

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

ADSORÇÃO DE CONTAMINANTE HERBICIDA ATRAZINA POR MEIO DE  
HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR E CARVÃO ATIVADO EM COLUNA DE LEITO  
FIXO

IGOR HENRIQUE GONÇALVES DA SILVA

UBERLÂNDIA, MG

2019

IGOR HENRIQUE GONÇALVES DA SILVA

ADSORÇÃO DE CONTAMINANTE HERBICIDA ATRAZINA POR MEIO DE  
HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR E CARVÃO ATIVADO EM COLUNA DE LEITO  
FIXO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Instituto de Ciências Agrárias (ICIAG) do  
Curso de Engenharia Ambiental da  
Universidade Federal de Uberlândia (UFU)  
como requisito parcial para a obtenção do título  
de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof. Dr.<sup>a</sup> Sheila Cristina Canobre

UBERLÂNDIA, MG

2019

*“Se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei sobre os ombros de gigantes”*

*Isaac Newton*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, pai, mãe e irmão por me apoiarem emocionalmente ao longo de toda minha vida e principalmente por permitirem eu estar aqui hoje.

À minha namorada, por ser uma pessoa muito especial para mim, meu suporte nos dias difíceis e por ter um papel fundamental para eu conseguir realizar esta etapa.

À minha orientadora Professora Sheila Cristina Canobre, com quem tive a oportunidade de trabalhar ao longo da faculdade, desde Iniciação Científica e agora no presente Trabalho de Conclusão de Curso. Obrigado pela paciência e por todo conhecimento que adquiri nessa jornada.

À professora Vicelma Luiz Cardoso, pelos conhecimentos transmitidos sobre coluna de leito fixo e o fornecimento do material para a realização do experimento.

Às minhas parceiras de laboratório Ingrid e Josiane, por terem me auxiliado em tudo neste trabalho, tanto no experimento quanto na avaliação dos resultados. Sou muito grato à vocês por toda ajuda.

Ao meu amigo Felipe Eduardo, pela grande amizade que construímos nesses cinco anos de faculdade, pelos conselhos, eventos, jogos, conversas e risadas. Parceiro que levarei para a vida.

Ao meu amigo Paulo Vitor, pela grande amizade, por todas as conversas, bares, chácaras e conselhos. Obrigado meu companheiro.

Aos meus amigos do grupo Cacilds, Fernando, Gustavo, Igor, Murilo, Lindembergue, Lucas e Yuri. Muito obrigado pela amizade, pelos conselhos, bares, churrascos e risadas. Tenho a certeza de que a união será eterna.

Enfim, sou muito grato a todos, mesmo aqueles que embora não tenham sido citados, contribuíram de alguma forma para este trabalho.

## RESUMO

Na busca em atender às necessidades por recursos alimentícios da população mundial, o uso de agrotóxicos teve um crescimento bastante acentuado e como consequência surgiram diversos problemas ambientais. A atrazina, por exemplo, se configura como um herbicida altamente tóxico para o meio ambiente, utilizado em plantações de cana-de-açúcar e milho, devido ao seu baixo custo. Com isso, torna-se cada vez mais importante a pesquisa de alternativas que possuam a capacidade de remover contaminantes dos recursos naturais. Nesse contexto, a adsorção em coluna de leito fixo é um processo contínuo, não estacionário, que utiliza de adsorventes em seu interior, como o Carvão Ativado (C.A.), de modo que o mesmo retém em sua parte externa a espécie contaminante da solução, também chamada de adsorvato. Além do C.A., outra classe de adsorventes já conhecidos são os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), que se configuram como uma classe de argilas aniônicas que possuem aplicação promissora como adsorvente para a maioria das condições experimentais como variações de pH, concentração, cargas de sólidos e força iônica. A partir disso, este trabalho investigou a eficácia da adsorção da Atrazina por HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método de coprecipitação a pH constante, associado ao C.A. em uma coluna de leito fixo de escala laboratorial. Os testes foram feitos em duas concentrações de solução de Atrazina, sendo elas: 1 e 2 mg L<sup>-1</sup>. A partir do Difratômetro de Raios X (DRX) do HDL [Co-Al-Cl], observou-se picos de difração definidos e com parâmetros de célula unitária semelhantes aos da hidrotalcita. Na imagem obtida pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível visualizar uma morfologia heterogênea com tamanhos irregulares de HDL. Os pontos de ruptura, que correspondem ao tempo em que inicia-se a saturação do leito, para o teste de 1 mg L<sup>-1</sup> foram de 80 minutos para “apenas C.A.” e 110 minutos para C.A. + HDL. Já para 2 mg L<sup>-1</sup>, os tempos foram de 60 e 80 minutos, “para apenas C.A.” e C.A. + HDL, respectivamente. Já em relação ao percentual de remoção da Atrazina, C.A. + HDL obteve 96,35% para 1 mg L<sup>-1</sup>, e para 2 mg L<sup>-1</sup> o resultado foi de 97,54% de adsorção. “Apenas C.A.” teve 93,71% de remoção para 1 mg L<sup>-1</sup> e 95,30% para 2 mg L<sup>-1</sup>.

**Palavras-Chave:** Atrazina; Carvão Ativado; HDL; Coluna de leito-fixo.

## ABSTRACT

In order to meet the needs for food resources of the world population, the use of pesticides has grown quite sharply and consequently several environmental problems have appeared. Atrazine, for example, is a highly toxic herbicide used in sugarcane and corn plantations due to its low cost. This makes it increasingly feasible to search for alternatives that have the ability to remove contaminants from natural resources. In this context, fixed-bed column adsorption is a continuous, non-stationary process that utilizes adsorbents inside it, such as Activated Carbon (A.C.), so that it retains the contaminant species of the solution, also called as adsorbate. In addition to A.C., another known adsorbent is Layered double hydroxides (LDH), which is a class of anionic clay that has promising adsorbent application for most experimental conditions such as pH variations, concentration, solid charges and ionic strength. From that, this work investigated the efficacy of atrazine adsorption by [Co-Al-Cl] LDH synthesized by the constant-pH coprecipitation method, associated with A.C. in a laboratory scale fixed-bed column. From the X-ray Diffractometer (XRD), it was observed defined diffraction peaks and with unit cell parameters similar to those of hydrotalcite. In the image obtained by scanning electron microscopy (SEM), it was possible to visualize a heterogeneous morphology with LDH irregular sizes. In the adsorption tests, the breaking points, which are the time that starts the fixed-bed column's saturation, for the atrazine  $1 \text{ mg L}^{-1}$  on a "C.A." column were 80 minutes and 110 minutes for the C.A. + HDL column. For  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , the times were 60 and 80 minutes, "for only C.A." and C.A. + HDL, respectively. Regarding the atrazine removal percentage for C.A. + HDL column was of 96.35% for atrazine  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , and for  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  the result was 97.54%. For "C.A. column" was 93.71% removal percentage for  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  and 95.30% for  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ .

**Keywords:** Atrazine; Activated Carbon; LDH; Fixed-bed column.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural da Atrazina. ....	12
Figura 2. Etapas da adsorção. ....	16
Figura 3. Esquema da zona de adsorção e curva de ruptura.....	18
Figura 4. Representação da estrutura dos HDL.....	20
Figura 5. Aparato experimental para síntese do HDL [Co-Al-Cl]. ....	26
Figura 6. Aparato experimental do estudo de adsorção em Leito Fixo. ....	29
Figura 7. Detalhe da coluna com HDL + Carvão Ativado.....	29
Figura 8. Curva de calibração para os testes a 1 mg L <sup>-1</sup> , na faixa de concentração 0,5 a 5 mg L <sup>-1</sup> , pH 5 e temperatura ambiente ±25 °C.....	33
Figura 9. Curva de calibração para os testes a 2 mg L <sup>-1</sup> , na faixa de concentração 0,5 a 4 mg L <sup>-1</sup> , pH 5 e temperatura ambiente ±25 °C.....	33
Figura 10. DRX do HDL [Co-Al-Cl].....	35
Figura 11. Imagem de MEV do HDL [Co-Al-Cl] com ampliação de 25000x.....	37
Figura 12. pH final e inicial na determinação do pHPCZ do HDL [Co-Al-Cl]. ....	38
Figura 13. Curvas de ruptura para concentração 1 mg L <sup>-1</sup> : (a) apenas C.A. (b) C.A. + HDL. ....	42
Figura 14. Curvas de ruptura para concentração 2 mg L <sup>-1</sup> : (a) apenas C.A. (b). C.A. + HDL. ....	42
Figura 15. Gráfico da porcentagem de remoção da Atrazina em 1 mg L <sup>-1</sup> : (a) Apenas C.A. (b) C.A. + HDL.....	46
Figura 16. Gráfico da porcentagem de remoção da Atrazina em 2 mg L <sup>-1</sup> : (a) Apenas C.A. (b) C.A. + HDL.....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. VMP para a concentração de Atrazina nas águas de consumo humano em países no mundo.....	13
Tabela 2. Características da Atrazina.....	14
Tabela 3. Métodos de tratamento e remoção de herbicidas. ....	14
Tabela 4. Raio iônico de alguns cátions $M^{2+}$ e $M^{3+}$ / [Å].....	21
Tabela 5. Valores de espaçamento basal d(003) para HDL contendo diferentes ânions interlamelares.....	21
Tabela 6. Valores para caracterização do Carvão Ativado AcquaCarbo. ....	28
Tabela 7. Valores de espaçamento basal d(003) e parâmetros a e c para diferentes HDL e para a Hidrotalcita.....	36
Tabela 8. Dados de porcentagem de remoção da Atrazina nas concentrações 1, 2, 3 e 4 $mg.L^{-1}$ , processo em batelada à pH 5 e massa de HDL [Co-Al-Cl] 0,15 g, à temperatura ambiente $\pm 25^{\circ}C$ .....	39
Tabela 9. Tempo de residência nas concentrações 1 e 2 $mg L^{-1}$ . ....	40
Tabelas 10 e 11. Absorbância para apenas C.A e C.A + HDL 1 $mg L^{-1}$ , respectivamente. ....	41
Tabela 12 e 13. Absorbância para apenas C.A e C.A + HDL 2 $mg L^{-1}$ , respectivamente. ....	41
Tabelas 14 e 15. Porcentagens de remoção da Atrazina 1 $mg L^{-1}$ para “apenas C.A.” e C.A. + HDL em, à pH 5, temperatura ambiente $\pm 25^{\circ}C$ , massas: C.A = 0,69 g; C.A + HDL = 1,262 g, considerando o volume de 4 mL de cada alíquota do adsorvato que passou pela coluna e foi recolhido para medir a absorbância. ....	44
Tabelas 16 e 17. Porcentagens de remoção da Atrazina 2 $mg L^{-1}$ para “apenas C.A.” e C.A. + HDL, à pH 5, temperatura ambiente $\pm 25^{\circ}C$ , massas: C.A = 0,69 g; C.A + HDL = 1,262 g, considerando o volume de 4 mL de cada alíquota do adsorvato que passou pela coluna e foi recolhido para medir a absorbância. ....	45
Tabela 18. Resultados de Densidade Aparente .....	47
Tabela 19. Resultados de Porosidade.....	47
Tabela 20. Resultados de Volume tratado antes do Tempo de Ruptura. ....	47



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**POP** – Poluentes Orgânicos Persistentes

**C.A.** – Carvão Ativado

**HDL** – Hidróxido Duplo Lamelar

**VMP** – Valores Máximos Permitidos

**EU** – União Europeia

**USEPA** – Agência de Proteção Ambiental Americana

**ETA** – Estação de Tratamento de Água

**Zad** – Zona de Adsorção

**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**DRX** – Difractometria de Raio-X

**pH<sub>PCZ</sub>** – pH do Ponto de Carga Zero

$\varepsilon$  – Porosidade do Leito

**TF** – Taxa de Filtração

$\rho_{ap}$  – Densidade Aparente

**Q** – Vazão

**V<sub>tr</sub>** – Volume Tratado antes do Tempo de Ruptura

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1	Atrazina.....	12
2.2	Adsorção .....	15
2.2.1	<i>Adsorção em Leito Fixo</i> .....	17
2.2.2	<i>Hidróxidos Duplos Lamelares</i> .....	19
2.2.3	<i>Carvão Ativado</i> .....	22
3	OBJETIVOS .....	25
3.1	Objetivo Geral.....	25
3.2	Objetivos Específicos .....	25
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	26
4.1	Caracterização do HDL Co-Al-Cl.....	26
4.1.1	<i>Síntese do HDL Co-Al-Cl pelo método de co-precipitação a pH Constante <math>8 \pm 0,5</math></i> .....	26
4.1.2	<i>Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	27
4.1.3	<i>Caracterização Estrutural por Difratorômetro de raio-x (DRX) para o HDL Co-Al-Cl</i> .....	27
4.1.4	<i>Determinação do pH do ponto de carga zero (<math>pH_{pcz}</math>) do HDL Co-Al-Cl</i> .....	27
4.2	Caracterização do Carvão Ativado .....	28
4.3	Preparo da solução de Atrazina (adsorvato).....	28
4.4	Coluna de Leito Fixo .....	28
4.4.1	<i>Cálculo da Densidade Aparente <math>\rho_{ap}</math> do Carvão Ativado e HDL</i> .....	31
4.4.2	<i>Cálculo da Porosidade do Leito (<math>\epsilon</math>)</i> .....	31
4.4.3	<i>Taxa de Filtração (TF)</i> .....	32
4.4.4	<i>Volume tratado antes do Tempo de Ruptura (<math>V_{tr}</math>)</i> .....	32
4.5	Quantificação da taxa de adsorção da Atrazina pelos adsorventes .....	32
4.6	Estudo da Capacidade Adsorvativa.....	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
5.1	Caracterização Estrutural por Difratorômetro de raio-x (DRX) do HDL [Co-Al-Cl] .....	35
5.2	Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
5.3	Determinação do pH do Ponto de Carga Zero ( $pH_{PCZ}$ ) do HDL [Co-Al-Cl] .....	37
5.4	Determinação das concentrações a partir do processo em batelada .....	38
5.5	Estudo de Adsorção em Leito Fixo .....	39
5.5.1	<i>Tempo de residência</i> .....	39
5.5.2	<i>Curvas de Ruptura</i> .....	40
5.5.3	<i>Percentual de Remoção da Atrazina e suas respectivas capacidades adsorvativas</i> .....	43
5.5.4	<i>Resultados de Densidade Aparente, Porosidade e Volume tratado antes do Tempo de Ruptura</i> .....	46
6	CONCLUSÕES.....	48
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....	50
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	51

## 1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional das últimas décadas, o uso de agrotóxicos no combate às pragas na agricultura se tornou uma prática cada vez mais intensiva. Como consequência, a aplicação de pesticidas em lavouras tem acarretado diversos problemas, como a contaminação de águas superficiais, subterrâneas e mananciais utilizados no abastecimento de água potável, tornando-se uma grande preocupação às autoridades responsáveis pela preservação do meio ambiente. (GHOSH; PHILIP, 2006)

Algumas substâncias químicas utilizadas como agrotóxicos pertencem ao grupo dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POP), os quais possuem características de alta persistência, são transportados facilmente pelo ar, água e solo, e ainda podem se agregar em tecidos gordurosos de seres vivos. Os POPs são identificados como um problema emergente com relação à qualidade de recursos hídricos. Muitos pesticidas têm sido incluídos entre os POP devido a sua resistência aos processos naturais de degradação e, conseqüentemente, à capacidade de permanecer no ambiente por longos períodos de tempo. (MCMURRAY *et al.*, 2006)

Dentre esses poluentes, a Atrazina é um dos agrotóxicos mais utilizados, sendo aplicada em plantações de cana-de-açúcar, milho entre outras. Igualmente a vários pesticidas, ela corresponde a um composto tóxico à natureza e de difícil degradação, com um tempo de meia vida que varia de 2 meses a 6 anos, dependendo dos metabólitos gerados, os quais podem estar associado à poluição ambiental (GRAYMORE *et al.*, 2001). O transporte de pesticidas na água que se move sobre a superfície do solo, chamado de escoamento superficial, tem sido considerado como um dos principais meios de contaminação de rios e lagos (GAYNOR *et al.*, 1992; LERCH & BLANCHARD, 2003).

