximos exigidos em cada país. Na União Europeia são estabelecidos os valores máximos permissíveis de 33 poluentes orgânicos em águas para o consumo humano, sendo que para nenhum desses a concentração pode exceder o valor de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Dentre os herbicidas, os que se destacam são atrazina, DDT, diuron e simazina (EUROPEAN UNION, 2008). No Canadá, tem-se como limites máximos, por exemplo, para atrazina ($1,8 \mu\text{g.L}^{-1}$), alaclor ($48 \mu\text{g.L}^{-1}$), glifosato ($65 \mu\text{g.L}^{-1}$), 2,4-D ($4 \mu\text{g.L}^{-1}$), simazina ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$) e diuron ($150 \mu\text{g.L}^{-1}$) (ENVIRONMENT CANADA, 2011). A agência de proteção ambiental Norte Americana (*Environmental Protection Agency*), principal agência desta natureza no mundo, quantifica valores máximos para diversos contaminantes de águas no país. Para os herbicidas, por exemplo, tem-se: glifosato ($700 \mu\text{g.L}^{-1}$), 2,4-D ($70 \mu\text{g.L}^{-1}$), atrazina ($3 \mu\text{g.L}^{-1}$) e simazina ($4 \mu\text{g.L}^{-1}$) (USEPA, 2006; USEPA, 2009).

No Brasil a Resolução nº 357/2005 do CONAMA estabelece para águas superficiais condições e padrões tanto para lançamento de efluentes como também dispõe a classificação dos corpos d'água. Ela atribui valores máximos permitidos para emissão de diversos herbicidas, dentre os quais pode-se citar como exemplos: atrazina ($2 \mu\text{g.L}^{-1}$),

glifosato ($65 \mu\text{g.L}^{-1}$), simazina ($2 \mu\text{g.L}^{-1}$), 2,4-D ($4 \mu\text{g.L}^{-1}$) e trifluralin ($0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$) (BRASIL, 2005). Para o padrão de potabilidade das águas para consumo humano a Portaria nº 2914 do ano de 2011 do Ministério da Saúde no Brasil estabelece valores para diferentes fitossanitários, dentre eles ressaltam-se os limites máximos, como por exemplo, para: atrazina ($2 \mu\text{g.L}^{-1}$), glifosato ($500 \mu\text{g.L}^{-1}$), 2,4-D ($30 \mu\text{g.L}^{-1}$), DDT ($1 \mu\text{g.L}^{-1}$), diuron ($90 \mu\text{g.L}^{-1}$) e endosulfan ($20 \mu\text{g.L}^{-1}$) (BRASIL, 2011).

A partir do exposto, é possível verificar a presença de contaminação dos mananciais aquáticos por uma vasta gama de produtos químicos de origem agrícola, seja no cenário mundial ou brasileiro, sendo muitas vezes encontrados em concentrações acima dos limites estabelecidos pelas legislações vigentes (na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$). Dentre os herbicidas, alguns dos mais detectados e quantificados em território brasileiro são o glifosato, o 2,4-D, o diuron, o endosulfan e a atrazina. Pela situação apresentada, a investigação de formas de remoção desses componentes do ambiente, principalmente das matrizes hídricas é importante, uma vez que os mesmos têm trazido muitas dificuldades no que diz respeito ao tratamento das águas, necessitando cada vez mais de tecnologias avançadas para diminuição de sua bioacumulação na natureza.

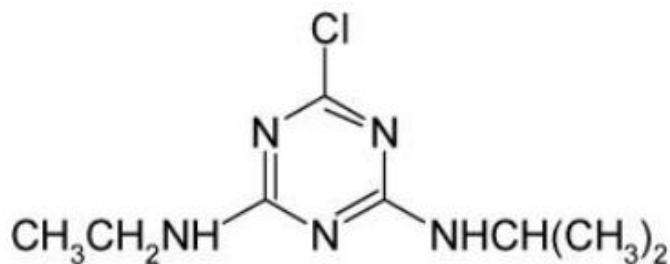
2.3. Características dos herbicidas

2.3.1 Atrazina

A atrazina (2-cloro-4-etilenodiamino-6-isopropilamino-striazina) é um herbicida seletivo pertencente à família das s-triazinas comumente utilizado no controle de ervas daninhas nas etapas de pré e pós plantio. A mesma atua na fotossíntese de plantas invasoras principalmente relacionadas às culturas de milho, cana-de-açúcar, sorgo e soja. A Figura 3 e a Tabela 4 apresentam, respectivamente, a estrutura química e as propriedades físico-químicas desse composto.

A atrazina é um composto polar, fracamente básico, com massa molecular igual a $215,69 \text{ g.mol}^{-1}$ e é solúvel em alguns solventes orgânicos como éter, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol, metanol e acetato de etila (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1998).

Figura 3: Fórmula molecular da atrazina.



Fonte: (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1998).

Tabela 4: Propriedades físico-químicas do herbicida atrazina.

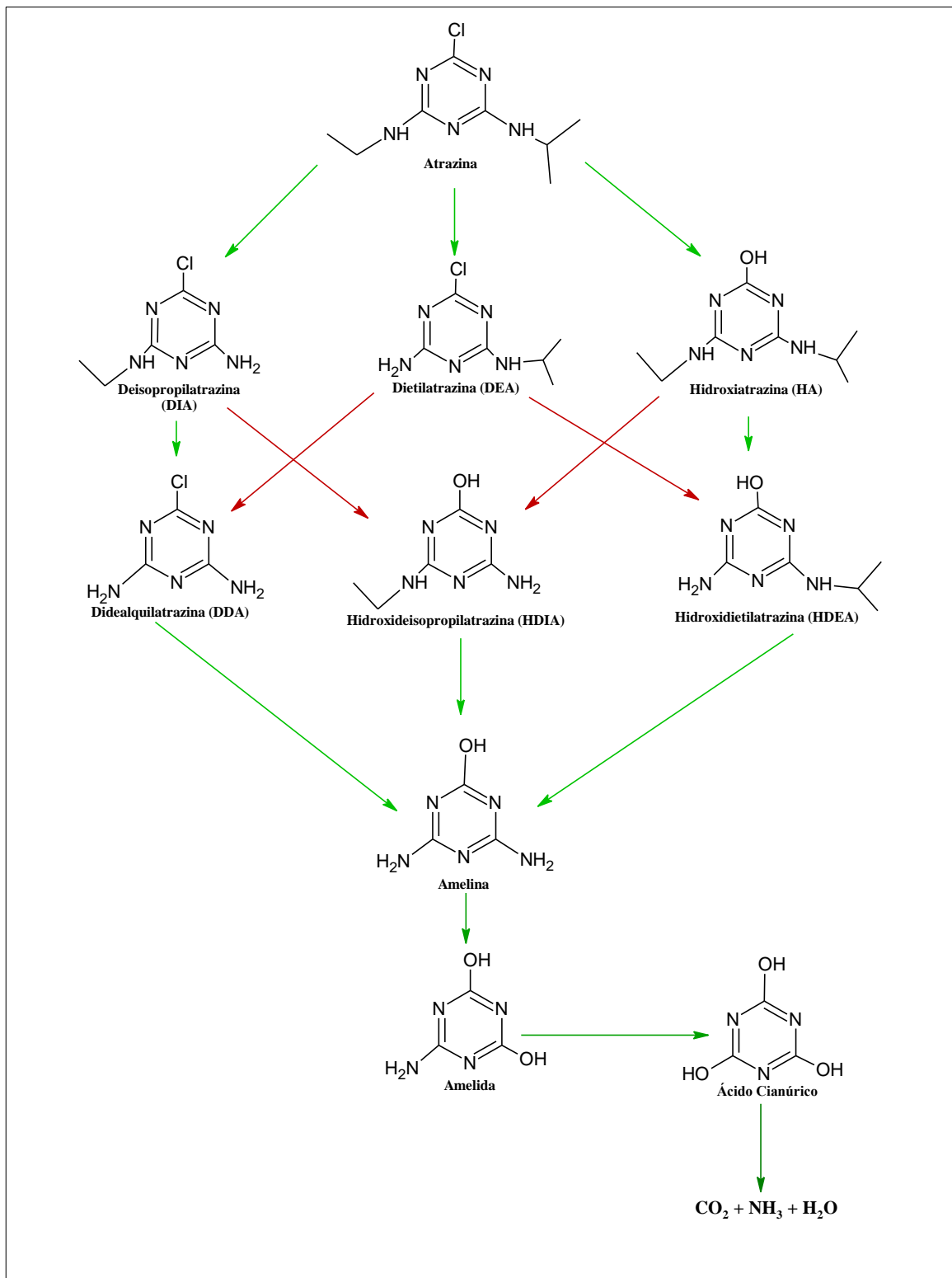
Nome comum	P.f. (°C)	Solubilidade (H ₂ O) a 20-25 °C (mg.L ⁻¹)	pKa 21 °C	Log(Kow)	Densidade (g.cm ⁻³)
Atrazina	175-177	33	1,7	2,61	1,187

Fonte: (HARTLEY; KIDD, 1983).

A baixa solubilidade em água e o elevado tempo de meia vida (5 a 7 meses) faz com que a atrazina possua um grande potencial de contaminação em águas superficiais devido a sua difícil biodegradação. Sua estabilidade pode ser explicada pela configuração eletrônica de seu anel heterocíclico (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1998). A hidrólise ácida ou alcalina produz um de seus mais abundantes produtos de degradação, a hidroxiatrazina, todavia em pH neutro sua hidrólise é bastante resistente (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1998; BASFAR et al., 2009).

Contudo, este herbicida pode ser ainda degradado em muitos outros metabólitos (Figura 4) de variadas persistência e toxicidade, além da hidroxiatrazina (HA). Como exemplo, pode-se citar a formação de dietilatrazina (DEA), dietilhidroxiatrazina (DHA), hidroxidietilatrazina (HDEA), hidroxideisopropilatrazina (HDIA), deisopropilatrazina (DIA) e didealquilatrazina (DDA). Os metabólitos DIA e DEA são os mais preocupantes, pois os mesmos são fitotóxicos e considerados tão perigosos como a atrazina (GRAYMORE; STAGNITTI; ALLINSON, 2001).

Figura 4: Mecanismo de degradação da atrazina.



Fonte: (SCRIBNER et al., 2005) adaptado.

A degradação da atrazina ocorre por desalquilação biológica, por hidrólise química e por hidrólise biológica (COELHO; BERNARDO, 2012). Assim como a

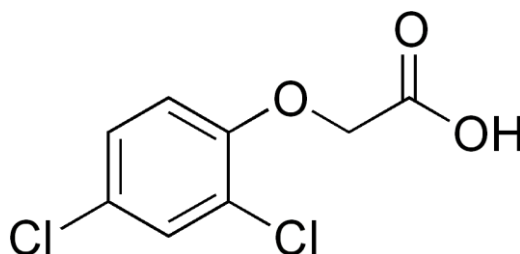
atrazina, seus produtos de degradação clorados DEA, DIA e DAA causam efeitos tóxicos no sistema neuroendócrino e reprodutivo (GIBSON; KOIFMAN, 2008). Como disruptor endócrino, pode interferir na feminilização de anfíbios em concentrações próximas de $0,25 \mu\text{g.L}^{-1}$. No sistema reprodutivo humano, induz a redução na contagem de espermatozoide (HAYES et al., 2006; SWAN et al., 2003). A atrazina também é um agente carcinogênico e, quando combinada a outros inseticidas, pode contribuir para o aumento do risco do surgimento de linfomas não Hodgkin, mielomas múltiplos e cânceres de bexiga e pulmão (RUSIECKI et al., 2004; ROOS et al., 2003).

No que diz respeito à biota, a exposição destes compostos em ecossistemas hídricos, mesmo que em níveis muito baixos, pode afetar a produtividade de plantas aquáticas e influenciar significativamente na estrutura da cadeia alimentar, podendo intoxicar anfíbios, invertebrados aquáticos e peixes (USEPA, 2006; USEPA, 2011).

2.3.2 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético, também conhecido por 2,4-D, (Figura 5) possui caráter de destaque entre os herbicidas pelo fato de ser um dos mais empregados no setor agrícola (MERINI et al., 2007). Esse composto é altamente seletivo, sistêmico e pós-emergente e é bastante utilizado em todo território nacional, principalmente para o controle de ervas daninhas de folhas largas em cultivos de soja, milho, cana-de-açúcar, café, trigo, aveia, centeio, arroz e pastagem (ARAÚJO; ORLANDA, 2014; AMARANTE JUNIOR et al., 2002).

Figura 5: Fórmula molecular do 2,4-D.

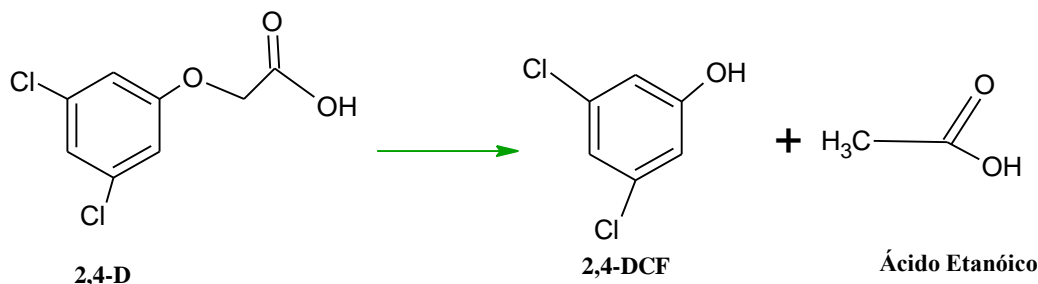


Fonte: (MAGALHÃES, 2016).

Segundo HIGARASHI (1999), o 2,4-D pertence à família dos organoclorados, que são compostos extremamente tóxicos e apresentam longa persistência. Entre seus

produtos de degradação encontra-se o 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) (Figura 6), que apresenta toxicidade superior ao próprio 2,4-D.

Figura 6: Mecanismo de degradação do herbicida 2,4-D.



Fonte: (JUNIOR et al., 2002) adaptado.

Este foi o primeiro herbicida seletivo bem-sucedido utilizado em culturas agrícolas e, por esse fato, transformou-se rapidamente no agroquímico mais extensamente utilizado em todo o mundo. Com mais de 50 anos de uso, é o terceiro herbicida mais usado nos Estados Unidos e no Canadá, sendo ainda um dos mais aplicados mundialmente. Em águas superficiais, o tempo de meia vida para o 2,4-D é de 2 a 4 semanas, já em solos, esse valor pode variar de 6,4 a 8,3 dias (AMARANTE JUNIOR et al., 2002). Suas propriedades físico-químicas são descritas pela Tabela 5.

Tabela 5: Propriedades físico-químicas do herbicida 2,4-D.

Nome comum	P.f. (°C)	Solubilidade (H ₂ O) a 25 °C (mg.L ⁻¹)	pKa	Log(Kow)	Densidade (g.cm ⁻³)
2,4-D	140,5	600	2,8	2,81	1,42

Fonte: (EMBRAPA, 2006; AMARANTE JUNIOR et al., 2002).

No que se refere aos danos à saúde, este contaminante pode comprometer humanos e animais por meio da exposição ao ar, terra, alimentos e água contaminados (BALAGUÉ et al., 2002; METHATHAM; LU; RATANATAMSKUL, 2011). Estudos mostram que este agroquímico pode causar aborto, retardo mental, efeitos de teratologia e defeitos nos tecidos e ações do corpo (PIRSAHEB et al., 2013). O 2,4-D também é reconhecido como agente carcinogênico, infligindo danos ao fígado, ao coração e

atacando o sistema nervoso central, podendo causar convulsões e provocar lesões renais (VIEIRA et al., 1999).

Diante deste cenário, com riscos significativos à saúde humana e ao ambiente devido à exposição de produtos químicos fitofarmacêuticos que se encontram no meio, torna-se imprescindível avaliar técnicas eficazes, viáveis e seguras, visando à eliminação dessas substâncias tóxicas nas etapas de potabilização de águas para o consumo humano.

2.4. Métodos convencionais para remoção de agroquímicos de águas

De fato, micropoluentes de origem antrópica não são removidos efetivamente pelas tecnologias convencionais de tratamento de água, principalmente devido à baixa biodegradabilidade destas moléculas. Com relação ao argumento explanado, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias que reduzem e/ou eliminem de forma adequada a presença desses contaminantes recalcitrantes da natureza.

Coagulação, floculação, filtração e cloração têm sido ineficientes na remoção significativa, principalmente de herbicidas em águas contaminadas (BROWN et al., 2004). Como exemplo, pode-se citar os trabalhos realizados por FOSTER et al. (1991) que avaliaram a remoção de atrazina em águas do rio Tâmsa na Inglaterra por técnicas convencionais. Valores em torno de $0,27 \mu\text{g.L}^{-1}$, foram reduzidos para $0,22 \mu\text{g.L}^{-1}$, ou seja, redução de apenas 18,5% do herbicida por coagulação/floculação. No mesmo trabalho para o processo de filtração à uma concentração inicial de $0,33 \mu\text{g.L}^{-1}$, a mesma foi reduzida para $0,22 \mu\text{g.L}^{-1}$, o que corresponde remoção de somente 33%.

THUY et al. (2008) estudaram a remoção por coagulação dos herbicidas aldrin, dieldrin, atrazina e bentazon e demonstraram que a remoção dos quatro componentes (abaixo de 50% sob todas as situações testadas) em plantas convencionais de tratamento de água depende muito das interações físico-químicas entre os participantes do processo. Contudo, este tratamento primário foi insuficiente mesmo com uso de doses extremas de agente coagulante.

Em razão disto, muitos pesquisadores afirmam que as operações unitárias convencionais utilizadas no tratamento de água para o consumo humano reduzem a concentração de poluentes químicos agrícolas. Entretanto, possuem uma eficiência muito baixa, necessitando, assim, da aplicação de outras tecnologias de polimento em conjunto, a fim de viabilizar a potabilização (SARKAR et al., 2007; NAM et al., 2014).

Como consequência, pesquisas recentes buscam avaliar o desempenho de técnicas avançadas como oxidação química, degradação biológica, osmose reversa, eletrodialise, adsorção e fotodegradação objetivando a eliminação destes agentes e de outros poluentes orgânicos do meio ambiente. Apesar disso, muitas vezes alguns desses processos, principalmente os oxidativos, possuem alto custo envolvido e complexidade operacional, comprometendo sua aplicabilidade nas estações de tratamento. Quando se utiliza a adsorção como etapa de tratamento, o custo do metro cúbico de água tratada tem variação de preço de 5 a 200 dólares. Em contrapartida, para as outras tecnologias citadas, esse valor se diferencia de 10 a 450 dólares por metro cúbico de água tratada, ou seja, mais do que o dobro do montante envolvido (ALI; ASIM; A.KHAN, 2012).

Assim como apresentado, dos métodos de remoção, a adsorção se destaca pela sua eficiência, baixo consumo de energia, facilidade operacional e mínima produção de lodo, uma vez que a combinação com outras tecnologias de tratamento vem se tornando uma tendência cada vez mais utilizada (PIGATTO et al., 2013; ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ et al., 2017). A mesma tem se tornado uma alternativa muito promissora na remoção tanto de poluentes orgânicos como inorgânicos, podendo ser facilmente introduzida as estações de tratamento após as etapas convencionais. Contudo, o custo do adsorvente, pode encarecer o processo e, assim, avaliar a utilização de adsorventes alternativos e eficientes é uma etapa importante para viabilizar e otimizar a técnica (COLDEBELLA et al., 2016; SCHEUFELE et al., 2016).

Devido a isso, a tendência de estudos focados em direção a adsorventes alternativos ambientalmente corretos é crescente, principalmente na utilização de subprodutos ou resíduos advindos da agricultura, indústria, mineração ou resíduos orgânicos, capazes de remover quantidades significativas de poluentes inorgânicos ou orgânicos (COLDEBELLA et al., 2016).

As argilas são exemplos de materiais que apresentam uma alta capacidade de troca catiônica e baixo custo devido à sua abundância no meio ambiente (BERTAGNOLLI; KLEINÜBING; SILVA, 2013). Na sua forma natural, elas são hidrofílicas, e possuem grande afinidade com água, não sendo eficientes na adsorção de compostos orgânicos. Entretanto, quando submetidas a tratamentos químicos como, por exemplo, com surfactantes catiônicos, sua superfície é modificada e as mesmas passam a apresentar caráter hidrofóbico e organofílico, adquirindo, assim, grande afinidade por moléculas orgânicas (BERTAGNOLLI; SILVA, 2012).

Na literatura são encontrados resultados promissores na utilização de argilas organofílicas no tratamento de águas. As argilas apresentam excelente desempenho na remoção de compostos orgânicos de origem petroquímica como tolueno e xileno e também na utilização no tratamento de águas contendo herbicidas Paraquat e atrazina (BEDIN et al., 2013; SEKI; YURDAKOÇ, 2005; STOFELA et al., 2015; ABATE; MASINI, 2005).

2.5. Argila Organofílica

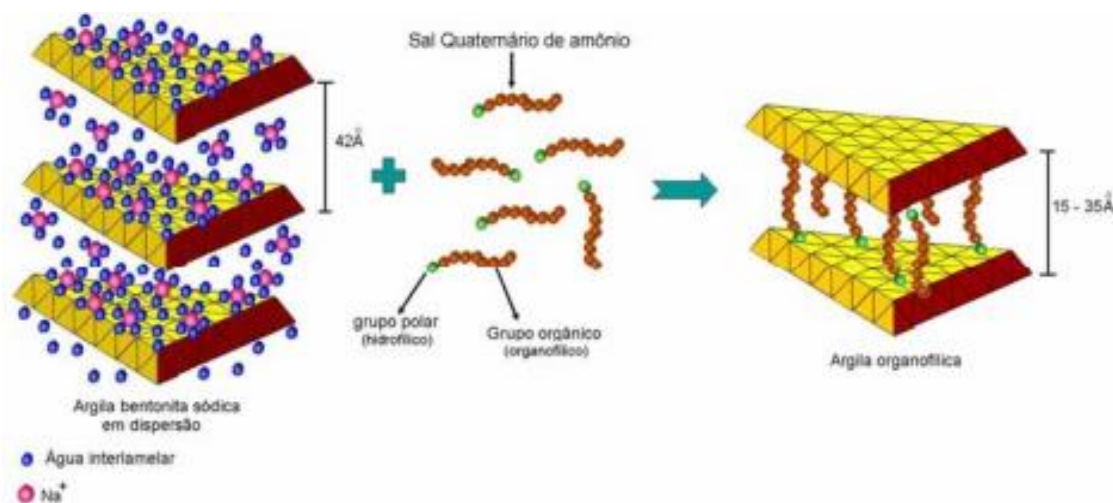
Argilas organofílicas são materiais que apresentam em sua estrutura moléculas orgânicas intercaladas entre os seus espaços interlamelares. Os estudos de modificação e intercalação de componentes orgânicas em argilas tiveram início na década de 1920, após a introdução da técnica de difração de raios X em pesquisas de laboratório. Esta técnica possibilitou investigar e averiguar transformações em materiais que passaram por processos de modificação química ou física em sua estrutura (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

A substituição química de espécies orgânicas em esmectitas é uma maneira de se obter conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas bastante peculiares com interações do tipo hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d (001) da argila, ocasionando uma mudança em sua natureza, fazendo a mesma perder sua natureza hidrofílica e passando a apresentar características hidrofóbica ou organofílica. Tal fenômeno proporciona diversas possibilidades de aplicações às argilas, principalmente na adsorção e remoção de compostos orgânicos (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; ARAÚJO et al., 2006). A representação esquemática da modificação química da argila pode ser observada pela Figura 7.

As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as bentonitas. Bentonita é uma terminologia utilizada para as argilas que apresentam granulometria muito fina e são compostas essencialmente por minérios do grupo das esmectitas (MENEZES et al., 2008). A utilização das argilas do grupo esmectita no preparo das argilas organofílicas é devido ao fato das mesmas possuírem pequenas dimensões em seus cristais, elevada capacidade de troca catiônica (80 a 150 meq/ 100g de argila) e a capacidade de entumescimento em água, o que faz com que o processo de

intercalação com os compostos orgânicos seja rápido e completo (BEDIN, 2014; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; MENEZES et al., 2008).

Figura 7: Processo de organofilização de argilas.



Fonte: MARTINS et al., 2007.

Muitas são as aplicações das argilas organofílicas no setor industrial, dentre elas sua utilização na produção de tintas, fluidos para perfuração, cosméticos, lubrificantes, adesivos, entre outras aplicabilidades (KOH; DIXON, 2001).

Como adsorvente, diversos estudos têm mostrado sua boa eficiência na remoção de compostos orgânicos. BERTAGNOLLI (2010) produziu argilas organofílicas a partir das argilas bentoníticas Verde-Lodo e Bofe e obteve resultados satisfatórios na remoção de compostos derivados do petróleo; LIMA et al. (2017) investigaram a adsorção de benzeno, tolueno e xileno em argila organofílica Spectrogel® em sistema contínuo de leito fixo verificando que o adsorvente utilizado é promissor na eliminação desses compostos de águas contaminadas; SPERIDIAO et al. (2014) também aplicaram a argila Spectrogel® na remoção de compostos derivados do petróleo como querosene, hexadecano, diesel, gasolina e iso-octano em sistema estático do tipo batelada, obtendo bons resultados na remoção destes poluentes e KOH e DIXON (2001) também avaliaram a adsorção de compostos de origem do petróleo como fenol, xileno e tolueno em seus estudos com argila bentonítica modificada com diferentes surfactantes catiônicos, reportando que a natureza do constituinte orgânico interfere diretamente no processo de adsorção.

Como apresentado anteriormente, as argilas organofílicas são muito empregadas em estudos voltados para remoção de contaminantes oriundos da indústria de petróleo. Todavia, para contaminantes recalcitrantes de origem agroquímica, pouco se tem reportado na literatura. Desta forma, o presente trabalho intencionou investigar o comportamento da remoção e da adsorção dos herbicidas atrazina e 2,4-D em sistemas estático de banho finito (batelada) e contínuo (leito fixo), fazendo o uso da argila organofílica obtida em laboratório a partir da modificação química da argila bentonita sódica Fluidigel®.

2.6. Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa do tipo sólido – fluido no qual se procura avaliar a capacidade que determinados materiais possuem em concentrar em sua superfície substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, a fim de separá-las dos demais componentes da fase fluida. Em contrapartida, o processo inverso é conhecido como dessorção. Neste, o adsorvato é transferido da fase sólida para a solução (SING, 1982). Essas operações, para ambos os casos, ocorrem até que não haja mais diferença de força motriz, caracterizando um estado de equilíbrio (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

É possível dividir o processo de adsorção em duas categorias principais: a adsorção física, ou fisissorção, e a adsorção química, também conhecida por quimissorção (RUTHVEN, 1984).

A adsorção física é caracterizada pelo baixo grau de interações entre as moléculas, uma vez que as mesmas se encontram fracamente ligadas à superfície do adsorvente por forças de Van der Waals. Por outro lado, na adsorção química, as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com a superfície e forças de valência primária (ligações químicas) são envolvidas nesta categoria. As principais diferenças entre ambas as adsorções são expressas na Tabela 6.

Este processo pode ser influenciado por diversos fatores, tais como: natureza do adsorvente e do adsorvato e condições operacionais envolvidas no processo. No que diz respeito à natureza do adsorvente, a área específica, a distribuição e o tamanho dos poros; o teor de cinzas; a hidrofobicidade; a densidade e os grupos funcionais presentes na superfície são algumas das características que devem ser avaliadas para melhor compreensão do fenômeno. Em relação à natureza do adsorvato, pode haver dependência

da polaridade, da hidrofobicidade, do tamanho das moléculas, da acidez e da basicidade das mesmas. Por fim, quanto às condições de adsorção podemos incluir temperatura, a polaridade do solvente, a velocidade de agitação, o tempo de adsorção e, quando existir, a presença de outras espécies competindo por sítios de adsorção (RUTHVEN, 1984; ATKINS, 1997).

Tabela 6: Diferenças entre adsorção física e química.

Fisissorção	Quimissorção
Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor de vaporização).	Alto calor de adsorção (Acima do calor latente de vaporização).
Rápida e reversível.	Pode ser lenta e irreversível.
A superfície do adsorvente é praticamente não modificada.	A superfície do adsorvente é altamente modificada.
Sem dissociação das espécies envolvidas.	Pode envolver dissociação.
Formação de monocamadas ou multicamadas.	Apenas formação de monocamadas.
Não específica.	Altamente específica.
Causadas por forças de interação de Van der Waals.	Causada por forças eletrostáticas e ligações do tipo covalente.
Ocorre somente abaixo da temperatura crítica.	Ocorre também a altas temperaturas.

Fonte: RUTHVEN, (1984).

2.7. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção tem por finalidade avaliar a taxa com que um poluente é removido e/ou adsorvido em um sistema adsorativo, uma vez que a mesma permite obter entendimento sobre o tempo de residência necessário que deve existir entre as interfaces sólido-fluido no decorrer da operação (HO; MCKAY, 1998). Durante o tempo de contato, a concentração inicial de adsorvato decresce continuamente até atingir um platô em que não se verifica mais mudanças significativas de concentração com o tempo, ou seja, uma região no qual a adsorção se torna independente do tempo de processo. Neste ponto, a quantidade de poluente que está sendo adsorvida está em estado de equilíbrio dinâmico

com a quantidade dessorvida. O período necessário para atingir este estado é denominado tempo de equilíbrio e a quantidade adsorvida neste tempo reflete a capacidade de adsorção máxima pelo adsorvente sob aquelas condições de operação particulares (CRAESMEYER, 2013). Esses estudos são importantes na determinação do tempo necessário para alcançar o equilíbrio, na avaliação das velocidades de adsorção que podem ser usadas para desenvolver modelos e na compreensão dos mecanismos envolvidos que influenciam na remoção de poluentes (HO; MCKAY, 1999).

A cinética de adsorção pode sofrer influências das propriedades físico-químicas do adsorvato e do adsorvente, assim como também das características operacionais empregadas no decorrer do processo. Dentre as principais etapas envolvidas em seu mecanismo, destacam-se o: transporte das moléculas da fase aquosa até a camada limite que circunda a fase sólida; difusão através da camada limite até a superfície externa do adsorvente (difusão externa); transporte do adsorvato presente na superfície para o interior da partícula (difusão intrapartícula) e retenção das moléculas nos sítios ativos do adsorvente (AKSU, 2005).

Diferentes modelos cinéticos são capazes de descrever esses processos de adsorção. CRAESMEYER (2013) relata que é possível encontrar mais de 25 destes modelos na literatura, sendo cada modelo baseado em considerações teóricas e experimentais. No entanto, no geral, as cinéticas de adsorção são descritas pelos modelos de Pseudoprimeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Elovich, Difusão Intrapartícula e Boyd.

2.7.1. Modelo de Pseudoprimeira ordem

O modelo de Pseudoprimeira ordem foi desenvolvido por Lagergren no ano de 1898 e é comumente utilizado para descrever a capacidade de adsorção em sistema sólido-fluido em que a etapa determinante da taxa de adsorção precede a difusão superficial (LAGERGREN, 1898). Esse modelo é adequado para descrever uma adsorção física, representando interações reversíveis entre o adsorvente e o adsorvato, sendo que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios disponíveis na superfície do material (ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ et al., 2017; LOGANATHAN et al., 2014).

A expressão para o Modelo de Pseudoprimeira ordem é dada pela Equação 1.

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

Sendo: q_t = quantidade adsorvida na fase sólida em um tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_e = quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

k_1 = constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

t = tempo de contato (min).

Este modelo cinético não fornece bom ajuste aos dados em períodos extensos de adsorção, e frequentemente, aplica-se ao estágio inicial do processo (BEDIN, 2014).

2.7.2. Modelo de Pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de Pseudo-segunda ordem foi inicialmente utilizado para descrever a quimissorção envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO; MCKAY, 1998).

Na quimissorção são formadas ligações químicas entre as moléculas, e este tipo de adsorção tem como características a irreversibilidade, a liberação de calor pelo processo, além do alto valor de energia de ativação (PIETROBELLI, 2012).

O modelo de Pseudo-segunda ordem é representado pela Equação 2:

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

Em que: q_t = quantidade adsorvida na fase sólida em um tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_e = quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

k_2 = constante de adsorção de pseudo-seguda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

t = tempo de contato (min).

A equação de pseudo-segunda ordem prediz o comportamento cinético em toda a extensão do processo e, como mencionado, a adsorção química é a etapa limitante da taxa de adsorção do adsorvato aos sítios ativos da fase sólida.

2.7.3. Modelo de Elovich

O modelo de Elovich se baseia no pressuposto de que as superfícies sólidas reais são energeticamente heterogêneas, e o processo de dessorção e as interações entre as espécies adsorvidas não influenciam significativamente na cinética da adsorção (GUPTA; BHATTACHARYY, 2011). A equação de Elovich geralmente é utilizada para a determinação de cinética de quimissorção de gases em suportes sólidos heterogêneos. Porém, vários estudos têm empregado esse modelo para descrever também a adsorção em sistemas sólido-líquido (HO; MCKAY, 1999; ALVES, 2012).

A Equação 3 representa o modelo cinético proposto por Elovich (AHARONI; TOMPKINS, 1970):

$$q_e = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta \cdot t) \quad (3)$$

Sendo: α = a taxa de adsorção inicial ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

β = a constante de dessorção ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$).

2.7.4. Modelo de Difusão Intrapartícula

As superfícies sólidas dos materiais adsorventes dificilmente são homogêneas. Com isso, além de se considerar os possíveis efeitos de reações químicas entre as espécies envolvidas na adsorção, deve-se também levar em conta os efeitos de transporte interno e externo envolvidos no fenômeno.

O modelo cinético que descreve os efeitos de transporte como etapa determinante na cinética de adsorção é o modelo de difusão intrapartícula proposto por WEBER e MORRIS (1963) (Equação 4).

$$q_t = k_{dif} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (4)$$

Em que: k_{dif} = coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{0,5}$);

C = constante referente à espessura da camada limite ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

De acordo com o modelo de Weber – Morris, o gráfico de q_t em função de $t^{1/2}$ deve apresentar uma região linear. Se a reta encontrada passar pela origem do sistema, a difusão intrapartícula é a única etapa que controla a velocidade do processo. Todavia, se o gráfico obtido apresentar multilinearidade, o mecanismo de adsorção é constituído de distintas etapas. Do esboço cinético deste modelo, a primeira etapa linear representa a difusão externa ou da camada limite; a segunda região mais gradual diz respeito à difusão intrapartícula nos poros do adsorvente; e a terceira, por sua vez, representa o equilíbrio atingido pelo sistema (LOGANATHAN et al., 2014; ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ et al., 2017).

O mecanismo da adsorção depende das características do sistema podendo considerar que uma destas resistências pode ser a limitante desprezando assim as demais, ou ainda que a combinação de duas ou mais dessas etapas pode limitar o processo.

Frequentemente a difusão do soluto nos poros é a etapa que limita a taxa de adsorção, contudo para moléculas orgânicas de grande massa molecular, a etapa controladora pode ser também a difusão externa, devido à dificuldade de mobilidade de tais compostos (SRIVASTAVA et al., 2006).

2.7.5. Modelo de Boyd

Para determinar se a difusão no interior dos poros é de fato a etapa limitante do processo de adsorção, o modelo de Boyd (Equações 5 e 6) pode ser empregado para diferentes sistemas (BOYD; ADAMSON; JR., 1947).

$$F = 1 - (6\pi^2).e^{-B_t} \quad (5)$$

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (6)$$

Em que B_t é uma função matemática de F .

O valor de B_t é determinado a partir das equações 7 e 8 em função do valor de F (REICHENBERG, 1953):

$$F > 0,85 \quad B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (7)$$

$$F < 0,85 \quad B_t = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\left(\pi - \frac{\pi^2 \cdot F}{3} \right)} \right)^2 \quad (8)$$

O termo B_t é determinado para cada valor de F e, em seguida, os valores encontrados para B_t são colocados em um gráfico em função de t . Se o gráfico de Boyd gerar uma reta que passa pela origem, conclui-se que o processo de difusão intrapartícula é de fato a etapa limitante da adsorção para a faixa de tempo avaliada. A inclinação do gráfico correspondente fornece a constante B (constante de Boyd) e, a partir da mesma, é possível determinar o coeficiente de difusão efetivo D ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$) por intermédio da Equação 9.

$$B = \pi^2 \cdot \frac{D_i}{r^2} \quad (9)$$

Sendo r = raio da partícula de adsorvente (cm).

Determinado o tempo de equilíbrio pelos ensaios cinéticos, a próxima etapa contempla a obtenção das isotermas de equilíbrio em diferentes temperaturas. Com isso, é possível compreender a capacidade de adsorção aplicando-se diferentes modelos teóricos existentes na literatura.

