



Universidade Federal do Triângulo Mineiro



**PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO
MULTICÊNTRICO
EM QUÍMICA
DE MINAS GERAIS**

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

Frederico Borges Suga

Utilização de carvão ativado para tratamento de efluentes gerados em planta de
formulação de defensivos contendo acefato

Uberaba – MG

2023

Frederico Borges Suga

Utilização de carvão ativado para tratamento de efluentes gerados em planta de
formulação de defensivos contendo acefato

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico de Química de Minas Gerais, na Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para a obtenção de título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira
Coorientadora: Prof^a. Dra. Cássia Regina Cardoso

Uberaba – MG

2023

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

S944u Suga, Frederico Borge
Utilização de carvão ativado para tratamento de efluentes gerados em planta de formulação de defensivos contendo acefato / Frederico Borge Suga. -- 2024.
65 f. : il., graf., tab.

Dissertação (Mestrado Multicêntrico em Química de Minas Gerais) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2024
Orientador: Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira
Coorientadora: Profa. Dra. Cássia Regina Cardoso

1. Pesticidas. 2. Cromatografia a líquido. 3. Carbono ativado. 4. Isotherma. I. Cerqueira, Daniel Alves. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 615.285



Ministério da Educação
Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Coordenação do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais
Uberaba - MG

ATA DE DEFESA DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação:	PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS				
Evento:	EXAME DE DEFESA DE MESTRADO				
Data:	15/03/2024	Início em:	13:30	Término em:	16:15
Número de matrícula aluno:	2021.1011.5				
Nome do aluno:	Frederico Borges Suga				
Título do trabalho:	Utilização de carvão ativado para tratamento de efluentes gerados em planta de formulação de defensivos contendo acefato.				
Área de concentração:	Química				
Linha de Pesquisa:	Físico-Química de Sólidos e Interfaces				
Projeto de pesquisa vinculado:					

Reuniu-se de forma remota, utilizando-se a plataforma Google Meet (<https://meet.google.com/hia-ysvv-ozj>) em conformidade com as recomendações do Ofício Circular n.º 03F/2020/PROPPG/UFTM, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS, assim composta dos Professores Doutores: Profa. Dra. Carla da Silva Meireles (UFES/CEUNES), Dra. Betina Royer (UFTM/ICTE) e Daniel Alves Cerqueira (UFTM), orientador do candidato. Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Daniel Alves Cerqueira apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa. A seguir o senhor presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Concluída a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca se reuniu e atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

APROVADO

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFTM.

Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada, dela sendo lavrada a presente ata, que foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **DANIEL ALVES CERQUEIRA, Professor do Magistério Superior**, em 18/03/2024, às 16:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carla da Silva Meireles, Usuário Externo**, em 18/03/2024, às 22:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **BETINA ROYER, Técnico-Administrativo em Educação**, em 26/03/2024, às 14:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.uftm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1198413** e o código CRC **03233244**.

Frederico Borges Suga

Utilização de carvão ativado para tratamento de efluentes gerados em planta de
formulação de defensivos contendo acefato

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação Multicêntrico de
Química de Minas Gerais, na Universidade
Federal do Triângulo Mineiro, como requisito
parcial para a obtenção de título de Mestre
em Química.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira – Orientador
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Dr^a. Betina Royer
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof^a. Dr^a. Carla da Silva Meireles
Universidade Federal do Espírito Santo

RESUMO

A produção de defensivos agrícolas gera efluentes provenientes do processo de formulação que devem ter o destino correto de acordo com as normas vigentes de cada país. No Brasil, existem alguns parâmetros que devem ser atendidos para que esses efluentes possam ser descartados em corpos receptores. Acefato é o 5º ingrediente ativo mais vendido em toneladas no Brasil, e por esse grande volume, é o objeto deste estudo. O carvão ativado é conhecido como um adsorvente com grande capacidade para filtração e purificação de misturas e a partir desse conhecimento, este trabalho tem como objetivo verificar a possibilidade da utilização do mesmo para atingir esses parâmetros. A pesquisa foi realizada com a utilização da técnica de cromatografia líquida para a quantificação do efluente contendo acefato em contato com o carvão ativado. Através das isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips, Toth, Redlich Peterson e Jovanovich foram avaliados através do ajuste lineares e não lineares, qual modelo melhor se adaptava para representar o processo de adsorção do acefato no carvão ativado. O modelo de isoterma de Freundlich se destacou quando comparado a todos os outros modelos tanto no ajuste linear quanto no ajuste não linear. Também foi possível verificar através das constantes não-lineares que a adsorção obteve um rendimento melhor nas temperaturas de 30°C e 35°C, porém o processo de adsorção se demonstrou desfavorável, evidenciando que o carvão ativado utilizado não é a melhor escolha para adsorvente do acefato em fases aquosas.