Em 2013, a Atrazina foi o terceiro herbicida mais consumido no território brasileiro (IBAMA, 2014). No Brasil, o valor máximo permitido no meio ambiente é de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  (BRASIL, 2017), e devido ao seu alto poder contaminante, torna-se necessário a procura por métodos que auxiliem na sua remoção do meio ambiente. Uma das alternativas de remediação de recursos naturais contaminados é o processo de adsorção, que regula a mobilidade e a biodisponibilidade dos poluentes em solução (ARAÚJO *et al.*, 2002). A adsorção é um processo espontâneo de transferência que ocorre sempre que uma superfície de um sólido é exposta a um gás ou um líquido. Este material sólido apresenta a capacidade de reter uma ou mais espécies de moléculas ou íons presentes (XU

*et al.*, 2002), e deve possuir propriedades como a superfície porosa para um processo de adsorção satisfatório.

A adsorção é uma técnica de tratamento promissora, a qual pode ser aplicada na remoção de microcontaminantes de água e efluentes. Visto que é possível a remoção de poluentes mesmo em concentrações muito baixas de contaminantes, como o trabalho de Pacheco (2019) que obteve até 76% de adsorção de Ibuprofeno à concentração de 20 mg L<sup>-1</sup>. As vantagens desse processo estão relacionadas a sua simples operação, e também a não introdução de subprodutos à água.(AHMED *et al.*, 2016)

Alguns dos processos de adsorção mais conhecidos são o batelada e coluna de leito fixo. O processo em batelada consiste em colocar em contato uma massa do material adsorvente sólido com a solução contendo a espécie a ser retida, durante um período de tempo definido (OLIVEIRA, 2007). Já a adsorção em leito fixo se configura como um processo contínuo, não estacionário.

Um adsorvente bastante utilizado em colunas de leito fixo é o Carvão Ativado (C.A.), visto que existem estudos publicados demonstrando sua eficácia na filtragem e remoção de contaminantes, como o artigo de Melo *et al.* (2017), que teve uma porcentagem de 99,417% de remoção de azul de metileno para a concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>.

Já no processo em batelada, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) têm mostrado uma alta taxa de remoção de micropoluentes. Estes se tratam de uma classe de argila aniônica que pode ser obtida sinteticamente em laboratório ou naturalmente, podendo apresentar aplicações tecnológicas e ambientais, de acordo com suas propriedades, como: composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas (PACHECO, 2019). A partir desse contexto, este trabalho tem por objetivo investigar a eficácia da adsorção da Atrazina pelo HDL [Co-Al-Cl] associado ao Carvão Ativado em uma coluna de leito fixo de escala laboratorial.

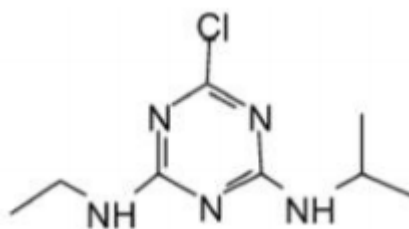
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Atrazina

A Atrazina [2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-1,3,5-triazina] é um herbicida do tipo triazina usado principalmente em plantações de cana-de-açúcar e milho para o controle de ervas daninhas. O agrotóxico é utilizado intensivamente devido ao seu baixo custo, e como consequência disso, tem contribuído para que níveis acima do limite permitido sejam frequentemente detectados em águas de superfície e subterrâneas. O tempo de meia vida da Atrazina possui uma variação de dois meses a seis anos, dependendo das condições do meio. De acordo com Graymore *et al.* (2001), este herbicida apresenta vários metabólitos, que possuem diferentes graus de toxicidade e tempo de meia vida, sendo os mais comuns a hidroxiatrazina e a dietilatrazina.

A persistência e a degradação de agrotóxicos no ecossistema aquático são influenciadas por diversos fatores como: natureza físico-química da molécula, características físico-químicas da água e do sedimento, conteúdo de matéria orgânica e fisiografia (CELLA, 2009). Por isso, o monitoramento de resíduos de produtos aplicados nesta cultura e a determinação das concentrações e seus efeitos do ponto de vista ambiental é extremamente importante para saber se os herbicidas que inicialmente foram aplicadas nas plantações estão contaminando os recursos hídricos (BOTELHO, 2013). Na Figura 1 é possível visualizar a fórmula estrutural da Atrazina.

Figura 1. Fórmula estrutural da Atrazina.



Fonte: adaptado de DIAS (2018).

No Brasil, a Lei nº 7.802 de 11 de julho 1989, dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, até o destino final e fiscalização dos agrotóxicos (BRASIL, 1989). Com este propósito, a Portaria de Consolidação (PCR) MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, Anexo XX estabelece os padrões de potabilidade da água no país, a partir dos

valores máximos permitidos (VMP) para a concentração de 38 agrotóxicos em águas destinadas ao abastecimento humano (BRASIL, 2017).

Segundo a União Europeia (EU) e a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), esse composto está na lista de poluentes prioritários devido a sua persistência ambiental e toxicidade (OLIVEIRA, 2008). No Brasil, o VMP para a Atrazina em água potável é de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  (BRASIL, 2017), já nos Estados Unidos é de  $3 \mu\text{g L}^{-1}$ . (ÁVILA *et al.*, 2009) A Tabela 1 apresenta o VMP para Atrazina em água de consumo humano em alguns países do mundo.

Tabela 1. VMP para a concentração de Atrazina nas águas de consumo humano em países no mundo.

País	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Referências
Estados Unidos	3	(USEPA, 2018b)
Canadá	5	(HEALTH CANADA, 2017)
Nova Zelândia	100 (Atrazina e metabólitos)	(MINISTRY OF HEALTH, 2017)
Austrália	20	(NHMRC/NRMMC, 2011)

Fonte: adaptado de PACHECO (2019).

A Atrazina é classificada pela ANVISA como classe III de toxicidade, na qual se enquadram os compostos medianamente tóxicos. Segundo Carmo *et al.* (2013, apud DIAS *et al.*, 2018), o herbicida pode possuir toxicidade crônica sobretudo nos sistemas hormonal e reprodutor, apesar de não apresentar potencial carcinogênico ao ser humano. A ingestão do composto em concentrações acima do VMP por muitos anos pode acarretar problemas cardiovasculares e dificuldades reprodutivas, além de ter efeitos como irritação da pele, falta de ar, espasmos musculares e problemas genéticos (USEPA, 2019). Na Tabela 2 estão dispostas algumas informações sobre as características da Atrazina.

Dias *et al.* (2018) realizaram uma revisão sistemática em relação à ocorrência de Atrazina em águas no Brasil e demonstraram que em águas superficiais nota-se que pelo menos 75% dos dados reportados pela literatura apresentam concentrações abaixo de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Porém, há estudos que relatam concentrações acima do VMP, chegando inclusive a um máximo de  $10,4 \mu\text{g L}^{-1}$  no estado de São Paulo. Em águas subterrâneas os dados de concentração avaliados apresentaram maior amplitude comparativamente aos dados para águas superficiais variando entre  $1 \times 10^{-6} \mu\text{g L}^{-1}$  a  $42,8 \mu\text{g L}^{-1}$ . Neste caso, ressalta-se ainda que, mais de 40% do total de dados considerados apresentou concentrações superiores ao VMP.

Tabela 2. Características da Atrazina.

<b>Composto</b>	2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-1,3,5-triazina
<b>Nome comercial</b>	Atrazina
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>
<b>Massa molecular</b>	215.68 g mol <sup>-1</sup>
<b>Ponto de fusão</b>	176 °C
<b>Ponto de ebulição</b>	205 °C
<b>Solubilidade</b>	Parcialmente solúvel em água, solúvel em metanol
<b>Efeitos agudos e crônicos</b>	A ingestão do composto acima do VMP pode ter efeitos como: irritação na pele, falta de ar, espasmos musculares. Exposição por muitos anos podem acarretar: problemas cardiovasculares e dificuldades reprodutivas.
<b>Riscos Ambientais</b>	Altamente persistente no meio ambiente, Classe III perigoso ao meio ambiente, altamente tóxico para algas
<b>Tempo de meia vida</b>	2 meses a 6 anos

Fonte: IFA (2019).

Segundo Dias *et al.* (2018), em sistemas de tratamento de ciclo completo que abrange os seguintes processos: coagulação, floculação, sedimentação ou flotação, filtração e desinfecção, os quais são realizados em Estações de Tratamento de Água (ETA) no Brasil, as taxas de remoção da Atrazina chegam a ser inferiores a 45%. Na Tabela 3 (PROSAB 5, 2009), é possível visualizar alguns dos processos de tratamento e suas taxas de remoção de herbicidas de forma geral.

Tabela 3. Métodos de tratamento e remoção de herbicidas.

<b>Tipos de Tratamento</b>	<b>Remoção (%)</b>
<b>Tratamento convencional</b>	0-40
<b>Oxidação</b>	≈ 100
<b>Filtração Direta</b>	0-2,5
<b>Adsorção em Carvão Ativado</b>	≈ 95
<b>Filtração Lenta</b>	35-89
<b>Filtração Lenta com camada de Carvão Ativado Granular</b>	96-98

Fonte: adaptado de (PROSAB 5, 2009 apud ZANINI, 2010).

Nota-se na Tabela 3 que em métodos como “oxidação”, “adsorção em C.A.” e “filtração lenta com camada de C.A. granular” é possível obter a remoção quase completa de herbicidas da água, sendo respectivamente ≈ 100, ≈ 95 e 96-98% de remoção. Técnicas mais sofisticadas para detecção e quantificação de substâncias e organismos diversos se

mantêm em constante evolução, a fim de diversificar e tornar mais rigorosos os padrões de potabilidade (PROSAB 5, 2009).

## 2.2 Adsorção

A adsorção é um processo que envolve a separação de uma substância de uma fase, seguida pelo seu acúmulo ou concentração na superfície de outra. Nesse contexto, é necessário entender dois conceitos importantes: adsorvente e adsorvato. O adsorvente é a fase que adsorve, e o material concentrado ou adsorvido na superfície daquela fase, é o adsorvato.

Os sólidos que apresentam partículas porosas, geralmente são mais utilizados para uma boa remoção de contaminantes pelo processo de adsorção, pois estes possuem maior superfície externa por unidade de massa sólida, visto que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre essa fase externa do material (RUTHVEN, 1984). Esta tendência natural de componentes de um líquido ou gás saírem da solução que os contém e aderirem ao adsorvente, frequentemente ocorre com a formação de uma monocamada ou como multicamadas, sobre a superfície do sólido adsorvente. Então, conclui-se que o adsorvente é um exemplo de um agente de separação e remoção de massa, usado para facilitar operações de separação. (HUMPHREY E KELLERII,1997)

São vários os fatores que influenciam o processo de adsorção, como a área superficial específica, pH, temperatura, massa de adsorvente e adsorvato, entre outros. Visto que este é um fenômeno de superfície, para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR *et al.*, 2004). O adsorvato na fase líquida é adsorvido na superfície do adsorvente, como mostra a Figura 2.

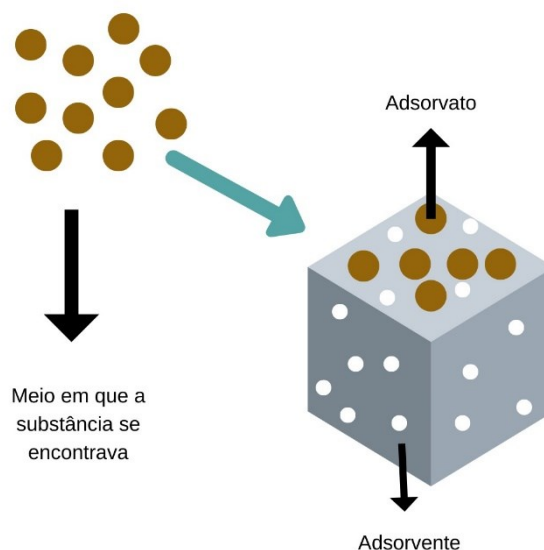
A temperatura é um dos parâmetros que mais influenciam nas relações de equilíbrio, uma vez que afeta a agitação das moléculas do sistema, interferindo também nas forças de atração e repulsão entre o adsorvato e o adsorvente. Além disso, afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Ela promove um aumento na energia cinética, na mobilidade das espécies do adsorvato, e na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).

Segundo Mall *et al.* (2006), alterações no pH podem afetar o processo de adsorção por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente. O pH do meio também determina a carga da superfície do adsorvente e é responsável



pelas interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (TOLEDO et al., 2005). Já a massa altera o processo de adsorção baseado em um conceito que será explorado adiante neste trabalho, denominado Capacidade Adsorvativa.

Figura 2. Etapas da adsorção.



Fonte: adaptado de SANTOS *et al.* (2015).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física (fisissorção) e/ou adsorção química (quimissorção). Sendo assim, estas duas classes podem ser diferenciadas pela força de interação, calor de adsorção, camadas formadas e reversibilidade da adsorção. (ATKINS; PAULA, 2012).

A adsorção física vem como resultado de forças de interação fracas e de longo alcance entre moléculas do adsorvente e adsorbato. Esse processo ocorre devido as forças de Van der Waals que atuam na superfície do adsorvente, sendo forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. Portanto, por não haver alterações químicas na superfície do sólido e quebra de ligações, o processo de fisissorção caracteriza-se como rápido e reversível, o que torna o adsorvente passível de reutilização (RUTHVEN, 1984).