2.8. Isotermas de Equilíbrio

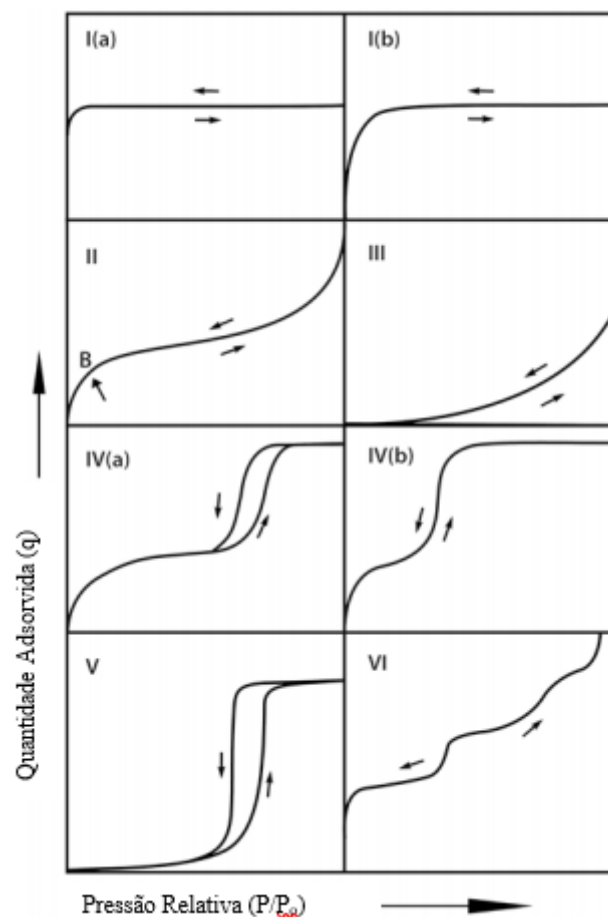
As isotermas de adsorção consistem em uma relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração remanescente presente na fase líquida no caso de equilíbrio sólido/líquido, ou pressão, quando diz respeito a experimentos realizados em fase gasosa, ambos executados sob condições de temperatura e pressão constantes (RUTHVEN, 1984). As mesmas podem fornecer informações importantes no que diz respeito à capacidade de adsorção do adsorvente utilizado sob as condições impostas ao sistema, além de também permitir avaliar características superficiais do material.

A porosidade do sólido exerce forte influência sobre a forma das isotermas de equilíbrio e essas podem ser classificadas em seis formatos principais para a adsorção

física em sistemas sólido-gás. A Figura 8 apresenta os tipos de isotermas para adsorção de gases conforme a classificação da IUPAC (THOMMES et al., 2015).

As isotermas de tipo I são reversíveis e caracterizam sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (por exemplo, alguns carvões ativados, zeólitas de peneira molecular e certos óxidos porosos). Uma isoterma Tipo I é côncava para o eixo p/p_0 e a quantidade adsorvida se aproxima de um valor limite. Essa limitação é governada pelo volume acessível de microporos presentes no material. As isotermas do tipo I-a são encontradas para materiais microporosos com poros relativamente estreitos (largura < 1 nm), já as isotermas de tipo I (b) são fornecidas para materiais com distribuições de tamanho de poros com um alcance maior, incluindo microporos mais largos e, possivelmente, com a presença de mesoporos estreitos (largura $< 2,5$ nm).

Figura 8: Classificação dos tipos de isoterma.



Fonte: (THOMMES et al., 2015) adaptado.

As isotermas do tipo II também são reversíveis e são definidas pela formação de camadas múltiplas de adsorvato na superfície do sólido. Este tipo que é conhecido como BET (Brunauer, Emmett e Teller) é encontrada em sistema de sólidos não porosos, ou com poros relativamente grandes (macroporos). O ponto B indica o estágio em que a adsorção em monocamada se completa, iniciando-se o processo de adsorção das camadas múltiplas.

No caso de uma isoterma do tipo III não há formação de monocamada identificável em nenhum ponto do gráfico. Isso significa que as interações adsorvente-adsorvato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido macroporoso ou não poroso.

Isotermas do tipo IV são atribuídas para adsorventes mesoporosos (por exemplo, muitos óxidos, adsorventes industriais e peneiras moleculares mesoporosas). Apresentam o fenômeno da histerese em suas curvas, que nada mais é do que a condensação capilar ocorrida, geralmente nos mesoporos limitando, assim, a adsorção acima de certos valores de p/p_0 . No caso de uma isoterma Tipo IV-a, a condensação capilar é acompanhada de histerese. Isso ocorre quando a largura dos poros excede uma determinada largura crítica, dependendo do sistema de adsorção e da temperatura (começa a ocorrer em poros maiores de 4 nm). Já em adsorventes com mesoporos de menor largura são observadas isotermas completamente reversíveis do tipo IV-b (frequentemente em mesoporos cônicos e cilíndricos que se encontram fechados na extremidade cônica).

As isotermas do tipo V são bem raras e estão relacionadas com as do tipo III, na qual há uma baixa afinidade entre o adsorvente e o adsorvato e são obtidas para adsorventes com uma certa quantidade de mesoporos presentes e sua estrutura.

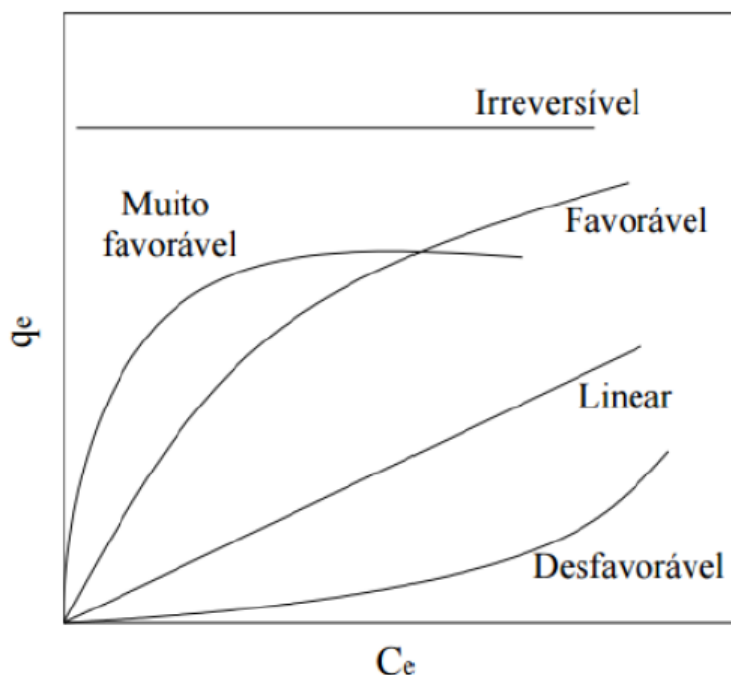
E por fim, as isotermas do tipo VI representam uma adsorção em multicamadas em etapas graduais em superfícies uniformes não porosas. Os degraus representam a capacidade da monocamada para cada camada adsorvida, e no caso mais simples, permanece praticamente constante até que duas ou três camadas sejam adsorvidas (THOMMES et al., 2015; RUTHVEN, 1984; SING, 1982).

Para as isotermas de equilíbrio em fase líquida, MCCABE et. al (1993) dividem as mesmas em irreversível, favorável, extremamente favorável, linear e não favorável como representado na Figura 9.

As isotermas favoráveis e extremamente favoráveis mostram que mesmo em baixas concentrações existe uma alta afinidade entre o adsorvente e o adsorvato acarretando, assim, em bons resultados de capacidade de adsorção. Quando a mesma é

linear, não se encontram limites máximos para a adsorção indicando que a capacidade de adsorção é proporcional à concentração em equilíbrio. Já na isoterma desfavorável, mesmo havendo uma alta concentração em equilíbrio na fase fluida, para baixas concentrações esses resultados não são satisfatórios e a isoterma irreversível mostra que a quantidade de adsorvato removida da fase fluida é independente da concentração de equilíbrio do sistema (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; BEDIN, 2014).

Figura 9: Formas possíveis de isotermas de adsorção.



Fonte: (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993) adaptado.

Visto isso, com o intuito de se avaliar o equilíbrio e as características superficiais, várias equações isotérmicas utilizadas na adsorção em fase gasosa podem ser aproximadas para equilíbrio monocomponente em fase líquida (HINDARSO et al., 2001). Para realização deste trabalho, serão considerados os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin Radushkevich, Redlich-Peterson e Polanyi-Manes.

2.8.1. Modelo de Langmuir

O Modelo de Langmuir é válido para adsorção em monocamada e não considera a heterogeneidade do material. Esse modelo considera que a superfície do adsorvente contém um número finito de sítios idênticos que são distribuídos homogeneamente sobre

a sua superfície, não havendo interação entre as moléculas adsorvidas nem “saltos” das moléculas de um sítio para outro (LANGMUIR, 1916).

A expressão para isoterma de Langmuir é mostrada pela Equação 10.

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (10)$$

Em que: q_m = capacidade máxima de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

C_e = concentração de equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

K_L = constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

O fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (R_L) (Equação 11) é um valor adimensional que permite avaliar a forma da isoterma e prever a viabilidade de um processo. Para $R_L > 1$, a isoterma é dita não favorável, para $R_L = 1$, a isoterma é linear, para $0 < R_L < 1$, a isoterma é dita favorável e para $R_L = 0$, irreversível.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (11)$$

Sendo C_0 a maior concentração de adsorvato utilizada ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

2.8.2. Modelo de Freundlich

O modelo empírico de Freundlich não assume níveis limitados de sorção e sugere que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas mediante a formação de multicamadas (FREUNDLICH, 1926). O modelo também assume que os sítios mais energéticos são primeiramente ocupados e que a força de ligação diminui com a ocupação dos mesmos (YOUSSEF et al., 2017). A expressão para o modelo de Freundlich é representada pela sua forma não linear pela Equação 12.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (12)$$

Em que: K_F = constante de Freundlich ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);
 n = expoente de Freundlich.

2.8.3. Modelo de Sips

O modelo de Sips (Equação 13) é uma junção dos modelos de Langmuir e Freundlich, bastante aplicado em sistemas de adsorção em superfícies heterogêneas (SIPS, 1948).

$$q_e = \frac{q_m \cdot (k_s \cdot C_e)^{\frac{1}{ns}}}{1 + (k_s \cdot C_e)^{\frac{1}{ns}}} \quad (13)$$

Sendo: k_s = constante de equilíbrio de Sips ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$);
 ns = constante da intensidade de adsorção de Sips (adimensional).

Para baixas concentrações, a equação se reduz ao modelo de Freundlich, não seguindo a lei de Henry. Da mesma forma, a altas concentrações de adsorvato, o modelo se reduz a isoterma de Langmuir, assumindo assim uma adsorção em monocamada (HO; PORTER; MCKAY, 2002).

2.8.4. Modelo de Dubinin-Radushkevich

A Equação de Dubinin-Radushkevich é geralmente utilizada para expressar as isotermas de adsorção em sólidos microporosos e é amplamente aplicada em sistemas de adsorção que envolvem apenas forças de Van der Waals.

O modelo é descrito pelas Equações 14 e 15.

$$\ln(q_e) = \ln(X_m) - k \cdot \varepsilon^2 \quad (14)$$

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (15)$$

Em que: X_m = capacidade máxima de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);
 k = constante associado a energia de adsorção;

ε = Potencial de Polanyi (mol^2/kJ^2);

T = temperatura (K);

R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

A variação da energia livre de adsorção é função da constante k e pode ser determinada conforme mostra a expressão representada pela Equação 16.

$$E = \frac{1}{\sqrt{k}} \quad (16)$$

Sendo: E = energia média de adsorção ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Para processos que envolvam a fisissorção, valores de energia média de adsorção se encontram abaixo de $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (THIRUPATHI; KRISHNAMOORTHY; PUSHPAVANAM, 2007).

2.8.5. Modelo de Redlich-Peterson

A equação empírica de Redlich-Peterson (Equação 17) também reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich (REDLICH; PETERSON, 1959). Diferencia-se do modelo de Sips pelo fato que neste, em baixas concentrações, o modelo se assimila ao de Langmuir, ou seja, quando β tende a 1, e assume a forma do modelo de Freundlich em sistemas sob concentrações elevadas, em que o termo $\alpha_{RP}\cdot C_e^\beta$ é muito superior a 1 (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011).

$$q_e = \frac{K_{RP}\cdot C_e}{1 + \alpha_{RP}\cdot C_e^\beta} \quad (17)$$

Com: K_{RP} = constante de Redlich-Peterson ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$);

β = parâmetro de heterogeneidade (adimensional);

α_{RP} = constante de afinidade ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$).

2.8.6. Modelo de Polanyi-Manes

O modelo de Polanyi-Manes (Equação 18) assume uma adsorção em superfície energeticamente heterogênea, em que para uma molécula de adsorbato localizada dentro de um campo de força de atração (isto é, o espaço de adsorção) de um sólido, existirá um (atrativo) potencial de adsorção entre essa molécula e a superfície sólida heterogênea (POLANYI, 1963).

$$q_e = q_{max} \cdot \exp \left[a \left(R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{S_w}{C_e} \right) \right)^b \right] \quad (18)$$

Sendo: q_{max} = capacidade máxima de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

a e b = constantes de Polanyi;

S_w = solubilidade em água ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

T = temperatura (K);

R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

As isotermas de equilíbrio, além de permitirem entender a natureza do processo adsorptivo e investigar as características superficiais do material no que diz respeito aos sítios ativos presentes no mesmo, também permitem analisar e determinar os parâmetros termodinâmicos envolvidos no sistema a partir das curvas construídas em diferentes temperaturas de operação.

2.9. Termodinâmica de Adsorção

As grandezas termodinâmicas podem ser obtidas a partir da equação de Van't Hoff (Equação 19) que permite avaliar a variação da constante de equilíbrio em função da temperatura correlacionando as variáveis de estado entalpia e entropia.

$$\ln(k_a) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (19)$$

Valores de energia de Gibbs (ΔG) ainda podem ser calculados segundo a Equação 20.

$$\Delta G = -RT \cdot \ln(k_a) \quad (20)$$

Variações negativas da entropia (ΔS) indicam redução da aleatoriedade entre a interface sólido/fluido devido às interações existentes entre adsorvente e adsorvato. Caso contrário, estará tendo o aumento na desordem do sistema durante fenômeno de adsorção. Baixos valores de ΔS indicam variações não significativas de entropia durante a adsorção (ZHANG et al., 2011).

No que diz respeito à entalpia (ΔH), grandezas positivas indicam processo endotérmico, ao contrário valores negativos são característicos de processos exotérmicos, promovendo a liberação de energia pelo sistema. Valores de ΔH acima de -40 kJ mol^{-1} caracterizam adsorção de natureza química, ao passo que valores entre 0 e -40 kJ mol^{-1} representam calores de adsorção física (WU, 2007).

Em relação à determinação da energia de Gibbs (ΔG) grandezas negativas indicam processo espontâneo. Em contrapartida, valores positivos de ΔG representarão não espontaneidade do processo.

Como visto, a determinação das grandezas termodinâmicas ΔG , ΔH e ΔS é dependente da constante de equilíbrio termodinâmico (k_a). Na literatura é encontrada uma divergência quanto à utilização da constante de equilíbrio na determinação das grandezas termodinâmicas. Geralmente, são feitas considerações utilizando-se a constante de afinidade de Langmuir, a constante de Henry ou ainda a constante de partição.

Para os casos de adsorvatos neutros ou fracamente carregados, como os dois herbicidas utilizados neste trabalho, a constante de Langmuir com unidade de $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ pode ser razoavelmente aproximada para o valor da constante de equilíbrio e assim ser utilizada na obtenção das variáveis termodinâmicas do processo adsorptivo (LIU, 2009). A constante de equilíbrio na sua forma adimensional, fazendo uso da constante obtida pelo ajuste ao modelo de Langmuir, é representada pela Equação 21 (TRAN; YOU; CHAO, 2016):

$$K_C = MM.55,5.1000.K_L \quad (21)$$

Em que MM é a massa molecular do adsorvato utilizado (mol.g^{-1}); 55,5 é a quantidade de mols de água pura em um litro de solução; 1000 é a densidade da água pura e K_L é a constante de Langmuir (mg.g^{-1}).

2.10. Adsorção em Sistema Dinâmico de Leito Fixo.

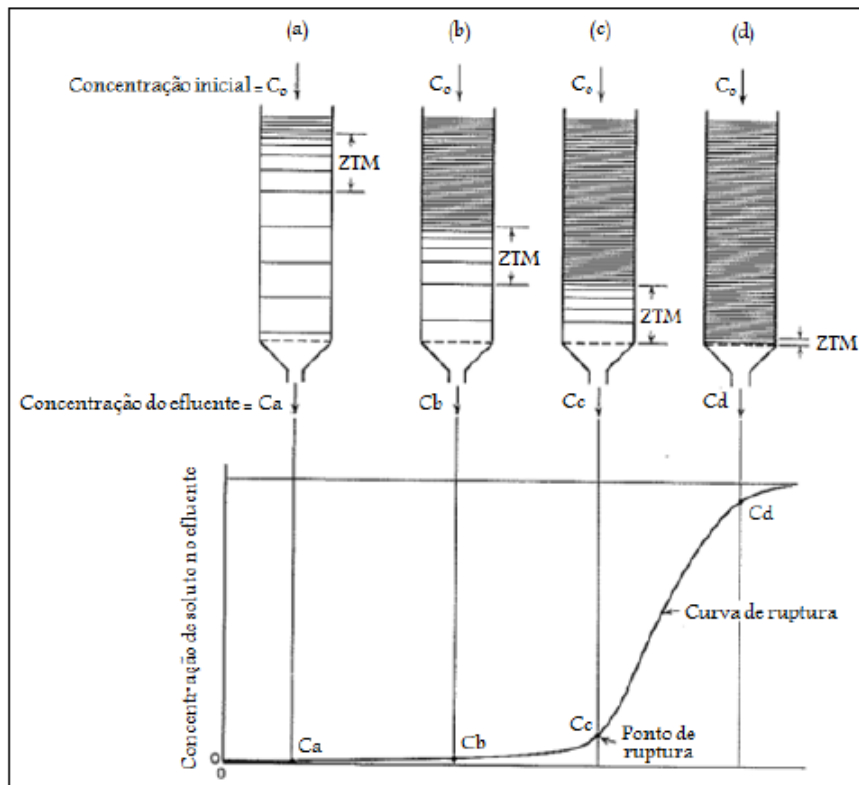
Processos de adsorção também podem ser feitos de maneira contínua no tratamento de efluentes contaminados. As colunas adsorptivas em leito fixo são um exemplo do processo como uma operação de natureza dinâmica. No processo contínuo de adsorção, o contaminante a ser tratado é percolado pelos espaços vazios do leito empacotado a uma vazão de alimentação constante e, desta forma, o fenômeno de adsorção ocorre. As avaliações do desempenho em sistemas contínuos vêm para complementar os resultados obtidos em condições estáticas, uma vez que, para fins operacionais, a adsorção em forma contínua é mais atrativa na implementação industrial de tratamento de efluentes e em estações de tratamento de água (LIMA et al., 2017).

Objetivando determinar as condições ótimas de operação de forma a garantir os melhores resultados de eficiência no processo de separação, parâmetros de eficiência e de transferência de massa como a zona de transferência de massa (ZTM), a vazão de escoamento, o tempo de residência e a capacidade de adsorção são de fundamental importância, de modo a garantir um projeto eficiente e de qualidade para aplicabilidades futuras. Esse método é bastante atrativo, pois o adsorbato presente na solução é adsorvido rapidamente, desde o primeiro contato com as partículas do adsorvente sólido (LIMA et al., 2017; GEANKOPLIS, 1993; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

A determinação da curva de ruptura do leito de adsorção possibilita, a partir da avaliação da zona de transferência de massa e das curvas de equilíbrio, analisar o quanto o processo se distancia ou se aproxima da idealidade. Essa operação unitária é, em geral, governada por fatores de equilíbrio e fatores cinéticos ou de transporte, que dificultam a modelagem do processo. Fatores como dispersão axial/radial, transferência de massa na camada externa das partículas, transferência de massa intrapartícula e transferência de calor também podem influenciar significativamente do desempenho operacional do sistema (GEANKOPLIS, 1993; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

A Figura 10 é um exemplo típico de uma curva de ruptura, em que se visualiza o movimento progressivo da zona de transferência de massa dentro da coluna.

Figura 10: Curva de ruptura e zona de transferência de massa para um ensaio típico de leito fixo.



Fonte: Adaptado de TREYBAL (1980).

A curva de ruptura é obtida por meio da determinação da concentração de adsorvato na saída do leito. Pode-se observar que no início da operação as concentrações de saída são muito próximas de zero e, no decorrer do tempo, esse valor tende a aumentar gradativamente devido ao movimento da zona de transferência dentro do leito. O ponto de ruptura pode ser definido como o tempo no qual a concentração de saída atinge 5% do valor da concentração de entrada do mesmo. Esse valor é considerado como a concentração máxima permitida na corrente de saída do efluente tratado pela coluna. A saturação do leito pode ocorrer em tempos variáveis, sendo função das características do adsorvente e do adsorvato. Assume-se como concentração de saturação do leito um valor de 95% do valor da concentração de alimentação. O tempo de exaustão da coluna ocorre quando C/C_o se aproxima de 1 e, desta forma, o leito está completamente saturado e o mesmo deve passar por um processo de regeneração ou pela troca do adsorvente presente dentro da coluna.

Como citado anteriormente, parâmetros importantes são utilizados para avaliar o desempenho do processo em sistema dinâmico tais como a quantidade total (q_t) e a quantidade útil removida (q_u), ambas fornecidas pelas equações 22 e 23:

$$q_t = \frac{C_o \cdot Q}{m} \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_t}{C_o}\right) dt \quad (22)$$

$$q_u = \frac{C_o \cdot Q}{m} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C_t}{C_o}\right) dt \quad (23)$$

Em que C_o é a concentração inicial de adsorvato (mg.L^{-1}), C_t é a concentração determinada em cada tempo t (min), Q corresponde a vazão de alimentação da coluna (L.min^{-1}) e m é a massa de adsorvente usado durante o ensaio.

A zona de transferência de massa (ZTM) (Equação 24), a qual está associada aos efeitos difusionais na coluna, é um importante parâmetro para se determinar eficiência do processo, quanto menor for o valor da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra.

$$ZTM = \left(1 - \frac{q_u}{q_t}\right) \cdot h \quad (24)$$

Em que h (cm) está relacionada à altura de empacotamento do adsorvente na coluna dos ensaios de leito fixo.

Outros parâmetros de eficiência importantes para avaliar o desempenho operacional nos ensaios de leito fixo estão ligados à determinação da porcentagem de remoção total e útil de contaminante que a coluna pode eliminar. Estes podem ser calculados conforme as Equações 25 e 26.

$$\%Rem_t = \frac{q_t \cdot m \cdot 100}{C_o \cdot Q \cdot t_{sat}} \quad (25)$$

$$\%Rem_u = \frac{q_u \cdot m \cdot 100}{C_o \cdot Q \cdot t_{rup}} \quad (26)$$

Em que q_t é a capacidade total adsorvida no leito ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_u é a capacidade útil adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_o e Q representam a concentração inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e vazão ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) respectivamente, t_{sat} é o tempo de saturação do leito (min) e t_{rup} descreve o tempo de ruptura da coluna (min).

Determinados os parâmetros de eficiência do leito, diversos modelos matemáticos presentes na literatura podem ser ajustados aos dados com o intuito de se prever os comportamentos operacionais, físicos, químicos e fenomenológicos do processo dinâmico.

2.11. Modelagem

Desenvolver um modelo que consiga prever com precisão o comportamento dinâmico fenomenológico da adsorção em leito fixo não é uma tarefa fácil, visto que os perfis de concentração nas fases sólida e fluida variam com o espaço e o tempo e, então, não operam em estado estacionário. A taxa de adsorção depende do(s) mecanismo(s) envolvido(s) no processo, o(s) qual(is) pode(m) ser controlado(s) tanto pela transferência de massa entre o adsorvato e a superfície do adsorvente quanto pela difusão intrapartícula. Diversos modelos são reportados na literatura, dentre eles os mais usuais e que se destacam com bons ajustes matemáticos aos dados experimentais são os propostos por Thomas (1944), Yan et al. (2001), Clark (1987) e Yoon & Nelson (1984) (CANTELI, 2013).

2.11.1. Modelo de Thomas

O modelo de THOMAS (1944) (Equação 27) é o mais geral e bastante utilizado para descrever o processo de adsorção em coluna de leito fixo. O modelo assume os seguintes pressupostos:

- Dispersão axial e radial insignificantes na coluna de leito fixo;
- As propriedades físicas do adsorvato e do adsorvente são constantes;
- A difusão intrapartícula e a resistência externa a transferência de massa são desprezíveis;
- A coluna possui uma fração de vazios constante;

- A adsorção é descrita pelo princípio da reação de pseudo-segunda ordem que, no equilíbrio, se reduz à isoterma de Langmuir.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{(A_T - B_T \cdot t)}} \quad (27)$$

Em que C_0 é a concentração de alimentação (mg L^{-1}), C_t é a concentração de saída (mg L^{-1}), A_T é o primeiro parâmetro ajustável ao modelo de Thomas, B_T é o segundo parâmetro ajustável ao modelo de Thomas (min^{-1}) e t corresponde ao tempo de retirada de cada amostra (min).

2.11.2. Modelo de Yan

O modelo proposto por YAN et al. (2001) foi desenvolvido a partir do modelo de Bohart-Adams para descrever a curva de ruptura na biossorção de metais pesados. O presente modelo (Equação 28) tem por objetivo minimizar os erros de predição que o modelo de Thomas pode assumir, principalmente no que diz respeito aos pontos iniciais e finais da curva de ruptura.

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + (0,001 \cdot B_Y \cdot t)^{A_Y}} \quad (28)$$

No qual C_t é a concentração de saída do leito (mg.L^{-1}), C_0 corresponde a concentração de alimentação (mg.L^{-1}), B_Y (mL.min^{-1}) é o primeiro parâmetro ajustável do modelo e A_Y é o segundo parâmetro ajustável do modelo de Yan.

2.11.3. Modelo de Clark

CLARK (1987) baseou-se no conceito de transferência de massa em combinação com a isoterma de Freundlich e desenvolveu o modelo exposto pela Equação 29. Este modelo é adequado a leitos fixos de menor altura, pois o aumento da coluna diminui a taxa de transferência de massa.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{(1 + A_C \cdot e^{-r \cdot t})^{\frac{1}{n-1}}} \quad (29)$$

Em que n o expoente da isoterma de Freundlich, A_c representa a constante de Clark, r é o coeficiente de transferência de massa (min^{-1}), C_o é a concentração de alimentação da coluna (mg.L^{-1}) e C_t é a concentração de adsorvato na saída do leito (mg.L^{-1}).

2.11.4. Modelo de Yoon e Nelson

O modelo de YOON e NELSON (1984) foi desenvolvido para descrever as curvas de ruptura de gases ou vapores em carvão ativado, sendo que o presente modelo possui como vantagem não requerer dados detalhados do sistema de adsorção, como por exemplo, porosidade do leito, características do adsorvato e do adsorvente e propriedades físicas do sistema adsortivo (AKSU; GONEN, 2004; CANTELI, 2013). Este modelo permite determinar o tempo necessário para que o adsorvente atinja 50% da saturação do leito, que corresponde à constante τ do modelo descrito pela Equação 30.

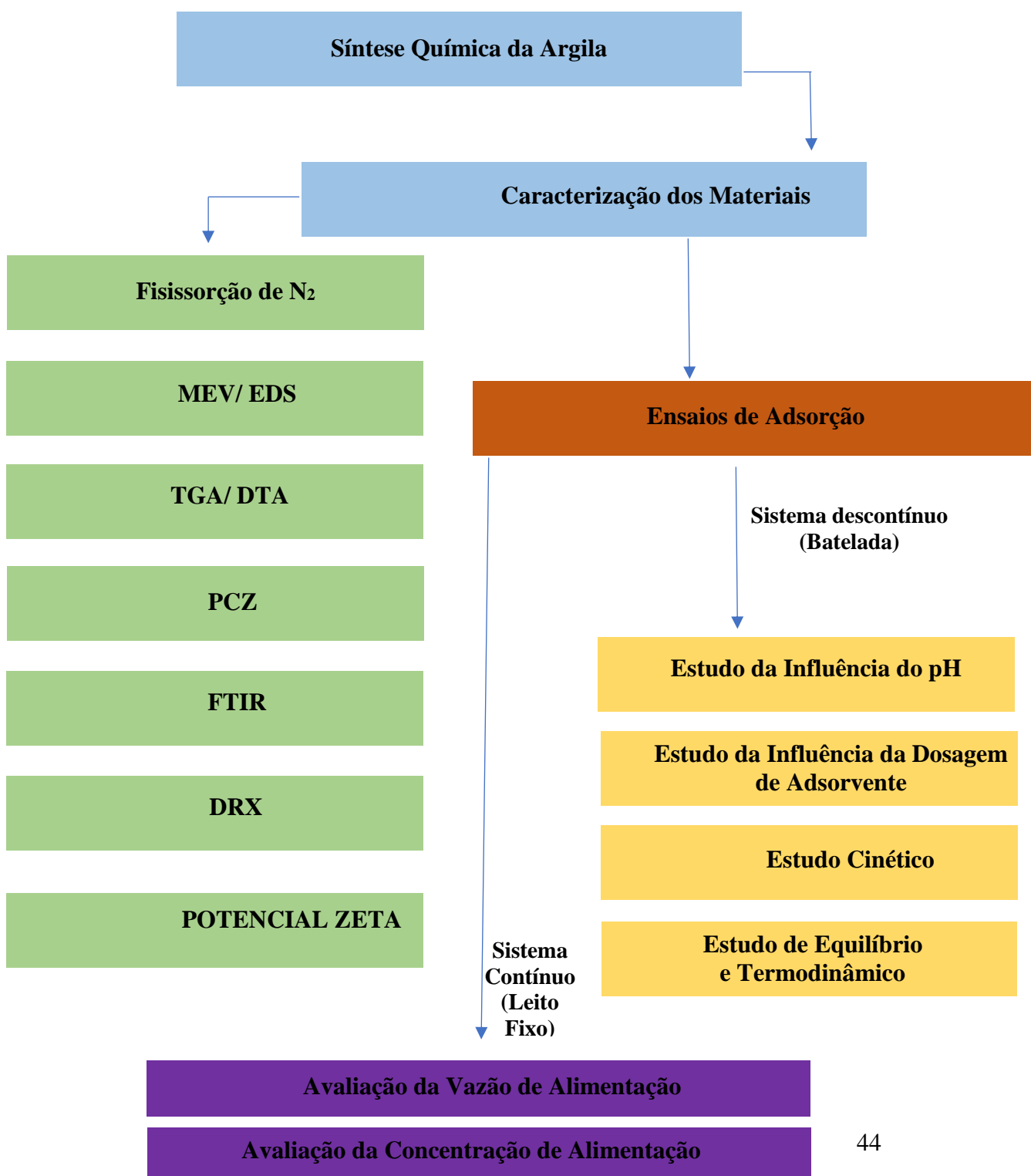
$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{k_{YN}(\tau - t)}} \quad (30)$$

Em que C_t é concentração de saída da coluna (mg.L^{-1}), C_o corresponde a concentração de alimentação (mg.L^{-1}) e k_{YN} diz respeito a constante cinética no modelo (min^{-1}).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais utilizados no desenvolvimento da pesquisa foram realizados no Laboratório de Catálise, do Departamento de Engenharia Química (DEQ) na Universidade Estadual de Maringá (UEM). O detalhamento das atividades e especificidades é descrito pelo fluxograma a seguir (Figura 11).

Figura 11: Fluxograma experimental.



Material

- Argila Esmectítica sódica nacional denominada Fluidgel® proveniente da cidade de Boa Vista -PB e comercializada pela empresa Dolomil LTDA.
- Brometo de Hexadeciltrimetilamônio $\geq 99\%$ (Merck);
- Atrazina $\geq 99\%$ (Sigma Aldrich);
- 2,4-D $\geq 99\%$ (Sigma Aldrich);
- Água de Osmose;
- Ácido clorídrico 37% PA - ACS (Synth);
- Hidróxido de Sódio PA (Dinâmica);
- Metanol 99,9% (J. T. Baker);
- Filtros nitrato de celulose, 0,22 μm ;
- Filtro Holder para membrana de 13 mm (Millipore);
- Balão volumétrico 50 mL C. A. Garg. Esmerilhado vidro borossilicato 3.3;
- Erlenmeyer 125 mL de boca estreita graduado (UNIGLAS);
- Balão volumétrico rolha de vidro classe A com capacidade de 1000 mL (UNIGLAS);
- Balão volumétrico rolha de vidro classe A com capacidade de 2000 mL (UNIGLAS);
- Becker forma baixa graduado com capacidade de 2L (UNIGLAS);
- Lã de Vidro;
- Micropipeta Gilson Pipetman 100 – 1000 μL ;
- Mangueiras Tygon® 13, Masterflex, Estados Unidos.

Equipamentos

- Adsorômetro de Nitrogênio Quantachrome modelo NOVA 1200e *surface area analyser*;
- Espectrômetro de infravermelho PerkinElmer, modelo Spectrum 100;
- Microscópio eletrônico de varredura FEI Company, modelo Quanta-250;
- Termoanalizador marca Shimadzu, modelo TGA-50;
- Difrátômetro de raios X Bruker modelo D8 Advance;
- Analisador de potencial zeta Beckman Coulter Delsa™ Nano C *Particle Analyser*;

- Espectrofotômetro UV-VIS da marca Shimadzu modelo UV-1800;
- Agitador magnético com aquecimento FISATOM modelo 753A;
- Balança analítica Marte modelo AD500;
- Estufa de secagem Quimis modelo Q317M;
- Banho de agitação recíproco Dubnoff Tecnal modelo TE - 053;
- Peneiras de granulometria #28 e #32 mesh, tipo TYLER, Granutest, Brasil;
- pHmetro Thermo Scientific modelo Orion 5 STAR;
- Agitador mecânico Bertel;
- Bomba peristáltica Masterflex L/S;
- Bomba a vácuo Marconi modelo MA 057/2.

3.1. Síntese Química

A argila organofílica foi sintetizada a partir da argila bentonítica sódica gentilmente cedida pela Dolomil Ltda. Para o seu preparo foi aplicada a metodologia proposta por BARBOSA et al. (2006). Inicialmente, um *bécker* contendo 1600 mL de água desionizada foi colocado sobre um aquecedor com temperatura controlada em $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posteriormente, 32 g de argila e 20 g de sal quaternário de amônio (Brometo de Hexadeciltrimetilamônio – HDTMA) foram adicionados lentamente e com agitação mecânica contínua permanecendo por 20 min. A massa de HDTMA foi calculada a partir da capacidade de troca catiônica da argila comercial, que equivale a 171,74 meq/100 g de argila. Após esse tempo, o recipiente foi fechado e mantido a temperatura ambiente sem agitação por 24 h. O sobrenadante foi filtrado com o auxílio de uma bomba à vácuo e o material foi lavado com abundância de água desionizada para retirada de todo o sal não reagido. A secagem do material modificado foi feita em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 h e após o mesmo foi triturado em almofariz e peneirado para obtenção de partículas de diâmetro médio de 0,855 mm. A granulometria média de 0,855 mm foi escolhida para o estudo de caracterização das argilas por ser este tamanho já utilizado em trabalhos anteriores tanto em banho finito quanto em aplicações em colunas de leito fixo como, por exemplo, nos trabalhos de VIEIRA et al. (2016) que realizaram a remoção de Ni^{2+} em argila bentonítica tipo Bofe em sistema contínuo de adsorção e o de BEDIN (2014) que estudou a adsorção de benzeno, tolueno e xileno em material argiloso.

3.2. Caracterizações dos materiais adsorventes

3.2.1. Adsorção e dessorção de N₂-Análise Textural

A análise textural permite identificar as propriedades porosas dos adsorventes. A determinação da área específica, volume específico e diâmetro médio de poros, isotermas de adsorção e distribuição de tamanhos de poros foram obtidas pelas medidas de fisissorção de N₂, tanto para a argila Fluidgel® comercial quanto para a argila organofílica. As medidas foram realizadas em amostras antes dos ensaios de adsorção e em amostras após a adsorção dos contaminantes. A técnica foi realizada no equipamento Quantachrome modelo NOVA 1200e *surface area analyser*, do Departamento Agroambiental do Departamento de Química (DQI) da Universidade Estadual de Maringá (UEM), a partir da adsorção de nitrogênio sobre a superfície da amostra a 77,4 K. A área específica foi determinada pelo método BET, proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e as características dos poros foram encontradas pelos cálculos BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). Ressalta-se que como pré-tratamento das análises, as argilas Fluidgel® comercial, organofílica, organofílica dopada com atrazina e organofílica dopada com o 2,4-D foram tratadas previamente a 80 °C sob vácuo por 12 horas, com o objetivo de retirar qualquer material adsorvido em sua superfície durante a manipulação das amostras.

3.2.2. Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A avaliação dos grupos funcionais presentes na argila Fluidgel® comercial, antes da etapa de organofilização e na argila organofílica, antes e após o processo de adsorção, foi avaliada pela técnica de Espectroscopia Eletrônica por Transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram obtidos em um Espectrômetro PerkinElmer, modelo Spectrum 100, do Departamento de Física (DFI)/UEM, pelo método da pastilha auto suportada em KBr com um intervalo spectral que vai de 4000 a 400 cm⁻¹.

3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia com energia dispersiva de raios X (EDX)

As análises de MEV e EDX foram realizadas para determinar a morfologia e a composição semiquantitativa da argila comercial, antes do processo de adsorção e da argila organofílica, antes e após os ensaios de adsorção.

As amostras foram preparadas em uma fita de carbono aderida a um suporte metálico para o recobrimento das mesmas com uma fina camada de ouro por um metalizador. Para recobrimento das amostras, usou-se um equipamento de recobrimento metálico Sputter Coater Emitech, modelo K450, e a espessura de camada de ouro foi estimada em 200 Å. A técnica foi efetuada em um aparelho FEI Company, modelo Quanta-250, resolução de 1,2 nm em 15 kV e tensão de aceleração de 20 kV com ampliação de 100, 1000, 2000 e 3000 vezes. Acoplado ao MEV, foi realizada também análise de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS ou EDX), com o intuito de se determinar a composição química da superfície do composto (feito na ampliação de 1000 e 2000 vezes). Os equipamentos utilizados nestas análises encontram-se no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM).

3.2.4. Termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)

As técnicas TGA e DTA consistem em análises térmicas, na quais podem-se verificar as alterações que uma determinada variação na temperatura como um aquecimento, pode provocar na massa do material. Essas técnicas têm como finalidade, por exemplo, identificar a faixa de temperatura em que o material começa a se decompor (GIOLITO, 2004).