Palavras-chave: pesticida; isoterma; adsorção; Freundlich.

ABSTRACT

The production of agricultural pesticides generates effluents from the formulation process that must be disposed of correctly in accordance with current regulations in each country. In Brazil, there are some parameters that must be met so that these effluents can be disposed of in receiving bodies. Acephate is the 5th best-selling active ingredient in tons in Brazil, and due to this large volume, it is the object of this study. Activated carbon is known as an adsorbent with great capacity for filtration and purification of mixtures and based on this knowledge, this work aims to verify the possibility of using it to achieve these parameters. The research was carried out using the liquid chromatography technique to quantify the effluent containing acephate in contact with activated carbon. Using Langmuir, Freundlich, Sips, Toth, Redlich Peterson and Jovanovich isotherms, it was evaluated through linear and non-linear adjustments, which model was best adapted to represent the acephate adsorption process on activated carbon. The Freundlich isotherm model stood out when compared to all other models in both linear and nonlinear adjustment. It was also possible to verify through the nonlinear constants that the process obtained a better performance at temperatures of 30°C and 35°C, however, the adsorption process proved to be unfavorable, showing that activated carbon used is not the best choice for acephate adsorbent in aqueous phases.

Keywords: pesticides; isotherm; adsorption; Freundlich.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura molecular do acefato	11
Figura 2 - Possíveis vias de descontaminação de contaminantes emergentes.	18
Figura 3 – Determinação da concentração de acefato no decorrer do tempo de adsorção.....	37
Figura 4 – Determinação da concentração de acefato em pH distinto, após 48 horas	38
Figura 5 - Valores para a adsorção na temperatura de 25°C	39
Figura 6 - Valores para a adsorção na temperatura de 30°C	39
Figura 7 - Valores para a adsorção na temperatura de 35°C	40
Figura 8 - Valores para a adsorção na temperatura de 40°C	40
Figura 9 – Ajuste linear do Modelo de Langmuir à 25°C	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipo de isoterma para os diferentes valores de R_L	21
Tabela 2 - Especificações do carvão ativado utilizado	30
Tabela 3 - Ajustes lineares dos modelos de isotermas nas variações de temperaturas	41
Tabela 4 - Constantes para o modelo de isoterma de Langmuir não-linear	42
Tabela 5 - Constantes para o modelo de isoterma de Freundlich não-linear	43
Tabela 6 - Constantes para o modelo de isoterma de Jovanovich não-linear	43
Tabela 7 - Constantes para o modelo de isoterma de Redlich Peterson não linear ..	43
Tabela 8 - Constantes para o modelo de isoterma de Sips não-linear.....	43
Tabela 9 - Constantes para o modelo de isoterma de Toth não-linear.....	44
Tabela 10 - Ajustes não-lineares dos modelos de isotermas nas variações de temperaturas	44

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Grau Celsius
B e g	Constantes do modelo de Freundlich
C ₀	Concentração inicial do adsorvato
CA	Carvão ativado
Ce	Concentração do adsorvato no equilíbrio
K	Constante de equilíbrio
K _L	Constante de Langmuir
K _R , a _R e g	Constantes de Redlich-Peterson
K _S , B _S e a _S	Constantes de Sips
K _T , a _T e t	Constantes de Toth
K _f	Constante de Freundlich
K _j	Constante de Jovanovich
M	Molar
Q _{max}	Máxima capacidade de adsorção em mg/g
T	Temperatura em kelvins
V	Volume do sistema
µm	Micra
g	Gramma
kJ	Quilojoule
mg	Miligrama
mL	Mililitro
mm	Milímetro
n	Intensidade da adsorção
ppm	Parte por milhão
qe	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1	MANEJO DE PRAGAS AGRÍCOLAS	15
3.1.1	ACEFATO	16
3.2	EFLUENTES	17
3.3	CARVÃO ATIVADO.....	18
3.4	ADSORÇÃO	19
3.4.1	Modelo de isoterma de Langmuir	20
3.4.2	Modelo de isoterma de Freundlich	22
3.4.3	Modelo de isoterma de Jovanovich	23
3.4.4	Modelo de isoterma de Redlich Peterson	24
3.4.5	Modelo de isoterma de Sips	24
3.4.6	Modelo de isoterma de Toth	25
3.5	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA.....	26
4	METODOLOGIA	28
4.1	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA AMOSTRA INICIAL	28
4.2	PRÉ-TRATAMENTO DO CARVÃO ATIVADO GRANULADO PARA OS TESTES DE ADSORÇÃO	29
4.3	COMPORTAMENTO DE ADSORÇÃO.....	31
4.4	INFLUÊNCIA DO PH NAS INTERAÇÕES DE ADSORÇÃO DO ACEFATO COM O CARVÃO ATIVADO GRANULADO.....	32