A adsorção química ocorre devido a interação química entre adsorvato e adsorvente, o que conduz a formação de um composto químico de superfície, ocorrendo o compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química (ATKINS; PAULA, 2012;

NASCIMENTO et al., 2014). Portanto, na adsorção química é necessária uma significativa quantidade de energia para retirar solutos quimicamente adsorvidos (ATKINS; PAULA, 2012).

### 2.2.1 Adsorção em Leito Fixo

A adsorção de leito fixo é formada por uma coluna ou um filtro que contém o sólido adsorvente em estado estacionário, o qual irá remover a substância desejada diluída em um fluido. O projeto de um leito fixo para adsorção necessita da seleção de um adsorvente e informações sobre a sua capacidade no equilíbrio. (VOLTAN *et al.*, 2015)

A adsorção em colunas se baseiam, na maioria dos casos, à passagem do fluido por um leito fixo de adsorvente, removendo o soluto à medida que a solução atravessa o leito, a uma velocidade constante. A resistência à transferência de massa é determinante na escolha do adsorvente e nas condições de operação do leito. (GEANKOPLIS, 2003; RICHARDSON *et al.*, 2002).

Alguns fatores influenciam diretamente no processo de adsorção em leito fixo, como a porosidade, o volume específico, tamanho da partícula, a natureza do material adsorvente, altura do leito, além do pH e da temperatura. Além desses, também pode-se citar a influência do tempo de residência do sistema, viscosidade e velocidade de difusão para a transferência de massa (GOLIN, 2007).

Na adsorção, a escolha do sólido adsorvente é um ponto determinante para se alcançar alta eficiência no processo. Em geral, todo material sólido tem alguma capacidade de adsorção. Entretanto, existem poucos sólidos que possuem propriedades adequadas para serem usados como adsorventes em processos industriais de separação ou no tratamento de efluentes (HEUMANN, 1997).

O processo de adsorção em leito fixo se inicia assim que a solução contendo o adsorvato entra em contato com o adsorvente durante a passagem na coluna, formando uma Zona de Adsorção (Zad). Em um escoamento descendente vertical, a parte superior da camada de adsorvente inicia a adsorção e à medida que a solução desce pela coluna, o adsorvato vai sendo retido pelo adsorvente até o final da mesma (NOGUEIRA, 2010), onde o processo irá se repetir até que atinja a saturação.

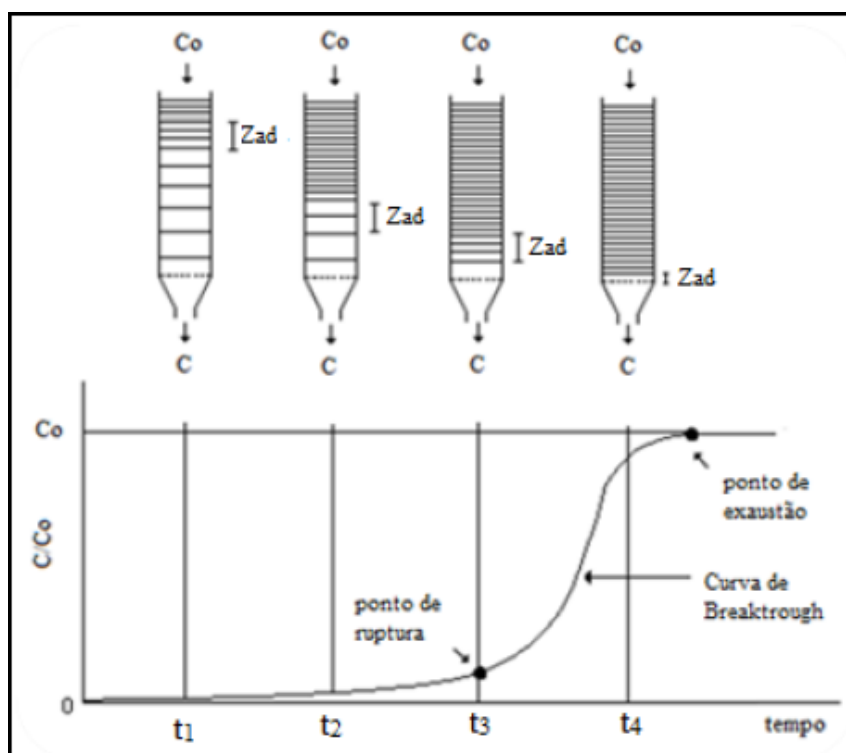
Quando o fluido tem seu primeiro contato com o adsorvente na entrada do leito, grande parte da transferência de massa se inicia. Enquanto o fluido passa através do leito,

a concentração do adsorvato no fluido cai rapidamente com a distância do leito até zero, muito antes do final do leito. A medida que o adsorvente vai ficando saturado no início da coluna, a  $Z_{ad}$  começa a avançar percorrendo todo o leito. A concentração na saída permanece próxima de zero até que a  $Z_{ad}$  alcance a saída do leito (GEANKOPLIS, 1993 apud OLIVEIRA, 2014).

O adsorvente é usado até que se alcance a sua saturação ou até que o efluente a ser tratado atinja um valor pré-determinado por lei na saída da coluna. O tempo de operação da coluna pode ser definido pela obtenção da curva de ruptura ou *breakthrough curve* (NOGUEIRA, 2010). As curvas de ruptura são descritas em gráficos de razão  $C_f/C_i$  (concentração final pela inicial) e tempo, a qual pode ser observada na Figura 3.

Na Figura 3, para o tempo  $t_1$ , a parte superior do leito, adsorve a solução rapidamente reduzindo assim a concentração do adsorvato na saída da coluna ao seu valor mínimo, observado pela curva de ruptura. Nesse caso, a parte superior do leito da coluna já está praticamente saturada e irá se manter dessa maneira a medida que a zona de adsorção chega ao fim do leito (OLIVEIRA, 2014).

Figura 3. Esquema da zona de adsorção e curva de ruptura.



Fonte: adaptado de (EQ-801, 2000 apud OLIVEIRA, 2014).

No tempo  $t_2$ , observa-se que metade do leito já está saturado, porém ainda assim a concentração está baixa, significando que o adsorvente continua eficiente na remoção do contaminante. A concentração só começará a aumentar quando a zona de adsorção atingir o final do leito (tempo  $t_3$ ), onde a coluna está praticamente toda saturada e o processo de adsorção é interrompido.

O ponto de ruptura ou *breakpoint*, normalmente, ocorre quando a concentração do efluente que sai da coluna atinge 5% da concentração de alimentação. A partir de então, a concentração do efluente saindo da coluna cresce até atingir o valor da concentração inicial, como observado no tempo  $t_4$ . Nesse momento, se atingiu o ponto de exaustão da coluna, que normalmente é alcançado quando a concentração do efluente que sai da coluna atinge 95% da concentração de alimentação, indicando que a coluna deve ser regenerada (OLIVEIRA, 2014) por meio da lavagem com soluções eluentes apropriadas.

### 2.2.2 Hidróxidos Duplos Lamelares

Os HDL se destacam por ser uma classe de argila aniônica que pode ser obtida sinteticamente em laboratório. Os HDL são compostos sintéticos com estrutura semelhante à hidrotalcita, a qual é um argilomineral formado por lamelas de magnésio e alumínio com ânions carbonatos intercalados (CAVANI *et al.*, 1991).

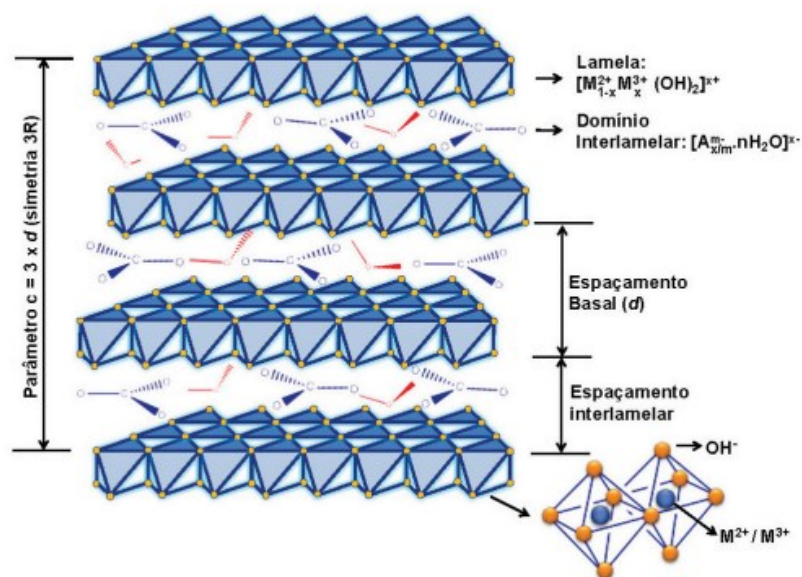
Os HDL apresentam fórmula geral  $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x (OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$  ( $M$  = íon metálico e  $A^{n-}$  = ânion interlamelar) e uma estrutura derivada da brucita, um mineral de fórmula mínima  $Mg(OH)_2$ , no qual os cátions magnésio estão localizados no centro de octaedros, que possuem ânions hidroxila em seus vértices. Esses octaedros compartilham suas arestas formando camadas planas e neutras, que são mantidas juntas por ligações de hidrogênio (CUNHA; CORRÊA, 2011). O domínio interlamelar dos hidróxidos duplos lamelares se constitui essencialmente de moléculas de água e ânions. Um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, pode ocupar este domínio (CREPALDI; VALIM, 1998). A representação da estrutura dos HDL pode ser visualizada na Figura 4.

Os ânions interlamelares podem possuir diferentes características e isto impacta diretamente as estruturas dos HDL. Como mostrado na Figura 4, o espaçamento basal ( $d$ ) pode diferenciar dependendo de cada ânion, por exemplo, ânions nitratos possuem tamanho de 8,8 Å, enquanto que ânions carbonatos apresentam espaçamento basal menor, de 7,8 Å. A diferença no valor do espaçamento basal para o HDL intercalado com ânion carbonato ou com o ânion nitrato é devido ao arranjo dos ânions nitrato entre as lamelas,

que são intercalados na posição vertical, perpendiculares às lamelas (CAVANI *et al.*, 1991).

O arranjo dos ânions na região interlamelar e as interações existentes entre os mesmos estão também relacionados a um fator de grande importância para a síntese dos HDLs, que é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intercalado. Quanto maior a capacidade de estabilização, mais facilmente será formado o HDL (MIYATA, 1983).

Figura 4. Representação da estrutura dos HDL.



Fonte: adaptado de (CUNHA; CORRÊA, 2011).

Nos HDL há a presença de cátions metálicos que apresentem coordenação octaédrica, o que define o raio iônico a valores entre 0,50 e 0,74 Å. No presente trabalho, foi utilizado o metal bivalente  $\text{Co}^{2+}$ , que possui raio iônico 0,73 Å, e o metal trivalente utilizado foi o  $\text{Al}^{3+}$ , o qual possui raio iônico de 0,50 Å. Na Tabela 4 se encontram valores de raios iônicos para diferentes cátions.

Tabela 4. Raio iônico de alguns cátions  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  / [Å].

	<b>Be</b>	<b>Mg</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Zn</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Cd</b>	<b>Ca</b>
$M^{2+}$ / Å	0,30	0,65	0,69	0,72	0,73	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
	<b>Al</b>	<b>Ga</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Cr</b>	<b>V</b>	<b>Ti</b>	<b>In</b>
$M^{3+}$ / Å	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

Fonte: adaptado de (CAVANI *et al.*, 1991).

Já para o ânion, foi utilizado o  $Cl^-$ , que possui espaçamento basal de 7,86 Å. Os valores para diferentes espaçamentos basais de ânions pode ser visualizado na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de espaçamento basal  $d(003)$  para HDL contendo diferentes ânions interlamelares.

<b>Ânion</b>	<b><math>OH^-</math></b>	<b><math>CO_3^{2-}</math></b>	<b><math>F^-</math></b>	<b><math>Cl^-</math></b>	<b><math>Br^-</math></b>	<b><math>I^-</math></b>	<b><math>NO_3^-</math></b>	<b><math>SO_4^{2-}</math></b>	<b><math>ClO_4^-</math></b>
<b><math>d(003)</math> / Å</b>	7,55	7,65	7,66	7,86	7,95	8,16	8,79	8,58	9,20

Fonte: adaptado de (CAVANI *et al.*, 1991).

A aplicação das argilominerais como adsorventes é promissora, pois possuem a capacidade da fácil adsorção de poluentes para a maioria das condições experimentais como variações de pH, concentração, cargas de sólidos e força iônica. Ademais, uma grande quantidade de HDL naturais e sintéticos contendo cátions metálicos vem sendo estudados; os cátions divalentes mais comuns são os de Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca e os cátions trivalentes são os de Al, Cr, Mn, Fe, Co e Ni.

### 2.2.2.1 Síntese dos HDL

Os HDL sintéticos foram sintetizados pela primeira vez por Feitknecht em 1933 por meio da precipitação utilizando soluções aquosas contendo cátions metálicos controladas por uma base (PACHECO, 2019). Os principais métodos são a co-precipitação ou método sal-base (realizável a pH constante ou variável), método do sal-óxido, síntese hidrotérmica e substituição do ânion interlamelar (CREPALDI *et al.*, 2000).

A síntese por Co-precipitação a pH constante, método que foi utilizado no presente trabalho, é efetuada com uma solução contendo os sais dos cátions sendo adicionada sobre a solução contendo o ânion a ser intercalado. O pH deverá ser mantido constante durante a síntese através da adição controlada de uma solução alcalina e sob vigorosa agitação. (FREITAS, 2017).

Freitas (2017) cita que uma comparação entre os métodos de Co-precipitação a pH constante e variável foi realizada por CREPALDI *et al* (2000). Os resultados demonstraram que o método de Co-precipitação a pH constante apresenta algumas vantagens como maior homogeneidade, melhor pureza de fase e melhor cristalinidade sobre o método que utiliza pH variável. (FREITAS, 2017)

A possibilidade de sintetizar uma grande diversidade de HDLs devido aos vários tipos de cátions existentes e da substituição do ânion intercalado resulta em uma grande diversidade de áreas de pesquisa para este material. Tendo em vista esta possibilidade, estes materiais podem apresentar uma grande variedade de aplicações dependendo da sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas. (FREITAS, 2017).