As curvas de TGA e DTA foram obtidas em um termoanalisador marca Shimadzu, modelo TGA-50, do Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) e do Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEPA) da UNICAMP. As análises foram realizadas com o aumento programado de temperatura, desde a temperatura ambiente até 1000 °C com vazão de nitrogênio de 50 mL/min e velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

3.2.5. Difração de raios X

Os argilominerais possuem característica de serem expansíveis. Com isso, ao se adicionar uma molécula hospedeira em sua estrutura, pode-se observar a variação da reflexão basal d_{001} (LOPES et al., 2011). Neste contexto, a difração de raios X torna-se uma técnica importante para a avaliação das mudanças estruturais sofridas na etapa de preparo (síntese química) ou modificação dos compostos à base de argilominerais.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro marca Bruker, modelo D8 *Advance*, na faixa de $2\theta = 2 - 30^\circ$, com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, pertencente ao COMCAP-UEM. A análise foi realizada em amostras de argilas comerciais, antes do processo de organofilização e em amostras de argilas organofílicas, antes e após os ensaios de adsorção. As distâncias basais foram calculadas segundo a Lei de Bragg (Equação 31).

$$D = \frac{N \cdot \lambda}{2 \cdot \text{Sen}(\theta)} \quad (31)$$

Sendo:

D = distância interplanar (nm);

N = número inteiro e positivo, geralmente 1;

λ = comprimento de onda dos raios X;

Θ = ângulo de reflexão (graus).

3.2.6. Potencial de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (P_{CZ}), também denominado de ponto de carga nula é uma condição em que a carga da superfície do adsorvente é zero ou neutra, à medida que se tem o pH do meio igual ao ponto de carga nula. Sendo assim, a determinação do pH_{PZC} permite prever o comportamento da distribuição de cargas na superfície dos materiais adsorventes em solução. Quando isso acontece, a interação entre as partículas do adsorvente e do poluente orgânico são mínimas, devido à ausência de carga eletrostática (DANESHVAR; SALARI; KHATAEE, 2004).

Esta análise foi efetuada segundo a metodologia de REGALBUTO et. al (2004) denominada “experimento dos 11 pontos”. Os experimentos foram realizados no

Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UEM (LC-DEQ-UEM), tanto para a argila Fluidgel® comercial, quanto para a Fluidgel® Organofílica.

O procedimento consistiu em adicionar 50 mg de adsorvente em 50 mL de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pHs iniciais (2 – 12). Após 24 horas de equilíbrio sob agitação a temperatura ambiente ($25 \pm 0,2$ °C), os valores de pH finais das amostras foram quantificados em pHmetro. Soluções de HCl e NaOH (ambas $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) foram utilizadas para o ajuste dos ensaios. Por meio do gráfico de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ vs pH_{final} , na faixa em que o pH_{final} se mantém constante, ou seja, independente do valor do $\text{pH}_{\text{inicial}}$, o PCZ foi determinado.

3.2.7. Potencial Zeta

O potencial zeta é um parâmetro físico químico utilizado para estimar a carga superficial de partículas ou sistemas coloidais. Sabe-se que quando dispersas em líquidos, os adsorventes adquirem carga elétrica em sua superfície através da adsorção específica de íons ou ionização de grupos funcionais em determinados valores de pH, o que por sua vez, tendem a influenciar na atração de íons de cargas opostas e, assim, favorecer a adsorção de determinados compostos químicos em sua superfície (HEURTAULT et al., 2003; MORAIS, 2007).

Os valores dos potenciais zeta da argila comercial e organofilizada foram quantificados por meio do equipamento Beckman Coulter Delsa™ Nano C Particle Analyser, do Laboratório de Gerenciamento e Proteção Ambiental (LGPA-DEQ-UEM). Este equipamento mede a mobilidade eletroforética das partículas. Os valores do potencial zeta foram obtidos mediante a equação de Smoluchowisk por meio do procedimento computacional integrado ao equipamento.

A Equação 32 de Smoluchowisk é apresentada abaixo:

$$Z_p = \frac{4 \cdot \pi \cdot V_t}{D_t} \cdot E_m \quad (32)$$

Em que:

E_m é a mobilidade eletroforética.

V_t é a viscosidade do líquido suspenso (poises) a temperatura ambiente.

D_t é a constante dielétrica.

Z_p é a voltagem (mV).

3.3. Determinação Analítica das Concentrações de Atrazina e 2,4-D.

As concentrações dos contaminantes foram determinadas utilizando um espectrofotômetro UV-VIS da marca Shimadzu modelo UV-1800. Para tal, foram preparadas curvas de calibração a partir de uma solução estoque padrão de 250 mg.L⁻¹ (Sigma-Aldrich) em metanol padrão HPLC (JTBaker) com variação de 1 a 10 mg.L⁻¹ para atrazina. O mesmo procedimento foi feito para o 2,4-D. Entretanto, o solvente utilizado para preparo da solução estoque foi água de osmose devido a sua boa solubilidade (600 mg.L⁻¹). Realizaram-se as leituras em uma absorvância de 222 nm para atrazina e 229 nm para o 2,4-D, valores esses referentes aos picos de absorção máximo dos herbicidas (LU et al., 2016; JÚNIOR et al., 2003) .

3.4. Ensaios de Adsorção

3.4.1. Testes preliminares

Para os testes os preliminares de adsorção de atrazina e 2,4-D aplicou-se um planejamento composto central rotacional com dois fatores, de 2² com cinco níveis, totalizando 12 ensaios.

As variáveis testadas foram pH do meio e dosagem de adsorvente (g.L⁻¹). Cada uma delas foram avaliadas em cinco diferentes níveis, combinando pontos fatorais (-1, +1), pontos axiais (α : -1,414, +1,414) e ponto central (0).

A Tabela 7 apresenta a matriz do modelo de superfície de resposta para as adsorções dos dois herbicidas.

Tabela 7: Matriz 2² do planejamento composto central rotacional.

Fator	Níveis				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
(X ₁) pH	2	4	7	10	11
(X ₂) D	0,5	4	12,5	21	24,5

Os ensaios foram realizados em erlenmeyer em sistema descontínuo (do tipo em batelada) mantendo-se o volume constante em 25 mL e concentração fixa em 5 mg.L⁻¹, com agitação constante por 24 horas, por meio de um agitador com movimento recíproco tipo Dubnoff. Após as 24 horas de contato, as amostras foram coletadas, filtradas em membranas de nitrato de celulose 0,22µm e, posteriormente, analisadas em um espectrofotômetro UV-VIS da marca Shimadzu modelo UV-1800.

Como variável de resposta foi utilizada a porcentagem de remoção do contaminante, calculada pela equação 33.

$$\% \text{Remoção} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (33)$$

Sendo C₀ a concentração inicial (mg.L⁻¹) e C_t a concentração no tempo t (mg.L⁻¹). Encontrada a melhor resposta de adsorção para cada adsorvato, as mesmas foram utilizadas para os ensaios posteriores de cinética de adsorção e isotermas de equilíbrio.

3.4.2. Ensaios Cinéticos

Os experimentos cinéticos foram conduzidos em erlenmeyer de 125 mL em sistema descontínuo (do tipo em batelada), temperatura ambiente constante (25,0 ± 0,5 °C), pH neutro (7 ± 1), dosagem de adsorvente de 20 g.L⁻¹ para os ensaios com atrazina e 2 g.L⁻¹ para os ensaios com 2,4-D e solução de herbicida (5, 10 e 15 mg.L⁻¹) fixas utilizando um agitador com movimento recíproco tipo Dubnoff. Os intervalos de tempo estabelecidos para retirada das alíquotas foram 1, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 min.

A capacidade de adsorção q_t (mg de adsorvato/ g de adsorvente) em cada tempo foi determinada pela equação (34):

$$q_t = \frac{(C_0 - C(t)) \cdot V}{m} \quad (34)$$

Sendo C_0 a concentração inicial de herbicida utilizada no ensaio (mg.L^{-1}), $C(t)$ é a concentração determinada em cada tempo t (mg.L^{-1}), V representa o volume de solução (mL) e m é a massa de adsorvente utilizada nos ensaios (g).

Com os perfis cinéticos construídos foi possível ajustar os modelos matemáticos propostos aos dados cinéticos com o intuito de se compreender os tipos de mecanismos envolvidos no processo adsorptivo.

3.4.3. Isotermas de Equilíbrio

Para a obtenção das isotermas de equilíbrio foram realizados ensaios de adsorção em diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C) e concentrações iniciais (2, 4, 10, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 e 60 mg.L^{-1}) para atrazina e (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 e 110 mg.L^{-1}) para o 2,4-D, pH do meio neutro (7 ± 1) e dosagem de adsorvente fixa em erlenmeyer de 125 mL em banho Dubnoff. A capacidade de adsorção em equilíbrio foi determinada pela equação (35).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (35)$$

Os modelos de equilíbrio propostos neste trabalho foram ajustados às isotermas a fim de se avaliar o equilíbrio e a heterogeneidade dos sítios ativos do material adsorvente.

3.5. Estudo Termodinâmico

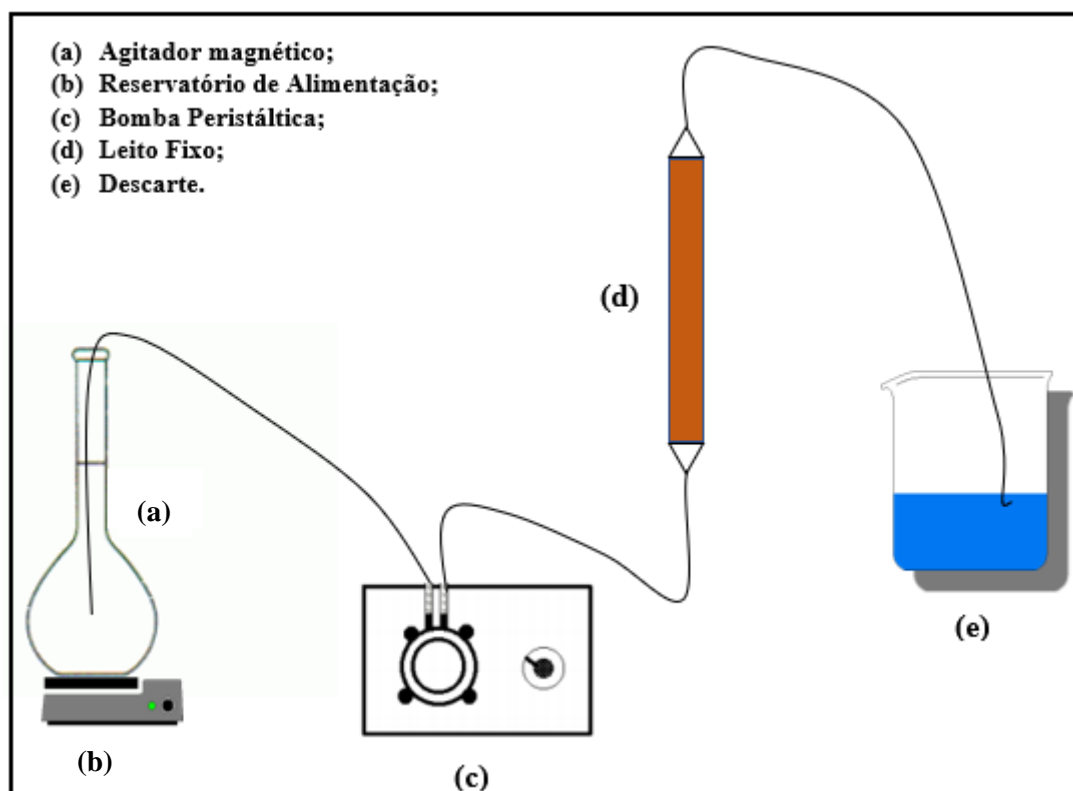
Devido à dependência com a temperatura, a constante K_L (g.mg^{-1}) de Langmuir foi aplicada para estimar as mudanças das funções de estado termodinâmico. Os parâmetros avaliados foram variação de entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia de Gibbs (ΔG) com o intuito de se compreender os critérios como espontaneidade, aleatoriedade e calores envolvidos no sistema.

3.6. Ensaios em Leito Fixo

3.6.1 Unidade experimental

Os ensaios em leito fixo foram realizados a temperatura ambiente conforme o esquema experimental mostrado pela Figura 12. A solução estoque de alimentação foi adicionada no balão volumétrico (a) e a mesma foi colocada sob agitação por um agitador magnético (b) objetivando garantir homogeneidade durante todo o ensaio. Esta solução estoque foi bombeada por intermédio de uma bomba peristáltica (c) até a coluna de leito fixo (d) para percolação e adsorção do contaminante e pôr fim a solução tratada foi descartada em um *bécker* que se encontrava no final da conexão da mangueira com a saída da coluna.

Figura 12: Aparato experimental dos ensaios de leito fixo.



Fonte: Autor.

3.6.2 Ensaios de adsorção

Primeiramente, foi realizado um estudo fluidodinâmico de modo a obter a vazão de operação que apresentasse as melhores condições operacionais da coluna, ou seja, menor zona de transferência de massa e maior capacidade de remoção e adsorção útil para os herbicidas investigados.

Uma corrente de água obtida por osmose foi introduzida no interior da coluna percolando todo o leito com o objetivo de arrastar os pós muito finos e de retirar possíveis contaminantes presentes na superfície das amostras em função de sua manipulação, bem como averiguar a existência de possíveis vazamentos em sua rede. Em seguida, deu-se início a passagem da solução aquosa contendo o contaminante dentro do leito, sendo monitorada as concentrações de saída da coluna até a sua saturação. As alíquotas foram filtradas em filtros de membrana de acetato de celulose 0,22 μm e posterior análise em um espectrofotômetro UV-VIS.

Uma solução de concentração inicial de 10 mg.L^{-1} do contaminante foi alimentada por intermédio de uma bomba peristáltica. Para manter a solução de alimentação homogênea, o balão foi submetido à agitação contínua e, com auxílio da bomba peristáltica, o fluido foi introduzido até a parte inferior da coluna para, através de fluxo ascendente, percorrer todo o leito e ser posteriormente descartado. Para os ensaios dinâmicos com o herbicida 2,4-D foi utilizada uma coluna de 8 cm de altura e 0,65 cm de diâmetro. Para a investigação da adsorção em leito fixo da atrazina utilizou-se uma coluna de 0,75 cm de diâmetro e 13,5 cm de altura.

Encontrada a vazão ótima de alimentação foram conduzidos ensaios com diferentes concentrações iniciais de atrazina e 2,4-D nas concentrações de 10, 20 e 30 ppm, a fim de averiguar o comportamento do sistema quando exposto em diferentes situações experimentais.

3.7. Análise dos Dados

A regressão não linear dos dados, assim como os gráficos mostrados nesta dissertação foram confeccionados e modelados fazendo uso do *software* Origin® Pro versão 8.0 e do *software* Desing Expert® versão 7.0. A confiabilidade dos ajustes dos modelos teóricos aos dados experimentais foi avaliada de acordo com o coeficiente de correlação (R^2) e critério de informação de Akaike.

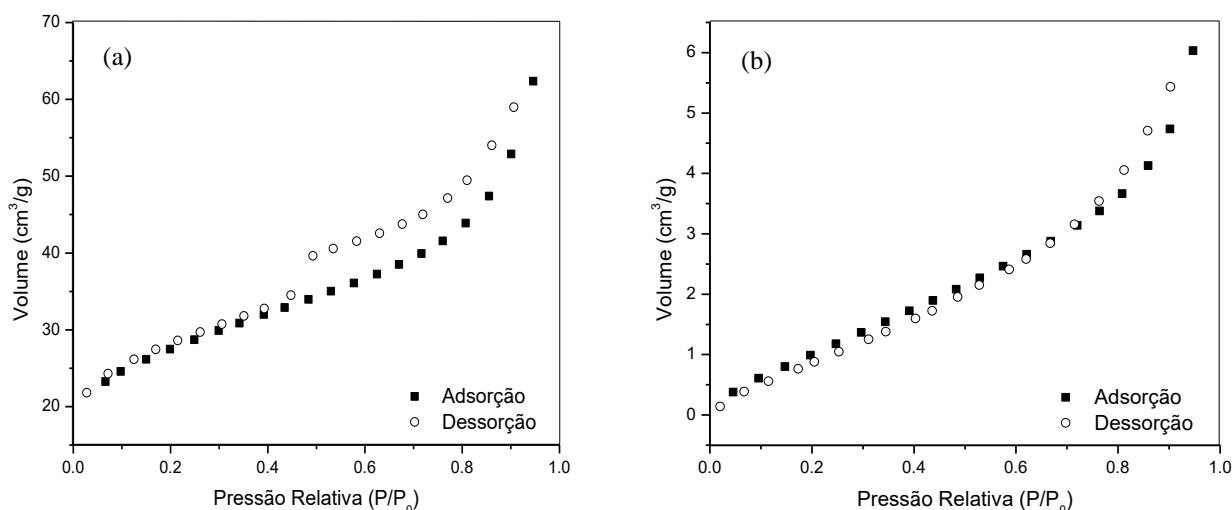
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Medidas de adsorção-dessorção de N₂-Análise textural

4.1.1 Análise textural antes do tratamento por adsorção

Os resultados obtidos com as medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio na superfície da argila Fluidigel® comercial (a) e organofílica (b) são mostrados na Figura 13 e na Tabela 8. De acordo com os resultados apresentados na Figura 13, para a argila Fluidigel® comercial, a isoterma obtida é do tipo IV-b com histerese H4. As isotermas do tipo IV são atribuídas para adsorventes mesoporosos e, frequentemente encontradas em óxidos mesoporosos, adsorventes industriais e peneiras moleculares mesoporosas). Já a histerese H4 é comumente relacionada às curvas do tipo I e II e faz referência a compostos como cristais agregados de zeólitas, zeólitas mesoporosas e carbonos micro-mesoporosos (THOMMES et al., 2015).

Figura 13: Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para (a) Fluidigel® comercial e (b) organofílica.



Os resultados da análise textural obtidos para a argila comercial (Tabela 8) mostram que este material apresenta realmente uma superfície composta por micro e mesoporos, sendo 71,8 % de mesoporos e 28,2% de microporos presentes em sua superfície.

Após a modificação química, a argila organofílica (Figura 13) passou a apresentar isoterma do tipo II, que caracteriza compostos macroporosos ou não porosos (THOMMES et al., 2015) e, como pode ser visto pela Tabela 8, houve uma diminuição tanto da área específica como do volume de poros quando comparados com a Fluidigel® comercial. Essa diminuição está atrelada ao fato do surfactante impedir a adsorção das moléculas de nitrogênio na superfície do material, diminuindo, assim, seus respectivos valores de área e volume de poros, confirmando a inserção do sal catiônico nos espaços interplanares do argilomineral (LOPES et al., 2011).

Tabela 8: Resultados da análise de fisissorção de N₂ para a argila Fluidigel® comercial e organofílica.

Amostra	Área específica (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)			dp (nm)
		Total	Mesoporos	Microporos	
Argila Comercial	91,3	0,093	0,066	0,026	2,11
		Porcentagem (%)	71	28	
Argila Organofílica	5,7	0,009	-	-	3,34
		Porcentagem (%)	-	-	

NASCIMENTO et al. (2014) também realizaram a modificação da Fluidigel® comercial fazendo uso do mesmo sal quaternário de amônio utilizado nesta pesquisa, porém com um processo de síntese química diferente obtendo em seus experimentos valores para área de 60 m².g⁻¹ para Fluidigel® comercial e 6 m².g⁻¹ após a modificação orgânica.

Com base nos dados de fisissorção de N₂, obteve-se também a distribuição do volume de mesoporos presentes na estrutura da argila Fluidigel® comercial, sendo essa determinada a partir do modelo BJH e mostrada pela Figura 14. A distribuição do volume de microporos, por sua vez, foi obtida segundo a metodologia de Dubinin-Astakhov e mostrada na Figura 15. Entretanto, para a argila Fluidigel® organofílica não foi possível obter a distribuição do volume de mesoporos e a distribuição do volume de microporos, uma vez que ocorreu o cruzamento das isotermas, o que impossibilita obter de forma confiável esses valores.

Figura 14: Distribuição do volume de mesoporos para a argila Fluidigel® comercial.

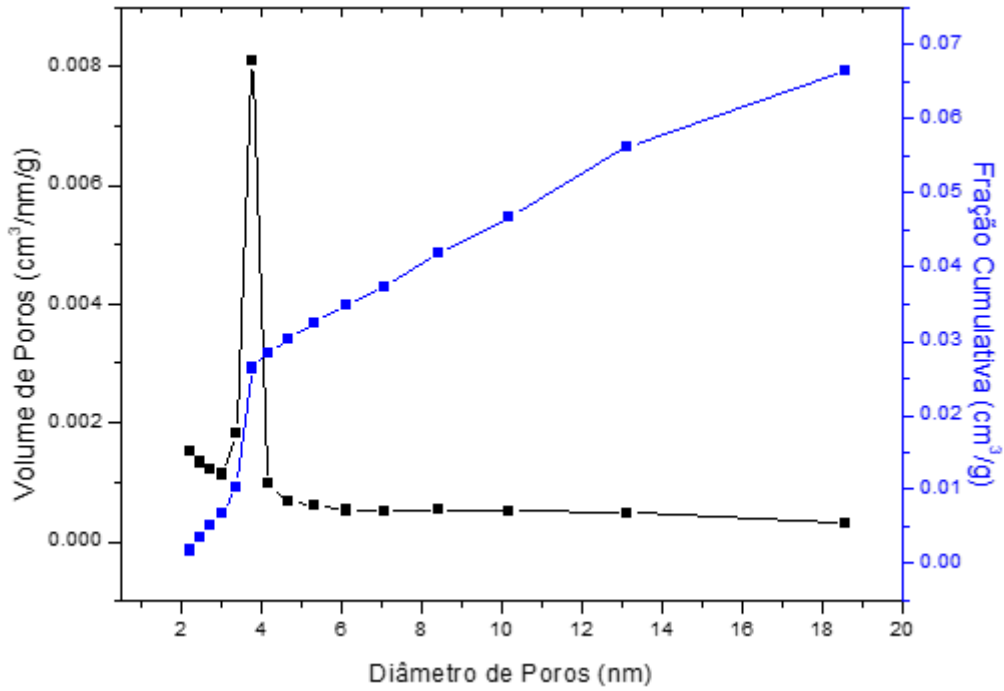
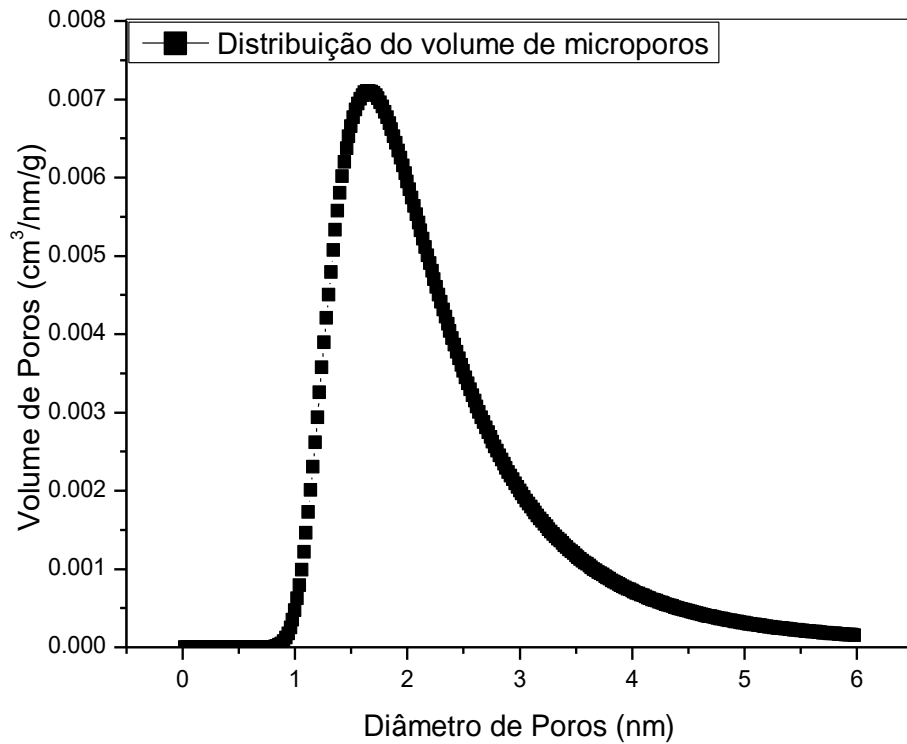


Figura 15: Distribuição do volume de microporos para as argilas Fluidigel® comercial.



4.1.2 Análise textural após o tratamento por adsorção

Para avaliar possíveis modificações texturais após a etapa de adsorção, análises de fisissorção de N₂ também foram realizadas para as amostras de argila organofílica dopadas com os herbicidas adsorvidos em sua superfície. De fato, como mostrado pelos dados apresentados na Tabela 9 ocorreu a diminuição da área específica para os dois casos estudados: adsorção da atrazina e adsorção do 2,4 D. Porém, o decréscimo nos valores obtidos para a área específica foi mais expressivo quando o adsorvente foi incorporado com o herbicida 2,4-D, fato este possivelmente atribuído a sua maior capacidade adsortiva no material argiloso ocasionando um maior preenchimento dos poros.

Tabela 9: Resultados da análise de fisissorção de N₂ para a argila organofílica incorporada com atrazina e 2,4-D.

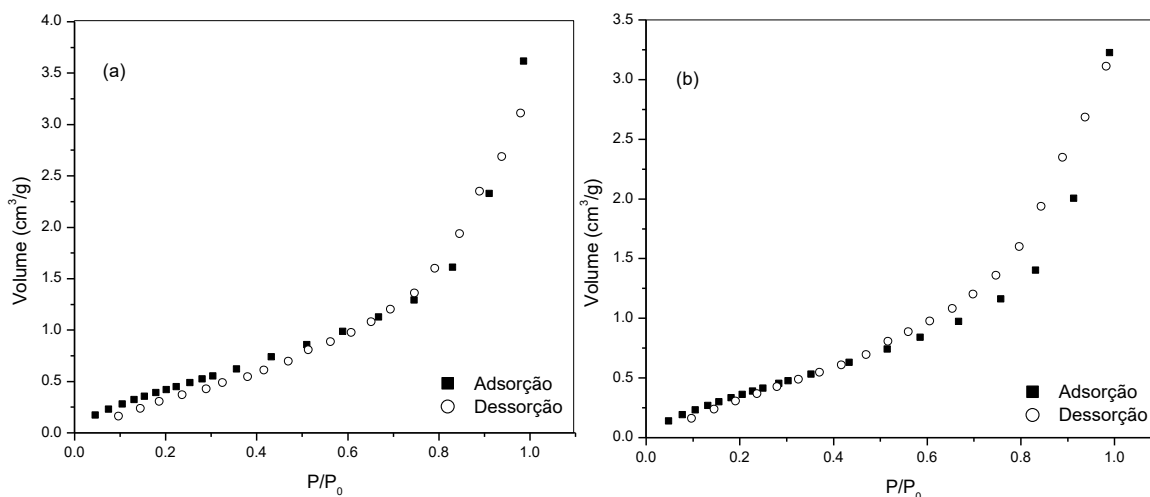
Amostra	Área (m²/g)	Volume total de poros (cm³/g)	Dp (nm)
Argila Organofílica +atrazina	4,14	0,0122	4
Argila Organofílica + 2,4-D	3,89	0,0107	4

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (Figura 16) não apresentaram mudanças significativas em seu formato, demonstrando assim, a mesma forma e as características texturais do material antes do processo de adsorção.

O aumento discreto do volume total de poros observado para o material após o processo de adsorção dos contaminantes pode ser explicado devido aos desvios das variáveis micro e macroscópicas envolvidas na própria análise. Como pode ser visto pela Figura 16, ocorre um leve cruzamento das isotermas, fato esse bem comum em biossorbentes e materiais que possuem área relativamente baixas. Por sua vez, esse fenômeno pode ocasionar alguns desvios na determinação das características dos poros presentes nos sólidos, o que explica esse discreto aumento. Apesar disso, não se nota uma mudança significativa nestes valores, o que implica que possivelmente a adsorção está

mais relacionada ao caráter químico organofílico do material do que à disponibilidade de poros propriamente dita ou que a mesma ocorre preferencialmente nos macroporos.

Figura 16: Isotermas de adsorção e dessorção para as argilas (a) organofílica + atrazina e (b) organofílica + 2,4-D.



4.2. Difração de raios X

4.2.1 Análise por difração de raios X antes do tratamento por adsorção

A Figura 17 mostra as curvas de DRX obtidas para as argilas comerciais e organofílicas antes do processo de adsorção. Notam-se picos não definidos, sugerindo que as amostras não possuem uma estrutura altamente cristalina. Os picos detectados antes de $2\theta = 10^\circ$ têm formato alargado típico de argilominerais (BERTAGNOLLI; SILVA, 2012), sendo a primeira reflexão em $2\theta = 7,01^\circ$. Como esperado, essa distância é aumentada quando o HDTMA é intercalado na estrutura da argila, antecipando o ângulo para $2\theta = 4,83^\circ$.

Pela Tabela 10 é possível verificar um aumento significativo da distância basal após o processo de organofilização. Esse fato comprova a intercalação efetiva dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares, o que corrobora a troca dos íons de sódio provenientes da argila comercial pelo surfactante catiônico utilizado como modificador químico no material (BERTAGNOLLI, 2010).

De fato, BEDIN (2014) e BERTAGNOLLI (2010) também observaram um aumento na distância interlamelar basal da argila com o processo de organofilização ao

estudarem a modificação da argila Fluidigel® comercial com sal quaternário de amônio, o mesmo utilizado neste trabalho, além da modificação das argilas Verde Lodo e Bofe com os sais quaternários cloreto de cetil piridínio e cloreto de benzalcônio, respectivamente.

Figura 17: Difração de raios X para as argilas Fluidigel® comercial e organofílica.

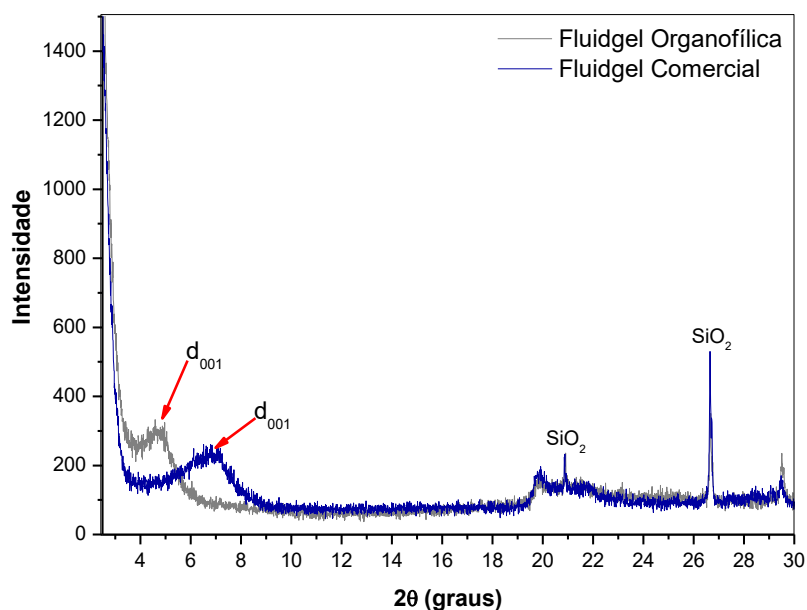


Tabela 10: Distância interlamelar basal das argilas comercial e organofílica.

Argila	2 θ (graus)	Distância Basal (pm)
Comercial	7,01	1260
Organofílica	4,83	1828

4.2.2 Análise por difração de raios X após o tratamento por adsorção

A Figura 18 (a) e (b) mostra os difratogramas obtidos com as análises de difração de raios X para amostras contaminadas com os herbicidas atrazina e 2,4 D, respectivamente, após o processo de adsorção. Nota-se pela Figura 18 (a) e (b) que após o processo de adsorção ocorreu uma desorganização estrutural do material adsorvente fazendo com que ocorresse um decréscimo na intensidade de todos os picos observados.

Isso pode ser verificado ao se comparar a distância basal da argila organofílica antes e após a incorporação dos herbicidas por adsorção, conforme apresentado na Tabela 11.

Figura 18: Difratogramas de raios X da argila organofílica incorporada com (a) atrazina e (b) 2,4-D.

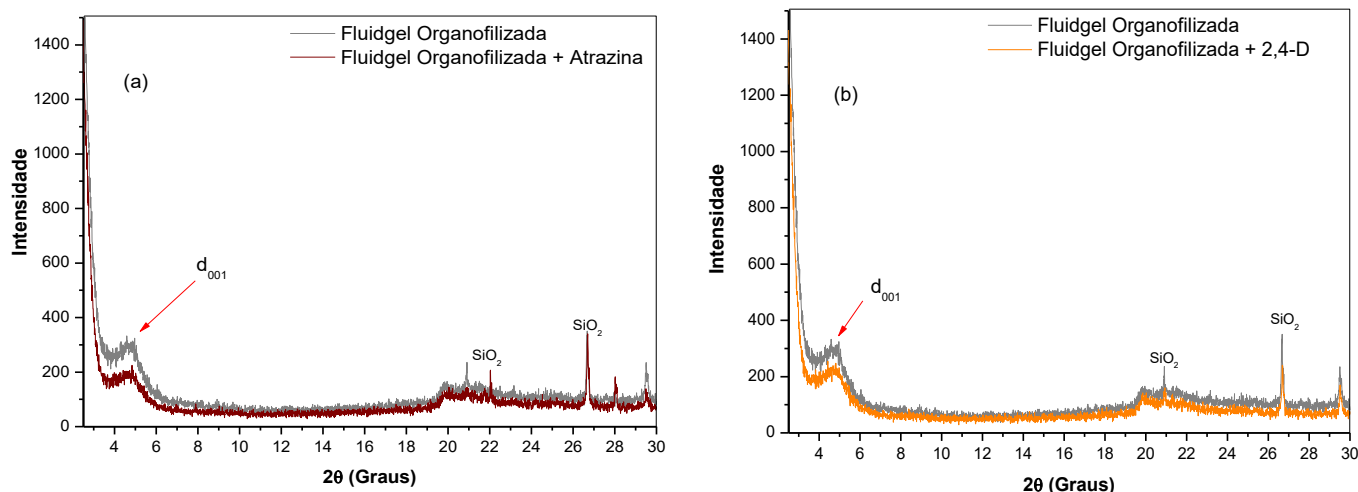


Tabela 11: Distância interlamelar basal da argila organofílica sintetizada e incorporada com os herbicidas atrazina e 2,4-D.

Argila	2 θ (graus)	Distância Basal (pm)
Organofílica	4,83	1828
Organofílica + atrazina	4,96	1780
Organofílica + 2,4-D	4,93	1791

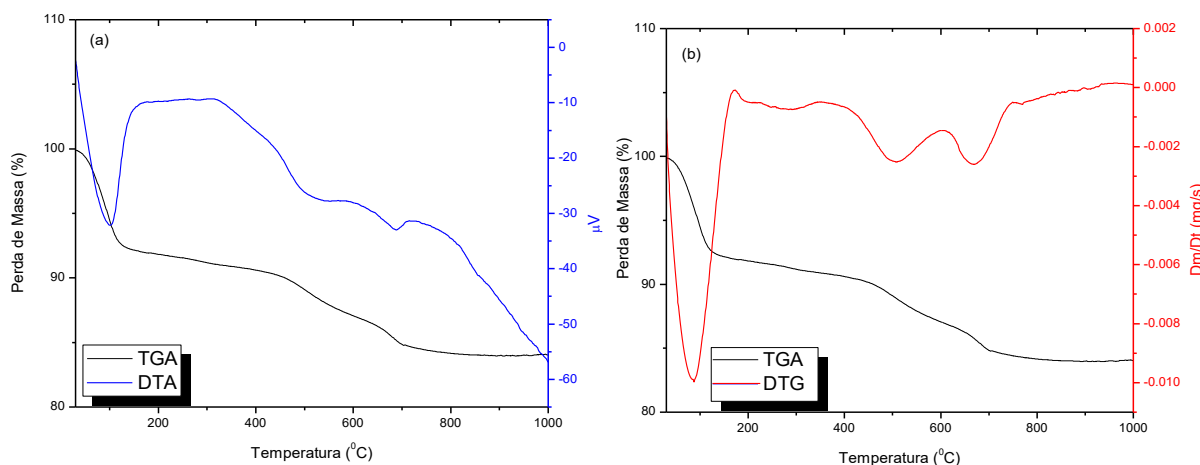
4.3. Análises térmicas

As Figuras 19 (a) e (b) apresentam os resultados obtidos com as análises térmicas TGA/DTA e TGA/DTGA, respectivamente. A curva de DTA (Figura 19 a) obtida para a argila comercial exibe um pico endotérmico a 100 °C, que corresponde à perda de água intercalada e adsorvida em sua estrutura (CANTUARIA et al., 2015). Verifica-se também a presença de outros dois picos endotérmicos, um a 530 °C, proveniente da perda de hidroxilas estruturais e outro a 690 °C, devido às mudanças estruturais causadas pela

destruição do retículo cristalino (CABRAL et al., 2009). O declínio da curva observado em torno de 800 °C indica a fusão do material (SANTOS, 1975).

Pela curva termogravimétrica (TGA), por sua vez, (Figura 19 b) é possível observar duas regiões de perdas de massa, a primeira da temperatura ambiente até aproximadamente 130 °C, atribuída à água livre e a segunda até 700 °C, referente à perda estrutural (CABRAL et al., 2009). A perda total de massa da temperatura ambiente até 1000 °C para a argila comercial foi de aproximadamente 15,87%.