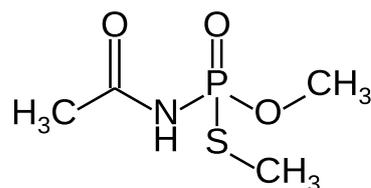
4.5	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS INTERAÇÕES DE ADSORÇÃO DO ACEFATO COM CARVÃO ATIVADO	33
4.6	MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.	34
5	RESULTADOS	36
5.1	COMPORTAMENTO DE ADSORÇÃO.....	36
5.2	INFLUÊNCIA DO PH NAS INTERAÇÕES DE ADSORÇÃO DO ACEFATO COM O CARVÃO ATIVADO GRANULADO.....	37
5.3	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS INTERAÇÕES DE ADSORÇÃO DO ACEFATO COM CARVÃO ATIVADO	38
5.4	AVALIAÇÃO COMPARATIVA DOS MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR, FREUNDLICH, JOVANOVICH, REDLICH PETERSON, SIPS E TOTH.	41
6	CONCLUSÕES	46
7	REFERÊNCIAS	47
	APÊNDICE A – DADOS AVALIADOS NO SOFTWARE ORIGIN 2018	53

1 INTRODUÇÃO

A Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989 considera como agrotóxicos: os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (BRASIL, 1989). Além disso, existem inúmeras denominações que são utilizadas, como, defensivos agrícolas, pesticidas, remédios de plantas, agroquímicos, praguicidas, biocidas ou produtos fitossanitários (Velasco; Capanema, 2006).

O O,S-dimetil N-acetil fosforamidotioato, comercialmente conhecido como acefato, é um ingrediente ativo do grupo químico organofosforado que atua como inseticida e acaricida. Sua estrutura é mostrada na Figura 1. O acefato é empregado em aplicação foliar nas culturas de algodão, amendoim, batata, citros, feijão, melão, milho, soja, e tomate, e em aplicação de sementes de algodão e feijão (ANVISA, 2018).

Figura 1 - Estrutura molecular do acefato



Fonte: Do Autor, 2023

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA dispõe de condições e padrões para lançamentos de efluentes de qualquer fonte poluidora que somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam às condições e padrões previstos (CONAMA, 2011).

Atualmente na produção agrícola mundial o uso dos defensivos agrícolas é indispensável para atingir as quantidades necessárias para atender a alimentação e geração de biocombustíveis para a população. Todas as consequências negativas da

produção dos mesmos, precisam ser tratadas a fim de reduzir os impactos que possam ser gerados.

As empresas produtoras de defensivos agrícolas têm a responsabilidade de dar o tratamento e destino correto de seus efluentes gerados no processo produtivo. Elas podem tratar esses efluentes na própria empresa ou ainda enviar para outras empresas realizarem o tratamento adequado. Entre as formas de tratamento existe o processo de evaporação e osmose reversa. Algumas empresas realizam todo o tratamento visando atender os parâmetros legais, e só então realizam o lançamento nos corpos receptores (Shanmuganathan *et al.*, 2017). Atualmente muitas empresas utilizam como opção para essa destinação, a incineração destes materiais. A incineração de efluentes e resíduos industriais envolve altos custos com armazenamento correto, transporte e o próprio processo de incineração.

Frente a essa situação, é importante pensar em diferentes formas de lidar e tratar corretamente este efluente, de forma mais eficaz e atendendo aos requisitos legais.

Uma ação importante é controlar o descarte de efluentes gerados na produção destes defensivos para a segurança ambiental. Entre as técnicas para tratamento de efluentes, a adsorção por carvão ativado e a oxidação por ozônio são as duas tecnologias atualmente defendidas por causa da sua forte aplicabilidade e por sua alta eficiência (Shanmuganathan *et al.*, 2017).