### 2.2.3 Carvão Ativado

Carvão Ativado é um composto carbônico obtido através de um processo denominado de processo de ativação, onde se utilizam variedades de materiais carbônicos como fontes de materiais precursores. As propriedades finais destes materiais também são diferentes, pois depende da natureza da matéria-prima utilizada, além da natureza do agente de ativação, carbonização e condições dos processos aplicados. (GOLIN, 2007)

Dentre os vários tipos de materiais adsorventes frequentemente utilizados, o C.A. é o mais popular e tem sido tradicionalmente usado na remoção de odor, gosto e cor, causados pela presença de traços de poluentes em misturas gasosas ou líquidas. Esta alta capacidade de adsorção e versatilidade no uso tem expandido sua aplicação para o tratamento de efluentes em geral (NOLL *et al.*, 1992; CHOY *et al.*, 1999; PUZIY *et al.*, 2004; KOBYA *et al.*, 2005 apud OLIVEIRA, 2014)

A capacidade de adsorção do C.A. é determinada por sua área superficial específica, por sua estrutura porosa interna e pela presença de grupos funcionais sobre a superfície (SOLEIMANI e KAGHAZCHI, 2008). Um carvão eficaz deve ter uma área

superficial grande, variando de 300 a 2500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, (RUTHVEN, 1984, STRAUSS, 1975), com o tamanho apropriado do poro, em torno de 0,1 nm até 12 nm (GEANKOPLIS, 1993), para prender a espécie desejada e uma carga de superfície oposta àquela do adsorvato. Por exemplo, carvões com tamanho pequeno do poro não prenderão moléculas grandes do adsorvato e aqueles com poros grandes não conseguem prender moléculas pequenas. (LÁSZLO, 2005)

Os poros do C.A. podem ser classificados em função do diâmetro, sendo: microporos (< 2 nm), mesoporos (2-50 nm) e macroporos (>50 nm) (IUPAC, 1982). Os microporos são responsáveis por cerca de 95% da área superficial, por grande volume de poros e pela capacidade de adsorção do C.A., desde que o tamanho molecular e acesso a este poro não sejam empecilhos para que isto ocorra. Os mesoporos são responsáveis por cerca de 5% do total da área superficial do C.A., são preenchidos com pressão relativamente maior com a ocorrência de condensação capilar (BANSAL E GOYAL, 2005). Já os macroporos, são considerados sem importância para o fenômeno da adsorção, possuindo a função de servir como via de transporte para as moléculas atingirem os outros tipos de poros. (TEIXEIRA, 2001; COUTINHO *et al.*, 2005)

Outro fato importante para a adsorção com o C.A. são as cinzas, que podem interferir negativamente na eficiência do processo adsorptivo. Para eliminar a interferência das cinzas, podem ser utilizados pré-tratamentos simples como lavagem com água deionizada ou com soluções de ácidos inorgânicos. A eliminação das cinzas aumenta o caráter hidrofóbico do C.A. e sua adsorção. (MORENO-CASTILLA, 2004; TOLEDO *et al.*, 2005)

### 2.2.3.1 Síntese do Carvão Ativado

O C.A. pode ser de origem mineral ou produzido a partir de carbonização por exposição a altas temperaturas de diversos tipos de biomassa, como madeira, casca de nozes, casca de coco ou qualquer outro material carbonáceo. (RUTHVEN, 1984, STRAUSS, 1975). O processo de produção do C.A. envolve duas etapas principais: a carbonização ou pirólise da matéria-prima e a ativação do material carbonizado (EL-HENDAWY *et al.*, 2008).

A etapa de ativação pode ser feita por processo físico, que se trata de uma exposição a uma corrente de vapor de água ou dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a altas temperaturas, na faixa de 700 a 1100 °C, ou por meio químico, que consiste na lavagem



do carvão com algumas soluções específicas ácidas ou básicas, seguida de aquecimento a alta temperatura (RUTHVEN, 1984, STRAUSS, 1975).

No estudo de Rubio *et al.* (2016) para carvão ativado granular, com granulometria 16X52 mesh, impregnado com compostos de prata e cobre 0,5%, obteve uma remoção de 66,1% do herbicida Glifosato na concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> à temperatura ambiente. Já para Loureiro (2012), a porcentagem chegou a 98,99% de remoção do herbicida 2,4-D pelo carvão ativado à pH 9,65, utilizando água destilada e deionizada, e massa de C.A. igual a 0,210 g.

Na carbonização, muitos elementos como nitrogênio, oxigênio e hidrogênio são eliminados como compostos denominados “voláteis” pela decomposição por pirólise do material. Os elementos que permanecem se organizam em pilhas planas, deixando entre si “espaços” que formam os poros. Na ativação, ocorre a oxidação de algumas áreas em relação a outras e a estrutura porosa aleatoriamente desenvolvida na carbonização é ampliada. Isto acaba gerando poros de variados tamanhos e formas, aumentando a área superficial, podendo chegar a valores da ordem de 2500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, (BANSAL E GOYAL, 2005; MATTSON E MARK, 1971; SUFFET E MCGUIRE, 1980 apud GOLIN, 2007).

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

O objetivo deste trabalho foi investigar a eficácia da adsorção da Atrazina pelo HDL [Co-Al-Cl] associado ao Carvão Ativado em uma coluna de leito fixo de escala laboratorial.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar e caracterizar o HDL Co-Al-Cl pelo método de Co-precipitação a pH constante  $8 \pm 0,5$ ;
- Determinar o pH do ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) do HDL sintetizado;
- Avaliar a capacidade adsortiva da Atrazina pelo HDL associado ao carvão ativo;
- Calcular alguns parâmetros obtidos a partir da coluna de adsorção de leito fixo: Densidade Aparente ( $\rho_{ap}$ ) do C.A. e HDL; Porosidade do Leito ( $\epsilon$ ); Taxa de Filtração e Determinação do volume tratado antes do tempo de ruptura ( $V_{tr}$ )

## 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1 Caracterização do HDL Co-Al-Cl

#### 4.1.1 Síntese do HDL Co-Al-Cl pelo método de co-precipitação a pH Constante $8 \pm 0,5$

Como já dito anteriormente, o HDL [Co-Al-Cl] foi sintetizado pelo método da Co-precipitação em pH constante  $8 \pm 0,5$ . Utilizou-se 500 mL de uma solução contendo  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nas concentrações de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, a qual foi colocada em uma bureta ajustada de forma que a solução dos cátions metálicos fosse adicionada lentamente. A precipitação do material para formação do HDL foi realizada com a adição de uma solução de NaOH a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , a qual também foi usada com a finalidade de controlar o pH do meio reacional a  $8 \pm 0,5$ . O sistema foi colocado em agitação constante à temperatura ambiente  $\pm 23 \text{ }^\circ\text{C}$ . A montagem pode ser observada na Figura 5.

Figura 5. Aparato experimental para síntese do HDL [Co-Al-Cl].



Fonte: do autor (2019).

A solução final foi mantida em agitação por cerca de 24 h e o precipitado obtido foi filtrado, seco a 60 °C por 48 h e macerado. Logo após a secagem, o HDL foi peneirado, utilizando-se uma peneira Tyler/Mesh 28 e 32, usando a fração retida na peneira 32, visando padronizar o tamanho das partículas entre: >600 µm e <1000 µm.

#### 4.1.2 Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A imagem de MEV foi registrada utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 SuperScan, operado a 10 Kv. A ampliação realizada foi de 25000 vezes. As amostras foram suportadas no porta amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora e na cobertura de ouro com espessura 5 nm foi aplicada sobre as amostras antes das medidas.

#### 4.1.3 Caracterização Estrutural por Difrátômetro de raio-x (DRX) para o HDL Co-Al-Cl

Os difratogramas de raios X foram determinados pelo equipamento Shimadzu XRD6000 (Figura 7), com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), voltagem 40 kV, corrente 30 mA, velocidade de varredura de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ , na faixa de valores de 5 a  $70^\circ$ , com velocidade de passo igual a  $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ .

#### 4.1.4 Determinação do pH do ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) do HDL Co-Al-Cl

Para determinar o PCZ de cada adsorvente foi utilizada a metodologia desenvolvida por Regalbuto e Robles (2004), a qual é chamada de “experimento dos 11 pontos”. Para o ensaio foram adicionados 20 mg de adsorvente em alíquotas de 50 mL de solução aquosa sob diferentes pH iniciais que variavam de 2 a 12. Após 24 horas de equilíbrio sob agitação, foi medido os pH finais das soluções. Os pHs iniciais foram ajustados por meio de solução de HCl ou NaOH 0,50 mol L<sup>-1</sup>. O pH<sub>PCZ</sub> foi determinado pela derivada da curva construída (pH inicial x pH final), no qual o valor de pH do meio onde a carga superficial se anula, é o pH<sub>PCZ</sub>. Para um valor de pH menor que o PCZ a superfície do adsorvente se torna positivamente carregada, e devido ao caráter aniônico do herbicida Atrazina, adotou-se a escolha de utilizar o pH da solução igual 5, para uma eficácia maior da adsorção dos ânions do poluente.

## 4.2 Caracterização do Carvão Ativado

O C.A. utilizado no experimento foi o Carvão Ativado Vegetal granular comercial AcquaCarbo da marca AcquaFauna, embalagem de 250 g com capacidade para tratar até 800 L de água. Na Tabela 6, estão dispostos alguns valores de caracterização do C.A. fornecidos pela própria fabricante.

Tabela 6. Valores para caracterização do Carvão Ativado AcquaCarbo.

<b>Nº de iodo</b>	>950 mg I <sub>2</sub> g <sup>-1</sup>
<b>Densidade</b>	<0,46 g cm <sup>3</sup>
<b>Umidade</b>	<4 %
<b>Granulometria*</b>	>600 µm <1000 µm

Fonte: do autor (2019).

\* A granulometria foi determinada pelo uso de uma peneira Tyler/Mesh 28 com o intuito de padronizar o tamanho das partículas de C.A. com as do HDL.

## 4.3 Preparo da solução de Atrazina (adsorvato)

Inicialmente foi preparada uma solução de 500 mL na concentração 10 mg L<sup>-1</sup> de Atrazina diluída em solução aquosa de metanol 25% (v/v). Para isso, utilizou-se a massa molar (M) da substância, que equivale a 215,68 g mol<sup>-1</sup>, com intuito de descobrir a concentração molar e finalmente a quantidade de massa em gramas para a diluição. A solução foi diluída para 1 e 2 mg L<sup>-1</sup> devido à imprecisão da balança no momento da pesagem da Atrazina para maiores casas decimais.

## 4.4 Coluna de Leito Fixo

Para o estudo de adsorção em Leito Fixo foi utilizada uma coluna de vidro com 9,5 cm de altura e 0,7 cm de diâmetro. Acima da coluna, posicionada de modo a gotejar o adsorvato, foi usada uma bureta de 25 mL e ajustada manualmente para que passasse através do adsorvente uma vazão constante. Abaixo da coluna, estava um Becker de forma a coletar o líquido após a passagem, e este foi analisado em um espectrofotômetro

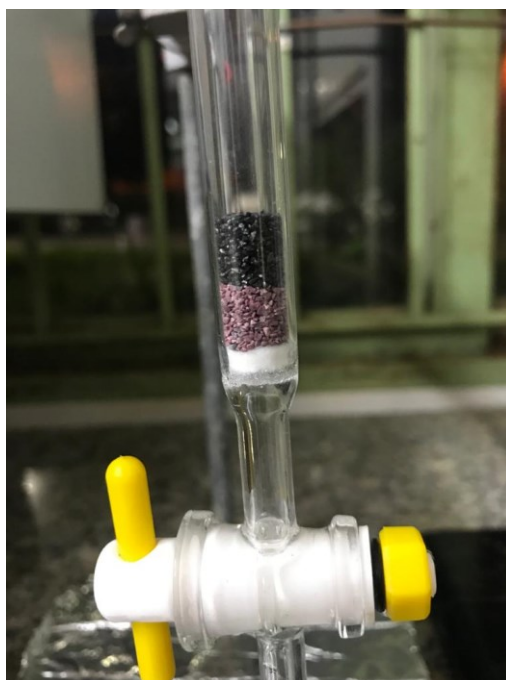
Shimadzu Visible Spectrophotometer – 1650DC a 223 nm, a cada 10 minutos. O aparato experimental pode ser observado na Figura 7.

Figura 6. Aparato experimental do estudo de adsorção em Leito Fixo.



Fonte: do autor (2019).

Figura 7. Detalhe da coluna com HDL + Carvão Ativado.



Fonte: do autor (2019).

Inicialmente a coluna foi submetida a dois testes para determinação do Branco: uma apenas com C.A. e outra com HDL + C.A. Em cada um desses testes, deixou-se por 15 minutos a passagem de água deionizada e anotou-se os seus valores de absorvância.

Para efeitos de comparação da interferência do HDL [Co-Al-Cl] no processo de adsorção da coluna de leito fixo no C.A., o experimento foi realizado em quatro condições, cada uma com um tempo de 2:30 h. A primeira condição consistia na coluna preenchida com HDL [Co-Al-Cl] e C.A. como adsorvente da solução Atrazina a  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . Na segunda, apenas o C.A. como adsorvente da solução  $1 \text{ mg L}^{-1}$  foi utilizado, de modo a comparar os resultados e verificar o nível de interferência do HDL na adsorção. A terceira condição preencheu-se novamente a coluna com HDL + C.A., porém utilizando a solução a  $2 \text{ mg L}^{-1}$ . Por fim, a quarta e última condição utilizou-se apenas o C.A. na coluna para a mesma solução de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , com objetivo análogo ao da segunda.

Em todas as condições, foram anotados os valores de absorvância das amostras a fim de analisar suas porcentagens de remoção e para a construção da curva de ruptura. Os experimentos foram realizados à pH 5 e temperatura ambiente ( $\pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) com as amostras visualizadas no espectrofotômetro Shimadzu Visible Spectrophotometer – 1650DC. A altura do leito nas quatro etapas foi padronizada para 1,4 cm, visto que foi a melhor altura para o experimento dado as dimensões da própria coluna. A massa de cada adsorvente foi calculada a partir da determinação de suas densidades e seus valores foram: 0,690 g para coluna apenas com C.A.; 0,917 g de HDL e 0,345 g de C.A. para a coluna com os dois adsorventes. Na parte de baixo da coluna, foi utilizada uma camada de algodão de aproximadamente 0,5 cm com o intuito de impedir que os adsorventes saiam pelo camada mais inferior dela.

Além dos cálculos de eficiência da adsorção, para uma coluna de leito fixo é necessário determinar alguns conceitos a fim de uma melhor caracterização do processo. Para isso, foram realizados cálculos a fim de encontrar os seguintes fatores:

- Densidade Aparente ( $\rho_{ap}$ ) do C.A. e HDL;
- Porosidade do Leito ( $\epsilon$ )
- Taxa de Filtração (TF)
- Volume tratado antes do Tempo de Ruptura

#### 4.4.1 Cálculo da Densidade Aparente $\rho_{ap}$ do Carvão Ativado e HDL

Para a realização do cálculo da densidade aparente, inicialmente utilizou-se uma bureta de 5 mL e no seu interior foi colocado o adsorvente até preencher a marca de 5 mL. Depois disso, em uma balança determinou-se a massa (M) do adsorvente que foi colocada dentro da bureta. O cálculo para densidade aparente para C.A. e HDL pode ser obtido por meio da Equação 1:

$$\rho_{ap} = \frac{M}{V} \quad \text{Equação (1)}$$

Em que: M é a massa de cada adsorvente; V é o volume de cada adsorvente e  $\rho_{ap}$  a densidade aparente.