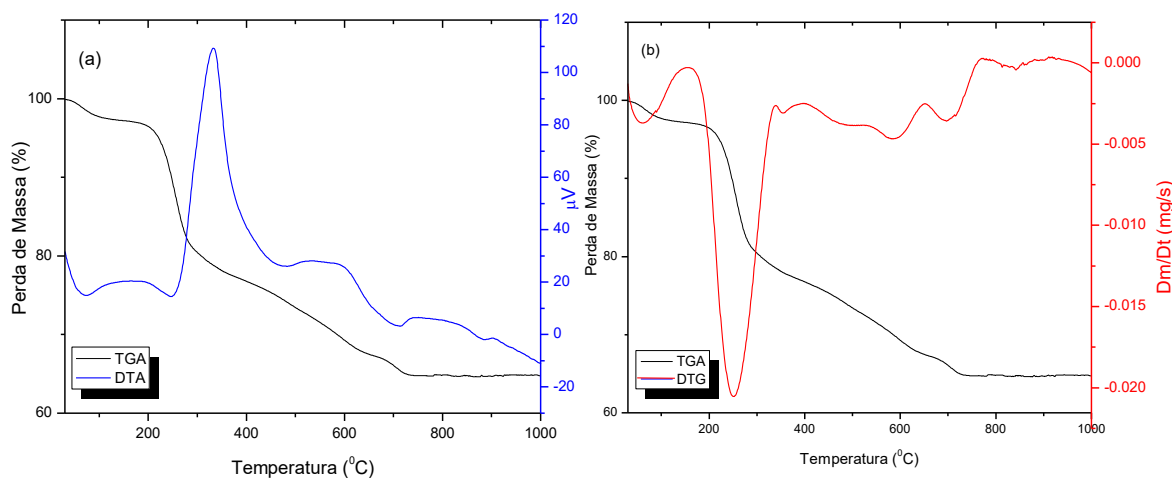
Figura 19: Curvas térmicas (a) TGA/DTA e (b) TGA/DTG para a argila Fluidgel® comercial.



Após a modificação química (Figura 20) a argila passa a exibir um pico exotérmico (Figura 20 a) na região de temperatura entre 250 e 480 °C, que é atribuído à decomposição do HDTMA, após a etapa de liberação da água adsorvida fisicamente. Na região entre 650 e 900 °C é possível observar dois picos endotérmicos: o primeiro deve-se a decomposição do sal residual e o segundo à combustão de resíduos carbonáceos (CABRAL et al., 2009).

A curva termogravimétrica (TGA) obtida para a argila Fluidgel® organofílica (Figura 20 b) apresenta três regiões de perda de massa, a primeira região ocorre da temperatura ambiente até aproximadamente 100 °C que corresponde à água livre adsorvida; a segunda inflexão observada até 420 °C é relativa à decomposição inicial do sal orgânico e a terceira em temperaturas até 730 °C pode ser atribuída à decomposição final do sal (CABRAL et al., 2009). Desta forma, a perda total de massa para a argila modificada quimicamente com HDTMA, da temperatura ambiente até 1000 °C, foi de aproximadamente 35,2%.

Figura 20: Curvas térmicas (a) TGA/DTA e (b) TGA/DTG para a argila Fluidigel® organofílica.



4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia com Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

4.4.1 MEV e EDX antes do tratamento por adsorção

Pelas micrografias apresentadas na Figura 21 para a argila Fluidigel® comercial e na Figura 23 para Fluidigel® modificada quimicamente foi possível observar que os materiais apresentam uma superfície bastante heterogênea e com muitas irregularidades, não sendo possível detectar a presença de poros nas ampliações analisadas (100, 500, 1000 e 5000 vezes). É possível ainda visualizar leves ondulações que provavelmente indicam o empilhamento das camadas do material, além de não apresentarem um formato definido em sua superfície. Resultados similares foram encontrados por BEDIN (2014), SANTOS (1975) e CANTUARIA et al. (2015).

As análises químicas semi-quantitativas determinadas por EDX (ou EDS) para as argilas Fluidigel® comercial e Fluidigel® organofílica são mostradas nas Figuras 22 e 24. Nota-se que a argila Fluidigel® comercial é constituída basicamente de silício, oxigênio, ferro e alumínio, compostos esses que são os constituintes químicos principais dos argilominerais pertencentes ao grupo das esmectitas (BARBOSA et al., 2006).

Figura 21: Micrografia da argila Fluidigel® comercial: ampliações de (a) 100, (b) 500, (c) 1000 e (d) 5000 vezes.

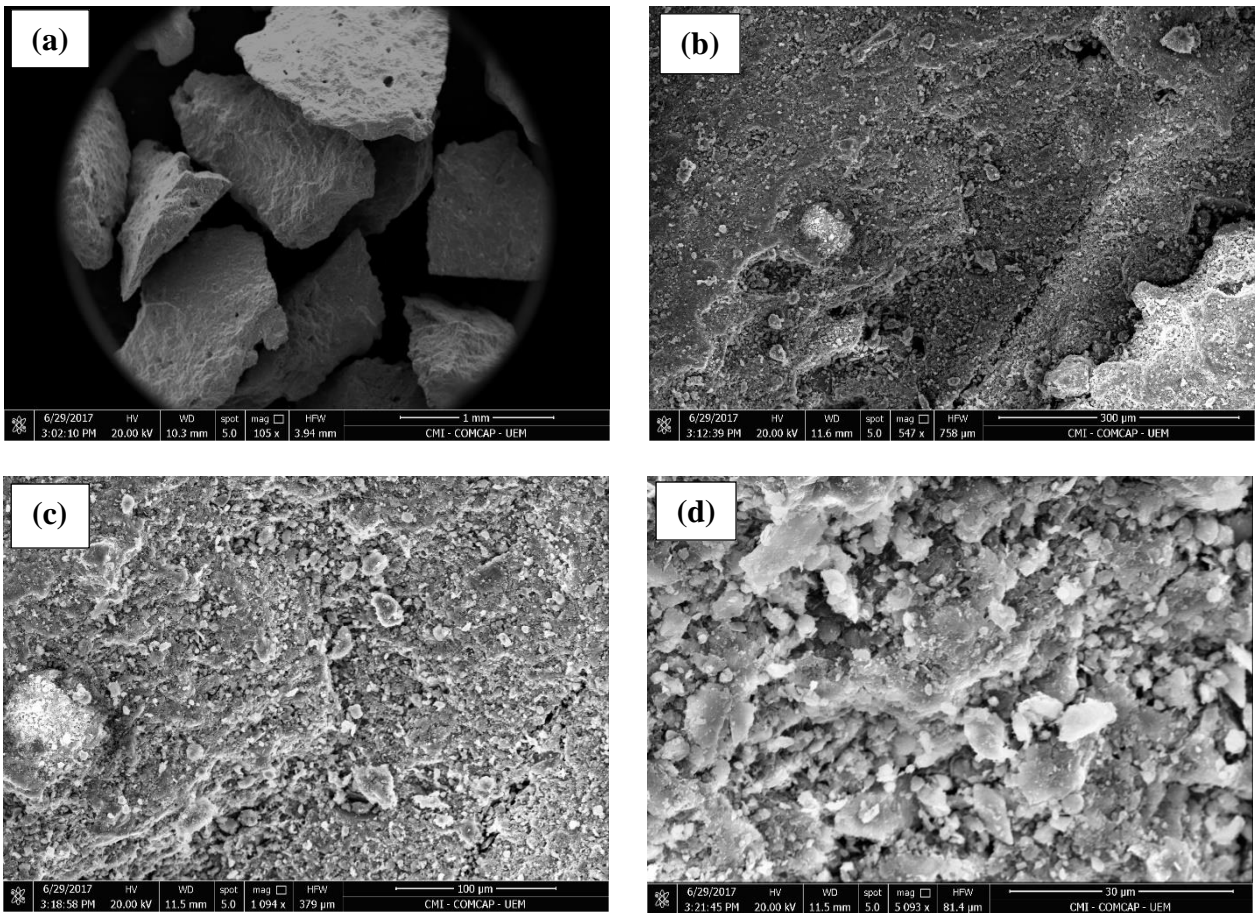
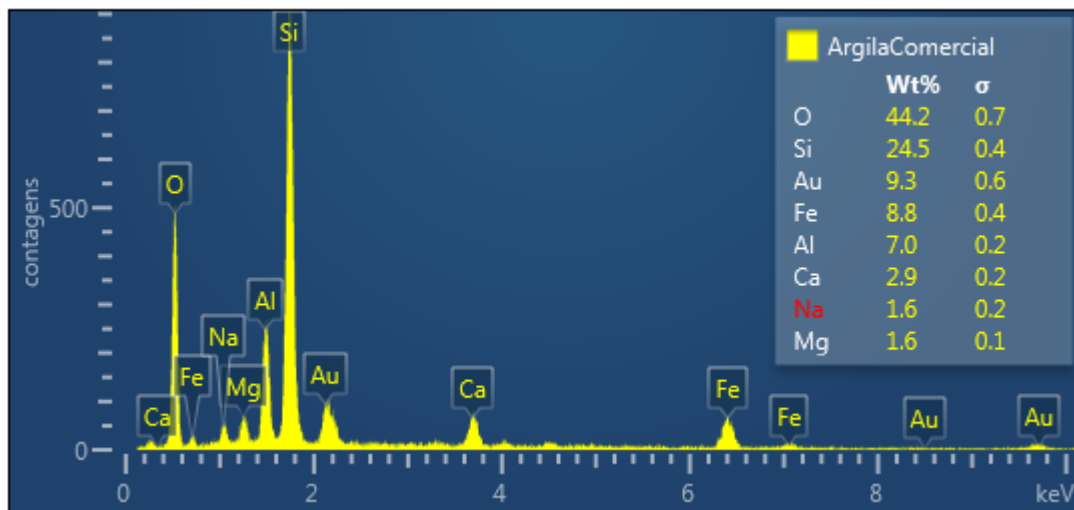


Figura 22: EDS para a argila Fluidigel® comercial.



Após a etapa de organofilização, verifica-se a ausência do íon sódio e o aparecimento de uma quantidade considerável de carbono na composição química da argila (Figura 24). Com a troca catiônica proveniente da síntese química do material o cátion sódio antes presente na amostra foi substituído pelos cátions alquil amônio do sal quartenário utilizado para organofilização, corroborando que a etapa de organofilização da argila foi realizada com êxito. Não foi possível identificar a presença de bromo na amostra após a síntese química, o que mostra que o processo de lavagem foi fundamental para retirada de todo o sal não reagido da superfície do material e, desta forma, não ocorresse uma possível contaminação do efluente aquoso contendo os herbicidas com o bromo não reagido durante os ensaios de adsorção.

Figura 23: Micrografia da argila Fluidigel® organofílica: ampliações de (a) 100, (b) 500, (c) 1000 e (d) 5000 vezes.

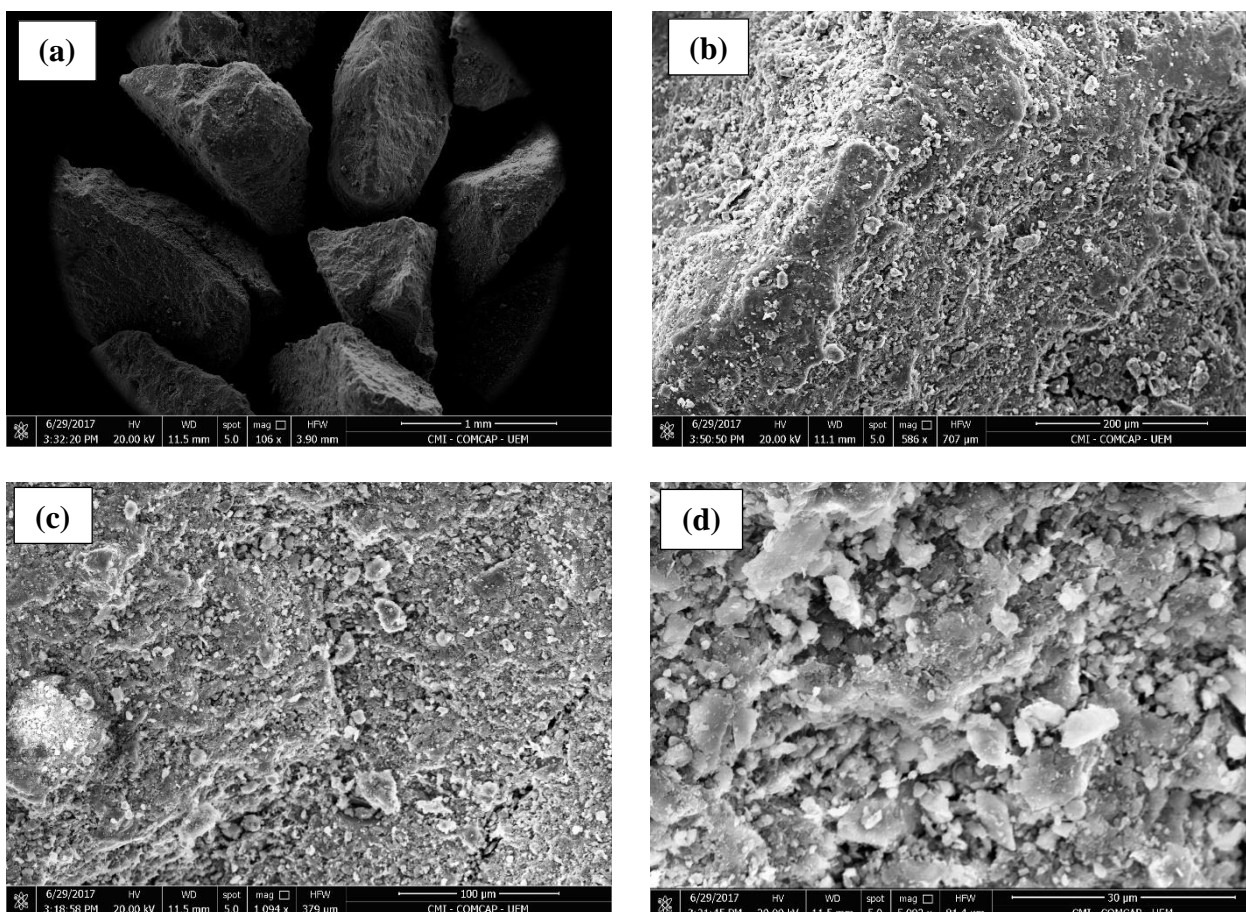
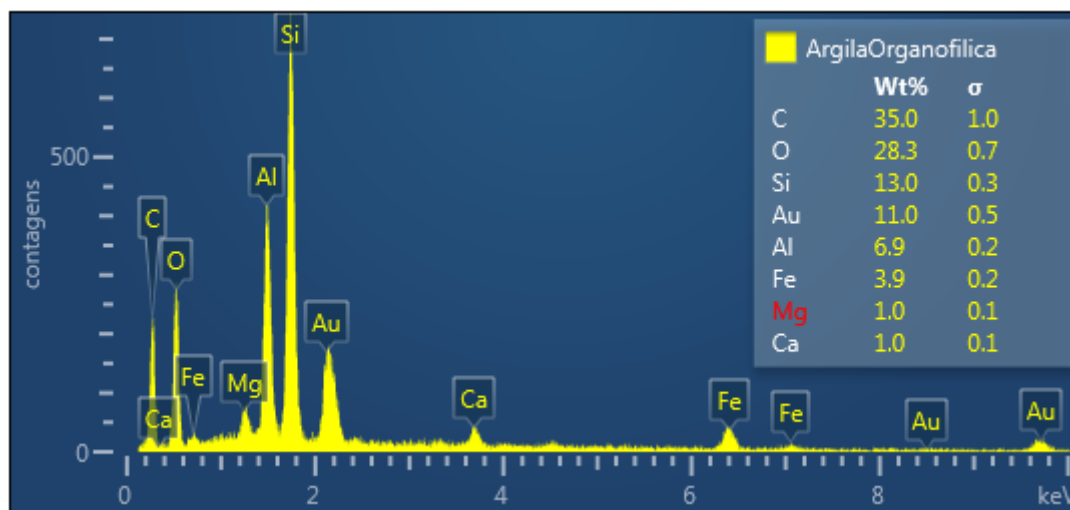


Figura 24: EDS para a argila Fluidgel® organofílica.



4.4.2 MEV e EDX após tratamento por adsorção

Quando se compara a argila organofílica antes e após o processo de adsorção dos herbicidas atrazina (Figura 25) e 2,4-D (Figura 26), pode-se notar um entumescimento das partículas provavelmente ocasionado pela incorporação do adsorvato na superfície do material argiloso, contribuindo para o aumento da heterogeneidade e irregularidade superficial do composto. Apesar de uma morfologia bem complexa, é possível notar que para a argila organofílica contaminada com o herbicida 2,4-D, as mudanças morfológicas foram mais significativas, o que mais uma vez pode ser explicado devido à maior quantidade de contaminante orgânico presente no material após a etapa de adsorção.

Comparando-se o resultado de EDX obtido para a argila organofílica (Figura 24) com os obtidos após a adsorção dos adsorbatos (Figuras 26 e 28) observa-se, principalmente para a argila organofílica incorporada com o herbicida 2,4-D (Figura 28), a presença de cloro em sua composição química superficial. O 2,4-D é um herbicida pertencente à família dos organoclorados, logo era de se esperar o aparecimento deste elemento na composição química do material após o processo de adsorção.

Figura 25: Micrografia da argila Fluidigel® organofílica contaminada com atrazina: ampliações de (a) 100, (b) 500, (c) 1000 e (d) 5000 vezes.

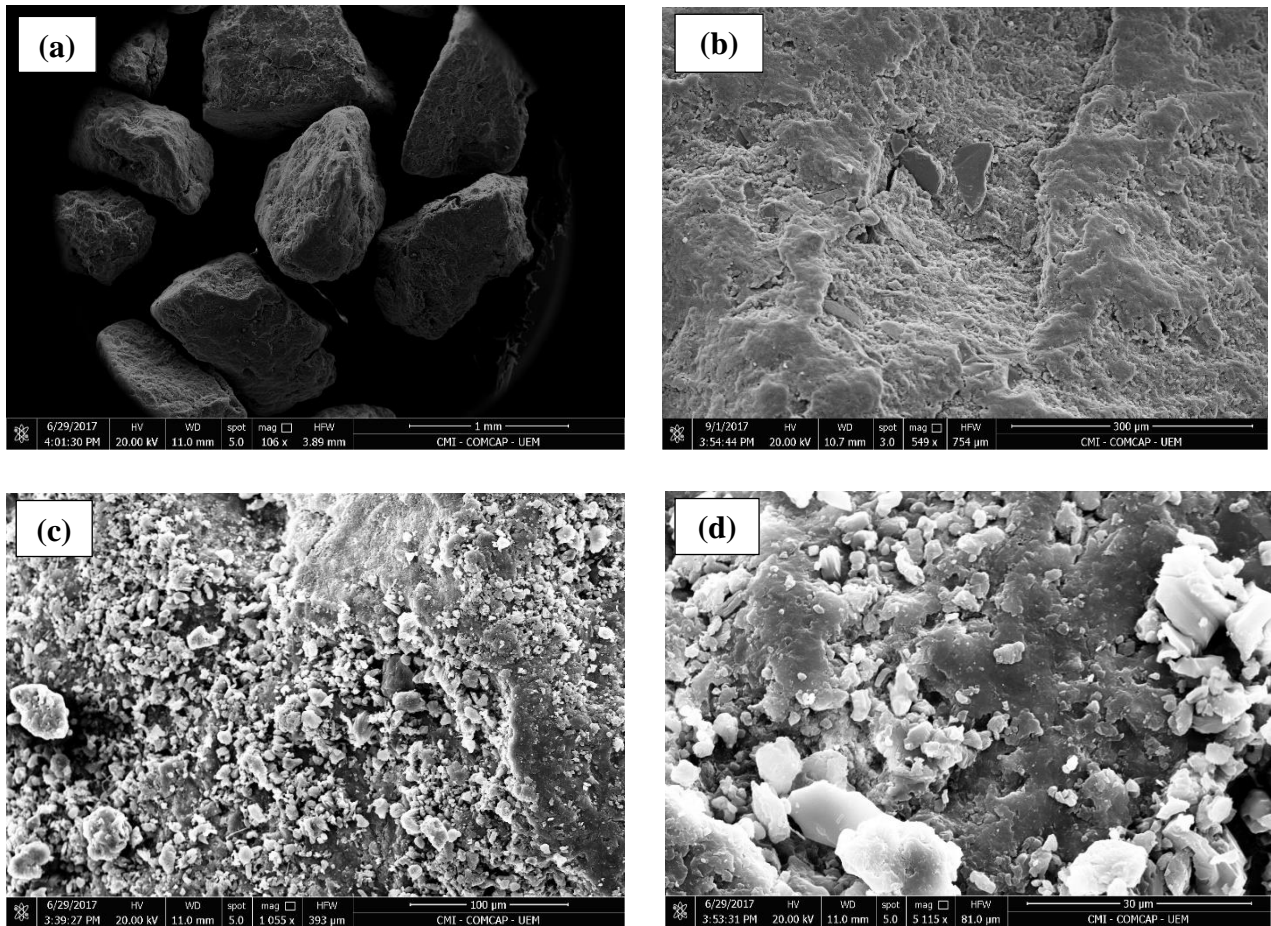
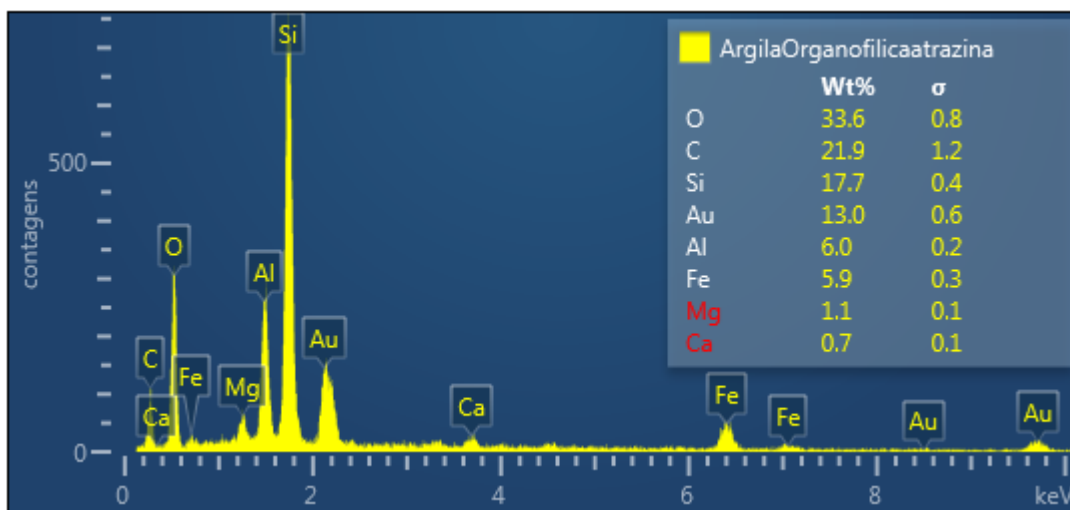


Figura 26: EDS para a argila organofílica incorporada com atrazina.



Para a atrazina a presença de cloro na superfície do material adsorvente não foi observada, embora este contaminante também faça parte do grupo dos herbicidas constituídos por elemento cloro em sua composição. Esse fato pode ser explicado ao se comparar a capacidade de adsorção da argila em relação aos dois compostos. Para o 2,4-D a argila apresenta uma capacidade de adsorção superior à da atrazina, não sendo assim possível a quantificação de certos elementos químicos oriundos da adsorção de atrazina na superfície do argilomineral pelo equipamento utilizado. Da mesma forma, a quantidade de carbono presente na superfície da argila foi maior quando o processo de adsorção ocorreu na presença do contaminante 2,4 D demonstrando, assim, a sua maior capacidade em adsorver este contaminante orgânico.

Figura 27: Micrografia da argila Fluidigel® organofílica contaminada com 2,4-D ampliações: de (a) 100, (b) 500, (c) 1000 e (d) 5000 vezes.

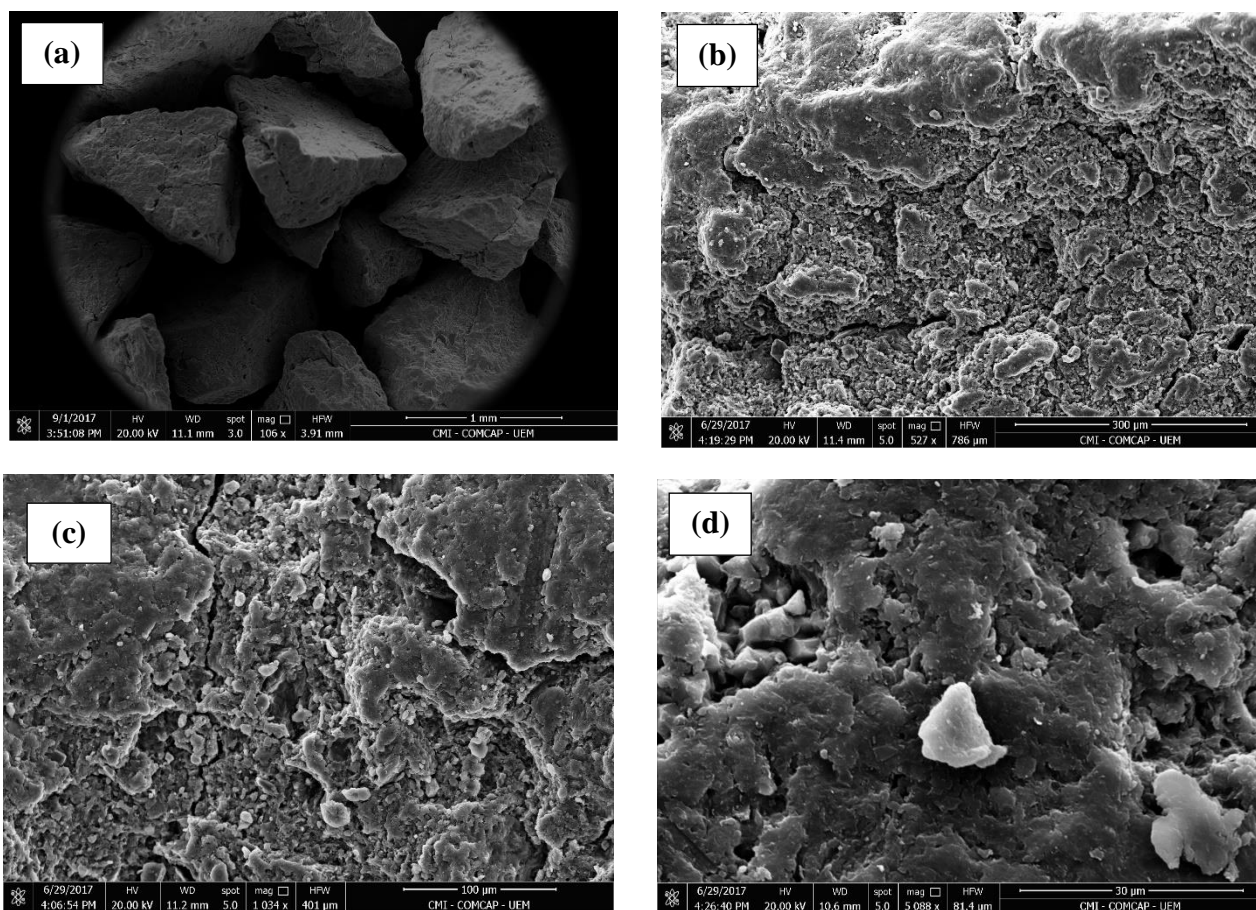
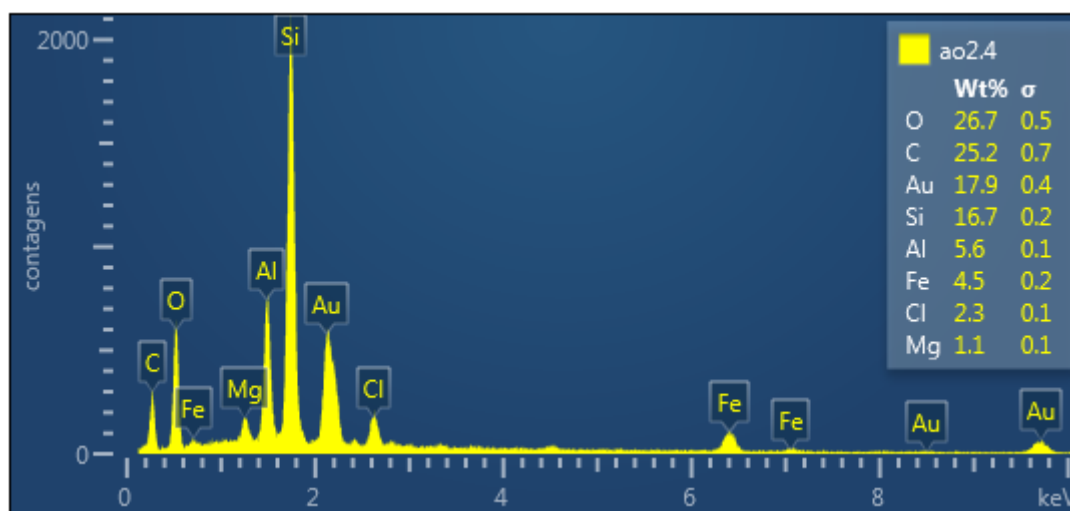


Figura 28: EDS para a argila organofílica incorporada com 2,4 D.



4.5. Potencial Zeta

Os resultados obtidos com as medidas de potencial zeta realizadas visando determinar a carga líquida superficial do material, independente da influência que essa pode vir a sofrer em função de alterações de pH do meio, estão apresentados na Tabela 12. Como era de se esperar, houve modificação na carga superficial do material após a síntese química. Os fatores que afetam o potencial zeta podem estar atribuídos a agentes modificadores de superfície em geral e, como foi intercalado um surfactante na estrutura do material, o mesmo pode ter contribuído para alteração da carga superficial líquida da argila.

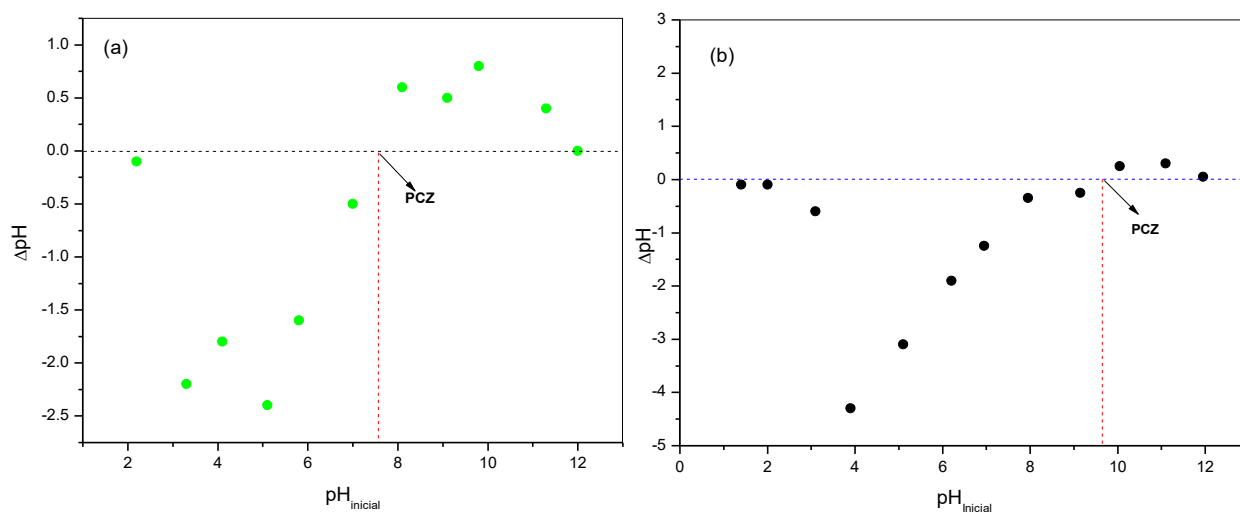
Tabela 12: Potencial Zeta para argila comercial e organofílica.

Composto	Potencial Zeta	Média
Fluidigel® comercial	-23,70	-23,53
	-23,65	
	-23,23	
Fluidigel® organofílica	31,95	31,44
	32,49	
	29,88	

4.6. Potencial de Carga Zero (PCZ)

As Figuras 29 (a) e (b) apresentam os resultados obtidos com as análises do potencial de carga zero para a argila Fluidigel® comercial e Fluidigel® organofílica, respectivamente. É possível observar que o tratamento químico modifica o comportamento da carga elétrica da superfície do adsorvente, uma vez que a argila Fluidigel® comercial possui PCZ entre 7 e 8 e após o processo de organofilização, este é alterado para um valor compreendido entre 9 e 10. O PCZ possibilita compreender como a densidade de cargas elétricas varia conforme a modificação do pH do meio, podendo, assim, determinar em qual faixa de pH o material estará carregado positivamente ou negativamente. Esta análise possibilita compreender futuramente se a característica elétrica do adsorvente pode vir a contribuir no fenômeno da adsorção dos herbicidas avaliados neste trabalho.

Figura 29: Potencial de carga zero (a) argila Fluidigel® comercial e (b) argila Fluidigel® organofílica.



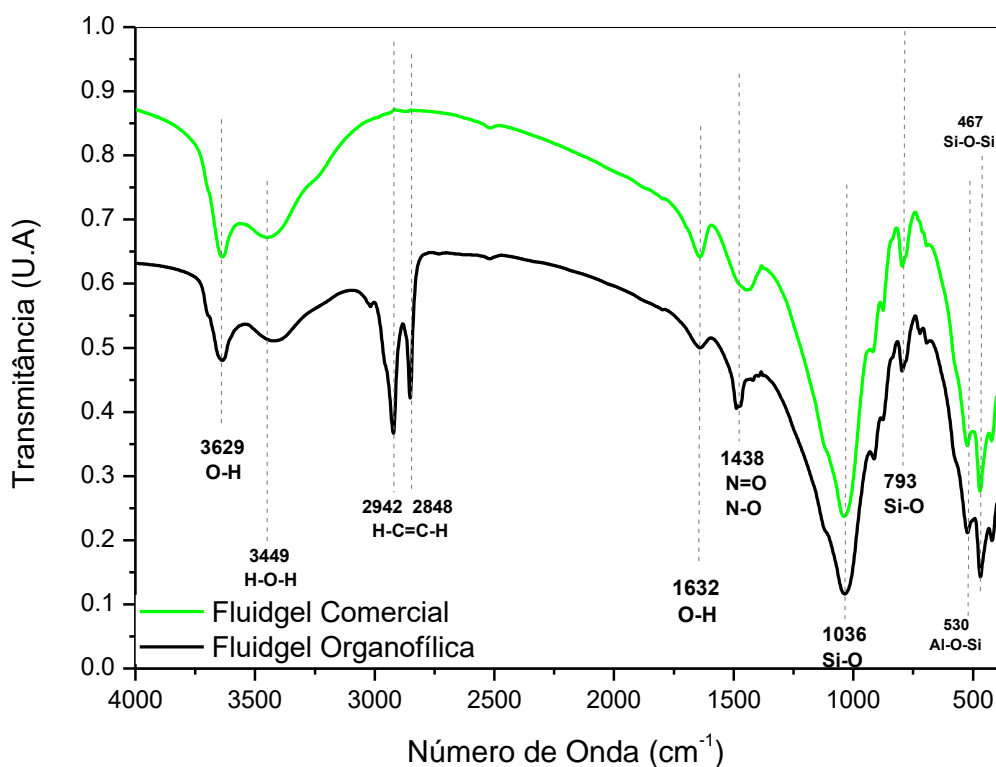
4.7. Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

4.7.1 FTIR antes do tratamento por adsorção

As Figuras 30 (a) e (b) apresentam os espectros de FTIR obtidos para as argilas Fluidigel® comercial e organofílica, respectivamente. Pela identificação dos componentes químicos (Figura 30), observa-se a presença de grupos OH que correspondem aos

estiramentos 3629 e 1632 cm^{-1} ; deformações características de grupos SiO, nas regiões de 793 e 1036 cm^{-1} ; de grupos Si_2O e AlOSi detectados em 467 e 530 cm^{-1} , respectivamente (CANTUARIA et al., 2015). Nota-se ainda H_2O e NO nas bandas de 3449 cm^{-1} e 1438 cm^{-1} , respectivamente (CANTUARIA et al., 2015), em ambas as amostras. O par de bandas na faixa de 2848 e 2942 cm^{-1} , que aparece somente para a argila modificada quimicamente, é devido às vibrações do estiramento simétricos e assimétricos do grupo CH_2 proveniente do componente orgânico na etapa de síntese química (ARAÚJO et al., 2006).

Figura 30: Espectro de FTIR para as argilas Fluidgel® comercial e organofílica.