A remoção de defensivos e contaminantes orgânicos dos efluentes utilizando carvão ativado acontece principalmente via adsorção dos contaminantes alvo na superfície externa do material de carbono (DeSilva, 2000) .

O carvão ativado é amplamente conhecido por suas capacidades adsorptivas e por ser obtido através de biomassa, representa um papel importante ambientalmente. Com isso, o tratamento desses efluentes com a utilização de carvão ativado apresenta uma possibilidade teoricamente vantajosa em vários aspectos e, por isso, através de um estudo com a aplicação das isotermas de adsorção, pode ser possível verificar e avaliar o quão eficiente é este processo.

As isotermas de adsorção fornecem uma representação matemática da relação entre a quantidade de adsorvato retido em uma superfície sólida e a concentração do adsorvato na fase fluida. Essas isotermas são ferramentas para caracterizar a afinidade e a capacidade de adsorção de materiais adsorventes, permitindo uma

análise das interações moleculares que ocorrem na interface sólido-líquido ou sólido-gás. O projeto e a operação eficiente de processos de adsorção requerem dados de adsorção de equilíbrio para uso em modelos cinéticos, dinâmicos e de transferência de massa (Allen *et al.*, 2002). Para otimizar o projeto de um sistema específico de adsorvato e adsorvente, é importante estabelecer a correlação mais apropriada para os dados de equilíbrio experimental (Ncibi, 2008a).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar se é possível remover ou diminuir a concentração de acefato em efluentes utilizando o carvão ativado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a concentração inicial de acefato no efluente proveniente da limpeza de planta de formulação;
- preparar o carvão ativado para os testes;
- definir a melhor faixa de pH e temperatura em que a adsorção acontece;
- identificar o modelo de isoterma de adsorção que tem o melhor ajuste e obter informações sobre o processo de adsorção.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 MANEJO DE PRAGAS AGRÍCOLAS

De acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), entre 20% e 40% da produção agrícola global é perdida anualmente devido a infestações de pragas, o que equivale a cerca de 220 bilhões de dólares (FAO, 2021). Um estudo conduzido pelo Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CEPEA), da ESALQ/USP, avaliou os impactos econômicos gerados pelas principais pragas que atacam as plantações de soja, milho e algodão no Brasil. Com base em resultados de pesquisas agrícolas de eficácia e controle, foram consideradas perdas médias de produtividade, com variação de 9,5% a 40%, de acordo com o tipo de praga analisada e que não foi devidamente controlada (Kagi, 2019).

O controle de pragas na agricultura é crucial para obter uma colheita produtiva e de qualidade, garantindo bons resultados na produção agrícola. Por isso, é fundamental realizar um bom planejamento e monitoramento dos plantios, com o objetivo de identificar rapidamente qualquer praga que possa afetar a plantação e evitar perdas no campo. Atualmente, a agricultura moderna dispõe de uma ampla gama de produtos e ferramentas tecnológicas, além de estratégias de controle biológico e químico, que podem ser utilizados de forma combinada e estratégica para garantir uma colheita bem-sucedida, minimizando perdas agrícolas, custos com defensivos e impactos ambientais (CEPEA, 2019).

Nas lavouras, o principal método para o controle de pragas agrícolas é o uso de defensivos químicos, que impedem o surgimento de insetos, ervas daninhas e outros parasitas. No entanto, novas estratégias e tecnologias têm surgido para reduzir o impacto ambiental e os custos provenientes da utilização de defensivos químicos. Uma dessas estratégias é a utilização de plantas transgênicas, que foram modificadas geneticamente para serem tolerantes a herbicidas ou resistentes a insetos. Com isso, é possível reduzir o uso de defensivos químicos e aplicar biodefensivos de maneira mais eficiente, impedindo o crescimento de ervas daninhas e o surgimento de insetos nas plantações.

Nos últimos anos, houve um crescimento exponencial das práticas agrícolas para atender à demanda crescente por alimentos, que é atribuído ao aumento da população mundial. Infelizmente, a expansão das atividades agrícolas não vem acompanhada da produção de alimentos livres de poluentes ambientais (Souza *et al.*, 2023). Embora o mau uso de pesticidas químicos possa acarretar riscos ambientais, estudos demonstram que, para certos cultivos, tais pesticidas são mais eficientes do que outras formas de proteção (Kim *et al.*, 2022).