#### 4.4.2 Cálculo da Porosidade do Leito ( $\varepsilon$ )

A porosidade do leito diz respeito à fração de espaços vazios dentro da coluna preenchida. O cálculo pode ser feito através da Equação 2.

$$\varepsilon = \frac{V_{cv}}{V_t} \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo:  $V_{cv}$  o Volume da Coluna Vazia e  $V_t$  o Volume Total.

Para o cálculo, inicialmente é necessário obter o volume da coluna vazia ( $V_{cv}$ ) (Equação 3) na altura correspondente à do leito. Os dados para a realização dos cálculos estão a seguir:

Raio da Coluna (R) = 0,35 cm

Altura da Coluna relativo ao leito (h) = 1,4 cm

$$V_{cv} = \pi \cdot R^2 \cdot h \quad \text{Equação (3)}$$

$$V_{cv} = \pi \cdot (0,35)^2 \cdot (1,4)$$

$$V_{cv} = 0,539 \text{ cm}^3$$



Com o  $V_{cv}$  calculado, o volume total ( $V_t$ ) é dado pelo volume da coluna vazia somado ao volume do leito preenchido ( $V_l$ ). Com isso tem-se que na Equação 4:

$$V_t = V_{cv} + V_l \quad \text{Equação (4)}$$

#### 4.4.3 Taxa de Filtração (TF)

A taxa de filtração (TF) pode ser determinada pela razão entre a vazão ( $Q$ ) e a área de seção transversal da coluna de leito fixo. A vazão média dos experimentos foi determinada analisando o tempo gasto para cada vez que passava 5 mL de soluto na coluna, a partir da primeira gota e obteve um valor de  $1,86 \text{ mL min}^{-1}$ . A área de seção transversal da coluna é dada pela área de um círculo e vale  $0,385 \text{ cm}^2$ . A taxa de filtração foi calculada pela Equação 5:

$$TF = \frac{Q}{A} \quad \text{Equação (5)}$$

$$TF = 4,831 \text{ cm min}^{-1}$$

#### 4.4.4 Volume tratado antes do Tempo de Ruptura ( $V_{tr}$ )

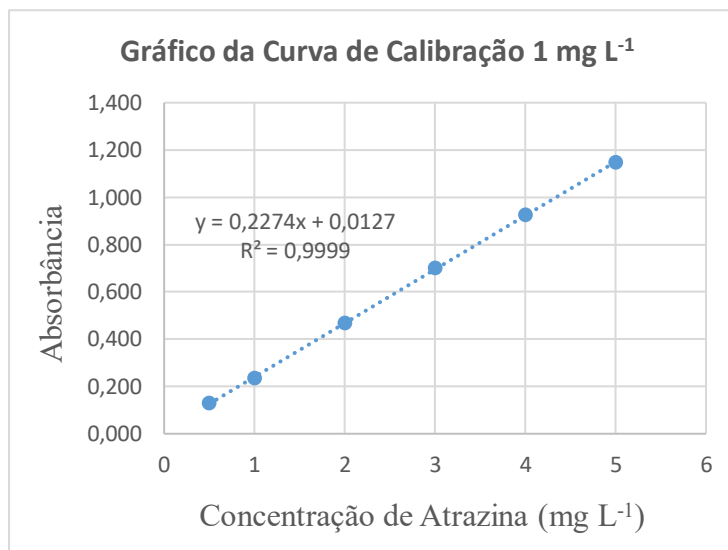
O  $V_{tr}$  é dado pela vazão ( $Q$ ) multiplicada pelo tempo de ruptura ( $T_r$ ) de cada estudo. Os cálculos podem ser obtidos por meio da Equação 6 a seguir:

$$V_{tr} = Q \times T_r \quad \text{Equação (6)}$$

### 4.5 Quantificação da taxa de adsorção da Atrazina pelos adsorventes

Para a quantificação da taxa de adsorção da Atrazina, construiu-se duas curvas de calibração, sendo a primeira utilizada para os testes à concentração de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ , e a outra para os testes a  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente. A primeira curva apresentou comportamento linear para a faixa de concentração de  $0,5$  a  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ , com coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de  $0,9999$ . O gráfico da curva pode ser visualizado na Figura 8.

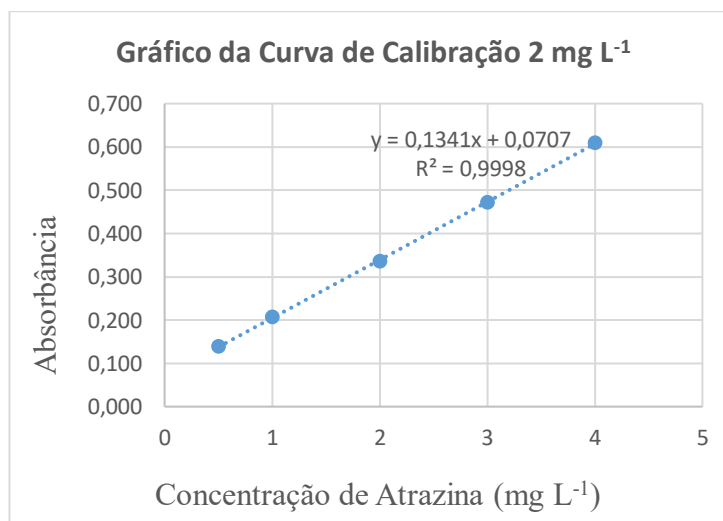
Figura 8. Curva de calibração para os testes a 1 mg L<sup>-1</sup>, na faixa de concentração 0,5 a 5 mg L<sup>-1</sup>, pH 5 e temperatura ambiente ±25 °C.



Fonte: do autor (2019).

Ademais, a segunda curva apresentou um  $R^2$  de 0,9998 e comportamento linear para a faixa de concentração de 0,5 a 4 mg.L<sup>-1</sup>, podendo ser visualizada suas informações adicionais na Figura 9.

Figura 9. Curva de calibração para os testes a 2 mg L<sup>-1</sup>, na faixa de concentração 0,5 a 4 mg L<sup>-1</sup>, pH 5 e temperatura ambiente ±25 °C.



Fonte: do autor (2019).

#### **4.6 Estudo da Capacidade Adsorviva**

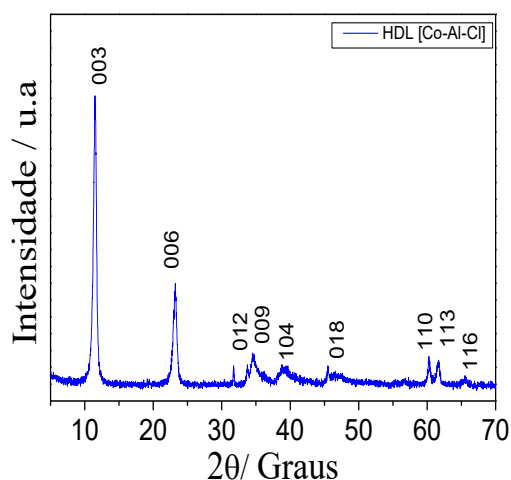
O estudo da Capacidade Adsorviva é importante, pois nele é determinado a quantidade em miligramas de adsorvato que foi adsorvida em gramas de adsorvente. O cálculo leva em consideração o volume de solução utilizado em cada análise que foi de aproximadamente 4 mL a cada 5 minutos, a porcentagem de remoção obtida do adsorvato em cada estudo e a massa de adsorvente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização Estrutural por Difratoômetro de raio-x (DRX) do HDL [Co-Al-Cl]

Observa-se no DRX do HDL [Co-Al-Cl] picos de difração bem definidos como o espaçamento basal  $d$  (003), 006 e 110 (Figura 10).

Figura 10. DRX do HDL [Co-Al-Cl]



Fonte: do autor (2019).

O espaçamento basal  $d$  (003) está relacionado com o tamanho do ânion na camada intermediária. Na Tabela 8 é possível verificar os valores de  $d$  (003),  $a$ ,  $c$  e  $d$  (110) para o HDL [Co-Al-Cl] sintetizado neste trabalho e alguns HDLs preparados por outros autores (FARIAS, 2011; MACEDO, 2017; PACHECO, 2018) como meio de comparação. Além disso, nesta tabela estão apresentados os valores dos parâmetros da célula unitária para a hidrotalcita, que é uma argilomineral cujos valores de célula unitária se encontram cadastrados.

Tabela 7. Valores de espaçamento basal  $d(003)$  e parâmetros  $a$  e  $c$  para diferentes HDL e para a Hidrotalcita.

<b>Amostra</b>	<b>Espaçamento Basal (Å) <math>d(003)</math></b>	<b><math>a</math>(Å) <math>2 \times d(110)</math></b>	<b><math>c</math>(Å) <math>C = 3 \times d(003)</math></b>	<b><math>d(110)</math>(Å)</b>	<b>Referência</b>
Hidrotalcita	7,743	3,043	22,694	1,52	FARIAS (2011)
<b>HDL Co-Al-Cl</b>	<b>7,71</b>	<b>3,07</b>	<b>23,13</b>	<b>1,53</b>	<b>O AUTOR (2019)</b>
HDL Co-Al-ATA (2-aminotereftalato)	14,05	3,05	42,15	1,52	MACEDO (2017)
HDL Co-Al-NO <sub>3</sub>	8,024	3,09	24,07	1,54	PACHECO (2018)

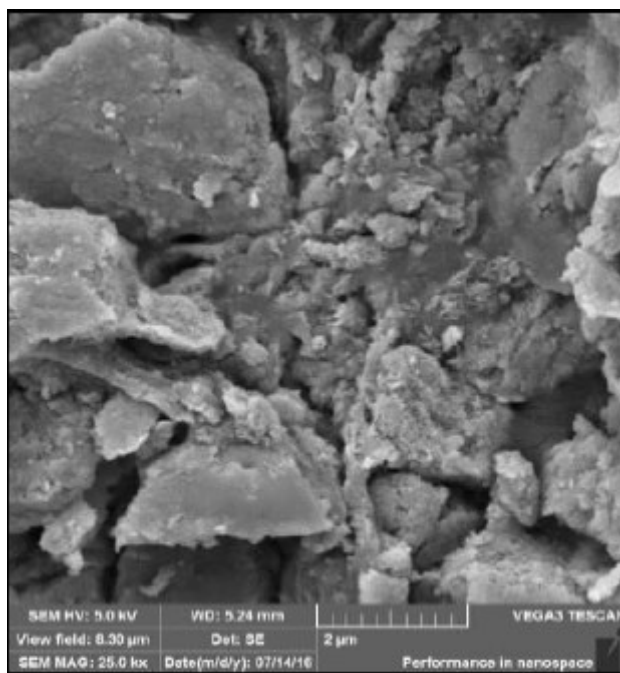
Fonte: o autor (2019).

O HDL [Co-Al-Cl] sintetizado em comparação à Hidrotalcita (FARIAS, 2011) apresentou valores bastante semelhantes de célula unitária, o que mostra um resultado satisfatório do processo de síntese a pH constante  $8 \pm 0,5$ . Em relação ao HDL de Macedo (2017), apenas o parâmetro  $d(110)$  e  $a$  se mostraram semelhantes, isso devido a diferença entre os ânions no processo de síntese:  $Cl^-$  e 2-aminotereftalato. Em contrapartida, o HDL de Pacheco (2018) apresentou os valores dos parâmetros de célula unitária bastante semelhantes aos deste trabalho, devido à semelhança entre os raios iônicos dos ânions  $Cl^-$  e  $NO_3^-$ .

## 5.2 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é possível caracterizar a morfologia do HDL [Co-Al-Cl] (Figura 11), o qual apresenta uma morfologia mais heterogênea com tamanhos irregulares e camadas sobrepostas.

Figura 11. Imagem de MEV do HDL [Co-Al-Cl] com ampliação de 25000x.



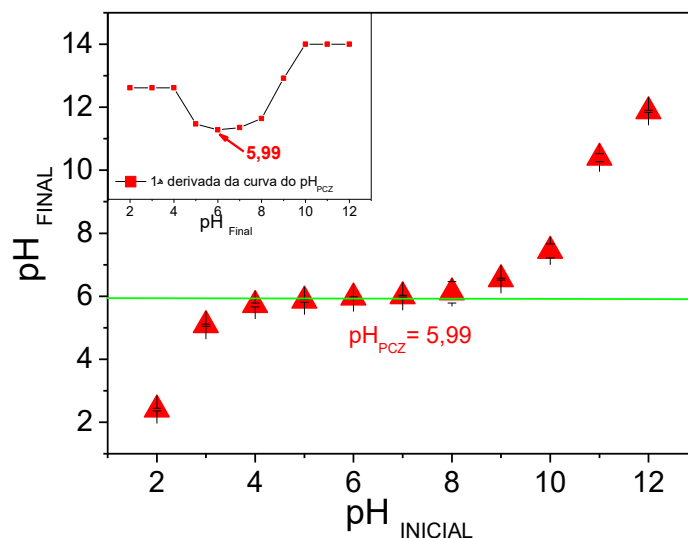
Fonte: FREITAS (2017).

## 5.3 Determinação do pH do Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) do HDL [Co-Al-Cl]

Para determinar o pH do PCZ, os experimentos foram feitos em triplicata e o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi calculado, primeiramente, a partir da média dos pontos para o pH final. Com o pH do PCZ, realizou-se a primeira derivada da curva para a obtenção do ponto exato. O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do HDL [Co-Al-Cl] (Figura 12) foi de 5,99. Em valores de pH acima do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , os grupos ionizáveis perdem seus prótons e a superfície do adsorvente torna-se negativamente carregada. (CASTILLA, 2004; SALLEH *et al.*, 2011). Já para pHs abaixo do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas. Então, todos os experimentos realizados no

presente trabalho utilizou-se o pH igual a 5, abaixo de 5,99, para favorecer a adsorção da atrazina (herbicida aniônico) pelo HDL [Co-Al-Cl] (comportamento catiônico).

Figura 12. pH final e inicial na determinação do pH<sub>PCZ</sub> do HDL [Co-Al-Cl].



Fonte: PACHECO (2019).

#### 5.4 Determinação das concentrações a partir do processo em batelada

Para determinar as concentrações utilizadas no presente trabalho, realizou-se o processo de adsorção em batelada para verificar quais concentrações obtiveram as maiores porcentagens de remoção. O estudo foi feito em triplicata e as concentrações encontradas foram 1 e 2 mg L<sup>-1</sup>, escolhidas por apresentarem uma melhor eficiência de adsorção pelo HDL [Co-Al-Cl], utilizando uma massa de Atrazina de 0,005 g, que pode ser visualizado na Tabela 7 a seguir.