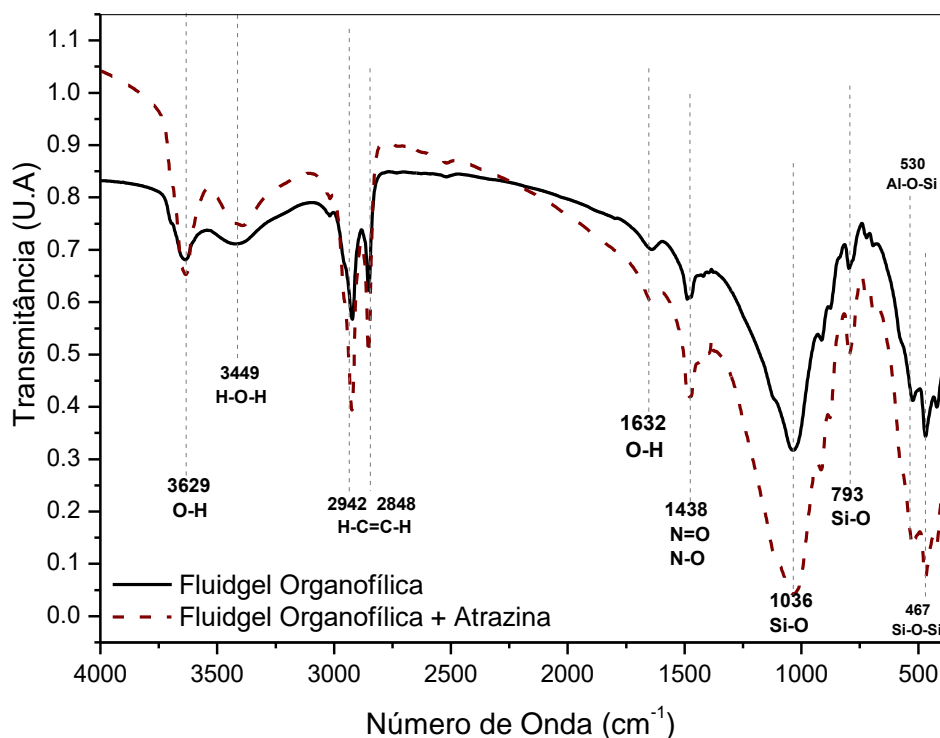


Os grupos funcionais dos herbicidas também foram investigados por FTIR (Apêndice A, Figuras A1 e A2).

4.7.2 FTIR após tratamento por adsorção

A Figura 31 mostra o comparativo dos espectros obtidos para argila Fluidgel® modificada quimicamente (argila organofílica) e argila organofílica dopada com atrazina, após a etapa de adsorção.

Figura 31: Espectro de FTIR para a argila Fluidgel® organofílica e argila organofílica incorporada com atrazina.

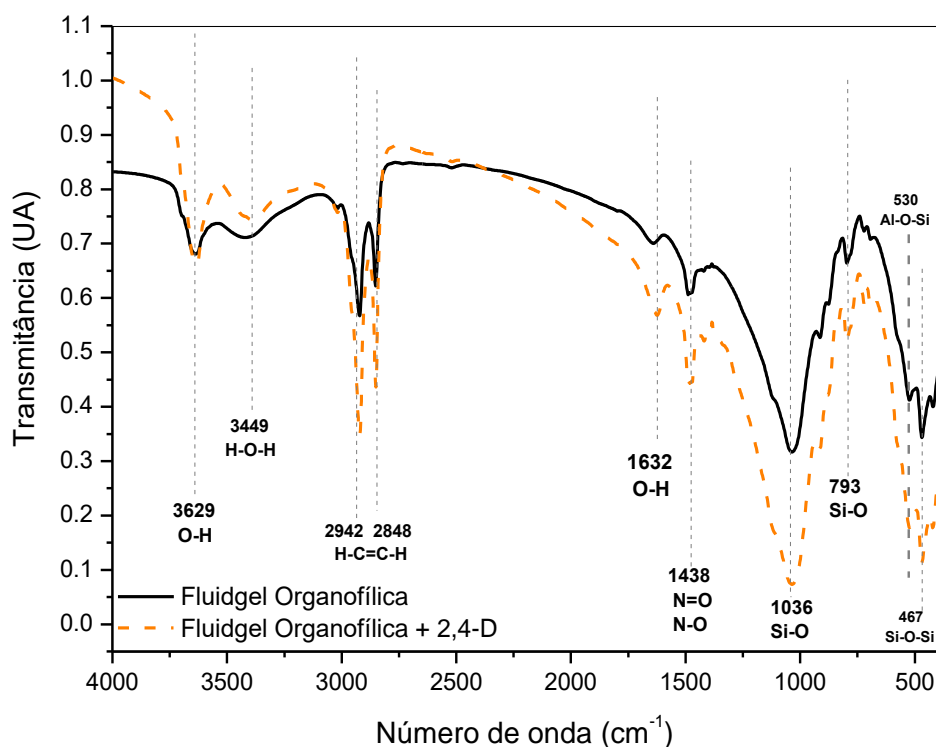


Observa-se no espectro obtido para a argila dopada com atrazina um aumento da intensidade do estiramento relacionado ao grupamento OH em 3629 e 1632 cm^{-1} . Esse aumento pode estar relacionado com possíveis interações do tipo ponte de hidrogênio entre o herbicida e os constituintes químicos da argila. A modificação da banda em 3449 cm^{-1} indica presença de água na amostra, não evidenciando interações químicas entre os materiais.

Fato interessante pode ser visto nos estiramentos simétricos e assimétricos referente ao grupo CH_2 em que foi possível observar um aumento da intensidade do mesmo após a etapa de adsorção do contaminante, o que demonstra o surgimento de constituintes orgânicos na composição química do material, além da própria atrazina possuir uma banda compreendida nesta região. Ao se investigar o espectro FTIR da atrazina, é possível constatar vários estiramentos compreendidos na faixa entre 1600 a 1000 cm^{-1} , o que pode explicar o aumento da intensidade dos picos em 1438 e 1036 cm^{-1} do adsorvente após o processo adsortivo. Essas alterações também podem estar relacionadas a efeitos indutivos dos pares de elétrons livres dos grupos oxigenados presentes na estrutura do material.

A Figura 32, por sua vez, mostra o comparativo dos espectros obtidos para argila Fluidigel® modificada quimicamente (argila organofílica) e argila organofílica dopada com o herbicida 2,4 D, após a etapa de adsorção.

Figura 32: Espectro de FTIR para a argila Fluidigel® organofílica e argila organofílica incorporada com 2,4-D.



Quando se compara os espectros obtidos antes e após a etapa de adsorção do herbicida 2,4-D (Figura 32), observa-se similaridade com a diferenciação dos picos, assim como os já discutidos para a atrazina. Verifica-se um aumento do grupamento OH em 3629 e 1632 cm^{-1} , o que pode também estar relacionado com interações do tipo ponte de hidrogênio entre os participantes da adsorção. Da mesma forma que o observado para a atrazina, o 2,4-D apresenta uma grande quantidade de picos intensos compreendidos na faixa entre 1600 a 1000 cm^{-1} , o que pode estar contribuindo para o aumento expressivo da banda em 1036 cm^{-1} . Observa-se ainda um aumento da intensidade do estiramento simétrico e assimétrico referente ao grupamento CH_2 , em função do aumento da quantidade do composto orgânico na superfície da argila após o processo de adsorção. Contudo, ao se comparar este estiramento no espectro obtido para a atrazina com o espectro obtido para o herbicida 2,4-D, verifica-se que, para o último, este é ligeiramente

maior, isso é devido à maior capacidade de adsorção da argila quando este herbicida é adsorvido. Este comportamento já era esperado e está de acordo com as análises e com as justificativas já apresentadas ao se discutir a técnica de EDS.

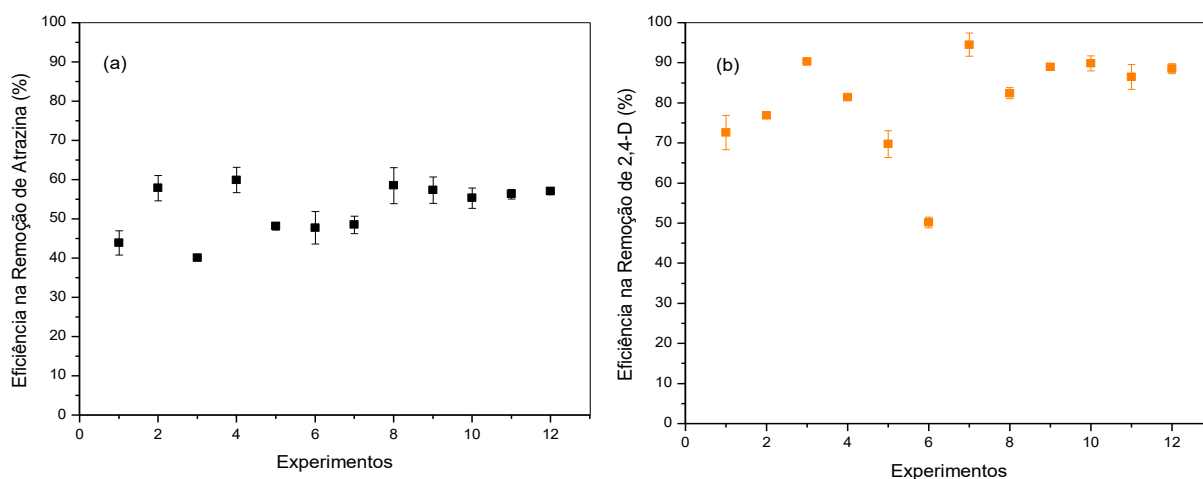
4.8. Avaliação da Remoção dos Herbicidas Atrazina e 2,4-D em Argilas Organofílicas

Os ensaios experimentais para avaliar a remoção de cada herbicida foram realizados de forma ordenada mantendo-se constante o volume de solução em 25 mL e concentração inicial de herbicida em 5 mg.L⁻¹, conforme já mencionado anteriormente. A ordem dos ensaios e os resultados são mostrados na Tabela 13 e na Figura 33.

Tabela 13: Matriz do modelo experimental dos fatores.

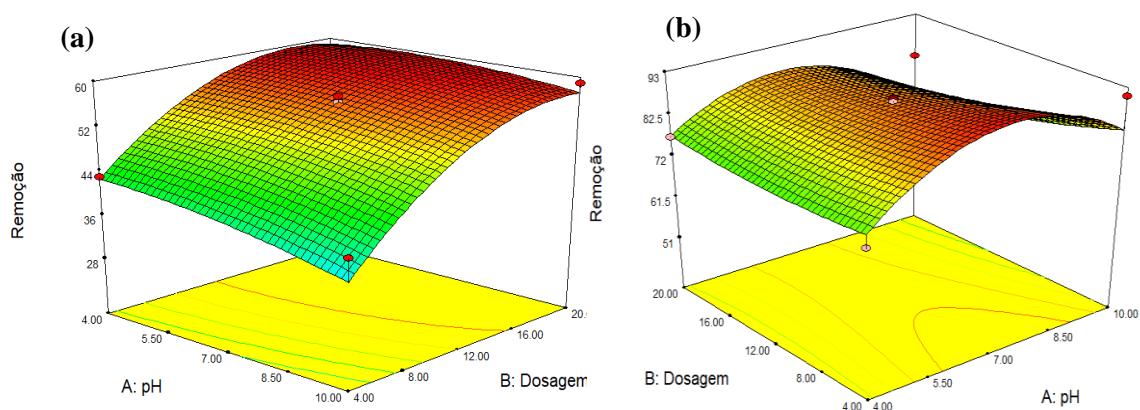
Ensaio	X1	X2	%Remoção de Atrazina	%Remoção de 2,4-D
1	-1	-1	43,91	74,09
2	-1	1	57,86	77,09
3	+1	-1	40,05	90,86
4	+1	+1	59,93	82,02
5	- α	0	58,16	67,82
6	+ α	0	47,76	51,79
7	0	- α	28,50	93,01
8	0	+ α	58,51	80,72
9	0	0	57,34	87,95
10	0	0	55,32	87,61
11	0	0	55,48	87,00
12	0	0	56,77	88,51

Figura 33: Ensaio da remoção dos herbicidas (a) atrazina e (b) 2,4-D.



Com o auxílio do *software* Desing Expert realizou-se a análise dos fatores que poderiam influenciar no processo de adsorção. As Figuras 34 (a) e (b) apresentam a superfície de resposta para os efeitos de pH e da dosagem de adsorvente na remoção da atrazina e do 2,4-D, respectivamente.

Figura 34: Superfície de resposta para os efeitos de pH e da dosagem de adsorvente na remoção da (a) atrazina (a) e do (b) 2,4-D.

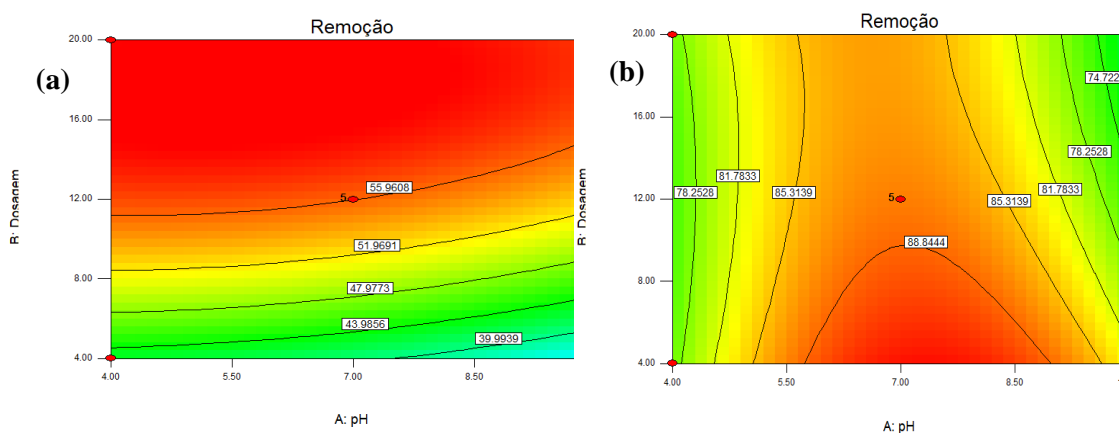


Como pode ser visto pela superfície de resposta [Figura 34 (a)], o pH não se mostrou um parâmetro importante na remoção de atrazina. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por SANTOS et al. (2013) que investigaram a capacidade de adsorção do corante laranja sintético fazendo uso de argila organofílica e com os obtidos por STOFELA et al. (2015) que utilizaram a argila organofílica Spectrogel na remoção de águas contaminadas com tolueno. Em contrapartida, a taxa de remoção aumenta com

o aumento da quantidade de adsorvente no sistema. Esse fato se deve, provavelmente, à maior quantidade de sítios ativos presentes em função de uma área maior disponível facilitando assim, a adsorção do herbicida na superfície sólida do material (RAGHUVANSHI; SINGH; KAUSHIK, 2004). Comportamento semelhante foi obtido por COLDEBELLA et al. (2016) ao estudarem a bioadsorção da atrazina em casca de moringa oleífera Lam, no qual os autores observaram uma melhor remoção fazendo uso de dosagens maiores de adsorvente.

Todavia, quando se analisa a superfície de resposta obtida para o herbicida 2,4-D (Figura 34-b), nota-se o comportamento inverso, pois neste a dosagem não demonstrou influência na remoção do contaminante, ao passo que o pH sim, podendo ser visto pela curva de contorno (Figura 35-b) que em valores de pH próximo a 7 a região apresenta melhores respostas para a remoção do contaminante. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por DEHGHANI (2014), que realizou a adsorção de 2,4-D em carvão ativado granular, observando que em valores de pH compreendido na faixa de 3 a 7 foram obtidas as melhores capacidades de adsorção, sendo o pH 3 ligeiramente superior. No caso deste estudo, o pH 7 está abaixo do pH de carga zero da argila organofílica. Logo, a superfície da mesma se encontra carregada positivamente e o 2,4-D encontra-se desprotonado com carga parcial negativa quando seu $\text{pH} > \text{pK}_a$, ou seja, valores de pH superiores a 2,8, logo, possivelmente a atração eletrostática está favorecendo a interação entre o material adsorvente e o herbicida 2,4-D e favorecendo, assim a remoção do mesmo nesta faixa de pH.

Figura 35: Mapas de contorno para remoção dos herbicidas (a) atrazina e (b) 2,4-D.



As equações 35 e 36 representam a regressão não linear do modelo ajustada aos dados experimentais obtidos para os herbicidas atrazina e 2,4-D, respectivamente.

$$R(\%) = 20,7 + 3,8.pH - 0,32.pH^2 + 2,5.D - 0,07.D^2 + 0,05.pH.D \quad (35)$$

$$R(\%) = 19,2 + 20,3.pH - 0,02.D - 0,12.pH.D - 1,35.pH^2 + 0,02.D^2 \quad (36)$$

Em que pH representa o pH avaliado nos ensaios de adsorção e D equivale à dosagem de adsorvente (g/L).

O coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,95 para os experimentos de remoção de atrazina e 0,76 para o 2,4-D, mostrando que 95 e 76 % dos experimentos foram previstos pelos modelos.

A Tabela 14 mostra a validação dos modelos pela análise da variância (ANOVA) entre os valores experimentais e os calculados.

Tabela 14: Teste de análise de variância (ANOVA) para o modelo.

Herbicidas	Variância	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab
Atrazina	Regressão	1003,6	5	200,7	28,3	4,28
	Resíduo	49,59	7	7,1		
	Total	1053,2				
2,4-D	Regressão	1189,9	5	238	4,36	3,97
	Resíduo	382,4	7	54,6		
	Total	1572,3				

A Tabela ANOVA mostrou pelo teste F que os modelos foram válidos com 95% de confiança, constatando sua boa aplicabilidade na predição dos dados.

Com os valores ótimos obtidos de acordo com o planejamento composto central rotacional, pode-se encontrar a capacidade máxima de remoção dos contaminantes. Observa-se pelos dados apresentados na Tabela 15 que os valores críticos previstos pelos modelos foram bem próximos dos encontrados experimentalmente. Para atrazina o modelo previa um valor de 60,71% e esse é muito próximo do obtido experimentalmente 61,37%. Já no que diz respeito ao 2,4-D o modelo previa 91,68% e em experimentos em

laboratório se encontrou o valor de 92,05%. Os valores de pH para atrazina e dosagem para o 2,4-D foram definidos conforme as respostas experimentais. Como a dosagem de adsorvente não é uma variável significativa na remoção de 2,4-D optou-se por fazer uso de um valor inferior ao proposto pelo modelo. Quanto ao pH do meio, optou-se em trabalhar na adsorção de atrazina com o mesmo próximo da neutralidade.

Tabela 15: Valores ótimos para adsorção de atrazina e 2,4-D em argila organofílica.

Herbicidas	Efeitos	Modelo	Experimental
Atrazina	pH	7,56	7
	Dosagem (g/L)	20,54	20
	%Remoção	60,71	61,37
2,4-D	pH	7	7
	Dosagem (g/L)	4,65	2
	%Remoção	91,68	92,05

As Tabelas 16 e 17 apresentam valores encontrados na literatura para remoção de atrazina e de 2,4 D, respectivamente, em águas contaminadas, buscando-se a comparação da argila Fluidgel® organofílica com outros materiais adsorventes.

A partir da determinação dos valores de pH e da dosagem de adsorvente foi realizado o estudo de tempo de contato (cinética de adsorção), equilíbrio e termodinâmico na adsorção de cada herbicida utilizado neste trabalho.

Tabela 16: Comparação da argila Fluidigel® organofílica com outros adsorventes alternativos na remoção de atrazina.

Adsorvente	%Remoção	Referência
Argila Bentonítica Organofílica	61,37	Este Trabalho
Argila Vermiculita Organofílica	56-63	ABATE; MASINI (2005)
Terra diatomácea	55	AGDI et al. (2000)

Tabela 17: Comparação da argila Fluidigel® organofílica com outros adsorventes alternativos na remoção do 2,4 D.

Adsorvente	%Remoção	Referência
Argila Bentonítica Organofílica	92,05	Este Trabalho
Carvão Ativado Granular	90	PIRSAHEB et al. (2013)
Carvão Ativado Modificado	63	DEHGHANI; NASSERI; KARAMIMANESH (2014)

4.9. Cinética de Adsorção

A Figura 36 mostra as curvas cinéticas ajustadas aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para diferentes concentrações iniciais de atrazina (5ppm, 10 ppm e 15 ppm). Observa-se pela figura, que para a atrazina o modelo que melhor representou os dados foi o de Elovich. Esse fato é corroborado com os dados sumarizados na Tabela 18, que mostra melhores valores de correlação (R^2) para os mesmos nas três concentrações estudadas.

Elovich parte do pressuposto de materiais que possuem superfície constituída de sítios energeticamente heterogêneos em que o processo de dessorção assim como as espécies envolvidas no sistema não influenciam de forma significativa na cinética de adsorção (GUPTA; BHATTACHARYY, 2011).

Pode-se notar ainda, com relação ao ajuste aos dados pelo modelo de Elovich, apresentados na Tabela 18, que tanto a taxa de adsorção (α) como a taxa de dessorção (β) sofrem influências significativas em seus valores com a variação da concentração inicial do herbicida. Resultados similares foram obtidos na adsorção de amoxicilina em carvão ativado mesoporoso (SILVA et al., 2016).

Figura 36: Ajustes cinéticos para o herbicida atrazina nas concentrações de (a) 5ppm, (b) 10 ppm e (c) 15 ppm.

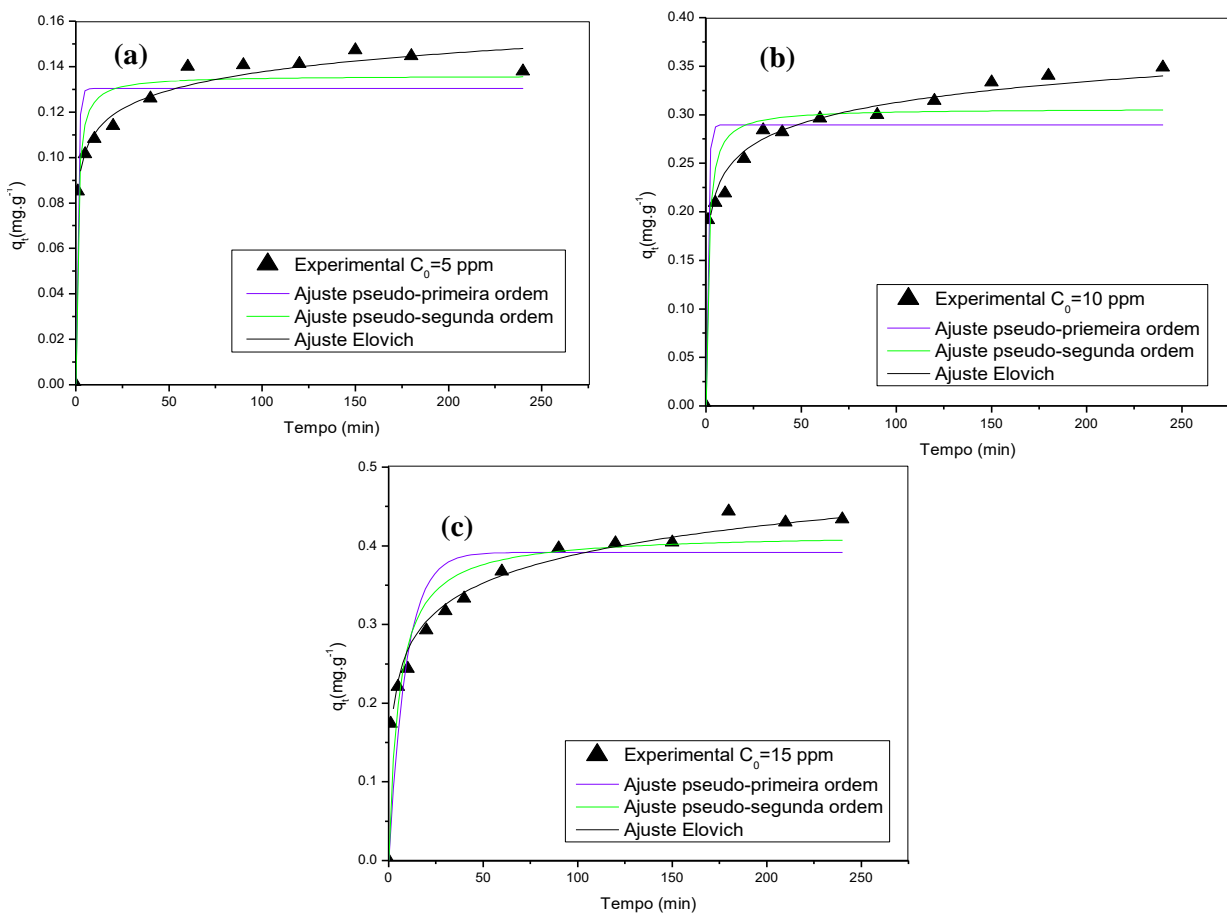


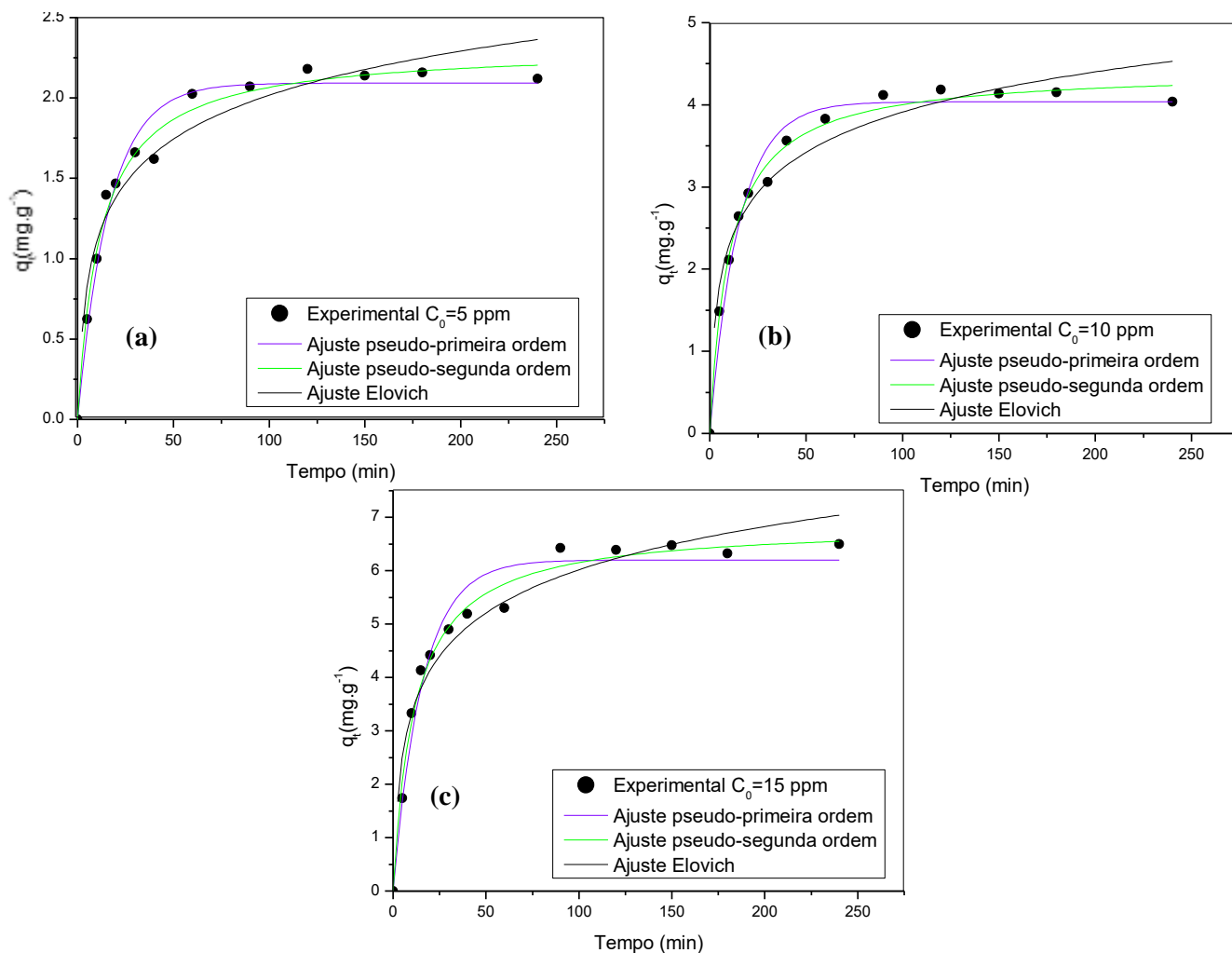
Tabela 18: Parâmetros cinéticos ajustados para o herbicida atrazina.

Modelo	Parâmetros	Concentração inicial (ppm)		
		5	10	15
Modelo Pseudoprimeira Ordem	k_1 (min^{-1})	1,002	1	0,110
	q_e (mg g^{-1})	0,13	0,29	0,392
	R^2	0,858	0,772	0,800
Modelo Pseudo-Segunda Ordem	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	7,987	2,65	0,451
	q_e (mg g^{-1})	0,136	0,34	0,417
	R^2	0,923	0,862	0,895
Modelo Elovich	α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	14,47	6,8	0,83
	β (g mg^{-1})	85,05	32,01	18,88
	R^2	0,986	0,984	0,986

Com relação à cinética de adsorção do 2,4-D, como pode ser notado pelo ajuste não linear dos dados mostrado na Figura 37, assim como nos coeficientes de correlação apresentados na Tabela 19, o modelo que melhor se ajustou aos valores experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, também nas três concentrações iniciais avaliadas (5, 10 e 15 ppm).

Similarmente ao caso da atrazina, para o 2,4-D também se observa uma forte dependência dos parâmetros cinéticos com a concentração inicial de adsorvato. A equação de pseudo-segunda ordem também é interpretada como um tipo especial de cinética de Langmuir. O parâmetro k_2 frequentemente diminui com o aumento da concentração de adsorvato, fato esse verificado com os dados obtidos para o ajuste nas três concentrações estudadas. k_2 também pode ser interpretado como um fator de escala de tempo no fenômeno adsortivo (GUPTA; BHATTACHARYY, 2011).

Figura 37: Ajustes Cinéticos para o herbicida 2,4-D para as concentrações (a) 5ppm, (b) 10 ppm e (c) 15 ppm.



Todavia, por mais que as equações de Elovich e de pseudo-segunda ordem tenham melhor se adequado aos valores experimentais para os herbicidas, as mesmas não possibilitam esclarecer informações referentes a mecanismos de adsorção. Vários processos podem influenciar na taxa cinética, dentre eles destacam-se a difusão externa, na camada limite e a difusão intrapartícula (COLDEBELLA et al., 2016). Desta forma, o modelo de difusão intrapartícula foi empregado a fim de se compreender as etapas cinéticas envolvidas no processo.

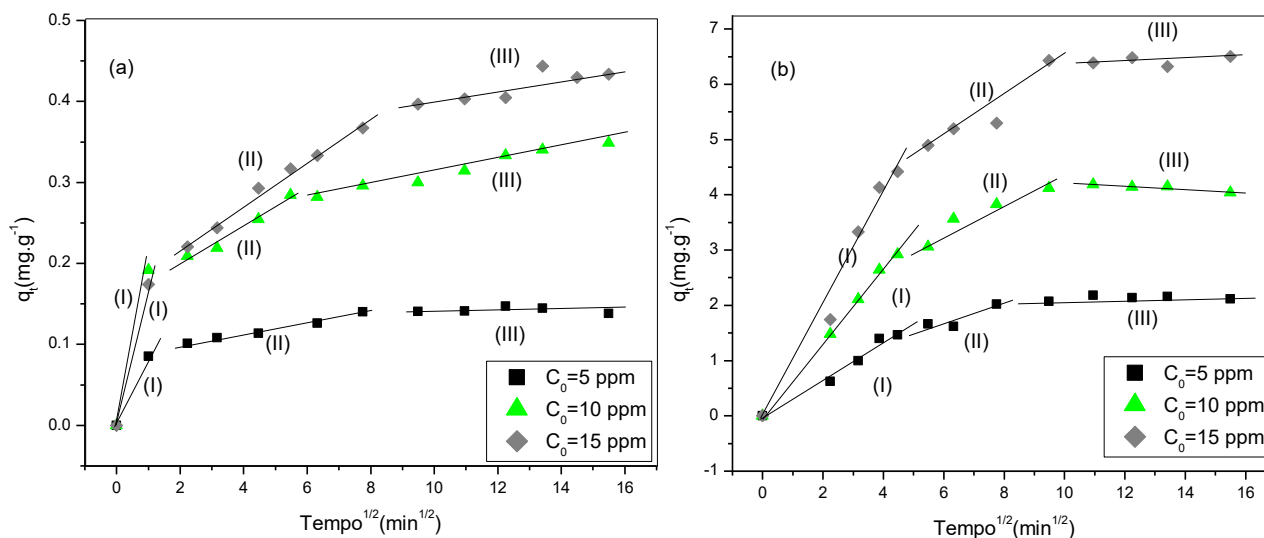
Pela Figura 38 foi possível observar três estágios na adsorção, sendo que cada um envolve um passo diferente no mecanismo adsorptivo: a primeira região de início rápido e característica linear corresponde à difusão no filme do contaminante até a superfície externa da argila, a segunda região faz referência a uma adsorção gradual, sendo que nesta etapa, a difusão intrapartícula é determinante na velocidade cinética do

processo e, pôr fim, a terceira região diz respeito ao estágio final, em que se verifica a diminuição dos efeitos de difusão intrapartícula devido ao equilíbrio dinâmico alcançado pelo sistema (TAN; AHMAD; HAMEED, 2009).

Tabela 19: Parâmetros cinéticos ajustados para o herbicida 2,4-D.

Modelo	Parâmetros	Concentração inicial (ppm)		
		5	10	15
Modelo Pseudoprimeira Ordem	K_1 (min^{-1})	0,060	0,066	0,063
	q_e (mg g^{-1})	2,092	4,036	6,201
	R^2	0,973	0,975	0,965
Modelo Pseudo-Segunda Ordem	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,036	0,022	0,013
	q_e (mg g^{-1})	2,315	4,419	6,869
	R^2	0,987	0,992	0,987
Modelo Elovich	α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,650	1,799	2,019
	B (g mg^{-1})	2,529	1,416	0,856
	R^2	0,956	0,961	0,962

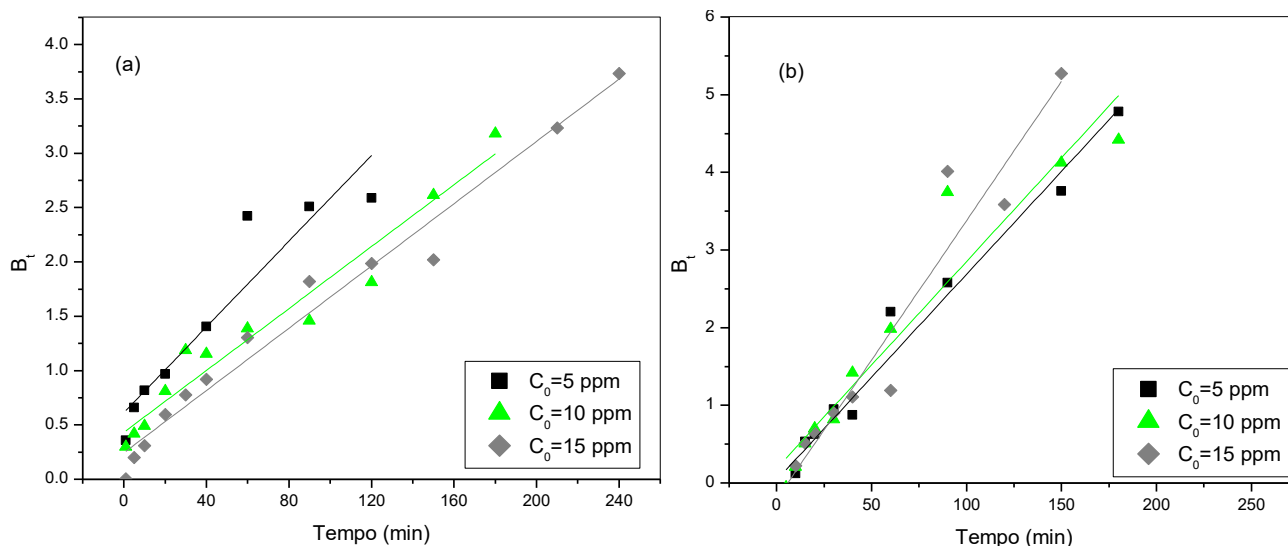
Figura 38: Ajuste dos dados ao modelo de difusão intrapartícula (a) atrazina e (b) 2,4-D.



A Figura 39 (a) e (b) apresenta o ajuste aos dados pelo modelo de Boyd para a atrazina e para 2,4-D, respectivamente nas três concentrações avaliadas. Nota-se que nos dois casos obteve-se um bom ajuste aos dados para cada concentração inicial investigada.

O coeficiente angular da reta ajustada fornece o valor da constante B (constante de Boyd) que, por sua vez, possibilita determinar o coeficiente de difusão efetivo D_i ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$) para cada concentração estudada.

Figura 39: Ajuste do modelo de Boyd para (a) atrazina e (b) 2,4-D.



As constantes cinéticas obtidas com o ajuste aos dados pelos modelos de difusão intrapartícula e de Boyd são apresentadas na Tabela 20. Em ambos os casos, não ocorreu intercepção dos dois modelos na origem do sistema, como visto na Figura 39. Desta maneira, a etapa limitante do processo não foi a difusão intrapartícula, mas sim a difusão no filme externo.

Quando comparados os valores de k_i e D_i , observa-se que ambos aumentam com o aumento da concentração inicial do herbicida. Esse fato pode ser atribuído ao gradiente de concentração formado, devido ao maior número de moléculas do contaminante na fase líquida o que, por sua vez, facilita o acesso das mesmas nos sítios ativos do material adsorvente.

Tabela 20: Ajuste pelos modelos de difusão intrapartícula e de Boyd para a atrazina e o 2,4-D.