3.1.1 Acefato

O acefato é um pesticida organofosforado amplamente utilizado na agricultura para o controle de pragas em diversas culturas, incluindo frutas, vegetais e grãos. Apesar de sua eficácia no controle de pragas, o acefato tem sido associado a sérios riscos ambientais e de saúde humana. Estudos indicam que a exposição crônica ao acefato pode levar a danos ao sistema nervoso central, bem como a problemas de desenvolvimento em crianças expostas ao pesticida durante a gravidez ou na infância. (Maroni *et al.*, 1990).

Devido aos riscos associados ao acefato, várias organizações ambientais e de saúde têm pressionado para que o uso do pesticida seja restrito ou mesmo proibido em vários países. Em alguns países, como Israel, Islândia, Noruega, Turquia, Suíça e em toda comunidade europeia (ANVISA, 2018), o acefato já foi banido ou severamente regulamentado. No entanto, em muitos outros países, o pesticida ainda é amplamente utilizado na agricultura, o que levanta preocupações sobre os possíveis impactos ambientais e de saúde associados ao seu uso contínuo. Portanto, é importante continuar a pesquisa sobre alternativas mais seguras e eficazes ao acefato e incentivar a adoção de práticas agrícolas sustentáveis para reduzir a necessidade de pesticidas químicos em geral (Lin *et al.*, 2020).

O Brasil é o terceiro maior exportador de frutas e vegetais do mundo, conseqüentemente tem um grande uso de pesticidas. A contaminação de alimentos por resíduos de pesticidas leva à ingestão desses pesticidas que por sua vez podem causar efeitos adversos à saúde (de Andrade *et al.*, 2023). No ano de 2021 foram

comercializadas 680,4 mil toneladas de defensivos agrícolas no Brasil, dos quais 35,2 mil foram apenas de acefato, que representam aproximadamente 5,18% do total. Levando em consideração que atualmente existem 389 tipos de ingredientes ativos em uso no Brasil, esse número coloca o Acefato em 5º como o ingrediente ativo mais utilizado (IBAMA, 2021).

3.2 EFLUENTES

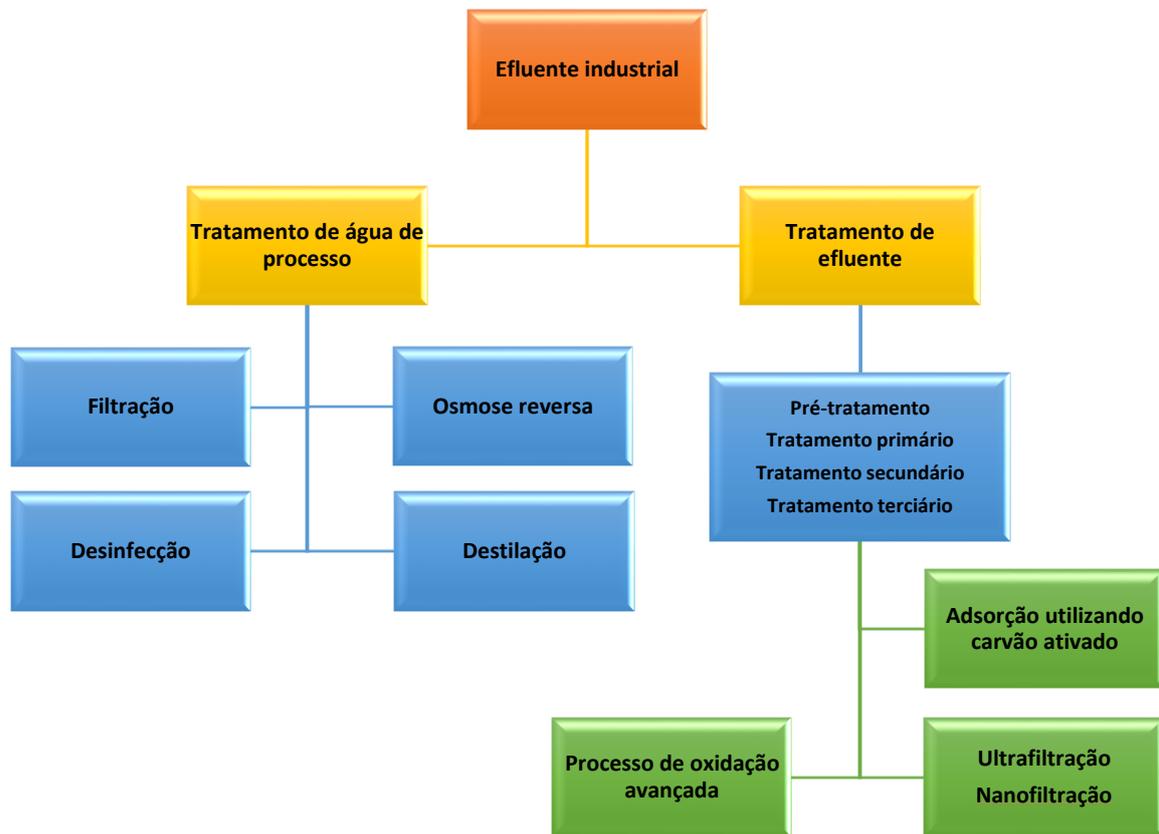
A indisponibilidade de água é um assunto recorrente sempre sendo ameaçada devido ao aumento de poluentes gerados pela atividade humana de setores industriais e não industriais. Cerca de 2 milhões de toneladas de esgoto são despejados nos rios todos os dias (Norman, 2017). O relatório anual da Organização das Nações Unidas (ONU) estimou que mais de 80% das águas residuais, em todo o mundo, retornam ao meio ambiente sem tratamento (Unesco, 2020). Aproximadamente 90% do abastecimento de água nas cidades estão contaminados, dos quais 70% são esgotos domésticos e 30% são águas residuais industriais que são lançadas diretamente em lagos e rios sem tratamento prévio (Geissen *et al.*, 2015).