Como pode ser observado na Tabela 7, o tempo para atingir a maior porcentagem de remoção para a concentração de 1 mg L<sup>-1</sup> foi de 180 minutos, já para 2 mg L<sup>-1</sup>, o tempo registrado foi 105 minutos. A variação dos tempos pode ser explicada pela saturação dos sítios ativos do adsorvente, no qual para 1 mg L<sup>-1</sup> foi mais prolongada do que em relação à concentração de 2 mg L<sup>-1</sup>.

Tabela 8. Dados de porcentagem de remoção da Atrazina nas concentrações 1, 2, 3 e 4 mg.L<sup>-1</sup>, processo em batelada à pH 5 e massa de HDL [Co-Al-Cl] 0,15 g, à temperatura ambiente ±25 °C.

Tempo de Agitação (min)	REMOÇÃO DA ATRAZINA (%)			
	1 mg L <sup>-1</sup>	2 mg L <sup>-1</sup>	3 mg L <sup>-1</sup>	4 mg L <sup>-1</sup>
5	30,73	25,50	18,54	10,71
15	41,16	33,07	28,06	20,96
30	57,05	50,21	42,05	37,35
45	59,79	50,96	46,03	38,03
60	68,23	67,47	50,08	43,13
75	76,18	70,45	63,08	56,04
90	74,94	71,20	65,90	56,66
105	72,70	74,68	66,97	58,84
120	76,68	72,69	66,97	58,09
150	75,43	71,45	67,72	57,35
180	78,91	69,83	66,64	59,08
210	78,66	70,58	67,88	59,83
240	77,92	70,08	67,22	59,27

Fonte: o autor (2019).

Como pode ser observado, as taxas de remoção no processo em batelada foram superiores nas duas primeiras concentrações do estudo, as quais tiveram 78,91 e 74,68% de adsorção para 1 e 2 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A partir disso, o estudo em coluna de leito fixo foi realizado a partir dessas duas concentrações.

## 5.5 Estudo de Adsorção em Leito Fixo

### 5.5.1 Tempo de residência

O tempo de residência diz respeito ao tempo necessário para a solução atravessar a coluna, isto é, o tempo para a primeira gota. As concentrações utilizadas nesse estudo foram 1 e 2 mg L<sup>-1</sup>, escolhidas por apresentarem uma melhor eficiência de adsorção pelo HDL [Co-Al-Cl] no processo em batelada. Os tempos de residência podem ser visualizados na Tabela 9.



Tabela 9. Tempo de residência nas concentrações 1 e 2 mg L<sup>-1</sup>.

<b>Solução de Atrazina (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempos de Residência (s)</b>
1	37
2	66

Fonte: do autor (2019).

Os tempos foram determinados pela média em cada concentração das colunas de C.A + HDL e apenas C.A. Nota-se que com o aumento da concentração do adsorvato que entra na coluna, aumenta-se também o tempo de residência, o que pode ser explicado pela saturação dos sítios ativos disponíveis do adsorvente quando a concentração que passa pelo leito é maior.

### 5.5.2 *Curvas de Ruptura*

Os testes para obtenção das curvas de ruptura foram realizados em triplicata a partir da coleta de amostras da solução após a passagem pela coluna. Os valores de absorvância foram obtidos por meio da média dos resultados analisados no espectrofotômetro. Nas Tabela 10 e 11 encontram-se os valores de 1 mg L<sup>-1</sup> para apenas C.A e C.A. + HDL, respectivamente. Já nas Tabelas 12 e 13, estão dispostos os valores para a concentração 2 mg L<sup>-1</sup>.

Tabelas 10 e 11. Absorbância para apenas C.A e C.A + HDL 1 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

APENAS C.A NA CONCENTRAÇÃO 1 mg L <sup>-1</sup>				
Tempo (min)	Absorbância			Média
10	0,089	0,089	0,09	0,089
20	0,089	0,088	0,89	0,089
30	0,086	0,088	0,09	0,088
40	0,089	0,088	0,089	0,089
50	0,091	0,092	0,094	0,092
60	0,094	0,094	0,094	0,094
70	0,095	0,096	0,093	0,095
80	0,095	0,096	0,097	0,096
90	0,104	0,104	0,105	0,104
100	0,11	0,108	0,109	0,109
110	0,114	0,113	0,115	0,114
120	0,116	0,119	0,12	0,119
130	0,118	0,12	0,121	0,12
140	0,123	0,123	0,123	0,123
150	0,123	0,122	0,123	0,123

C.A + HDL NA CONCENTRAÇÃO 1 mg L <sup>-1</sup>				
Tempo (min)	Absorbância			Média
10	0,083	0,082	0,083	0,083
20	0,08	0,083	0,082	0,082
30	0,086	0,087	0,088	0,087
40	0,087	0,088	0,088	0,088
50	0,087	0,089	0,087	0,087
60	0,087	0,089	0,089	0,089
70	0,091	0,091	0,092	0,091
80	0,097	0,095	0,096	0,096
90	0,1	0,098	0,098	0,098
100	0,1	0,099	0,099	0,099
110	0,104	0,105	0,106	0,105
120	0,128	0,128	0,129	0,128
130	0,129	0,13	0,131	0,13
140	0,135	0,135	0,137	0,135
150	0,136	0,136	0,136	0,136

Fonte: do autor (2019).

Tabela 12 e 13. Absorbância para apenas C.A e C.A + HDL 2 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

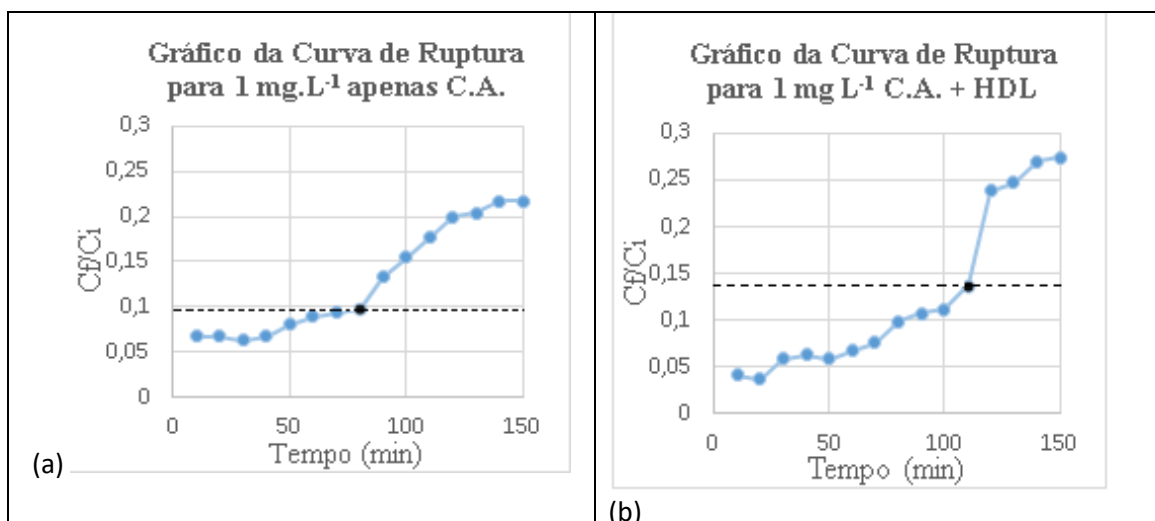
APENAS C.A NA CONCENTRAÇÃO 2 mg L <sup>-1</sup>				
Tempo (min)	Absorbância			Média
10	0,125	0,125	0,123	0,125
20	0,125	0,126	0,125	0,125
30	0,124	0,127	0,126	0,126
40	0,126	0,126	0,125	0,126
50	0,131	0,13	0,126	0,13
60	0,128	0,134	0,136	0,134
70	0,150	0,149	0,151	0,150
80	0,152	0,151	0,150	0,151
90	0,155	0,153	0,154	0,154
100	0,157	0,158	0,159	0,158
110	0,163	0,163	0,162	0,163
120	0,166	0,166	0,166	0,166
130	0,168	0,168	0,168	0,168
140	0,171	0,172	0,174	0,172
150	0,174	0,177	0,177	0,177

C.A + HDL NA CONCENTRAÇÃO 2 mg L <sup>-1</sup>				
Tempo (min)	Absorbância			Média
10	0,122	0,123	0,123	0,123
20	0,122	0,122	0,121	0,122
30	0,123	0,123	0,123	0,123
40	0,121	0,123	0,124	0,123
50	0,124	0,126	0,127	0,126
60	0,128	0,129	0,128	0,128
70	0,134	0,133	0,134	0,134
80	0,135	0,141	0,139	0,139
90	0,161	0,160	0,160	0,160
100	0,170	0,171	0,169	0,170
110	0,172	0,173	0,172	0,172
120	0,168	0,169	0,169	0,169
130	0,170	0,170	0,170	0,170
140	0,173	0,173	0,174	0,173
150	0,172	0,172	0,173	0,172

Fonte: do autor (2019).

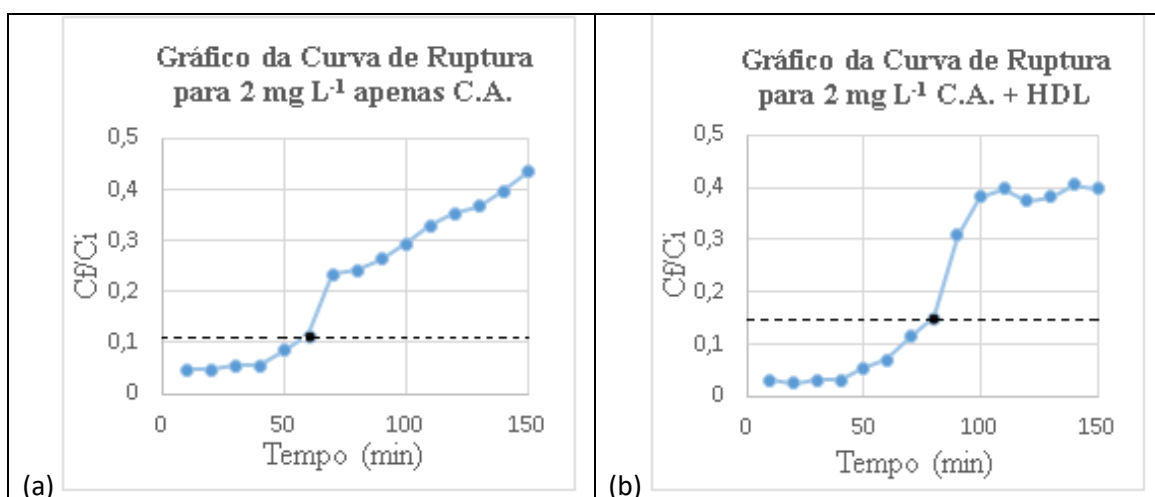
Com os valores de absorvância obtidos juntamente com as curvas de calibração, foi possível determinar a concentração final de Atrazina em cada tempo. A partir disso, as curvas de ruptura ( $C_f/C_i$ ) em função do tempo (min) foram feitas, conforme mostrado nas Figuras 13 e 14.

Figura 13. Curvas de ruptura para concentração  $1 \text{ mg L}^{-1}$ : (a) apenas C.A. (b) C.A. + HDL.



Fonte: do autor (2019).

Figura 14. Curvas de ruptura para concentração  $2 \text{ mg L}^{-1}$ : (a) apenas C.A. (b). C.A. + HDL.



Fonte: do autor (2019).

As curvas de ruptura demonstram o movimento progressivo da zona de adsorção ( $Z_{ad}$ ) ao longo da coluna. Como observado nas Figuras 13 e 14, os pontos de rupturas (pontos pretos) são atingidos quando a coluna de adsorção começa a saturar e há um

crescimento repentino da concentração de modo a voltar aos valores iniciais. Na Figura 13, concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , nota-se que para o leito preenchido apenas com C.A., o ponto 8 no gráfico que corresponde ao tempo 80 minutos, atinge o ponto de ruptura e a partir daí começa a crescer acentuadamente. Já no leito com C.A. + HDL, é mais perceptível a saturação no ponto 11 correspondente ao minuto 110, possivelmente pela presença do HDL que adsorve por mais tempo o contaminante.

Para a concentração de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , observado na Figura 14, nota-se que a curva para “apenas C.A.” obteve um ponto de ruptura aos 60 minutos, tempo menor em relação ao “C.A + HDL” que teve saturação aos 80 minutos, demonstrando, assim como no primeiro caso, a presença do HDL no processo. Além disso, observa-se que a coluna de adsorção preenchida com C.A + HDL saturou-se mais rapidamente com a concentração em  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , pois obteve um menor tempo de ruptura em relação ao estudo com a concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . Quanto ao ponto de exaustão, este não foi obtido em 150 minutos de experimento, pois em nenhum estudo a concentração final atingiu valores próximos de 95% da inicial.

### 5.5.3 Percentual de Remoção da Atrazina e suas respectivas capacidades adsorptivas

Com os valores de concentrações finais no decorrer da adsorção, calculou-se o percentual de remoção de cada amostra utilizando a Equação 7 e os seus respectivos valores para capacidade adsorptiva (em  $\text{mg g}^{-1}$ ) para  $1 \text{ mg L}^{-1}$  e estão dispostos nas Tabelas 14 e 15. Para  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , podem ser visualizadas os resultados nas Tabelas 16 e 17.

$$\% \text{ Remoção} = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad \text{Equação (7)}$$

A partir dos dados encontrados e dispostos nas Tabelas 14, 15, 16 e 17, observamos que apesar do percentual de remoção ter sido maior quando utilizou-se o C.A. + HDL como adsorvente na coluna, em ambas as concentrações de atrazina investigadas ( $1$  e  $2 \text{ mg L}^{-1}$ ), os valores de capacidade adsorptiva do carvão ativo (C.A.) foram superiores aos obtidos pelo C.A. + HDL. Neste estudo, utilizou-se  $0,69 \text{ g}$  de C.A. e  $1,262 \text{ g}$  de C.A. + HDL como adsorvente. Então, mesmo utilizando uma massa menor de adsorvente, o C.A. apresentou uma capacidade adsorptiva ( $0,0054 \text{ mg}$  de adsorvato/ $\text{g}$  de adsorvente após  $30 \text{ min}$ ) maior do que aquela obtida pelo C.A. + HDL ( $0,0029 \text{ mg}$  de adsorvato/ $\text{g}$  de

adsorvente) para o mesmo tempo, independente da concentração de atrazina usada nos testes de adsorção.

Tabelas 14 e 15. Porcentagens de remoção da Atrazina  $1 \text{ mg L}^{-1}$  para “apenas C.A.” e C.A. + HDL em, à pH 5, temperatura ambiente  $\pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , massas: C.A = 0,69 g; C.A + HDL = 1,262 g, considerando o volume de 4 mL de cada alíquota do adsorvato que passou pela coluna e foi recolhido para medir a absorvância.