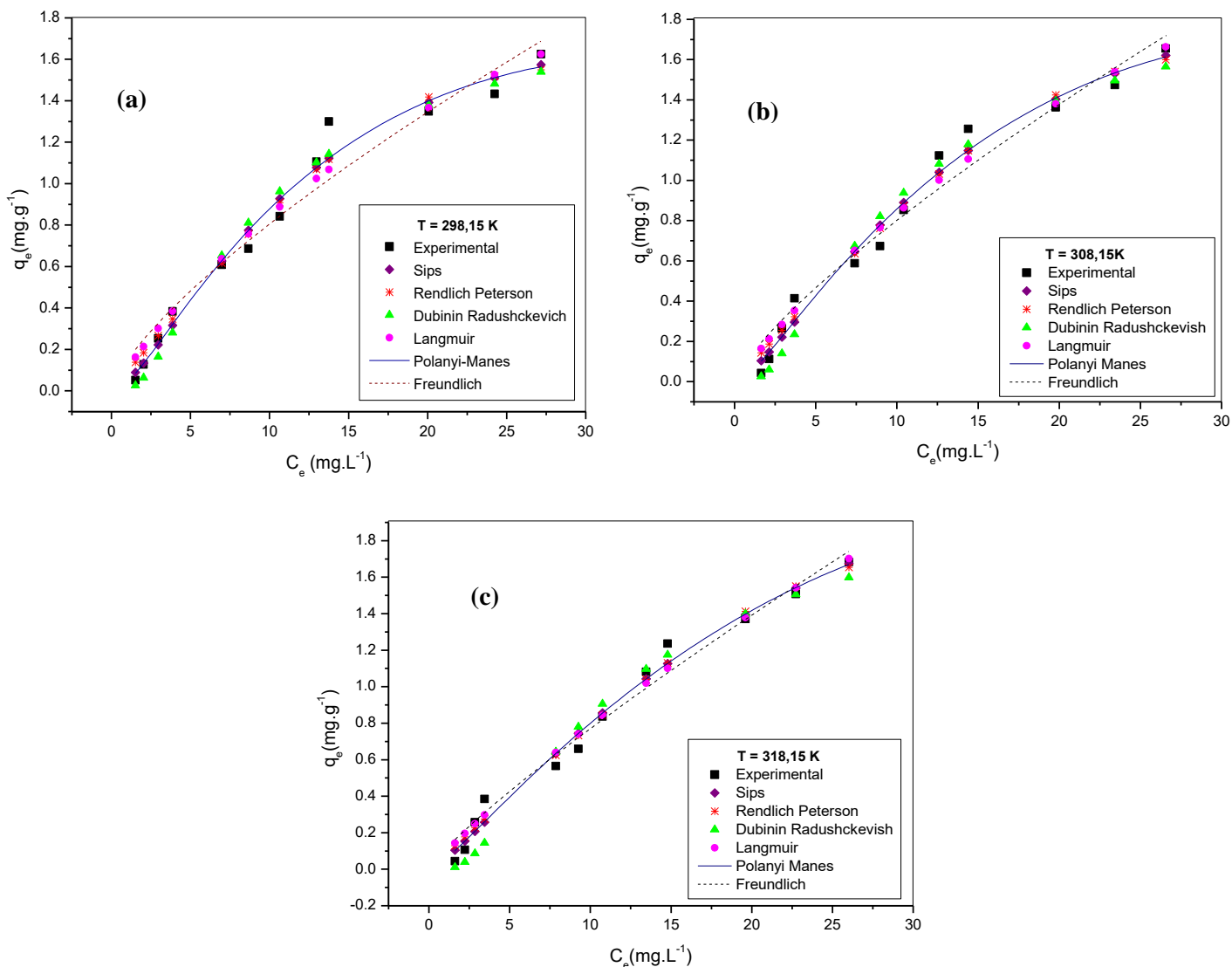
Herbicida	Modelo	Parâmetros	Concentração inicial (ppm)		
			5	10	15
Atrazina	Modelo Difusão Intrapartícula	K (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,007	0,024	0,027
		C (mg g ⁻¹)	0,086	0,150	0,163
		R ²	0,977	0,960	0,986
	Modelo de Boyd	D _i (cm ² min ⁻¹)	4,723 x 10 ⁻⁶	2,675 x 10 ⁻⁶	2,384 x 10 ⁻⁶
		R ²	0,885	0,949	0,967
2,4-D	Modelo Difusão Intrapartícula	K (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,159	0,298	0,360
		C (mg g ⁻¹)	0,735	1,555	2,841
		R ²	0,81	0,907	0,830
	Modelo de Boyd	D _i (cm ² min ⁻¹)	2,7 x 10 ⁻⁵	3,92 x 10 ⁻⁵	2,64 x 10 ⁻⁵
		R ²	0,971	0,940	0,931

Na literatura são encontrados valores de coeficiente de difusão da mesma ordem de grandeza dos obtidos neste estudo. STOFELA et al. (2014) obtiveram valores de coeficiente de difusão da ordem de 10⁻⁶ ao estudarem a adsorção de Tolueno em argila bentonítica Spetrogel®. GRUNDGEIGER et al. (2015), ao estudarem o processo de adsorção da atrazina em argila organofílica modificada com o surfactante catiônico brometo de octadecil trimetil amônio, obtiveram valores para a capacidade de adsorção de 0,3 mg.g⁻¹ para uma concentração inicial de atrazina de 10 mg.L⁻¹. Com a argila organofílica modificada com o HDTMA, estudada neste trabalho, para a mesma concentração de 10 mg.L⁻¹, obteve-se valor bem semelhante de 0,34 mg.g⁻¹ conforme Tabela 18.

4.10. Isotermas de Equilíbrio

A Figura 40 apresenta os resultados obtidos com o ajuste não linear dos modelos isotérmicos aos dados de equilíbrio para a atrazina nas temperaturas de (a) 25, (b) 35 e (c) 45 °C.

Figura 40: Ajuste não linear pelos modelos isotérmicos de equilíbrio para a atrazina nas temperaturas de (a) 25, (b) 35 e (c) 45 °C.



Observa-se pela figura que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração de atrazina nas três temperaturas avaliadas. Isso ocorre em função do aumento do gradiente de concentração no sistema. Como a solução encontra-se mais concentrada em moléculas do contaminante orgânico, esse fenômeno facilita o transporte das moléculas até a superfície do material adsorvente devido à força motriz formada, além de contribuir também na interação do poluente com os sítios ativos menos energéticos do adsorvente.

A Tabela 21 apresenta os resultados obtidos com os ajustes dos dados nos modelos de: Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Radushkevich (D-R), Redlich-Peterson (R-P) e Polanyi-Manes. De acordo com os resultados, a equação isotérmica de

Polanyi-Manes foi a que melhor se ajustou aos dados na temperatura de 25 °C, enquanto que o Modelo de Langmuir foi o que mais se ajustou para as temperaturas de 35 e 45 °C, conforme os baixos valores de critério de Akaike determinados para cada temperatura.

Os dados de equilíbrio estão de acordo com as análises de tempo de contato (cinética de adsorção) realizadas a 25 °C discutidas anteriormente, em que se verificaram características superficiais heterogêneas propostas pelo modelo de Elovich (melhor ajuste cinético). Para mesma temperatura (25 °C), o modelo de Polanyi-Manes foi o que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio, modelo este que também parte da suposição de uma superfície energeticamente heterogênea. Contudo, com o aumento da temperatura, provavelmente houve um balanceamento energético dos sítios ativos do material para a adsorção da atrazina, o que conferiu na diminuição da heterogeneidade da superfície, corroborando para o melhor ajuste pelo modelo de Langmuir. Como pode ser notado pela Tabela 21, com o aumento da temperatura, o menor valor de Akaike foi encontrado para o modelo de Langmuir, ou seja, melhor representatividade do mesmo aos efeitos físicos e químicos acerca do sistema. Bons ajustes pelas isotermas de Langmuir e Polanyi Manes também foram encontrados na biossorção de atrazina, fazendo uso da casca da moringa oleífera Lam (COLDEBELLA et al., 2016).

O fator adimensional de Langmuir fornece subsídios para compreender o tipo de isoterma, favorável ($R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou não favorável ($R_L > 1$) obtidas experimentalmente. A adsorção da atrazina se mostrou favorável nas três temperaturas investigadas e com valores baixos 0,352; 0,397 e 0,526, reportando, assim, boa afinidade entre os componentes.

Os valores n da equação de Freundlich reforçam a análise feita pelo parâmetro R_L de Langmuir. Obtiveram-se valores de $n > 1$ nas três condições experimentais investigadas, o que fortalece a característica favorável do processo mesmo em baixas concentrações (ALJEBOREE; ALSHIRIFI; ALKAIM, 2017).

A magnitude de E (kJ/mol) estimada pelo modelo de Dubinin-Radushkevish foi usada para compreender a natureza da adsorção. Se o processo é físico, valores de energia média de adsorção se encontram abaixo de 8 kJ.mol⁻¹ e, de fato, isso é observado quando se analisa os dados da Tabela 21 (THIRUPATHI; KRISHNAMOORTHY; PUSHPAVANAM, 2007).

Tabela 21: Parâmetros ajustados pelos modelos isotérmicos de adsorção para a atrazina.

Modelo	Parâmetro	Temperatura		
		T = 25 °C	T = 35 °C	T = 45 °C
Modelo de Langmuir	$q_{\text{máx}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	3,492	4,136	6,060
	$K_L(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0,032	0,025	0,015
	R^2	0,966	0,972	0,980
	R_L	0,342	0,397	0,526
	AIC	-48,5	-50,5	-54,3
Modelo de Freundlich	$K_F(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0,146	0,132	0,107
	n (adimensional)	1,350	1,279	1,171
	R^2	0,947	0,975	0,975
	AIC	-43,1	-45,9	-51,4
Modelo de Sips	$q_s(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	2,036	2,330	3,157
	$K_s(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0,024	0,023	0,018
	ns (adimensional)	0,668	0,023	0,795
	R^2	0,975	0,977	0,981
	AIC	-48,9	-49,6	-51,3
Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)	$X_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	0,969	2,212	2,426
	$k(\text{mol}^2\cdot\text{J}^2)$	0,358	0,370	0,424
	E (kJ/mol)	1,67E-03	1,64E-03	1,54E-03
	R^2	0,969	0,965	0,958
	AIC	-49,6	-47,9	-45,3
Modelo de Redlich-Peterson (R-P)	$K_{RP}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0,090	0,087	0,080
	$\alpha_{RP}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	1,833E-04	1,189E-04	1,381E-05
	β (adimensional)	2,442	2,514	3,018
	R^2	0,972	0,975	0,981
	AIC	-47,5	-48,7	-51,6
Polanyi-Manes	$q_{\text{máx}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	1,61	1,694	1,836
	a	-0,002	-0,003	-0,008
	B	1,671	1,54	1,341
	R^2	0,976	0,978	0,982
	AIC	-48,84	-49,64	-51,66

A Tabela 22 apresenta uma comparação dos valores obtidos para a capacidade de adsorção máxima por meio do ajuste pelo Modelo de Langmuir aos dados para a argila

Fluidigel® organofílica, estudada neste trabalho, com os valores, já reportados na literatura, para a adsorção da atrazina em diferentes materiais adsorventes.

Tabela 22: Comparação da argila organofílica com outros adsorventes na adsorção de atrazina.

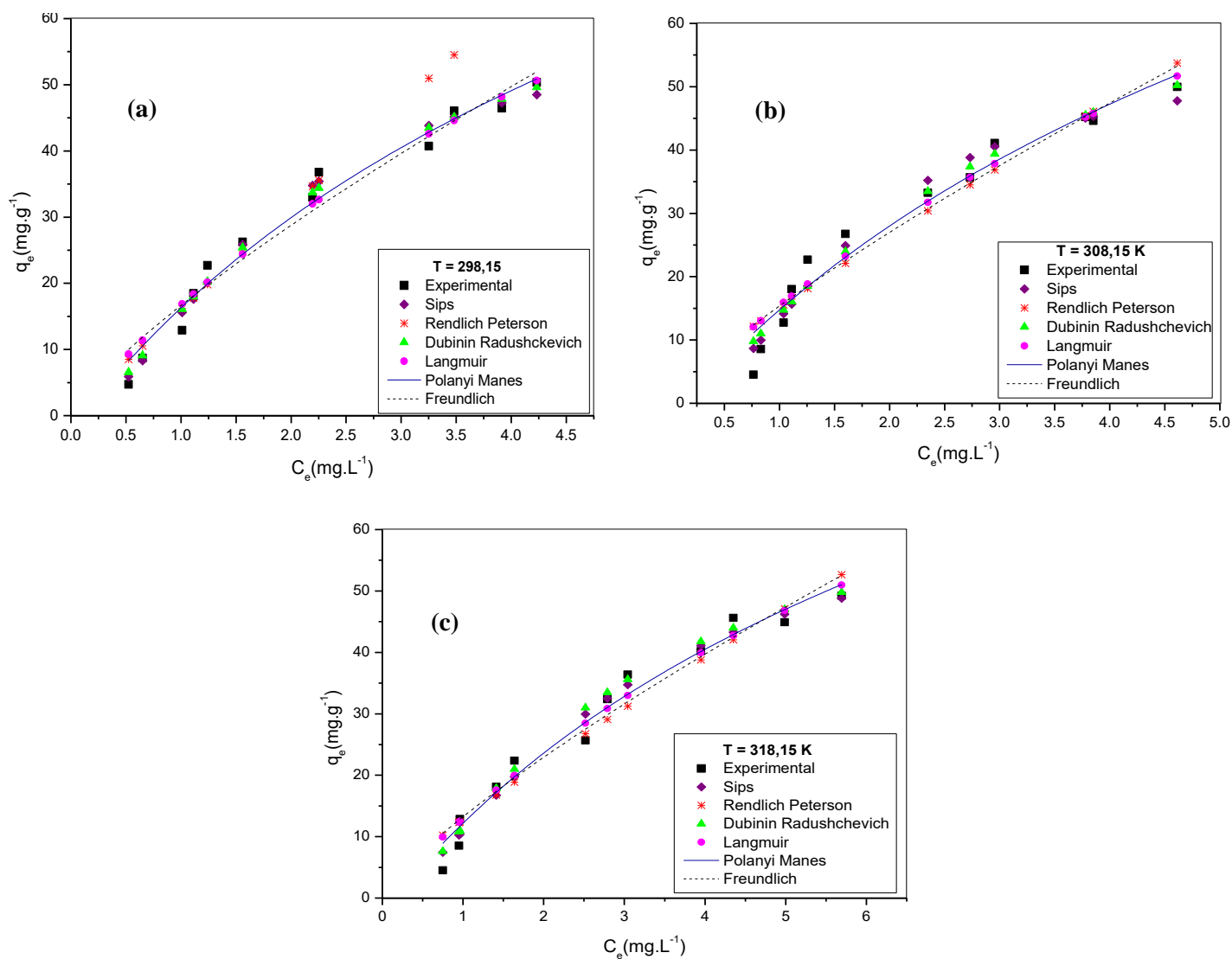
Adsorvente	q_{máx} (mg/g)	Referência
Argila Organofílica	3,49	Este Trabalho
Cinzas de carvão	3,33	SINGH (2009)
Zeolita X	4,779	TAREK S et al. (2011)
Zeolita A	0,032	TAREK S et al. (2011)
Torta de Colza	1,437	BOUCHER; STEINER; MARISONC (2007)
Casca da Moringa Oleifera Lam	0,946	COLDEBELLA et al. (2016)
Casca da Moringa Oleifera Lam Tratada Termicamente	1,887	COLDEBELLA et al. (2016)
Nanocomposto misto de oxido de Fe-Zr-Mn	0,30	CHIMDESSA, (2015)
Zeolita Organomodificada	0,431	LEMIC et al. (2006)
Carvão de Madeira	0,80	ALAM; DIKSHIT; BANDYOPADHYAY, (2000)
Grãos de Borracha	0,47	ALAM; DIKSHIT; BANDYOPADHYAY, (2000)

Observa-se pela tabela que argila Fluidigel® modificada quimicamente com HDTMA apresentou um bom desempenho quando comparada com os outros materiais adsorventes, indicando assim ser um material promissor no tratamento de águas contendo o herbicida atrazina.

A Figura 41 apresenta os resultados obtidos com os justes não lineares dos dados aos modelos isotérmicos de equilíbrio para o herbicida 2,4 D nas temperaturas de (a) 25, (b) 35 e (c) 45 °C. Da mesma forma que para a atrazina, observa-se pela figura que a

capacidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração de 2,4 D nas três temperaturas avaliadas.

Figura 41: Ajuste não linear aos modelos isotérmicos de equilíbrio para o 2,4-D nas temperaturas de (a) 25, (b) 35 e (c) 45 °C.



A Tabela 23 apresenta os resultados com os ajustes aos dados, obtidos com o herbicida 2,4 D, pelos modelos de: Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Radushkevich (D-R), Redlich-Peterson (R-P) e Polanyi-Manes. De acordo com os resultados das equações empregadas para a modelagem aos dados, a que melhor se ajustou foi a de Dubinin Radushchevich nas três temperaturas avaliadas (25, 35 e 45 °C), em que o mesmo apresenta os menores valores de Akaike.

Tabela 23: Parâmetros ajustados pelos modelos isotérmicos de adsorção para o 2,4-D.

Modelo	Parâmetro	Temperatura		
		T = 25 °C	T = 35 °C	T = 45 °C
Modelo de Langmuir	$q_{\text{máx}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	136,14	148,62	136,77
	$K_L(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0,140	0,116	0,104
	R^2	0,967	0,943	0,963
	R_L	0,061	0,073	0,080
	AIC	31,84	37,93	32,79
Modelo de Freundlich	$K_F(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	16,641	15,36	13,228
	n (adimensional)	1,266	1,229	1,261
	R^2	0,954	0,929	0,949
	AIC	35,83	40,56	36,52
Modelo de Sips	$q_s(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	58,838	54,396	64,63
	$K_s(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0,353	0,326	0,204
	ns (adimensional)	0,560	0,494	0,640
	R^2	0,984	0,968	0,974
	AIC	26,69	34,37	32,07
Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)	$X_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	82	83,04	77,55
	$k(\text{mol}^2\cdot\text{J}^2)$	9,549E-04	0,001	0,001
	$E(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0,032	0,032	0,032
	R^2	0,985	0,968	0,978
	AIC	22,70	30,93	26,72
Modelo de Redlich-Peterson (R-P)	$K_{RP}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0,401	0,410	0,294
	$\alpha_{RP}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	-0,975	-0,973	-0,977
	β (adimensional)	-0,005	-0,005	-0,005
	R^2	0,944	0,918	0,939
	AIC	41,68	45,89	42,25
Polanyi-Manes	$q_{\text{máx}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	162,19	166,42	148,88
	a	-3,057E-06	-2,891E-06	-2,802E-06
	B	2,678	2,682	2,678
	R^2	0,970	0,946	0,965
	AIC	34,21	40,75	35,37

De fato, o modelo de Dubinin Radushchevish vem sendo bem representativo para a representação de dados de equilíbrio de adsorção em fase líquida por argilas, como

por exemplo, na adsorção de zinco em vermiculita expandida (NISHIKAWA; ALMEIDA NETO; VIEIRA, 2012), de xileno em argila organofílica comercial (STOFELA et al., 2015) e corante verde malaquita em argilas caulinita e bentonita (ALVES, 2013).

O herbicida 2,4-D também apresentou boa afinidade com o adsorvente utilizado nas três condições de temperaturas utilizadas, fato esse demonstrado pelos valores adimensionais de Langmuir ($R_L < 1$) e de Freundlich ($n > 1$), o que corrobora boa utilização do material mesmo que em baixas concentrações de adsorvato.

No que diz respeito à natureza física ou química do processo de adsorção, a partir dos valores de energia de ativação obtidos pelo modelo de Dubinin Radushchevish, nota-se que nas três temperaturas investigadas, o mesmo se manteve abaixo de 8 kJ.mol^{-1} , o que mostra que assim como a adsorção da atrazina, a do 2,4-D também é de natureza física.

Um levantamento da literatura também foi realizado objetivando comparar os valores encontrados para a capacidade de adsorção máxima para a argila Fluidgel® organofílica estudada neste trabalho, com os valores de desempenho reportados para outros adsorventes utilizados na adsorção de 2,4-D presente em águas sintéticas contaminadas. Assim, ressalta-se que a argila organofílica empregada como material adsorvente neste trabalho apresentou uma capacidade máxima bastante promissora na adsorção do herbicida 2,4 D.

Um fato interessante que pode ser visto nas informações trazidas pelas Tabelas 22 e 24 é a capacidade de adsorção consideravelmente superior do 2,4-D quando comparada com os valores encontrados para a atrazina fazendo o uso do mesmo adsorvente, sendo este fato atribuído principalmente pelo caráter hidrofóbico de cada adsorvato utilizado no presente trabalho. Segundo dados das Tabelas 4 e 5, o coeficiente de partição octanol/água do 2,4-D é superior ao da atrazina (2,81 contra 2,61), o que dá ao 2,4-D maior caráter hidrofóbico, ou seja, uma maior interação com a argila organofílica. Outra explicação pode ser considerada pela carga superficial do adsorvente utilizado, como foi visto pelos resultados obtidos na análise de potencial zeta, o material sintetizado e utilizado como adsorvente apresenta carga superficial carregada positivamente, o que acarreta ao mesmo interações maiores por compostos que apresentam caráter ácido do que os de caráter básico. A atrazina é uma base de Lewis ao passo que o 2,4-D é considerado um ácido. Desta forma, pelas forças de atração eletrostática, o 2,4-D apresenta maior interação com a superfície do material sólido quando comparado ao outro adsorvato (atrazina), fato este que também explica os maiores

resultados de capacidade de adsorção encontrado para o 2,4-D. Por fim, como pode ser observado pelas figuras presentes no apêndice B, a molécula de atrazina possui dimensões ligeiramente superiores a do herbicida 2,4-D, o que por sua vez pode interferir tanto em sua mobilidade na fase fluida do sistema, assim como também dificultar a interação com determinadas regiões da superfície do material.

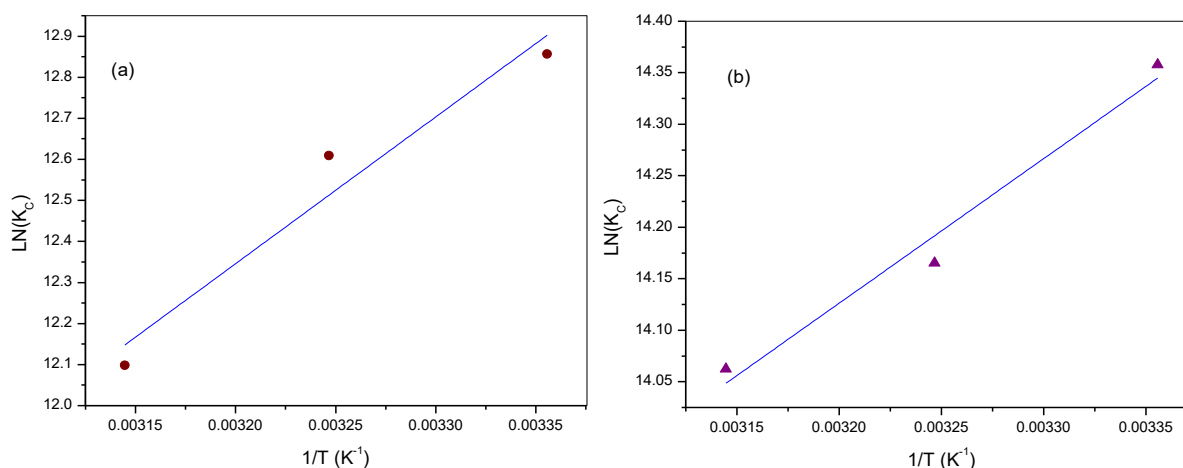
Tabela 24: Comparação da argila organofílica com outros adsorventes na adsorção de 2,4-D.

Adsorvente	q_{máx} (mg/g)	Referência
Argila Organofílica	82	Este Trabalho
Quitina	6,079	HARMOUDI et al. (2014)
Quitosana	11,157	HARMOUDI et al., (2014)
Nanocomposto misto de oxido de Fe-Zr-Mn	0,65	CHIMDESSA, (2015)
Carvão Ativado AP21	59,772	YOUSSEF et al. (2017)
Carvão Ativado AZ21	51,020	YOUSSEF et al. (2017)
Carvão Ativado AN13	80	YOUSSEF et al. (2017)
Sílica gel modifica	33,9	KONER; PAL; ADAK, (2012)
Carvão de Madeira	0,70	ALAM; DIKSHIT; BANDYOPADHYAY, (2000)
Grãos de Borracha	0,40	ALAM; DIKSHIT; BANDYOPADHYAY, (2000)
Resina MIEX	43,883	DING et al. (2012)
Carvão Ativado Granular	0,688	DEGHANI; NASSERI; KARAMIMANESH, (2014)

4.11. Termodinâmica de Adsorção

As grandezas termodinâmicas de variação entalpia e entropia de adsorção foram calculadas a partir da confecção do gráfico de $\ln(K_C) \times 1/T$ (K^{-1}) demonstrado na Figura 42.

Figura 42: Dependência da constante de equilíbrio com a temperatura (a) Atrazina e (b) 2,4-D.



Feito o ajuste linear e determinados os coeficientes angular e linear da reta ajustada aos valores experimentais, foi possível por meio das Equações 19 e 20 obter os parâmetros termodinâmicos do processo. Os valores de energia de Gibbs para cada temperatura, assim como a entalpia e entropia de adsorção são mostrados na Tabela 25.

Valores negativos de ΔG indicam espontaneidade, mostrando que a adsorção tanto da atrazina como do 2,4-D em argila organofílica é um processo favorável. A magnitude de ΔG pode ser utilizada para avaliar adsorção de natureza física ($-20 - 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ou química (valores na faixa de -400 a -80 kJ.mol^{-1}) (YU; ZHUANG; WANG, 2001). Para este estudo, verifica-se quando comparados os valores de ΔG nas três temperaturas avaliadas, que estes valores estão abaixo da faixa de -400 a -80 kJ.mol^{-1} para a adsorção de atrazina, tal como para a do herbicida 2,4-D, destacando, assim, o fenômeno de fisissorção no processo de adsorção dos dois herbicidas. Esse fato salienta os valores de energia de sorção calculados pelo modelo de Dubin-Radushkevich, que já demonstrava indícios de uma adsorção de característica física para os dois casos.

Tabela 25: Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção em batelada da atrazina e 2,4-D.

Herbicida	Temperatura (K)	1/T (K ⁻¹)	Kc	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	R ²
Atrazina	298	0,0034	383083,2	-31,85			0,91
	308	0,0032	299283,8	-32,28	-29,72	7,52	
	318	0,0031	179570,3	-31,98			
2,4-D	298	0,0034	1719745,76	-35,57			0,95
	308	0,0032	1418652,26	-36,27	-11,67	80,06	
	318	0,0031	1279904,93	-37,18			

A entalpia negativa sugere natureza exotérmica no processo. No ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção geralmente está situado na faixa de 20 kJ.mol⁻¹, ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização, enquanto o calor de uma quimissorção é da ordem do calor de reação, aproximadamente 200 kJ.mol⁻¹ (ATKINS, 1997). Neste caso, obteve-se valores de entalpia de -29,7 e -11,62 kJ.mol⁻¹, o que mais uma vez confirma o processo físico de adsorção para os dois herbicidas em questão. Quanto à entropia, notam-se valores positivos, isso significa que a aleatoriedade aumentou com o processo.

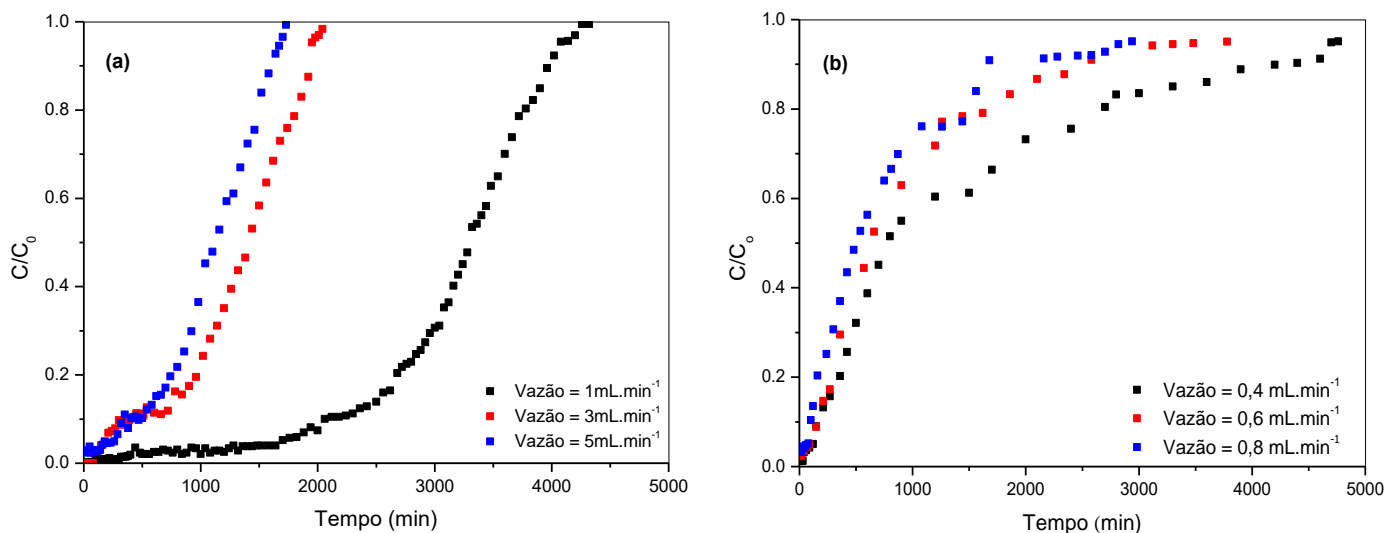
Grandezas negativas de entalpia são reportadas na literatura, como por exemplo, na utilização de nanotubos de carbono para a remoção de atrazina, encontrando valores de ΔH igual a -28,69 kJ.mol⁻¹ (RAMBABU et al., 2012), também na adsorção de prata e cromo em argila bentonita, sendo neste caso, ΔH = -7,64 kJ.mol⁻¹ para a prata e ΔH = -51,94 kJ.mol⁻¹ para o cromo (KHAN; URREHMAN; KHAN, 1995).

Desta forma, conclui-se que tanto a adsorção de atrazina, como a do 2,4-D em argila organofílica sintetizada a partir da argila Fluidgel® comercial, é um processo de natureza física, espontâneo, exotérmico e reversível.

4.12. Adsorção em sistema contínuo

Primeiramente, um estudo fluidodinâmico foi realizado a fim de se determinar a vazão otimizada do experimento, ou seja, a vazão que proporcionasse uma menor zona de transferência de massa no leito e maiores capacidade de adsorção e remoção útil, fixando para ambos os adsorvatos uma concentração inicial de 10 mg.L^{-1} . Para os ensaios com o herbicida 2,4-D foram utilizadas as vazões de 1, 3 e 5 mL.min^{-1} , contudo, para os ensaios em leito com a atrazina, vazões menores precisaram ser empregadas ($0,4$; $0,6$ e $0,8 \text{ mL.min}^{-1}$), além da utilização de um leito com dimensões maiores, como já mencionado no capítulo Material e Métodos. Para a atrazina, nas mesmas condições experimentais realizadas com o 2,4-D, o tempo de contato se mostrou insuficiente para que a adsorção ocorresse, uma vez que os valores de C/C_0 eram maiores do que 5%, mostrando que o leito já saia “rompido” mesmo nas menores vazões estabelecidas para o respectivo contaminante. Assim, se fez necessário também a utilização de um leito com dimensões maiores. Após a obtenção das curvas de ruptura, apresentadas na Figura 43, os parâmetros de eficiência e de transferência de massa foram calculados e analisados. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 26.

Figura 43: Estudo fluidodinâmico para adsorção de (a) 2,4-D e (b) atrazina.



De acordo com os resultados apresentados na Figura 43-a e 43-b, observa-se que a vazão influencia na resistência de saturação do leito, uma vez que com o aumento da mesma, as curvas se tornam mais acentuadas e atingem a exaustão mais rapidamente. Além disso, esse parâmetro também influencia no tempo de ensaio: o aumento da vazão

de alimentação gera alterações nas resistências intrapartícula e de transferência de massa no filme líquido, o que contribuiu para as modificações no tempo total de ensaio. Além disso, vazões maiores impõem uma carga maior de adsorvato no leito adsorvente, fazendo com que os sítios ativos sejam preenchidos mais rapidamente. Para o estudo fluidodinâmico com a atrazina, observa-se que o leito rompe muito rapidamente, em menos de 90 minutos. Contudo, o tempo de saturação é extremamente elevado, superior a 4000 minutos para a menor vazão avaliada. Isso pode ser explicado provavelmente por existir regiões dentro do leito em que a saturação se dá de forma intensamente lenta. Este comportamento de saturação lenta também foi observado por CHATZOPOULOS e VARMA (1995), na adsorção em sistema dinâmico de tolueno em carvão ativado, e por FRANCO (2016), ao estudar a adsorção de cafeína em carvão ativada comercial.

No que diz respeito aos parâmetros fluidodinâmicos mostrados pela Tabela 26 foi possível determinar qual vazão volumétrica favorecia mais o processo de adsorção na faixa experimental utilizada. O parâmetro que possibilita esta análise é a altura da zona de transferência de massa: quanto menor zona de transferência de massa mais favorecido e mais perto da idealidade o processo de adsorção se encontra. Desta forma, após análise de todos os parâmetros, determinou-se que para o herbicida 2,4-D a vazão de 1 mL.min⁻¹, foi a que apresentou a melhor condição de trabalho, minimizando os efeitos difusionais no leito, por apresentar o melhor valor de ZTM; já para os ensaios com atrazina, a vazão que apresentou a melhor condição de trabalho foi a de 0,8 mL.min⁻¹.

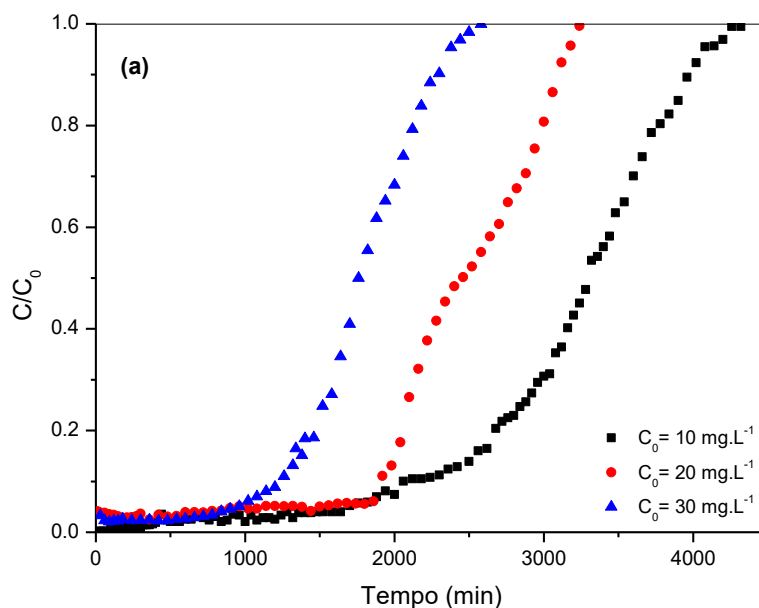
Tabela 26: Parâmetros de eficiência para os ensaios fluidodinâmicos dos herbicidas atrazina e 2,4-D.

Compostos	2,4-D			Atrazina		
	1	3	5	0,4	0,6	0,8
q _u (mg.g ⁻¹)	9,6	2,9	6,9	0,11	0,12	0,14
q _t (mg.g ⁻¹)	18,3	22,7	30,6	1,38	1,39	1,48
ZTM (cm)	3,8	6,9	6,2	12,4	12,3	12,2
%Rem (%)	76,5	66,9	64,2	31,1	26,4	27,1
%Rem _u (%)	96	97,7	96,9	96,8	96,5	96

Após a determinação da vazão ótima de trabalho dentro da faixa de estudo para cada composto, foi avaliado, então, o efeito da concentração inicial de adsorvato

aplicando soluções com concentração de 10, 20 e 30 mg.L⁻¹. As Figuras 44 e 45 mostram os resultados obtidos para os herbicidas 2,4 D e atrazina, respectivamente, enquanto que a Tabela 27, por sua vez, mostra os parâmetros de eficiência e de transferência de massa para os ensaios.

Figura 44: Estudo da variação da concentração inicial na adsorção em leito fixo para o herbicida 2,4-D.



Para o herbicida 2,4 D, observa-se que o aumento da concentração inicial do adsorvato provoca um decréscimo no tempo total de ensaio, bem como um decréscimo no tempo de ruptura da coluna. Observa-se ainda, que com o aumento da concentração inicial do herbicida, houve um acréscimo na quantidade total e na quantidade útil removida em todos os ensaios. A máxima quantidade total e quantidade útil adsorvida foi de 30,6 mg.g⁻¹ e 14,8 mg.g⁻¹, respectivamente, para a concentração inicial de 30 mg.L⁻¹. Pode-se observar que os valores de remoção útil nas três concentrações iniciais avaliadas se mostraram altos e bem próximos entre si, indicando novamente que esse parâmetro para o ensaio com o herbicida 2,4-D foi independente da concentração inicial de adsorvato. Quanto à zona de transferência de massa (ZTM), verifica-se que na menor concentração avaliada (10 mg.L⁻¹) foi a condição que o sistema mais se aproximou da idealidade. Contudo, a velocidade com que a Zona de Transferência de Massa se movimentou no leito não se mostrou linear à mudança de concentração inicial do

contaminante na alimentação, uma vez que a concentração de 30 mg.L^{-1} apresentou um valor de ZTM menor do que para a concentração de 20 mg.L^{-1} .

Figura 45: Estudo da variação da concentração inicial na adsorção em leito fixo para o herbicida atrazina.