Contaminantes emergentes são diferentes compostos como produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, meios de contraste, plastificantes, aditivos alimentares, conservantes de madeira, detergentes para a roupa, surfactantes, desinfetantes, retardadores de chama, pesticidas, hormônios naturais e sintéticos e alguns subprodutos de desinfecção (Farré *et al.*, 2008), que são descartados por residências e indústrias. Devido à crescente conscientização da influência desses poluentes nos corpos d'água ambientais, o tratamento de contaminantes emergentes é considerado importante (Chaukura *et al.*, 2016).

Os contaminantes emergentes são geralmente encontrados em águas residuais industriais e municipais, estações de tratamento não conseguem remediar facilmente por meio de tecnologias de tratamento (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013). Os diferentes métodos de tratamento de efluentes que estão em prática são apresentados na Figura 2. A maioria desses métodos de tratamento não são técnico-economicamente viáveis para implementação em campo. Esses métodos desenvolvidos apresentam alguns problemas, tais como procedimentos complexos,

manutenção, alto custo de investimento, e geração de subproduto tóxico. (Salem Attia; Hu; Yin, 2013; Thiebault; Guégan; Boussafir, 2015). Portanto, um processo de tratamento eficaz para a remoção de contaminantes emergentes é necessário.

Figura 2 - Possíveis vias de descontaminação de contaminantes emergentes.



Fonte: Adaptado de (Carmalin Sophia *et al.*, 2016).

3.3 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado (CA) tem sido o adsorvente mais popular e amplamente utilizado no tratamento de águas residuais em todo o mundo. O carvão vegetal, o precursor do carvão ativado moderno, foi reconhecido como o adsorvente mais antigo conhecido no tratamento de águas residuais. O CA é produzido por um processo que consiste na desidratação e carbonização da matéria-prima seguida de ativação. O

produto obtido é conhecido como carvão ativado e geralmente possui uma estrutura muito porosa com uma grande área superficial (Bhatnagar; Sillanpää, 2010) .

O CA é um adsorvente versátil. Suas propriedades adsorptivas são devidas a sua alta área superficial. Ele é usado para purificar, descolorir, desodorizar, desclorar, separar e concentrar a fim de permitir a recuperação e filtrar, remover ou modificar os constituintes nocivos de gases e soluções líquidas. Conseqüentemente, a adsorção do CA é de interesse para muitos setores econômicos e áreas de interesse tão diversas como indústrias alimentícias, farmacêuticas, químicas, petrolíferas, nucleares, automotivas e de vácuo, bem como para o tratamento de água potável, águas residuais industriais e urbanas, e gases de combustão industriais (Bansal; Goyal, 2005).