Apenas C.A.			C.A. + HDL		
Tempo (min)	Remoção da Atrazina (%)	Capacidade Adsorptiva ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Tempo (min)	Remoção da Atrazina (%)	Capacidade Adsorptiva ( $\text{mg g}^{-1}$ )
10	93,27	0,0054	10	95,91	0,0030
20	93,27	0,0054	20	<b>96,35</b>	<b>0,0030</b>
30	<b>93,71</b>	<b>0,0054</b>	30	94,15	0,0029
40	93,27	0,0054	40	93,71	0,0029
50	91,95	0,0053	50	94,15	0,0029
60	91,07	0,0052	60	93,27	0,0029
70	90,63	0,0052	70	92,39	0,0029
80	90,19	0,0052	80	90,19	0,0028
90	86,68	0,0050	90	89,31	0,0028
100	84,48	0,0048	100	88,87	0,0028
110	82,28	0,0047	110	86,24	0,0027
120	80,08	0,0046	120	76,12	0,0024
130	63,24	0,0036	130	75,24	0,0023
140	60,25	0,0034	140	73,04	0,0023
150	56,52	0,0032	150	72,60	0,0023

Fonte: do autor (2019).

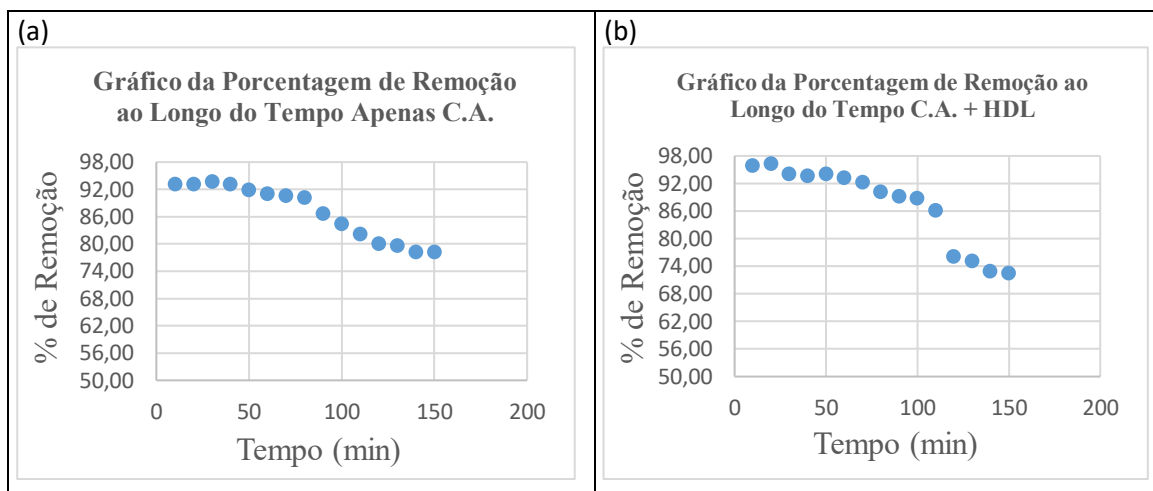
Tabelas 16 e 17. Porcentagens de remoção da Atrazina  $2 \text{ mg L}^{-1}$  para “apenas C.A.” e C.A. + HDL, à pH 5, temperatura ambiente  $\pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , massas: C.A = 0,69 g; C.A + HDL = 1,262 g, considerando o volume de 4 mL de cada alíquota do adsorvato que passou pela coluna e foi recolhido para medir a absorvância.

Apenas C.A.			C.A. + HDL		
Tempo (min)	Remoção da Atrazina (%)	Capacidade Adsorvativa ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Tempo (min)	Remoção da Atrazina (%)	Capacidade Adsorvativa ( $\text{mg g}^{-1}$ )
10	95,30	0,0055	10	96,79	0,0030
20	95,30	0,0055	20	97,54	0,0030
30	94,56	0,0054	30	96,79	0,0030
40	94,56	0,0054	40	96,79	0,0030
50	91,57	0,0053	50	94,56	0,0029
60	88,59	0,0051	60	93,06	0,0029
70	76,66	0,0044	70	88,59	0,0028
80	75,91	0,0044	80	84,86	0,0026
90	73,68	0,0042	90	69,20	0,0021
100	70,69	0,0040	100	61,74	0,0019
110	66,96	0,0038	110	60,25	0,0019
120	64,73	0,0037	120	62,49	0,0019
130	63,24	0,0036	130	61,74	0,0019
140	60,25	0,0034	140	59,51	0,0018
150	56,52	0,0032	150	60,25	0,0019

Fonte: do autor (2019).

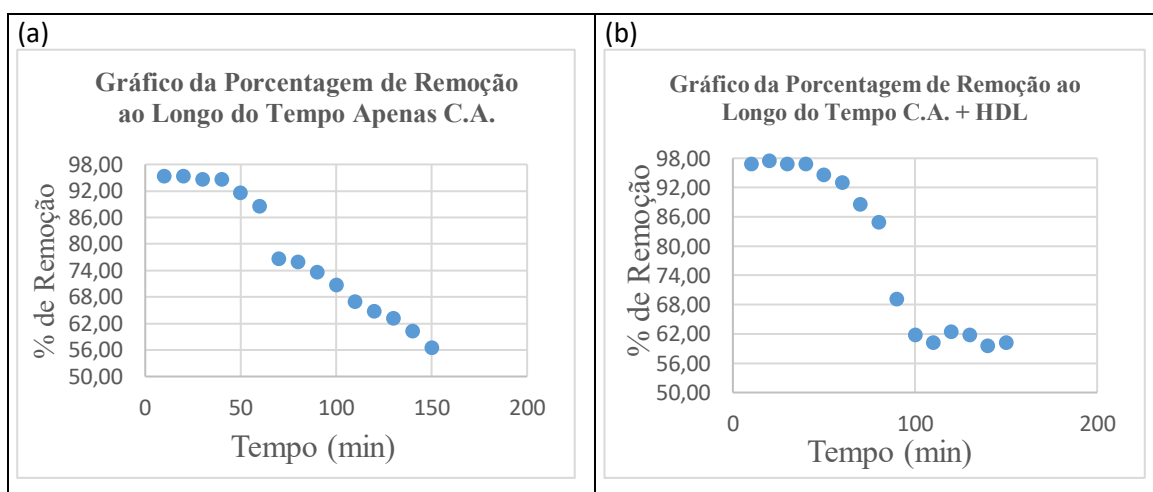
Os gráficos das porcentagens de remoção da atrazina pelos adsorventes em função do tempo estão mostrados nas Figuras 15 e 16. Na coluna de adsorção contendo C.A. + HDL, os valores obtidos para  $1 \text{ mg L}^{-1}$  foi de 96,35% de remoção da Atrazina e com o aumento para  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , obteve um resultado de 97,54% de adsorção do contaminante, ambos os casos atingidos aos 20 minutos de experimento. Em relação ao C.A., este teve 93,71% de remoção para  $1 \text{ mg L}^{-1}$  e 95,30% para  $2 \text{ mg L}^{-1}$ . Sendo assim, pode-se concluir que a concentração mais promissora na eficácia de remoção foi a de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  para ambos os adsorventes usados na coluna de adsorção.

Figura 15. Gráfico da porcentagem de remoção da Atrazina em  $1 \text{ mg L}^{-1}$ : (a) Apenas C.A. (b) C.A. + HDL.



Fonte: do autor (2019).

Figura 16. Gráfico da porcentagem de remoção da Atrazina em  $2 \text{ mg L}^{-1}$ : (a) Apenas C.A. (b) C.A. + HDL.



Fonte: do autor (2019).

#### 5.5.4 Resultados de Densidade Aparente, Porosidade e Volume tratado antes do Tempo de Ruptura

Nas Tabelas 18, 19 e 20 a seguir, encontram-se os valores obtidos após os cálculos de Densidade Aparente, Porosidade e Volume tratado antes do Tempo de Ruptura para C.A. e HDL, respectivamente

Tabela 18. Resultados de Densidade Aparente

	<b>C.A</b>	<b>HDL</b>
<b>Densidade Aparente (g mL<sup>-1</sup>)</b>	0,399	1,167

Tabela 19. Resultados de Porosidade.

	<b>Apenas C.A.</b>	<b>C.A. + HDL</b>
<b>Porosidade</b>	0,238 ou 23,8%	0,246 ou 24,6%

Tabela 20. Resultados de Volume tratado antes do Tempo de Ruptura.

	<b>Volume tratado antes do Tempo de Ruptura (mL)</b>	
<b>Concentração (mg L<sup>-1</sup>)</b>	Apenas C.A.	C.A. + HDL
<b>1</b>	148,8	204,6
<b>2</b>	111,6	148,8

Fonte: do autor (2019).

Como observado nos cálculos, a porosidade para C.A. + HDL teve um valor de 0,246 ou 24,6% e para apenas C.A. de 0,238 ou 23,8%. No trabalho de Franco (2018), a porosidade do leito foi superior, com um valor em torno de 0,65 ou 65%, o que demonstra que a coluna de adsorção do presente trabalho apresentou uma maior compactação do leito.

No estudo de Chauhan e Talib (2017), foi realizado o cálculo para volume tratado antes de tempo de ruptura utilizando os seguintes dados: vazão de 150 mL min<sup>-1</sup> e tempo de ruptura de 113,98 minutos. O V<sub>tr</sub> encontrado foi de 17097 mL ou 17,097 L de solução de Fenol tratado com carvão ativado modificado. O volume determinado diferiu bastante do presente trabalho devido à escala da coluna utilizada, pois na de Chauhan e Talib a área de seção transversal era 117.75 cm<sup>2</sup>, comparado a 0,385 cm<sup>2</sup> da coluna utilizada neste estudo.



## 6 CONCLUSÕES

O HDL [Co-Al-Cl] sintetizado a pH constante  $8\pm 0,5$  apresentou valores semelhantes de célula unitária em comparação à Hidrotalcita. A partir das imagens fornecidas pelo MEV, foi possível visualizar a morfologia do HDL, como camadas sobrepostas, características dos argilominerais, importantes para adsorção de contaminantes. Em relação aos tempos de residências, o tempo para  $2 \text{ mg L}^{-1}$  foi de 66 segundos e 37 segundos para  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . O tempo foi significativamente maior, demonstrando que para concentrações superiores, o soluto tende a consumir mais tempo ao passar pelos adsorventes.

As curvas de ruptura na concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  obteve pontos de ruptura de 80 minutos para “apenas C.A.” e 110 minutos para C.A + HDL. Já para  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , os tempos foram de 60 e 80 minutos, “para apenas C.A.” e C.A. + HDL, respectivamente. Na maior concentração, os tempos para saturação foram menores, demonstrando que a coluna tem maior eficácia de adsorção em  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . De modo geral, as curvas de ruptura para C.A + HDL se mostraram mais satisfatórias para o estudo de adsorção em leito fixo, tanto para o ponto de ruptura, quanto para o formato em si, em relação a “apenas C.A.”. Além disso, a coluna com HDL + C.A leva mais tempo para chegar à saturação, devido ao maior tempo de ruptura, demonstrando que com uma menor quantidade de material adsorvente, consegue-se tratar um volume maior de solução.

Em relação ao percentual de remoção do herbicida Atrazina, em C.A. + HDL, os valores obtidos para  $1 \text{ mg L}^{-1}$  foi de 96,35% de remoção e para  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , obteve um resultado de 97,54% de adsorção, em 20 minutos de experimento. Já o C.A. teve 93,71% de remoção para  $1 \text{ mg L}^{-1}$  e 95,30% para  $2 \text{ mg L}^{-1}$ . Sendo assim, pode-se concluir que a concentração mais promissora na eficácia de remoção foi a de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , para ambos os adsorventes usados na coluna de adsorção. Apesar disso, é importante destacar que mesmo utilizando uma massa menor de adsorvente, o C.A. apresentou uma capacidade adsortiva (0,0054 mg de adsorvato/g de adsorvente após 30 min) maior do que aquela obtida pelo C.A. + HDL (0,0029 mg de adsorvato/g de adsorvente) para o mesmo tempo, independente da concentração de atrazina usada nos testes de adsorção.

A porosidade do leito utilizando apenas C.A. obteve um valor de 0,238 ou 23,8%, resultado inferior quando comparada ao C.A. + HDL que teve 0,246 ou 24,6%. Já a taxa de filtração foi de  $4,831 \text{ cm min}^{-1}$  a partir de uma vazão média de  $1,86 \text{ mL min}^{-1}$ . Enfim, o volume de efluente tratado antes do ponto de ruptura foi maior para C.A + HDL em

ambas as concentrações, sendo 204,6 mL para 1 mg L<sup>-1</sup> e 148,8 mL para 2 mg L<sup>-1</sup>; em relação ao C.A. que tratou 148,8 mL para 1 mg L<sup>-1</sup> e 111,6 mL para 2 mg L<sup>-1</sup>.

Por fim, o presente trabalho demonstrou que os processos de adsorção com HDL [Co-Al-Cl] + Carvão Ativado em coluna de leito fixo, são eficazes para a remoção do herbicida Atrazina de soluções aquosas, quando analisados somente os valores de porcentagem de remoção. Além disso, parâmetros como porosidade, volume tratado antes do ponto de ruptura, curva de ruptura e tempo de residência são importantes para uma melhor caracterização do estudo de adsorção em coluna de leito fixo.

## 7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realização de ciclos repetidos de adsorção e dessorção para o reaproveitamento da coluna de HDL e Carvão Ativado
- Realização dos testes de Isothermas de Langmuir e Freundlich;
- Realização de ensaios termodinâmicos para o cálculo da variação de entalpia;
- Realização de estudos cinéticos de adsorção pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- Realização de estudos de modelagem matemática, como: modelo de Thomas e modelo de Bohart-Adams.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, A. A. A.; TALIB, Z. A.; HUSSEIN, M. Z. **Synthesis and Optimization of Electric Conductivity and Thermal Diffusivity of Zinc-Aluminum Hydroxide (Zn-Al-NO<sub>3</sub>-LDH) Prepared at Different pH Values**. *Materials Today: Proceedings*, v. 3, n. 2, p. 130–144, 2016.

ARAÚJO, W.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B; MAZUR, N.; GOMES, P.C. **Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.26, n.1, p.17-27, 2002.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**, v. 2, 9 eds. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2012. 488 p.

ÁVILA, LETÍCIA GOMES; LEITE, SIMONE BENVENUTI; DICK, DEBORAH PINHEIRO. **Formulações De Atrazina Em Xerogéis: Síntese E Caracterização**, Porto Alegre, ano 2009, v. 32, n. 7, p. 1727-1733, 10 ago. 2009. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422009000700009](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000700009). Acesso em: 11 nov. 2019.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. – **Activated Carbon Adsorption**. Taylor e Francis Group – Boca Raton-Flórida – USA-2005.