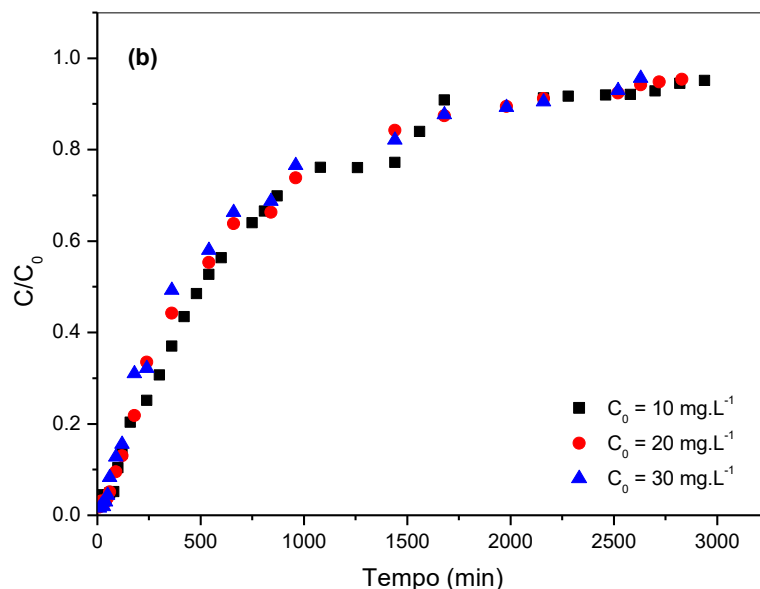


Tabela 27: Parâmetros de eficiência para os ensaios em diferentes concentrações iniciais para os herbicidas 2,4-D e atrazina.

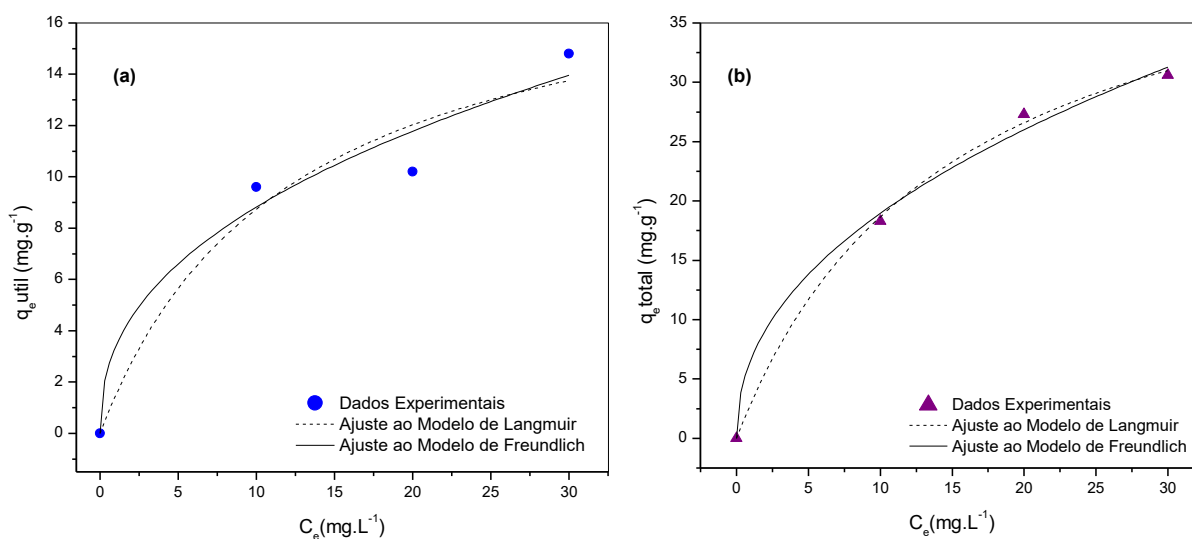
Compostos	2,4-D			Atrazina		
	10	20	30	10	20	30
$q_u \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	9,6	10,2	14,8	0,14	0,21	0,27
$q_t \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	18,3	27,3	30,6	1,48	2,79	3,47
ZTM (cm)	3,8	5,0	4,1	12,2	12,5	12,5
%Rem (%)	76,5	83,5	70,2	27,1	26,5	27,1
%Rem _u (%)	96	95,4	97,2	96	97,2	97,8

Para a atrazina, observa-se que a variação da concentração inicial na faixa analisada mostrou pouca influência no comportamento das curvas de ruptura, provavelmente porque a quantidade de adsorvente no interior da coluna de adsorção foi maior do que a utilizada com o herbicida 2,4 D, em função da utilização de um leito de maiores dimensões nos ensaios realizados com a atrazina.

Assim como no estudo fluidodinâmico para atrazina, nota-se um comportamento de ruptura rápido, com um tempo de exaustão elevado, corroborando novamente a lentidão de saturação de determinadas regiões da coluna. Da mesma forma que o observado para o 2,4-D, a menor concentração de alimentação foi a que apresentou menor ZTM, mostrando que o aumento da concentração contribui para o distanciamento da idealidade do leito. A maior quantidade total e quantidade útil adsorvida foi de 3,47 mg.g⁻¹ e 0,27 mg.g⁻¹, respectivamente, para a concentração inicial de 30 mg.L⁻¹.

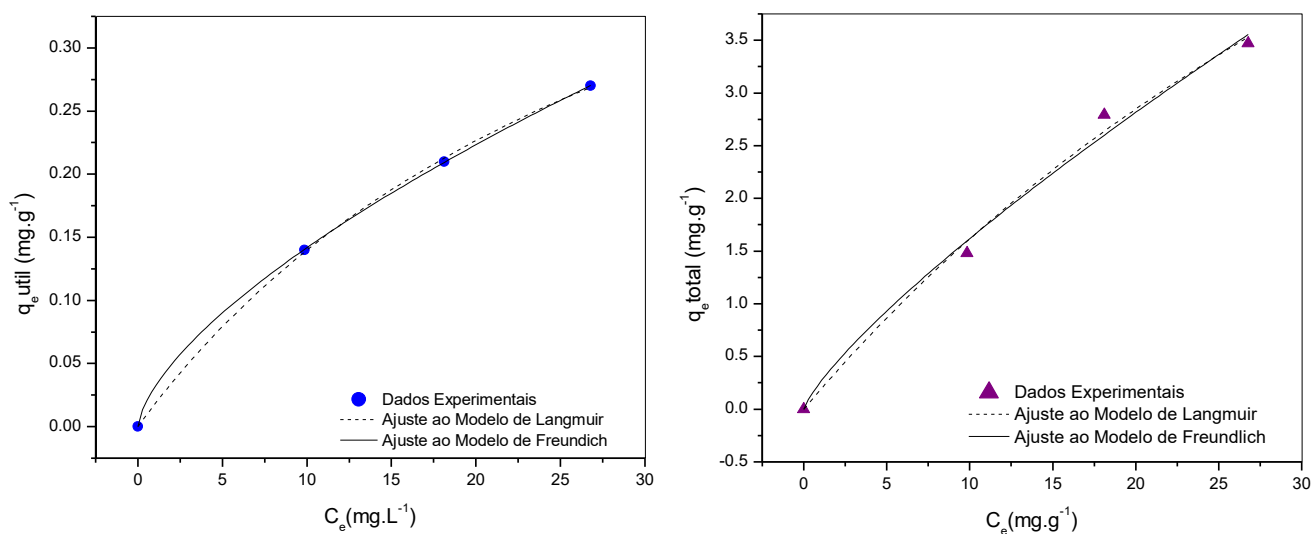
Com os dados de equilíbrio foi possível determinar as isotermas de equilíbrio dinâmicas, optando-se pela construção de duas curvas, uma que leva em consideração a capacidade de adsorção útil e outra considerando a capacidade de adsorção total que são mostradas na Figura 46 para o 2,4-D e na Figura 47 para a atrazina. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados de equilíbrio.

Figura 46: Isoterma dinâmica de equilíbrio para o 2,4-D nas regiões (a) útil e (b) total.



Para o 2,4-D (Figura 46), verifica-se que tanto o modelo de Langmuir como o de Freundlich se ajustam satisfatoriamente bem aos dados em ambas as regiões útil e total do leito, mostrando que os mesmos representaram adequadamente os dados de adsorção de equilíbrio. A curva obtida com o ajuste ao Modelo de Langmuir, para o sistema contínuo, mostrou um comportamento de isoterma do tipo favorável, indicando que grandes quantidades de moléculas de 2,4-D podem ser adsorvidas mesmo que em baixas concentrações de soluto.

Figura 47: Isoterma dinâmica de equilíbrio para a atrazina nas regiões (a) útil e (b) total.



Os ajustes não lineares foram utilizados também para calcular os valores das constantes das isotermas de Langmuir (Q_m e K_L) e de Freundlich (k_f e n). Os valores dos parâmetros dos dois modelos são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28: Parâmetros ajustados dos modelos não lineares de Langmuir e Freundlich para região útil e total.

Modelo de Langmuir			
Regiões:	Q_m (mg.g⁻¹)	K_L (L.mg⁻¹)	R^2
Útil	19,29	0,083	0,930
Total	46,3	0,067	0,997
Modelo de Freundlich			
Regiões:	K_f (mg.g⁻¹)	n	R^2
Útil	3,37	2,39	0,950
Total	6,635	2,19	0,993

Observa-se que o modelo de Freundlich representa melhor a saturação inicial do leito (capacidade de adsorção útil C/C_0 menor que 5%), conforme pode ser visto pelo valor superior do coeficiente de correlação (R^2). Contudo, conforme a zona de transferência de massa se desloca no interior do leito, o modelo de Langmuir e o de

Freundlich representam adequadamente o comportamento de equilíbrio dinâmico no leito. Um bom ajuste da equação de Freundlich indica que a superfície é heterogênea. No entanto, a adsorção de 2,4-D na argila também é bem descrita pelo modelo de Langmuir, podendo indicar uma adsorção em monocamada. Os valores do parâmetro adimensional n de Freundlich superior a unidade confirmam o processo favorável de adsorção. A capacidade total máxima de adsorção (Q_m), de acordo com o modelo de Langmuir, foi de $46,3 \text{ mg.g}^{-1}$, enquanto que a capacidade útil máxima foi de $19,29 \text{ mg.g}^{-1}$.

Para a atrazina, por sua vez, também se observa que tanto o modelo de Langmuir como o de Freundlich (Figura 47) se ajustam aos dados experimentais indicando que uma adsorção em monocamada pode estar ocorrendo na superfície adsortiva heterogênea. Fato esse que já foi investigado em sistema batelada e confirmado com dados obtidos em leito fixo.

Os ajustes não lineares pelos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados obtidos em coluna, para a remoção da atrazina, são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29: Parâmetros ajustados dos modelos não lineares de Langmuir e Freundlich para região útil e total.

Modelo de Langmuir			
Regiões:	Q_m (mg.g⁻¹)	K_L (L.mg⁻¹)	R^2
Útil	0,510	0,036	0,990
Total	12,02	0,016	0,991

Modelo de Freundlich			
Região:	K_f (mg.g⁻¹)	n	R^2
Útil	0,035	1,66	0,992
Total	0,289	1,35	0,987

Conforme resultados da Tabela 29, a adsorção é favorável com valor da constante adimensional de Freundlich maior do que a unidade para as duas regiões, útil e total do leito. Pelo ajuste do modelo de Langmuir aos dados, obtêm-se as capacidades útil e total máxima de adsorção de 0,51 e 12,02 mg.g^{-1} , nesta ordem.

Um fato interessante é que a argila organofílica mostrou uma capacidade em adsorver a atrazina em leito fixo superior às encontradas em batelada mostrando, assim, que a saída contínua de efluente tratado desloca o equilíbrio favorecendo a adsorção deste contaminante. Resultados similares foram obtidos por STOFELA et al. (2015) e por LIMA et al. (2017) ao estudarem a adsorção de tolueno em sistemas estático e dinâmico, respectivamente, por argila organofílica comercial. Para o sistema estático a uma concentração inicial de $1,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ foi obtida por STOFELA et al. (2015) uma capacidade de adsorção de $0,2140 \text{ mmol.g}^{-1}$, ao passo que em sistema contínuo executado por LIMA et al. (2017) esse valor se mostrou superior e igual a $0,3650 \text{ mmol.g}^{-1}$.

Ao se comparar os resultados obtidos de remoção da atrazina por adsorção em argilas organofílicas com os reportados na literatura utilizando outros materiais adsorventes, observa-se que a argila organomodificada apresenta resultados bem superiores aos encontrados em demais estudos. Por exemplo, HOMEM (2016) realizou a biossorção de atrazina em casca de semente de moringa oleífera Lam, obtendo valor máximo de capacidade de adsorção de $0,314 \text{ mg.g}^{-1}$, enquanto que a argila organofílica adsorveu nas condições experimentais analisadas $3,47 \text{ mg.g}^{-1}$. Segundo o modelo de Langmuir, a capacidade de adsorção máxima total poderia atingir o valor de até $12,02 \text{ mg.g}^{-1}$.

Os experimentos obtidos em sistema dinâmico estão de acordo com os encontrados em batelada, nos quais a capacidade de adsorção do 2,4-D se mostrou superior à da atrazina, nas condições estudadas, tanto para sistema em banho finito como em colunas de leito fixo.

Obtidas as curvas de ruptura para os dois herbicidas e, após as análises pertinentes para cada ensaio e herbicida investigado, foi possível ajustar as mesmas aos diferentes modelos propostos na literatura. Neste trabalho, foram avaliados os modelos de THOMAS (1944), CLARK (1987), YOON & NELSON (1984) e YAN et. al (2001). As Figuras 48 e 49 mostram os ajustes não lineares aos dados obtidos com os herbicidas 2,4-D e atrazina, respectivamente, assim como as Tabelas 30 e 31 mostram os ajustes não lineares obtidos para cada modelo.

Para o herbicida 2,4-D, quando se analisa os critérios de Akaike e os valores de coeficiente de correlação (R^2) mostrados na Tabela 30, observa-se que os modelos de Thomas e o de Yoon & Nelson foram os que melhor representaram os dados em todas as condições analisadas, uma vez que as equações destes modelos são matematicamente análogas. Estes modelos não consideram o fenômeno da difusão intrapartícula,

caracterizada pela aproximação lenta de C/C_0 até 1 (formação de cauda), fenômeno esse que não foi observado nas curvas de ruptura obtidas. Nos estudos cinéticos de adsorção, verificou-se que para o herbicida 2,4-D, nas três concentrações iniciais avaliadas (5, 10 e 15 mg.L⁻¹), o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados e, tendo em vista que o modelo de Thomas foi desenvolvido para estes sistemas, era de se esperar o bom ajuste aos dados pelo mesmo.

Já para adsorção de atrazina, nota-se que o modelo de Yan foi o mais preditivo e o que melhor se ajustou aos dados experimentais para todos os ensaios realizados. O modelo desenvolvido por Yan minimiza os erros do modelo de Thomas, principalmente para tempos de operação curtos ou longos. Isso provavelmente contribuiu para o melhor ajuste a esse modelo, uma vez que a curva de ruptura da atrazina apresenta pequeno tempo de ruptura e longo período para saturação. Observa-se que para adsorção da atrazina em sistema dinâmico houve uma grande contribuição dos efeitos de difusão intrapartícula, fato este ligado a longa cauda formada nas curvas de ruptura para os respectivos ensaios.

O termo k_{YN} do modelo de Yoon & Nelson foi utilizado para compreender efeitos de transferência de massa e, como pode ser visto pela Figura 50, o mesmo aumenta com o aumento da vazão para os dois herbicidas. Esse aumento do coeficiente de transferência de massa ocorre devido à diminuição da resistência na interface sólido/líquido com o aumento da vazão de alimentação, fato esse também observado na adsorção do corante amarelo crepúsculo em carvão ativado de casca de coco (VASQUES, 2014).

Figura 48: Modelagem matemática às curvas de ruptura dos ensaios de adsorção em leito fixo para o herbicida 2,4-D.

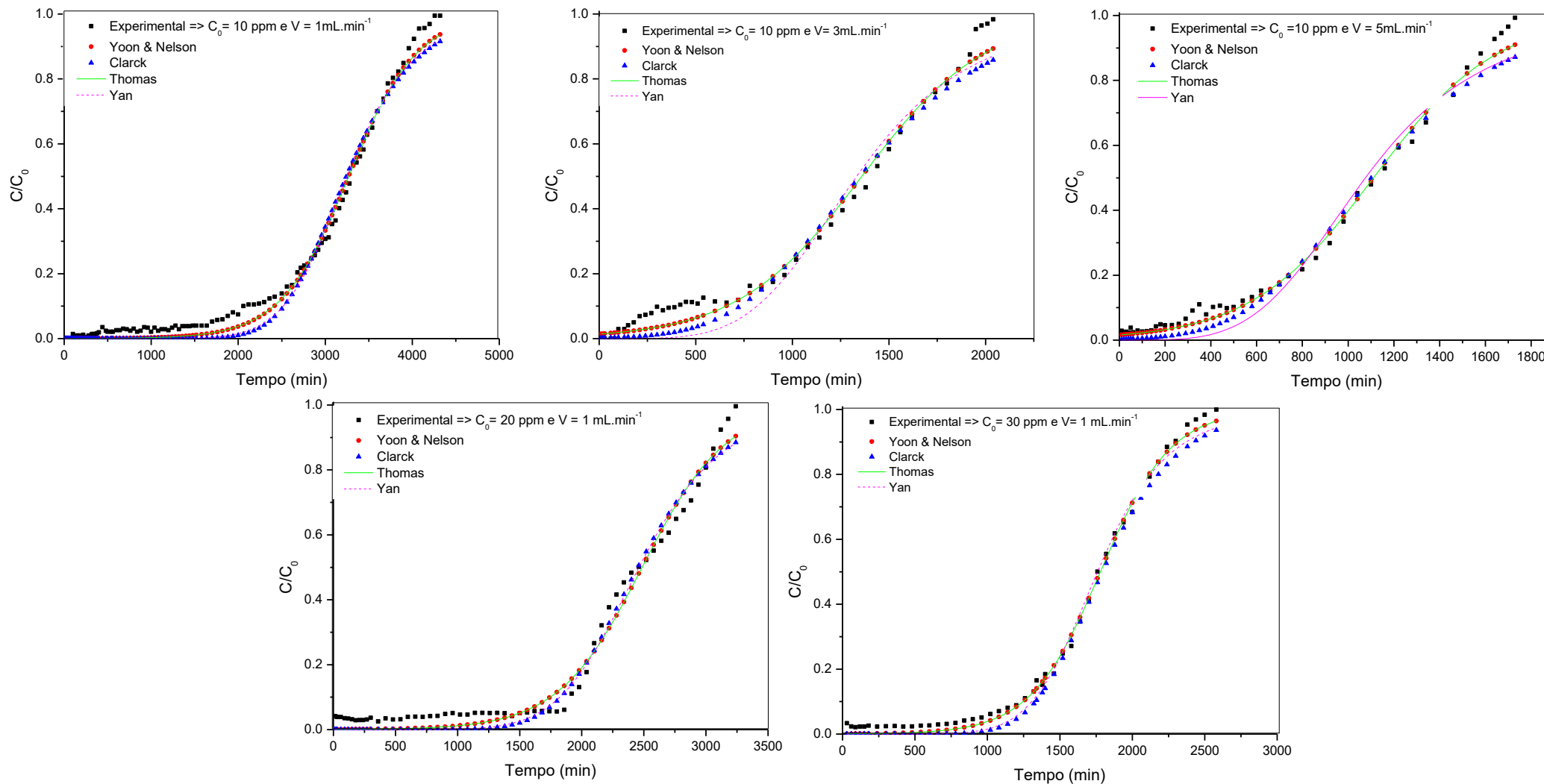


Tabela 30: Ajuste não linear pelos modelos de curva de ruptura para adsorção em leito fixo do herbicida 2,4-D.

Experimentos		1	2	3	4	5
Modelos	Condições	$C_0 = 10 \text{ ppm}$ $V = 1 \text{ mL.min}^{-1}$	$C_0 = 10 \text{ ppm}$ $V = 3 \text{ mL.min}^{-1}$	$C_0 = 10 \text{ ppm}$ $V = 5 \text{ mL.min}^{-1}$	$C_0 = 20 \text{ ppm}$ $V = 1 \text{ mL.min}^{-1}$	$C_0 = 30 \text{ ppm}$ $V = 1 \text{ mL.min}^{-1}$
Thomas	A_T	8,328	4,247	4,140	7,375	7,335
	$B_T \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0026	0,0031	0,0037	0,0029	0,00412
	R^2	0,991	0,984	0,992	0,981	0,996
	AIC	-760,38	-302,70	-331,27	-386,74	-360,26
Clarck	A_C	128,61	4,528	3,965	57,021	52,57
	$r \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,002	0,0023	0,0028	0,0023	0,00316
	R^2	0,981	0,967	0,981	0,978	0,991
	AIC	-682,493	-268,49	-287,45	-380,69	-317,56
Yoon & Nelson	$K_{YN} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0026	0,0031	0,0037	0,00297	0,00412
	$t \text{ (min)}$	3270,26	1360,07	1111,04	2485,84	1779,72
	R^2	0,991	0,984	0,992	0,981	0,996
	AIC	-760,50	-302,71	-331,28	-386,75	-360,27
Yan	$A_Y \text{ (mL}^{-1}\text{)}$	8,587	4,479	4,08	7,318	7,371
	$B_Y \text{ (mL.min}^{-1}\text{)}$	0,307	0,749	0,929	0,406	0,568
	R^2	0,984	0,960	0,971	0,978	0,992
	AIC	-697,71	-256,49	-268,27	-379,78	-320,55

Figura 49: Modelagem matemática às curvas de ruptura dos ensaios de adsorção em leito fixo para o herbicida atrazina.

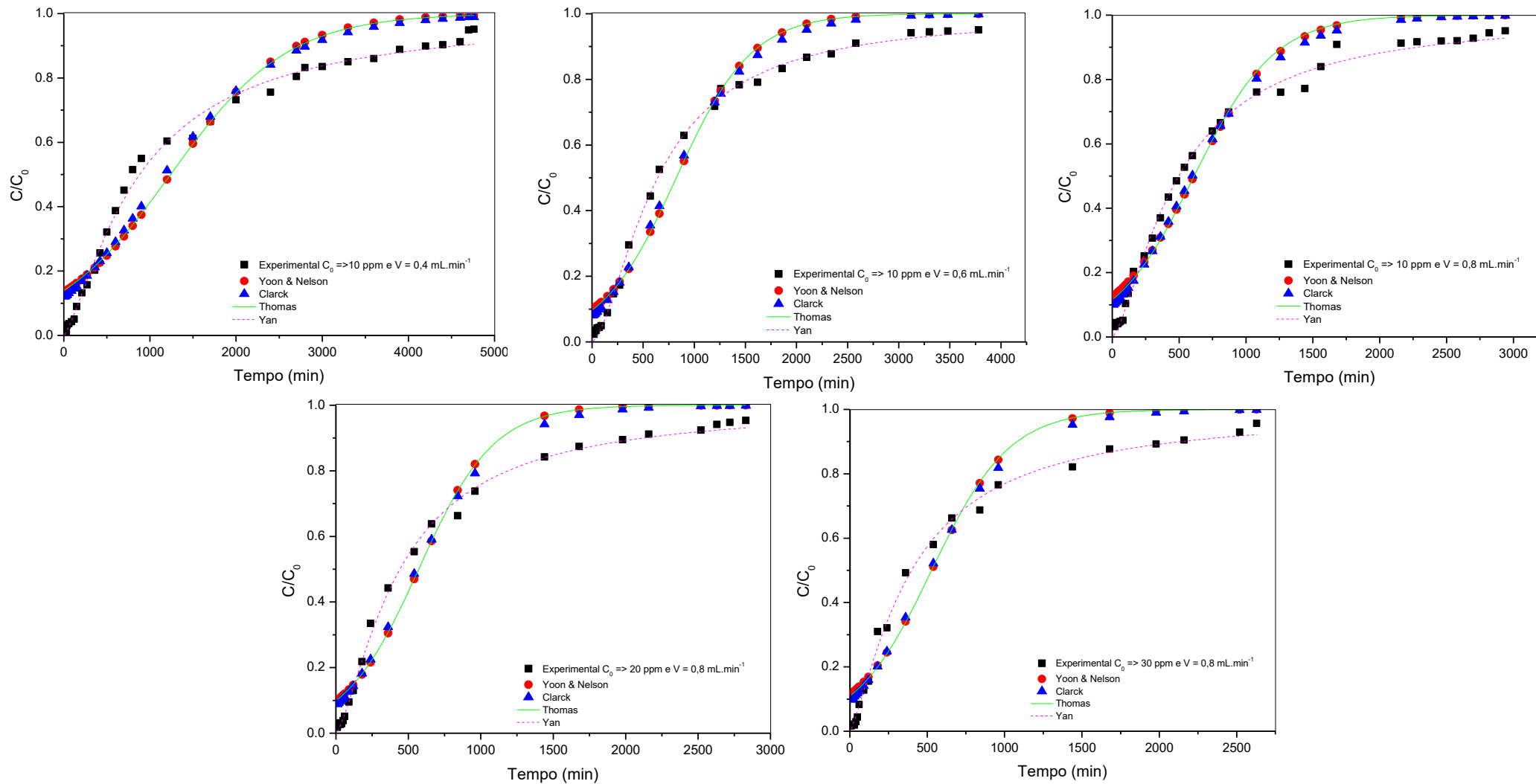
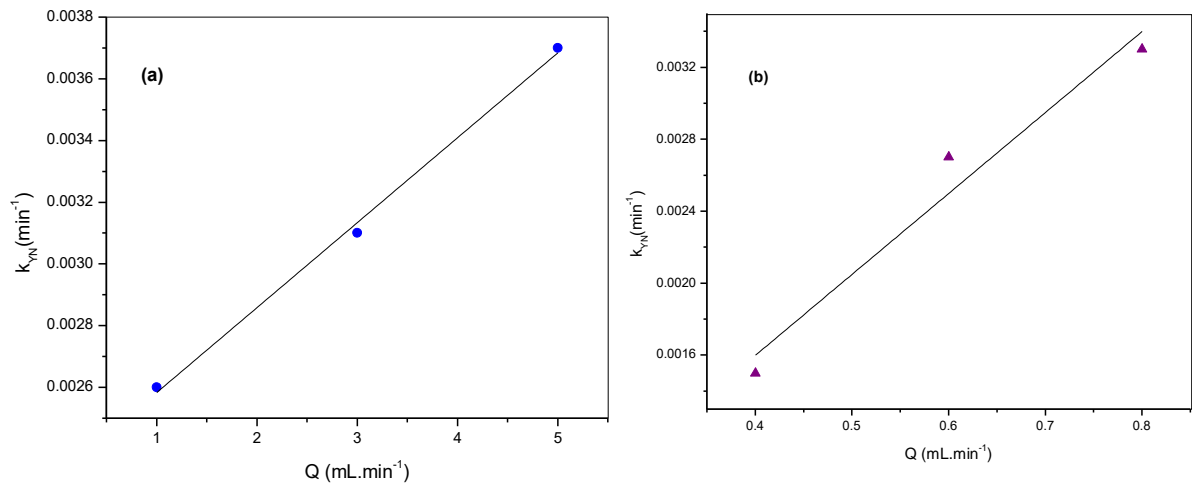


Tabela 31: Ajuste não linear pelos modelos de curva de ruptura para adsorção em leito fixo do herbicida atrazina.

Experimentos		1	2	3	4	5
Modelos	Condições	$C_0 = 10 \text{ ppm}$ $V = 1 \text{ mL.min}^{-1}$	$C_0 = 10 \text{ ppm}$ $V = 0,6 \text{ mL.min}^{-1}$	$C_0 = 10 \text{ ppm}$ $V = 0,8 \text{ mL.min}^{-1}$	$C_0 = 20 \text{ ppm}$ $V = 0,8 \text{ mL.min}^{-1}$	$C_0 = 30 \text{ ppm}$ $V = 0,8 \text{ mL.min}^{-1}$
Thomas	A_T	1,821	2,236	2,003	2,201	2,101
	$B_T \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0015	0,0027	0,0033	0,0039	0,0039
	R^2	0,920	0,958	0,946	0,949	0,932
	AIC	-147,17	-127,42	-155,45	-107,71	-93,30
Clarck	A_C	1,111	1,446	1,267	1,374	1,292
	$r \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0012	0,0021	0,00256	0,0029	0,0030
	R^2	0,939	0,971	0,962	0,962	0,947
	AIC	-156,36	-137,74	-166,36	-114,20	-98,59
Yoon & Nelson	$K_{YN} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0015	0,0027	0,0033	0,0039	0,0039
	$t \text{ (min)}$	1241,59	832,89	612,39	571,23	528,67
	R^2	0,920	0,958	0,946	0,949	0,932
	AIC	-147,17	-127,42	-155,45	-107,71	-93,30
Yan	$A_Y \text{ (mL}^{-1}\text{)}$	1,334	1,581	1,445	1,401	1,307
	$B_Y \text{ (mL.min}^{-1}\text{)}$	1,137	1,560	2,012	2,264	2,508
	R^2	0,995	0,998	0,996	0,999	0,997
	AIC	-239,94	-208,27	-239,85	-181,35	-156,96

Figura 50: Vazão de alimentação da coluna de adsorção em relação ao coeficiente de transferência de massa proposto pelo modelo de Yoon & Nelson para os herbicidas (a) 2,4-D e (b) atrazina.



CONCLUSÕES E SUGESTÕES

CONCLUSÕES

A partir do estudo realizado ao longo deste trabalho pode-se concluir:

- Os testes de caracterização foram fundamentais para compreender a natureza física, química, estrutural, morfológica e textural do adsorvente empregado neste trabalho. A etapa de síntese química contribuiu para a modificação de todas as propriedades do material. Assim, as medidas de adsorção-dessorção de N₂ mostraram que área específica obtida para a argila Fluidgel® comercial, de 91,3 m².g⁻¹, diminuiu para 5,7 m².g⁻¹ com o processo de organofilização; as análises de difração de raios X mostrou um aumento da distância interlamelar do composto de 1260 para 1828 pm; as curvas térmicas DTA/TGA também possibilitaram observar a inserção do surfactante catiônico na estrutura do argilomineral pelo aparecimento de um pico exotérmico na DTA, além da modificação da perda de massa dos compostos vistos nos gráficos de TGA/DTG; os resultados obtidos pelos espectros de infravermelho e EDX mostraram grupos químicos característicos de argila dos grupos das esmectitas como silício, ferro, magnésio, alumínio, cálcio, sódio e oxigênio e, após a síntese química, um estiramento simétrico e assimétrico foi detectado no espectro de FTIR, bem como o desaparecimento do sódio e o surgimento de carbono nos espectros EDX evidenciaram que os íons trocáveis do material foram substituídos pelo sal catiônico; modificações de carga também foram observadas durante o processo de organofilização, como a alteração do valor de PCZ, além da modificação da carga superficial demonstrada pelo potencial zeta, que teve seu valor alterado de -23,53 para 31,44 e, por fim, as micrografias obtidas pelo MEV mostraram uma superfície heterogênea com empilhamentos não uniformes típicos de argilominerais.
- As caracterizações após os ensaios de adsorção mostraram modificações discretas, principalmente na análise textural, em que foi possível verificar uma redução da área específica de 5,7 m².g⁻¹ para 4,14 e 3,89 m².g⁻¹ para atrazina e 2,4-D, respectivamente; diminuição da intensidade dos picos da análise de difração de raios X, além da modificação da distância basal de 1828 pm para 1780 pm para a

atrazina e 1791 pm para o 2,4-D, além de alterações da composição química do adsorvente mostradas tanto pela análise de FTIR como de EDX.

- O planejamento experimental permitiu a otimização experimental sendo possível determinar quais variáveis influenciavam no processo de adsorção dos herbicidas. Para o caso da atrazina, a dosagem de adsorvente foi a variável que se mostrou mais significativa e, para o caso do 2,4-D, foi o pH. Nas condições otimizadas obteve-se 61,37 e 92,05 % de remoção de atrazina e 2,4-D, respectivamente.
- Pelo estudo cinético observou-se que, para o processo de adsorção em batelada, a difusão intrapartícula não foi a etapa determinante tanto para a atrazina quanto para o 2,4 D. A etapa limitante foi a difusão externa. O modelo cinético que melhor representou a adsorção da atrazina foi o proposto por Elovich; já para o herbicida 2,4-D, o modelo cinético que melhor representou a adsorção foi o de pseudo-segunda ordem.
- As isotermas de equilíbrio mostraram que a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da concentração inicial do herbicida, sendo que para a atrazina o modelo de Polanyi-Manes foi o que melhor representou os dados na temperatura de 298 K e o modelo de Langmuir foi mais representativo nas temperaturas de 308 e 318 K. Já nos ensaios de equilíbrio para o 2,4-D, o modelo de Dubinin-Raduschevish foi mais preditivo e o que melhor se ajustou aos dados experimentais nas três temperaturas avaliadas.
- O estudo termodinâmico possibilitou determinar as variáveis de estado para o sistema. O processo se mostrou favorável para ambos os herbicidas se obtendo valores negativos de energia de Gibbs para todos. Houve a liberação de calor pelo sistema, uma vez que as variações de entalpia encontradas foram negativas, indicando processos exotérmicos, e que a adsorção tanto da atrazina como do 2,4-D ocorre por fisissorção na superfície do argilomineral.
- Com o estudo fluidodinâmico em leito fixo foi possível avaliar os diversos parâmetros de eficiência da coluna. A vazão de 1 mL.min⁻¹ e 0,8 mL.min⁻¹ foram as que apresentaram menores valores de ZTM para os herbicidas 2,4-D e atrazina, respectivamente.
- Os modelos de Thomas, de Yan, de Yoon & Nelson e de Clarck foram utilizados para o ajuste às curvas de ruptura. Para a atrazina, o modelo de Yan foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais em todas as condições analisadas, com

capacidade de adsorção máxima experimental de $3,47 \text{ mg.g}^{-1}$, enquanto que o modelo de Thomas e o de Yoon & Nelson foram os que melhores se ajustaram aos dados obtidos com os ensaios em leito fixo para o 2,4 D apresentando capacidade máxima de adsorção de $30,6 \text{ mg.g}^{-1}$.

- A partir do exposto conclui-se que a argila organofílica obtida por meio da modificação química da argila comercial Fluidgel® apresenta resultados promissores para aplicação no tratamento de efluentes aquosos contaminados com os herbicidas atrazina e 2,4-D, seja em sistemas contínuos, ou em batelada.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuação desta pesquisa, ficam indicados possíveis temas de trabalhos futuros:

- Avaliar a adsorção dos dois herbicidas em soluções bicompostos em batelada.
- Avaliar a adsorção dos dois herbicidas em soluções bicompostos em leito fixo.
- Realizar testes de regeneração do adsorvente fazendo uso de diferentes eluentes.
- Efetuar ciclos de adsorção e dessorção em colunas de leito fixo.
- Investigar a viabilidade econômica do processo fazendo o uso da argila organofílica como adsorvente.
- Realizar testes de adsorção com efluente real.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABATE, G.; MASINI, J. C. Sorption of Atrazine, Propazine, Deethylatrazine, Deisopropylatrazine and Hydroxyatrazine onto Organovermiculite. **J. Braz. Chem. Soc.**, p. 8, 2005.
- AGDI, K.; BOUAID, A.; ESTEBAN, A. M.; HERNANDO, P. F.; AZMANIA, A.; CAMARA, C. Removal of atrazine and four organophosphorus pesticides from environmental waters by diatomaceous earthremediation method. **The Royal Society of Chemistry**, p. 4, 2000.
- AGSOLVE. **Agrotóxicos e a poluição das águas**. Disponível em: <<https://www.agsolve.com.br/noticias/agrotoxicos-e-a-poluicao-das-aguas>>.2012
- AGUILAR, J. A.; ANDREU, V.; CAMPO, J.; PICÓ, Y.; MASIÁ, A. Pesticide occurrence in the waters of Júcar River, Spain from different farming landscapes. **Science of The Total Environment**, v. 607–608, p. 752–760, 2017.
- AHARONI, C.; TOMPKINS, F. C. Kinetics of Adsorption and Desorption and the Elovich Equation. **Advances in Catalysis**, v. 21, p. 1–49, 1970.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3–4, p. 997–1026, 2005.
- AKSU, Z.; GONEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 599–613, 2004.
- ALAM, J. B.; DIKSHIT, A. K.; BANDYOPADHYAY, M. Efficacy of adsorbents for 2,4-d and atrazine removal from water environment. **Global Nest**, p. 10, 2000.
- ALI, I.; ASIM, M.; A.KHAN, T. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 170–183, 2012.
- ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 3381–3393, 2017.
- ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ, N.; GIL, M. .; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Kinetics of CO₂ adsorption on cherry stone-based carbons in CO₂/CH₄ separations. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 249–257, 2017.
- ALVES, C. C. D. O. **Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola**. 2012. Universidade Federal de Belo Horizonte, 2012.

- ALVES, F. C. **Estudo dos Processos de Adsorção Utilizando Argilas como Adsorvente para Remoção do Corante Verde Malaquita**. 2013. Universidade Federal de Lavras, 2013.
- ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. de; OLIVEIRA, A. D. de; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, R. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon6. Parte 1: Comportamento Mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 38–45, 2006.
- ARAÚJO, P. P.; OLIVEIRA, F. d. A.; CAVALCANTE, I. N.; QUEIROZ, J. C. B.; CARNEIRO, B. S.; TANCREDI, A. C. F. N. S. Classificação hidroquímica e contaminação por nitrato no aquífero livre Barreiras na bacia do rio Capitão Pocinho região do médio rio Guamá, na Amazônia oriental. **Ambi-Agua**, v. 6, n. 2, p. 266–281, 2011.
- ARAÚJO, L. C. A. DE; ORLANDA, J. F. F. Biodegradação do herbicida 2,4-d utilizando bactérias selecionadas do solo do cerrado maranhense. **Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente**, v. 21, p. 21–32, 2014.
- ATKINS, P. . **Físico-Química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1997.
- BALAGUÉ, C. E.; DE RUIZ, C. S.; REY, R.; DE DUFFARD, A. M.; NADER-MACÍAS, M. E. Effect of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on uropathogenic *Escherichia coli* virulence factors. **Toxicology**, v. 177, n. 2–3, p. 143–155, 2002.
- BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D. de; MELO, T. J. A. de. Effect of quaternary ammonium salts on the organophilization of natural bentonite clay. **Cerâmica**, v. 52, p. 264–268, 2006.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **journal of the american chemical society**, p. 373–380, 1951.
- BASFAR, A. A.; MOHAMED, K. A.; AL-ABDULY, A. J.; AL-SHAHRANI, A. A. Radiolytic degradation of atrazine aqueous solution containing humic substances. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, n. 3, p. 948–953, 2009.
- BATTAGLIN, W. A.; FURLONG, E. T.; BURKHARDT, M. R.; PETER, C. J. Occurrence of sulfonylurea, sulfonamide, imidazolinone, and other herbicides in rivers, reservoirs and ground water in the Midwestern United States, 1998. **Science of The Total Environment**, v. 248, n. 2–3, p. 123–133, 2000.
- BEDIN, S. **Preparação e caracterização de argila organofílica para adsorção de BTX**. 2014. Unicamp, 2014.
- BEDIN, S.; OLIVEIRA, M. F.; VIEIRA, M. G. A.; SANTOS, O. A. A. dos; SILVA, M. C. G. da. Adsorption of Toluene in Batch System in Natural Clay and Organoclay. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 313–318, 2013.