O CA tem se destacado como uma alternativa promissora na remoção de pesticidas e outros compostos orgânicos presentes em águas contaminadas (Kodali *et al.*, 2021). A literatura científica tem confirmado sua alta eficiência na remoção destes poluentes, o que o torna uma opção atrativa do ponto de vista ambiental e econômico (Gar Alalm; Nasr, 2018). Além disso, sua facilidade de aplicação e baixo custo de produção são características que reforçam seu potencial como material adsorvente em processos de tratamento de águas contaminadas (Taha *et al.*, 2014).

3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção das substâncias a partir da superfície é chamada de dessorção (Belhachemi; Addoun, 2011).

A isoterma de adsorção mostra a relação de equilíbrio do adsorvato no adsorvente e na solução. As isotermas de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação requerida pode ser obtida, bem como apresenta uma estimativa máxima da capacidade de adsorção (Fernandes, 2005).

A adsorção é geralmente descrita como um processo de quimissorção ou fisorção, com base na intensidade da interação entre o adsorvato e o substrato (Sims; Harmer; Quinton, 2019).

A fisorção ocorre devido às fracas interações eletrostáticas, que incluem forças de London, forças dipolo-dipolo e interações de Van der Waals, onde as ligações podem ser facilmente rompidas devido a essas interações fracas. Enquanto a quimissorção ocorre quando uma ligação covalente se forma entre o adsorvato e o substrato, seja por meio do compartilhamento ou da transferência de elétrons. As interações envolvidas na quimissorção são duas ordens de magnitude mais fortes do que aquelas presentes na fisorção. Na quimissorção, uma monocamada de adsorvato se forma sobre o adsorvente, enquanto na fisorção ocorre a formação de multicamadas de adsorvato sobre o adsorvente. A fisorção apresenta baixa entalpia e ocorre a baixas temperaturas, abaixo do ponto de ebulição do adsorvato, além de ser um processo reversível (Kaushal, 2017).

3.4.1 Modelo de isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir representa um modelo empírico que se fundamenta na suposição de que a espessura da camada adsorvida corresponde a uma única molécula, configurando assim a adsorção em monocamada. Neste cenário, o processo de adsorção ocorre em sítios localizados, idênticos e equivalentes. De acordo com este modelo, não deve haver a presença de obstruções estéricas nem interações laterais, mesmo entre moléculas adsorvidas em sítios adjacentes (Vijayaraghavan *et al.*, 2006). O modelo de isotermas de Langmuir estabelece como premissa fundamental a homogeneidade do processo de adsorção, no qual cada molécula exibe uma energia de ativação específica para a sorção e uma entalpia constante. Além disso, este modelo pressupõe que todos os sítios de adsorção possuem afinidade equivalente em relação ao adsorvato, e não ocorre migração do adsorvato dentro do plano da superfície adsorvente (Kundu; Gupta, 2006). De acordo com a teoria de Langmuir, observa-se uma correlação entre o aumento da distância e a diminuição acentuada das forças atrativas intermoleculares (Allen; McKay; Porter,

2004). As expressões matemáticas lineares do modelo de isothermas de Langmuir estão representados conforme abaixo.

$$\frac{C_e}{q_e} = Q_{max} - \frac{q_e}{K_L C_e} \quad (1)$$

$$q_e = Q_{max} - \frac{q_e}{K_L C_e} \quad (2)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{K_L Q_{max} C_e} \quad (3)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L Q_{max} - K_L q_e \quad (4)$$

A equação de isoterma de Langmuir pode ser modificada para adsorção de fase aquosa conforme a Equação (5) e o modelo não linear, identificado pela Equação (6).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente, C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio, Q_{max} é a máxima capacidade de adsorção, R_L é o fator de separação e K_L é a constante de Langmuir de adsorção.

O valor de R_L indica o tipo de isoterma. Esse tipo pode ser relacionado de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Tipo de isoterma para os diferentes valores de R_L

Valor de R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Não-favorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Adaptado de (Günay; Arslankaya; Tosun, 2007)

3.4.2 Modelo de isoterma de Freundlich

O modelo de isotermas de adsorção de Freundlich descreve o processo de adsorção reversível e não ideal. Ao contrário do modelo de isotermas de Langmuir, o modelo de Freundlich não está restrito à formação de uma monocamada, tornando possível sua aplicação à adsorção em multicamadas. Neste modelo de isotermas, o calor de adsorção e as afinidades não precisam ser distribuídos uniformemente na superfície heterogênea (Adamson; Gast; Wiley, 1997).