BOTELHO, R.G. **Avaliação da qualidade da água do rio Piracicaba e efeito da vinhaça para organismos aquáticos antes e após a correção do pH**. 2013. Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo. 110f.

BOTELHO, R. G. **Avaliação da qualidade da água do rio Piracicaba (SP) e efeito da vinhaça para organismos aquáticos antes e após a correção do pH**. 2013. 110p. Tese (Doutorado em Ciências). Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

BRASIL. Lei 7.802, de 11 de julho de 1989. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 11 jul. 1989.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 – ANEXO XX**, Brasília, DF, 03 out. 2017. Seção 1, p. 360.

CARMO, D. A.; CARMO, A. P. B.; PIRES, J. M. B.; OLIVEIRA, J. L. M. **Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina**. *Ambi-Agua*, Taubaté, v. 8, n. 1, p. 133-143, 2013.

CASTILLA, M. C. **Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón**. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España, 2004.

CAVANI, F.; TRIFFIRÓ, F.; VACCARI, A. **Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications**. *Catalysis Today*, Shanghai, v.11, n. 2, p. 173, Dec. 1991.

CELLA, A.L. **Ecotoxicologia do agrotóxico fipronil em pacu e paulistinha e resíduos de agrotóxicos na bacia do rio Corumbataí**. 2009. Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura – doutor em Ciências. Universidade de São Paulo. 93f. Piracicaba, 2009.

CHAUHAN, Y. P.; TALIB, M. I. Design of Laboratory Scale Packed bed column for adsorption of phenol on to modified coal fly ash (MCFA). **International Journal of Science, Engineering and Technology Research (IJSETR)**, University Institute of Chemical Technology, v. 6, n. 4, p. 6-14, 4 abr. 2017.

CHOY, K. K. H.; MCKAY, G.; PORTHER, J. F. **Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon**. Resources, Conservation and Recycling, 27, p. 57-71, 1999.

COUTINHO, A. R. *et al.*, **Preparação e caracterização de carvões ativado produzidos a partir da borracha de pneus usados**. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005.

CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. **Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of Layered Double Hydroxides**. Journal of the Brazilian Chemical Society 2000, 11, 64 - 70.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. **Layered double hydroxides: Structure, synthesis, properties and applications**. Química Nova, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

CUNHA, M. V. P. O.; CORRÊA J. A. M. **Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha**. Cerâmica, São Paulo, v. 57, p. 85-93, 2011.

DIAS, AGATA CRISTINA LIMA *et al.* **Ocorrência de Atrazina em águas no Brasil e remoção no tratamento da água: revisão sistemática**. Revista Internacional de Ciências, Rio de Janeiro, v. 08, n. 02, p. 234-253, 28 dez. 2018.

EL-HENDAWI, A.A.; ALEXANDER, A.J.; ANDREWS, R.J.; FORREST, G., **Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks**, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82: 272, 2008,

EQ-801 - **Adsorção em carvão ativo**. Roteiro de aula (Laboratório de Engenharia Química III). 10p. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Outubro/2000. Disponível em: <http://www.feq.unicamp.br/~mak/Roteiros/carvao.PDF>. Acesso em: 18/11/2019.

FARIAS, S. B. P. D. **Síntese, caracterização e avaliação do grau de cristalinidade de compostos tipo hidrotalcita**. 2011. 160 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

FRACCAROLLO, A.; COSSI, M. & MARCHESE, L. **DFT simulation of Mg/Al hydrotalcite with different intercalated anions: Periodic structure and solvating effects on the iodide/triiodide redox couple**. *Chemical Physics Letters, Amsterdam*, v. 494, p. 274-278, July. 2010.

FRANCO, M. A. E. D. **Adsorção De Fármacos Em Carvão Ativado: Processo Em Batelada, Leito Fixo E Modelagem Das Curvas De Ruptura**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [S. l.], 2018.

FREITAS, L. L. D. **Síntese De Hidróxidos Duplos Lamelares (Hdl) Para Adsorção De Herbicida E Obtenção De Hdl A Partir Do Material Catódico De Baterias Exauridas Para Aplicação Como Eletrodo**. 2017. Dissertação (Mestre em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, [S. l.], 2017.

GAYNOR, J.D.; MACTAVISH, D.C. & FINDLAY, W.I. **Surface and sub-surface transport of atrazine and alachlor from a Brookston clay loam under continuous corn production**. Arch. Environ. Contam. Technol., p. 240-245, 1992.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Process and Unit Operations**, 3 ed. New Jersey, Prentice- Hall International, 1993.

GEANKOPLIS, C.J. **Transport Process and Separation Process Principles**. 4th ed. University of Minnesota Press, 2003.

GHOSH, P. K.; PHILIP, L. **Environmental significance of atrazine in aqueous systems and its removal by biological processes: an overview**. Global NEST Journal, Guwahati, v.8, n.2, p.159-178, 2006.

GOLIN, DIRCE MARIA. **Remoção De Chumbo De Meios Líquidos Através De Adsorção Utilizando Carvão Ativado De Origem Vegetal E Resíduos Vegetais**. 2007. Dissertação (Mestre em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Hidráulica, Universidade Federal do Paraná., [S. l.], 2007.

GRAYMORE, M.; STAGNITI, F.; ALLINSON, G. **Impacts of atrazine in aquatic ecosystems**. Environment International, Victoria, v.26, p.483-495. 2001.

GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G.; Environ. Int. 2001, 26, 483.

HEALTH CANADA. 2017. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality—Summary Table. Water and Air Quality Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario**. Disponível em: [https://www.canada.ca/content/dam/hcsc/migration/hcsc/ewhsemt/alt\\_formats/pdf/pubs/watereau/sum\\_guide-res\\_recom/sum\\_guide-res\\_recom-eng.pdf](https://www.canada.ca/content/dam/hcsc/migration/hcsc/ewhsemt/alt_formats/pdf/pubs/watereau/sum_guide-res_recom/sum_guide-res_recom-eng.pdf). Acessado em: 11 nov. 2019.

HEUMANN, W. L. **Industrial air pollution control systems**. McGraw-Hill, 620 p., 1997.

HUMPHREY, J.; KELLER, G.E.II – **Separation Process Technology**, McGraw Hill, 1997.

IBAMA- **Relatórios de Comercialização de Agrotóxicos - Boletim Anual de Produção, Importação, Exportação e Vendas de Agrotóxicos no Brasil 2014**, Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/pagina-3>.

IFA- INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH OF THE GERMAN SOCIAL ACCIDENT INSURANCE. Disponível em: [http://gestisen.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_en/041090.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestisen.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/041090.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0). Acesso em: 11 nov. 2019.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Notation for states and processes, significance of the word standard in chemical thermodynamics, and remarks on commonly tabulated forms of thermodynamic functions. National Physical Laboratory, Teddington, UK. **Pure & Appl.Chem.**, vol.54, no.6, pp. 1239-1250, Great Britain, 1982.

KOBYA, M; DEMIRBAS, E.; SENTURK, E.; INCE, M. **Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone.** *Bioresource Technology*, 96, p. 1518-1521, 2005.

LÁSZLÓ, K., **Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry,** *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 265: 32, 2005.

LERCH, R.N. & BLANIHARD, P.E. **Watershed vulnerability to herbicide transport in northern Missouri and southern Iowa streams.** *Environ. Sci. Technol.*, p.5518-5527, 2003.

LOUREIRO, L. F. **Avaliação da Adsorção do Herbicida 2,4-D em Carvão Ativado em Pó e Granular Por Meio de Análises de Isotermas de Adsorção Utilizando Diferentes Qualidades de Água.** 2012. Dissertação (Mestre em Engenharia Ambiental) - Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, [S. l.], 2012.

LUZ, A. D. D.. **Aplicação De Coluna De Adsorção Em Leito Fixo Para A Remoção De Compostos Btx Multicomponentes Presentes Em Efluentes Petroquímicos.** 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento De Engenharia Química E Engenharia De Alimentos, Ufsc, [S. l.], 2012.

MACEDO, R. D. S. **Materiais à Base de Hidróxidos Duplos Lamelares de Cobalto e Alumínio: Intercalação, Reatividade e Formação de Compósitos por Pirólise.** 2017. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, [S. l.], 2017.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. 2006. **Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses.** *Dyes and Pigments*. Vol 69, p. 210-223.

MATTSON, JAMES, S. E. MARK, HARRY B. – **Activated Carbon** –Maccell Decker INC, New York, 1971.

MCMURRAY, T.; DUNLOP, P.; BYRNE, J. The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO<sub>2</sub> films. **Journal of Photochemistry and Photobiology a Chemistry**, v.182, n. 1, p. 43-51, 2006.

MELO, K. R. B.; ANDRADE, R. G. S. A.; BARBOSA, F. D. S.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. XII congresso brasileiro de engenharia química em iniciação científica, 2017, São Carlos - SP. **Obtenção De Curvas De Ruptura Na Adsorção Do Azul De Metileno Em Carvão Ativado Do Endocarpo Do Coco [...].** [S. l.: s. n.], 16/07/2017.

MINISTRY OF HEALTH. **Guidelines for Drinking-water Quality Management for New Zealand.** (3rdedn). Wellington: Ministry of Health. 2017. Disponível em: <http://www.health.govt.nz/publication/guidelines-drinking-waterquality-management-new-zealand>. Acessado em: 11 nov. 2019.

MIYATA, S. **Anion Exchange Properties Of Hydrotalcite-like Compounds.** Clays and *clay* minerals. New York, v. 31, p. 305. 1983.

MORENO-CASTILLA, C., **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials,** *Carbon*, 42: 83, 2004.

MORPURGO, S.; LOJACONO, M.; PORTA, P. **Copper–Zinc–Cobalt–Aluminium–Chromium Hydroxy carbonates and Mixed Oxides.** Journal of SolidState Chemistry 1996, 122, 324 - 332.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A.C.A; VIDAL, C.B., MELO, D.Q., RAULINO, G.S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NHMRC, NRMCC (2011). **Australian Drinking Water Guidelines.** Paper 6 National Water Quality Management Strategy. National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council, Commonwealth of Australia, Canberra.

NOGUEIRA, M. W. **O uso do carvão ativado produzido a partir da casca da *Moringa oleifera*, como adsorvente na remoção de metais pesados presentes na água.** Dissertação de mestrado. 101 p. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto – MG, 2010.

NOLL, K. E; GOUNARIS, V.; HOU, W. **Adsorption technology for air and water pollution control.** Chelsea: Lewis Publishers Inc., 347p., 1992

OLIVEIRA, E. A. **Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffacylindricanadescontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis.*** Tese de Doutorado, 145 p. Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas Departamento de Química (Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada), Maringá, 2007.

OLIVEIRA, J. L. M. **Comportamento do dicofol e da atrazina nos processos de tratamento de esgoto por lodo ativado e de pós-tratamento do lodo por biodigestores anaeróbios.** 2008. 138f. Tese (Doutorado em Microbiologia) - Instituto de Microbiologia Prof. Paulo de Góes, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.



OLIVEIRA, L. R. D. **Remoção De Alumínio Em Sistema Contínuo Por Adsorção Em Coluna De Leito Fixo Com Carvão Ativado**. 2014. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química - Universidade Federal de Uberlândia, [S. l.], 2014.

PACHECO, I. D. S. **Remoção Dos Contaminantes Emergentes Diclofenaco E Ibuprofeno Por Adsorção Em Argilas Aniônicas: Processo Em Batelada**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS (ICIAG), Universidade Federal de Uberlândia, [S. l.], 2019.

PROGRAMA DE PESQUISAS EM SANEAMENTO BASICO - PROSAB 5. **Agua, remocao de microrganismos emergentes e microcontaminantes organicos no tratamento de agua para consumo humano**. Rede cooperativa de pesquisas, Belo Horizonte, v.1, p. 20 - 25, 2009.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; ZAITSEV, V. N.; KONOPLITSKA, O. P. **Modeling of heavy metal ion binding by phosphoric acid activated carbon**. Applied Surface Science, vol 221, p. 421-429, 2004

RICHARDSON, J. F., HARKER, J. H. e BACKHURST, J. R. **Coulson & Richardson's Chemical Engineering: Particle Technology and Separation Processes**. 5. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002. Vol. 2.

RUBIO, A. J.; BERGAMASCO, R.; YAMAGUCHI, N. U. **Remoção do herbicida glifosato utilizando carvão ativado impregnado com compostos metálicos de prata e cobre para a melhoria da qualidade da água**. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, UFSM, v. 20, n. 1, p. 450-455, 29 fev. 2016.

RUTHVEN, DOUGLAS M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**- John Wiley e Sons – New York, 1984.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. **Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review**. Desalination, Amsterdam, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, Oct. 2011.

SANTOS, A. V., VIANA M. M., MEDEIROS, F.H.A., MOHALLEM, N.D.S. **O Incrível Mundo dos Materiais Porosos: Características, propriedades e aplicações**. Química Nova na Escola, v.38, n.1, 2015.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. **Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell**. Colloid and Interface Science, v. 279, p. 307-313, 15 nov. 2004.

SOLEIMANI, M.; KAGHAZCHI, T., **Adsorption of gold ions from industrial waster water using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – An agricultural waste**. Bioresource technology, 99: 5374, 2008.

STRAUSS, W. **Industrial gas clean**, 2a Ed., Oxford, Pergamon Press, 621 p., 1975.

SUFFET, I. H.; MCGUIRE, M. J.-**Activated Carbon Adsorption of organics from Aqueous Phase – Volume 1 – Ann Arbor Science – USA-1980.**

TEIXEIRA, A. G. V. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. *Química Nova*, V. 24, nº 6, 808-818, 2001.

TOLEDO, B. L., GARCIA, M. A. F., UTRILLA., J. R., CASTILLA, C. M. FERNÁNDEZ F.J.V., **Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry**, *Environ. Sci. Technol.*, 39: 6246, 2005.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY; **EPA draft final list of recommendation for chemicals in the National Survey for Pesticides in Groundwater.**

Chem. Regul. Rep. 1985, 9, 1033

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disponível em:

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2256#section=Hazards-Summary>.

Acessado em 12 nov. 2019.

VOLTAN, P. E. N.; DANTAS, A. D. B.; PASCHOALATO, C. F. R.; BERNARDO, L. D.. **Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida.** *EngSanit Ambient*, [S. l.], v. 21, n. 2, p. 241-250, 11 jun. 2015.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. **Activated Carbon Adsorption: The State of the Art.** *Studies in Environmental Science*, v. 29, p. 455–492, 1986.

XU, Y.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. **Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 92, n.3, p.275-287, 2002.

ZANINI, J. **Estudo da remoção do herbicida atrazina por biofiltração em filtros lentos de areia e carvão ativado associada à ação microbiana.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP, [S. l.], 2010.