- BERTAGNOLLI, C. **Preparo e caracterização de argilas organofílicas para remoção de derivados do petróleo.** 2010. Unicamp, 2010. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/266934/1/Bertagnolli%20Caroline_M.pdf>.
- BERTAGNOLLI, C; KLEINÜBING, S. J; SILVA, M. G. C. da. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 1, p. 73–79, 2013.
- BERTAGNOLLI, C; SILVA, M. G. C. da. Characterization of Brazilian Bentonite Organoclays as Sorbents of Petroleum-derived Fuels. **materiais research**, p. 253–259, 2012.
- BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; MARONEZE, A. M.; KURZ, M. H. S.; BACAR, N. M.; ZANELLA, R. Investigation of the occurrence of pesticide residues in rural wells and surface water following application to tobacco. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1872–1876, 2007.
- BOUCHER, J.; STEINER, L.; MARISONC, I. W. Bio-sorption of atrazine in the press-cake from oilseeds. **Science Direct**, p. 8, 2007.
- BOYD, G. .; ADAMSON, A. W.; JR., L. S. M. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. **Journal of the american chemical society**, v. 69, p. 2836–2848, 1947.
- BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005.**
- BRASIL, M. da S. do. **PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011.**
- BROWN, N. W.; ROBERTS, E. P. L.; CHASIOTIS, A.; CHERDRON, T.; SANGHRAJKA, N. Atrazine removal using adsorption and electrochemical regeneration. **Water Research**, v. 38, n. 13, p. 3067–3074, 2004.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **journal of the american chemical society**, p. 309–319, 1938.
- BULL, D.; HATHAWAY, D. **Pragas e Venenos - Agrotóxicos no Brasil e no Terceiro Mundo.** 1. ed. Rio de Janeiro: Vozes, 1986.
- CABRAL, S. B.; RODRIGUES, S. C. G.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; RODRIGUES, F. M. G. Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, p. 8, 2009.
- CANTELI, A. M. D. **Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado.** 2013. Universidade Federal do Paraná, 2013.

- CANTUARIA, M. L.; NETO, A. osio F. de A.; NASCIMENTO, E. S.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: complete batch system evaluation. **Journal of Cleaner Production**, p. 1–10, 2015.
- CARNEIRO, F. F.; RIGOTTO, R. M.; AUGUSTO, L. G. da S.; FRIEDRICH, K.; BÚRIGO, A. C. **Dossiê ABRASCO: Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. 1. ed. São Paulo: Expressão Popular, 2015.
- CEREJEIRA, M. J.; VIANA, P.; BATISTA, S.; PEREIRA, T.; SILVA, E.; VALERIO, M. J.; SILVA, A.; FERREIRA, M.; SILVA-FERNANDES, A. M. Pesticides in Portuguese surface and ground waters. **Water Research**, v. 37, p. 1055–1063, 2003.
- CHAGAS, C. M.; QUEIROZ, M. E. L. R. de; NEVES, A. A. Determinação de resíduos de organoclorados em águas fluviais do município de Viçosa - MG. **Química Nova**, v. 22, n. 4, p. 506–508, 1999.
- CHATZOPOULOS, D.; VARMA, A. Aqueous-phase adsorption and desorption of toluene in activated carbon fixed beds: Experiments and model. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 1, p. 127–141, 1995.
- CHICATI, M. L.; NANNI, M. R.; CÉZAR, E. Chemical contamination of water in irrigated rice on Paraná State, Brazil. v. 32, n. 4, p. 1455–1462, 2012.
- CHIMDESSA, M. A. **Removal of 2,4-d, atrazine and major metabolites of atrazine from aqueous solution by fe-zr-mn nanocomposite**. 2015. HARAMAYA UNIVERSITY, 2015.
- CLARK, R. M. Evaluating the Cost and Performance of Field-Scale Granular Activated Carbon Systems. **Environmental Science Technology**, v. 21, n. 6, p. 573–580, 1987.
- COELHO, E. R. C.; BERNARDO, L. Di. Removal of atrazine and metabolites through slow filtration by sand and granular activated carbon. **Eng Sanit Ambient**, v. 17, n. 3, p. 269–276, 2012.
- COLDEBELLA, P. f; KLEN, M. R. F.; NISHI, L.; VALVERDE, K. C.; CAVALCANTI, E. B.; DOS SANTOS, O. A. A.; BERGAMASCO, R. Potential Effect of Chemical and Thermal Treatment on the Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamic Studies for Atrazine Biosorption by the *Moringa oleifera* Pods†. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 2016.
- CORBI, J. J.; STRIXINO, S. T.; SANTOS, A. do; GRANDE, M. Del. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar (Estado de São Paulo, Brasil). **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 61–65, 2006.

- CRAESMEYER, G. R. **Tratamento de efluente contendo urânio com zeólita magnética**. 2013. Universidade de São Paulo, 2013. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/45/068/45068108.pdf>.
- DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, n. 2–3, p. 317–322, 2004.
- DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764–770, 2011.
- DEHGHANI, M.; NASSERI, S.; KARAMIMANESH, M. Removal of 2,4-Dichlorophenolxyacetic acid (2,4-D) herbicide in the aqueous phase using modified granular activated carbon. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, p. 1–10, 2014.
- DING, J.; LU, X.; DENG, H.; ZHANG, X. Adsorptive Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) from Aqueous Solutions Using MIEX Resin. **Industrial & Eng. Chemistry Research**, v. 51, n. 34, p. 11226–11235, 2012.
- EMBRAPA. **Embrapa Soja**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>>. 2015
- EMBRAPA, M. **Principais herbicidas indicados para cultura de milho no sistema plantio direto e no preparo convencional do solo**. 2006
- ENVIRONMENT CANADA, E. **Water Science and Technology Directorate. Presence and Levels of Priority Pesticides in Selected Canadian Aquatic Ecosystems. Table 27: Science-based water quality benchmarks for 107 current-use pesticides**. 2011.
- EUROPEAN UNION, E. **Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy**. 2008.
- FLORES, A. V.; RIBEIRO, J. N.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, E. L. R. DE. Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade**, v. 7, n. 2, p. 111–125, 2004.
- FOCAZIO, M. J.; KOLPIN, D. W.; BARNES, K. K.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; THURMAN, M. E. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II) Untreated drinking water sources. **Science of The Total Environment**, v. 402, n. 2–3, p. 201–216, 2008.

- FOSTER, D. M.; CENG, M.; RACHWAL, A. J.; WHITE, S. L. New Treatment Processes for Pesticides and Chlorinated Organics Control in Drinking Water. **water and environment journal**, v. 5, n. 4, p. 466–476, 1991.
- FRANCO, M. A. E.; SOARES, R. de P.; FÉRIS, L. A. Remoção de cafeína em solução aquosa por processo de adsorção em batelada e coluna de leito fixo utilizando carvão ativado. In: COBEQ, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: galoa-proceedings, 2016.
- FREIRE, R.; SCHNEIDER, R. M.; FREITAS, F. H. de; BONIFÁCIO, C. M.; TAVARES, C. R. G. Monitoring of toxic chemical in the basin of Maringá stream. **Acta Scientiarum**, v. 34, n. 3, p. 295–302, 2012.
- FREUNDLICH, H. M. F. Over the Adsorption in Solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385–471, 1926.
- GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles (Includes Unit Operations)**. 4. ed. Minneapolis e Saint Paul: PRENTICE HALL, 1993.
- GIBSON, G.; KOIFMAN, S. Consumo de agrotóxicos e distribuição temporal da proporção de nascimentos masculinos no Estado do Paraná, Brasil. **Revista Panamericana de Salud Pública**, v. 24, n. 4, p. 240–247, 2008.
- GILLIOM, R. J.; BARBASH, J. E.; CRAWFORD, C. G.; HAMILTON, P. A.; MARTIN, J. D.; NAKAGAKI, N.; NOWELL, L. H.; SCOTT, J. C.; STACKELBERG, P. E.; THELIN, G. P.; WOLOCK, D. M. **Pesticides in the Nation's Streams and Ground Water, 1992–2001**. 3. ed. Virginia: USGS, 2006.
- GIOLITO, I. M. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.
- GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environment International**, v. 26, n. 7–8, p. 483–495, 2001.
- GRUNDGEIGER, E.; LIM, Y. H.; FROST, R. L.; AYOKO, G. A.; XI, Y. Application of organo-beidellites for the adsorption of atrazine. **Applied Clay Science**, v. 105–106, n. 0169–1317, p. 252–258, 2015.
- GUPTA, S. Sen; BHATTACHARYY, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, p. 39–58, 2011.
- HARMOUDI, H. El; GAINI, L. El; DAOUDI, E.; RHAZI, M.; BOUGHALEB, Y.; MHAMMEDI, M. A. El; MIGALSKA-ZALAS, A.; BAKASSE, M. Removal of 2,4-D from aqueous solutions by adsorption processes using two biopolymers: chitin and chitosan and their optical properties. **Optical Materials**, p. 7, 2014.

- HARTLEY, D.; KIDD, H. **The Agrochemicals handbook**. 2. ed. Notingham: Royal Society of Chemistry, 1983.
- HAYES, T. B.; STUART, A. A.; MENDOZA, M.; COLLINS, A.; NORIEGA, N.; VONK, A.; JOHNSTON, G.; LIU, R.; KPODZO, D. Characterization of Atrazine-Induced Gonadal Malformations in African Clawed Frogs (*Xenopus laevis*) and Comparisons with Effects of an Androgen Antagonist (Cyproterone Acetate) and Exogenous Estrogen (17 β -Estradiol): Support for the Demasculinization/Femi. **Environ Health Perspect**, v. 114, n. 1, p. 134–141, 2006.
- HEURTAULT, B.; SAULNIER, P.; PECH, B.; PROUST, J. .; BENOIT, J. . Physico-chemical stability of colloidal lipid particles. **Biomaterials**, v. 24, n. 23, p. 4283–4300, 2003.
- HIGARASHI, M. . **Processos oxidativos avançados aplicados à remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas**. 1999. Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- HINDARSO, H.; ISMADJI, S.; WICAKSANA, F.; MUDJIJATI; INDRASWATI, N. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. **J. Chem. Eng.**, v. 46, p. 788–791, 2001.
- HO, Y. .; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.
- HO, Y. .; PORTER, J. .; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single componet systems. **water air and soil pollution**, v. 141, n. 1–4, p. 1–33, 2002.
- HO, Y.; MCKAY, G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, p. 332–340, 1998.
- HOMEM, N. C. **Estudo do potencial de biossorção da moringa oleifera lam na remoção de atrazina em amostras aquosas utilizando leito fixo**. 2016. Universidade Estadual de Maringá, 2016.
- IBAMA. **Boletim Anual de Produção, Importação, Exportação e Vendas de Agrotóxicos no Brasil -2012**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>.
- JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. de A.; QUEIROZ, S. C. do N. de. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 996–1012, 2009.
- JAVARONI, R. de 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. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 58–64, 1998.

- AMARANTE JUNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Revisão das propriedades, usos e legislação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). **Cad. Pesq., São Luís**, v. 13, n. 1, p. 60–70, 2002.
- JÚNIOR, O. P. de A.; SANTOS, T. C. R. dos; NUNES, G. S.; RIBEIRO, M. L. Concise revision of methods for determination of the herbicide dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 223–229, 2003.
- KHAN, S. A.; URREHMAN, R.; KHAN, M. A. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. **Waste Management**, v. 15, n. 4, p. 271–282, 1995.
- KOH, S.-M.; DIXON, J. D. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. **Applied Clay Science**, v. 18, n. 3–4, p. 111–122, 2001.
- KONER, S.; PAL, A.; ADAK, A. Use of Surface Modified Silica gel factory Waste for Removal of 2,4-D Pesticide from Agricultural Wastewater: A case study. **International Journal of Environmental Research**, n. 1735–6865, p. 12, 2012.
- KONSTANTINOU, I. K.; G.HELIA, D.; ALBANISA, A. T. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. **Environmental Pollution**, v. 141, n. 3, p. 555–570, 2006.
- LAGERGREN, S. Y. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.
- LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. PART I. SOLIDS. **journal of the american chemical society**, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916.
- LEMIC, J.; KOVACEVIC, D.; CANOVIC, M. T.; KOVACEVIC, D.; STANIC, T.; PFEND, R. Removal of atrazine, lindane and diazinone from water by organo-zeolites. **Science Direct**, p. 7, 2006.
- LIMA, L. F.; ANDRADE, J. R. de; SILVA, M. G. C. da; VIEIRA, M. G. A. Fixed Bed Adsorption of BTX Contaminants from Monocomponent and Multicomponent Solutions using a Commercial Organoclay. **industrial and engineering chemistry research**, v. 56, n. 21, p. 6326–6336, 2017.
- LIU, Y. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, p. 1981–1985, 2009.
- LOGANATHAN, S.; TIKMANI, M.; EDUBILLI, S.; MISHRA, A.; GHOSHAL, A. K. CO₂ adsorption kinetics on mesoporous silica under wide range of pressure and temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 1–8, 2014.
- LONDRES, F. **AGROTÓXICOS NO BRASIL: um guia para ação em defesa da vida**. 1. ed. Rio de Janeiro: Tiragem, 2011.

- LOPES, C. W.; PENHA, F. G.; BRAGA, R. M.; MELO, D. M. de A.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I. Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. **Química Nova**, v. 34, p. 1152–1156, 2011.
- LU, N.; CHEN, S.-M.; CHEN, J.-Y.; YANG, C.-Y.; YEH, Y.-P.; FENG, T.-Y.; SHIH, Y.; KOKULNATHAN, T.; CHEN, and D. Enhanced photocatalytic degradation of atrazine by platinized titanium dioxide under 352 nm irradiation. **Water Science & Technology**, p. 1–11, 2016.
- MAGALHÃES, M. F. M. C. DE. **Remoção de produtos farmacêuticos da água utilizando cascas de carvalho**. 2016. UNIVERSIDADE DE TRÁS-OS-MONTES E ALTO DOURO, 2016. Disponível em: <<https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2017/02/Remoção-de-produtos-farmacêuticos-da-água-utilizando-cascas-de-carvalho.pdf>>.
- MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C.; ARAÚJO, G. N. de. Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. In: 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás (PDPETRO), Campinas. **Anais...** Campinas: 2007.
- MATTOS, M. L. T.; PERALBA, M. D. C. R.; DIAS, S. L. P.; PRATA, F.; CAMARGO, L. Monitoramento ambiental do glifosato e do seu metabólito (ácido aminometilfosfônico) na água de lavoura de arroz irrigado. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 12, p. 143–154, 2012.
- MCCABE, W. .; SMITH, J. .; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5. ed. Singapore: McGraw-Hill, 1993.
- MCMAHON, K.; NASH, S. B.; EAGLESHAM, G.; MÜLLER, J. F.; C. DUKE, N.; WINDERLICH, S. Herbicide contamination and the potential impact to seagrass meadows in Hervey Bay, Queensland, Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 51, n. 1–4, p. 325–334, 2005.
- MENEZES, R. R.; JÚNIOR, M. M. Á.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. (Expansion behavior of organophilic bentonite clays from the State of Paraíba. **Cerâmica**, v. 54, p. 152–159, 2008.
- MERINI, L. .; CUADRADO, V.; FLOCCO, C. .; GIULIETTI, A. . Dissipation of 2,4-D in soils of the humid pampa region, Argentina: a microcosm study. **Chemosphere**, v. 68, p. 259–265, 2007.
- METHATHAM, T.; LU, M. C.; RATANATAMSKUL, C. Removal of 2, 4-dichlorophenol as herbicide's by-product by Fenton's reagent combined with an electrochemical system. **Desalination and Water Treatment**, v. 32, p. 42–48, 2011.

- MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/83191/184683.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>.
- MILHOME, M. A. L.; SOUSA, D. de O. B. de; LIMA, F. de A. F.; NASCIMENTO, R. F. do. Assessment of surface and groundwater potential contamination by agricultural pesticides applied in the region of Baixo Jaguaribe, CE, Brazil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 3, p. 363–372, 2009.
- MORAGAS, W. M.; SCHNEIDER, M. de O. BIOCIDAS: suas propriedades e seu histórico no Brasil. **Caminhos de Geografia, Uberlândia**, v. 10, n. 3, p. 26–40, 2003.
- MORAIS, W. A. **Estudo da sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada**. 2007. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.
- MOREIRA, J. C.; PERES, F.; SIMÕES, A. C.; PIGNATI, W. A.; DORES, E. de C.; VIEIRA, S. N.; STRÜSSMANN, C.; MOTT, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 17, n. 6, p. 1557–1568, 2012.
- MUSUMECI, M. . Defensivos agrícolas e sua interação com a microbiota do solo. In: TSAI, S. M.; NEVES, M. C. . (Ed.). **Microbiologia do solo**. Campinas: Sociedade Brasileira do Solo, 1992. p. 241–360.
- NAM, S.; CHOI, D.; KIM, S.; HER, N.; ZOH, K. Adsorption Characteristics of Selected Hydrophilic and Hydrophobic Micropollutants in Water using Activated Carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, p. 144–152, 2014.
- NASCIMENTO, E. S.; ALMEIDA NETO, A. F.; SILVA, M. G. C.; SANTOS, O. A. . Síntese e caracterização de argila organofílica utilizada na remoção de óleos combustíveis. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 1, p. 1–5, 2014.
- NISHIKAWA, E.; ALMEIDA NETO, A. F.; VIEIRA, M. G. A. Equilibrium and Thermodynamic Studies of Zinc Adsorption on Expanded Vermiculite. **Adsorption Science & Technology**, v. 30, p. 759–772, 2012.
- PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. **Cerâmica**, v. 58, p. 213–226, 2008.
- PERES, F.; MOREIRA, J. C. Health, environment, and pesticide use in a farming area in Rio de Janeiro State, Brazil. **Caderno de Saúde Pública**, v. 23, p. 612–621, 2007.
- PIETROBELLI, J. M. T. de A. **Remoção dos íons Cádmio, Cobre e Zinco utilizando Macrófita Egeria Densa**. 2012. Universidade Estadual de Maringá, 2012.

- PIGATTO, G.; LODIA, A.; FINOCCHIO, E.; S.A.PALMA, M.; CONVERTI, A. Chitin as biosorbent for phenol removal from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 70, p. 131–139, 2013.
- PINHEIRO, A.; ROSA, F. D. C. Classificação dos pesticidas usados na bacia hidrográfica do itajaí (SC) quanto ao risco de degradação dos recursos hídricos. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 18, 2008.
- PIRSAHEB, M.; DARGAHI, A.; HAZRATI, S.; FAZLZADEHDAVIL, M. Removal of diazinon and 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solutions by granular-activated carbon. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, p. 4350–4355, 2013.
- POLANYI, M. The Potential Theory of Adsorption. **Science**, v. 141, n. 3585, p. 1010–1013, 1963.
- PREEZ, L. H. Du; RENSBURG, P. J. J. van; JOOSTE, A. M.; CARR, J. A.; GIESY, J. P.; GROSS, T. S.; KENDALL, R. J.; SMITH, E. E.; KRAAK, G. Van Der; SOLOMON, K. R. Seasonal exposures to triazine and other pesticides in surface waters in the western Highveld corn-production region in South Africa. **Environmental Pollution**, v. 135, n. 1, p. 131–141, 2005.
- RAGHUVANSHI, S. P.; SINGH, R.; KAUSHIK, C. P. Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase. **Applied Ecology and Environmental Research**, v. 2, p. 35–42, 2004.
- RAMBABU, N.; GUZMAN, C. A.; SOLTAN, J.; HIMABINDU, V. Adsorption Characteristics of Atrazine on Granulated Activated Carbon and Carbon Nanotubes. **Chemical Engineering Technology**, v. 35, n. 2, p. 272–280, 2012.
- REBELO, R. M.; VASCONCELOS, R. A.; BUYS, B. D. M. C.; REZENDE, J. A.; MORAES, K. de O. C. de; OLIVEIRA, R. de P. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental**. 2. ed. Brasília: Ibama, 2010.
- REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024–1024, 1959.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. 2004. University of Illinois, Chicago, 2004. Disponível em: <[http://amrel.bioe.uic.edu/NSFREU2004/Reports2004/Jaime Robles_Final Report.pdf](http://amrel.bioe.uic.edu/NSFREU2004/Reports2004/Jaime_Robles_Final_Report.pdf)>.
- REICHENBERG, D. Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange. **journal of the american chemical society**, v. 75, n. 3, p. 589–597, 1953.

- RIBAS, P. P.; MATSUMURA, A. T. S. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. **Revista Liberato, Novo Hamburgo**, v. 10, n. 14, p. 149–158, 2009.
- ROOS, A. J. De; ZAHM, S.; CANTOR, K.; WEISENBURGER, D.; HOLMES, F.; BURMEISTER, L.; BLAIR, A. Integrative assessment of multiple pesticides as risk factors for non-Hodgkin's lymphoma among men. **Occup Environ Med**, v. 60, n. 9, p. 1–9, 2003.
- RUSIECKI, J. A.; ROOS, A. De; LEE, W. J.; DOSEMECI, M.; LUBIN, J. H.; HOPPIN, J. A.; BLAIR, A.; ALAVANJA, M. C. R. Cancer incidence among pesticide applicators exposed to atrazine in the Agricultural Health Study. **J Natl Cancer Inst**, v. 96, n. 18, p. 1375–1382, 2004.
- RUTHVEN, D. . **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SANTOS, P. de S. **Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras: Aplicações**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1975.
- SANTOS, O. A. A. dos; CASTELLI, C. Z.; OLIVEIRA, M. F.; NETO, A. F. de A.; SILVA, M. G. C. da. Adsorption of Synthetic Orange Dye Wastewater in Organoclay. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 307–312, 2013.
- SARKAR, B.; VENKATESWRALU, N.; RAO, R. N.; BHATTACHARJEE, C.; KALE, V. Treatment of pesticide contaminated surface water for production of potable water by a coagulation–adsorption–nanofiltration approach. **Desalination**, v. 212, p. 129–140, 2007.
- SCHEUFELE, F. B.; MÓDENES, A. N.; BORBA, C. E.; RIBEIRO, C.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N. C. Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1328–1341, 2016.
- SCRIBNER, E. A.; THURMAN, E. M.; GOOLSBY, D. A.; MEYER, M. T.; BATTAGLIN, W. A.; KOLPIN, D. W. Summary of Significant Results from Studies of Triazine Herbicides and Their Degradation Products in Surface Water, Ground Water, and Precipitation in the Midwestern United States During the 1990s. **Virginia**, p. 1–33, 2005.
- SEKI, Y.; YURDAKOÇ, K. Paraquat adsorption onto clays and organoclays from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 1–5, 2005.
- SILVA, T. L.; RONIX, A.; PEZOTI, O.; SOUZA, L. S.; LEANDRO, P. K. T.; BEDIN, K. C.; BELTRAME, K. K.; CAZETTA, A. L.; ALMEIDA, V. C. Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 467–476, 2016.

- SINDAG. **Mercado Brasileiro de Fitossanitários. Apresentado no Workshop Avaliação da Exposição de Misturadores, Abastecedores e Aplicadores a Agrotóxicos.**, 2009.
- SING, K. S. . Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Applied Chemistry**, v. 52, p. 2201–2218, 1982.
- SINGH, N. Adsorption of herbicides on coal fly ash from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, p. 5, 2009.
- SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490, 1948.
- SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F. **Agrotóxicos no Brasil**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura_e_meio_ambiente/arvore/CONTAG01_40_210200792814.html>. 2017.
- SPERIDIAO, D. D. C. A.; SANTOS, O. A. A.; ALMEIDA NETO, A. F. .; VIEIRA, M. G. . Characterization of Spectrogel Organoclay Used to Adsorption of Petroleum Derivatives. **Materials Science Forum**, v. 798–799, p. 558–563, 2014.
- SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, n. 1–2, p. 89–104, 2006.
- STOFELA, S. K. F.; ANDRADE, J. R.; VIEIRA, M. G. . Adsorption of benzene, toluene, and xylene (BTX) from binary aqueous solutions using commercial organoclay. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, n. 6, p. 1034–1044, 2017.
- STOFELA, S. K. F.; NETO, A. F. de A.; GIMENES, M. L.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of toluene into commercial organoclay in liquid phase: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, n. 6, p. 998–1008, 2015.
- SWAN, S. H.; KRUSE, R. L.; LIU, F.; BARR, D. B.; DROBNIS, E. Z.; REDMON, J. B.; WANG, C.; BRAZIL, C.; OVERSTREET, J. W. Semen quality in relation to biomarkers of pesticide exposure. **Environ Health Perspect**, v. 111, n. 12, p. 1478–1484, 2003.
- TAN, I. A. .; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. . Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 473–482, 2009.
- TAREK, S, J; GAD-ALLAH, T. A.; IBRAHIM, H. S.; TAMER, S. S. Adsorption and isothermal models of atrazine by zeolite prepared from Egyptian kaolin. **Solid State Sciences**, p. 6, 2011.

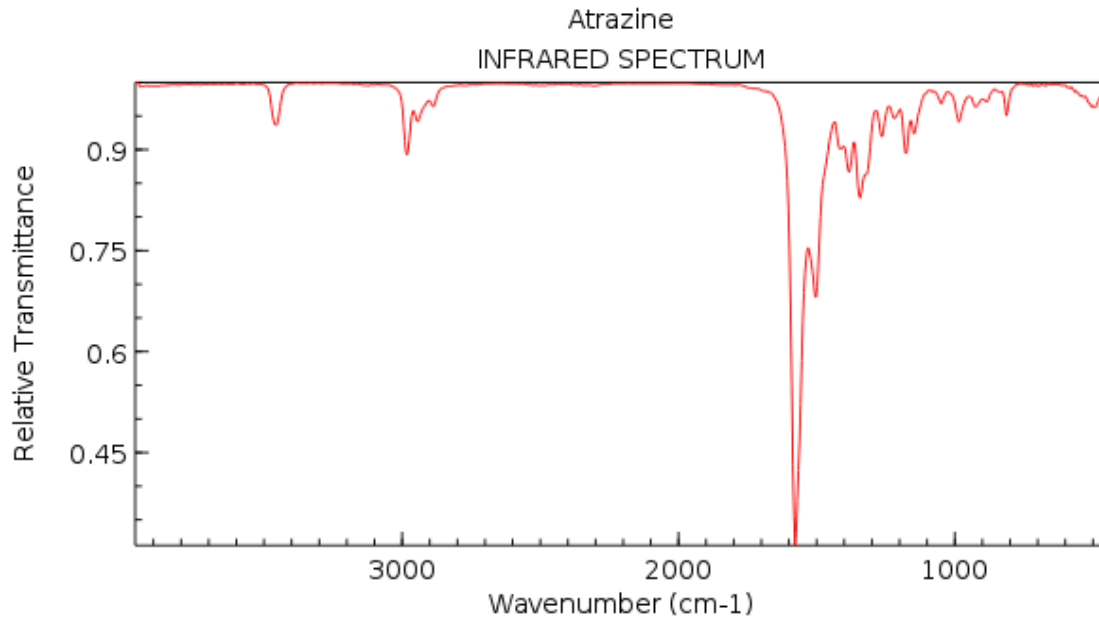
- TAVELLA, L. B.; SILVA, I. N.; FONTES, L. O.; DIAS, J. R. M.; SILVA, M. I. L. O. O uso de agrotóxicos na agricultura e suas consequências toxicológicas e ambientais. **ACSA - Agropecuária Científica no Semi-Árido**, v. 7, p. 6–12, 2011.
- THEISEN, G. **Mercado de Agroquímicos**. Disponível em: <<http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/15MET/mercadoagroquimico.pdf>>. 2010.
- THIRUPATHI, G.; KRISHNAMOORTHY, C. P.; PUSHPAVANAM, S. Adsorption characteristics of inorganic salts and detergents on sand beds. **Chemical Engineering Journal**, v. 125, p. 177–186, 2007.
- THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 66, n. 10, p. 1664–1666, 1944.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, V. A.; OLIVIER, P. J.; RODRIGUEZ-REINOS, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- THUY, P. T.; MOONS, K.; DIJK, J. C. van; ANH, N. V.; BRUGGEN, B. Van der. To what extent are pesticides removed from surface water during coagulation–flocculation? **Water and Environment Journal**, v. 22, n. 3, p. 217–223, 2008.
- TRAN, H. N.; YOU, S.-J.; CHAO, H.-P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671–2682, 2016.
- TREYBAL, R. . **Mass-Transfer Operations**. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1980.
- USEPA. **United States Environmental Protection Agency. Decision Documents for Atrazine**. 2006.
- USEPA. **United States Environmental Protection Agency. Document EPA n° 816-F-09-004. National Primary Drinking Water Regulations**. 2009.
- USEPA. **Environmental Protection Agency. Pesticides: Topical & Chemical Fact Sheets e Atrazine Background**. 2011.
- VASQUES, E. C. **Adsorção do corante amarelo crepúsculo (sunset yellow ins 110) presente em efluente da indústria de refrigerante: estudo em batelada e coluna de leito fixo**. 2014. Universidade Federal do Paraná, 2014.
- VELASCO, L. O. M. de; CAPANEMA, L. X. de L. Agroquímica. In: 1. ed. Rio de Janeiro: BNDS, 2006. p. 69–96.

- VIEIRA, E. M.; PRADO, A. G. S. do; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. de O. Estudo da adsorção/ dessorção do ácido 2,4- Diclorofenoxiacético (2,4D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Quimica Nova**, v. 22, n. 3, p. 305–308, 1999.
- VIEIRA, M. G. . A.; NETO, A. F. A.; GIMENES, M. L.; SILVA, M. G. C. Capacity Assessment and Potential for Reuse of Calcined Bofe Bentonitic Clay for Adsorption of Nickel. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 94, p. 1457–1465, 2016.
- WAXMAN, F. M. **The Agrochemical and Pesticides Safety Handbook**. 1. ed. Boca Raton: Lewis Pub, 1998.
- WEBER, W. .; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division (Proceeding of the ASCE)**, v. 89, p. 31–59, 1963.
- WHO. **Public health impact of pesticides used in agriculture**. 1. ed. Geneva: Geneva : World Health Organization, 1990.
- WU, C. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 93–100, 2007.
- XUE, N.; XU, X.; JIN, Z. Screening 31 endocrine-disrupting pesticides in water and surface sediment samples from Beijing Guanting reservoir. **Chemosphere**, v. 61, n. 11, p. 1594–1606, 2005.
- YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; MIN CHEN. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science & Technology**, v. 19, n. 1, p. 25–43, 2001.
- YOON, Y.; NELSON, J. Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service life. **Am Ind Hyg Assoc J**, v. 45, n. 8, p. 509–516, 1984.
- YOUSSEF, A. M; EL-DIDAMONY, H; SHARABASY, S. F. E; SOBHAY, M; HASSAN, A. F; BULÁNEKE, R. Adsorption of 2, 4 Dichlorophenoxyacetic Acid on Different Types of Activated Carbons Based Date Palm Pits: Kinetic and Thermodynamic Studies. **International Research Journal of Pure & Applied Chemistry**, n. 2231–3443, p. 15, 2017.
- YU, Y.; ZHUANG, Y.-Y.; WANG, Z.-H. Adsorption of Water-Soluble Dye onto Functionalized Resin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 242, p. 288–293, 2001.
- ZHANG, W; YAN, H; LI, H; JIANG, Z; DONG, L; KAN, X; YANG, H; LI, A; CHENG, R. Removal of dyes from aqueous solutions by straw based adsorbents: Batch and column studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 1120–1127, 2011.

APÊNDICE

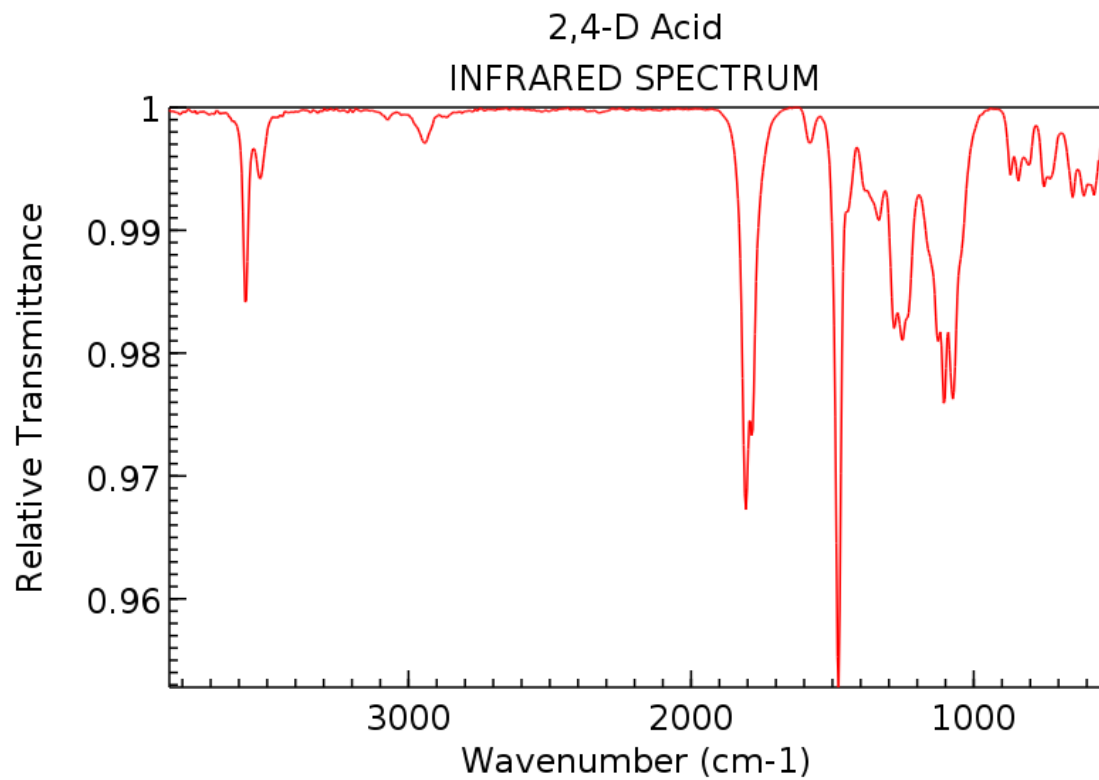
APÊNDICE A

Figura A.1: FTIR da atrazina



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Figura A.2: FTIR do 2,4-D.



APÊNDICE B – FÓRMULA DIMENSIONAL DOS HERBICIDAS.

Figura B.1: Fórmula dimensional da atrazina

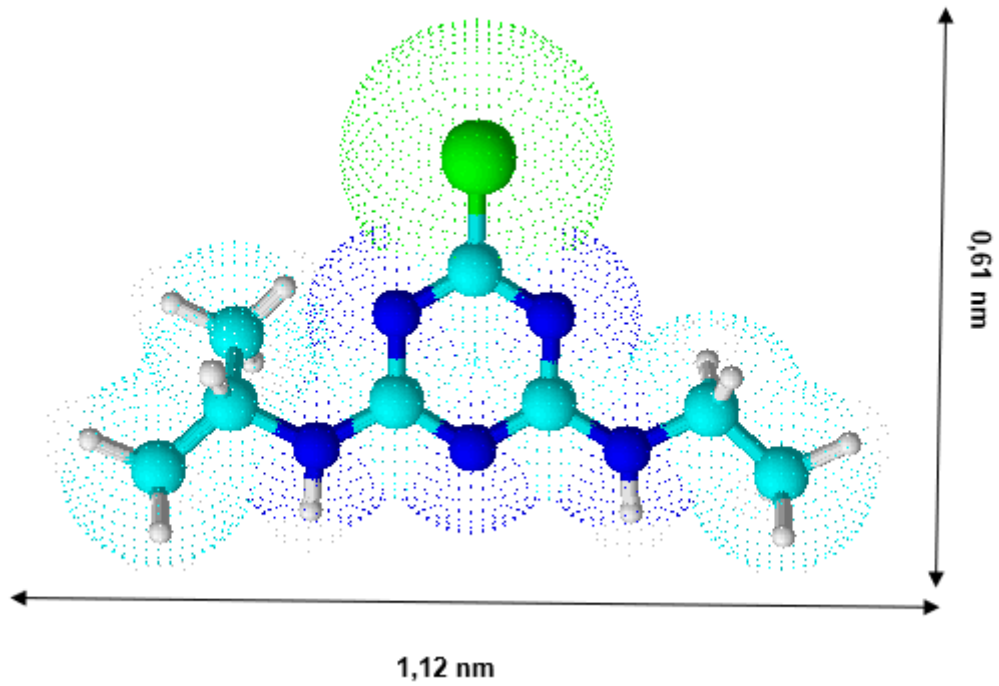


Figura B.2: Fórmula dimensional do 2,4-D.