Historicamente, o modelo de adsorção de Freundlich foi desenvolvido originalmente para descrever a adsorção de carvão animal. Este modelo demonstrou que, em diferentes concentrações da solução, a relação entre a quantidade de adsorvato e a massa de adsorvente não era constante. Em outras palavras, a capacidade de adsorção variava com a concentração do soluto na solução (Ncibi, 2008b). Nesse contexto, a quantidade total adsorvida é a soma da adsorção em cada sítio ativo. Inicialmente, os sítios de ligação mais fortes são ocupados, e à medida que o processo de adsorção avança, observa-se uma diminuição exponencial na energia de adsorção. Este fenômeno reflete a distribuição heterogênea dos sítios ativos e suas energias associadas na superfície do adsorvente. O modelo de Freundlich desempenha um papel crucial na compreensão da adsorção não ideal em sistemas diversos, oferecendo esclarecimentos valiosos para a ciência da adsorção e engenharia de processos (Al-Ghouti; Da'ana, 2020).

Atualmente, observa-se uma ampla aplicação do modelo de isotermas de Freundlich em sistemas que apresentam heterogeneidade, tais como a adsorção de compostos orgânicos ou espécies altamente interativas em peneiras moleculares ou carvão ativado.

Esse modelo de isoterma tem a forma linearizada conforme Equação (7) e não linearizada Equação (8), de sua equação, e seus parâmetros podem ser determinados quando o $\log q_e$ é plotado em função do $\log C_e$, resultando em uma linha reta com a inclinação de $1/n$ e o $\log K_f$ como interceptação.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

Sendo, q_e a quantidade adsorvida por grama de adsorvente, C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio. K_f é a constante de Freundlich que indica a capacidade de adsorção relativa do adsorvente e $1/n$ é a intensidade da adsorção ou heterogeneidade superficial indicando a distribuição relativa da energia e a heterogeneidade dos sítios de adsorção. Quando $1/n$ é maior que zero ($0 < 1/n < 1$) a adsorção é favorável, quando $1/n$ é maior que 1, o processo de adsorção é desfavorável e é irreversível quando $1/n = 1$ (Al-Ghouti; Da'ana, 2020).

3.4.3 Modelo de isoterma de Jovanovich

As suposições subjacentes a este modelo encontram-se dentro do contexto do modelo de isotermas de Langmuir, com possíveis adições relacionadas ao contato mecânico entre as moléculas envolvidas nos processos de dessorção e adsorção. O modelo de adsorção proposto por Jovanovich, embora menos utilizado na adsorção física, merece atenção. Este modelo permite considerar a superfície de adsorção e demonstra sua aplicabilidade não apenas em cenários de adsorção móvel, mas também em situações de adsorção localizada em monocamadas, sem a ocorrência de interações laterais entre as moléculas adsorvidas (Saadi *et al.*, 2015). A equação que caracteriza este modelo pode atingir o limite de saturação em concentrações elevadas, mas, em contrapartida, reduz-se à Lei de Henry em concentrações baixas. Quando comparada à equação de Langmuir, a equação proposta por Jovanovich exhibe uma convergência mais gradual em direção à saturação. Uma representação não-linearizada da equação de Jovanovich pode ser expressa da seguinte forma:

$$q_e = q_{max}(1 - e^{-K_j C_e}) \quad (9)$$

onde q_{max} descreve a adsorção máxima de adsorvato e K_j é a constante de Jovanovich (L/g) em que pode ser obtido plotando $\ln q_e$ em função de C_e .

3.4.4 Modelo de isoterma de Redlich Peterson

O modelo de isoterma de Redlich-Peterson se configura como uma proposta híbrida de modelagem isotérmica que integra elementos dos modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir, apresentando, assim, três parâmetros distintos. A singularidade desse modelo reside na sua capacidade de amalgamar essas abordagens, resultando em um mecanismo de adsorção que não adere rigidamente a um comportamento ideal de adsorção monocamada. Devido a essa flexibilidade, o modelo de Redlich-Peterson revela-se altamente adaptável e pode ser aplicado tanto em sistemas heterogêneos quanto homogêneos. Ele se distingue por incorporar funções exponenciais em sua equação tanto no denominador quanto no numerador. Além disso, apresenta uma dependência linear em relação à concentração, o que lhe confere a capacidade de representar o equilíbrio da adsorção em uma ampla faixa de concentrações (Krishna Prasad; Srivastava, 2009).

As equações lineares e não-lineares deste modelo de isoterma estão representadas pelas Equações (10) e (11) respectivamente (Foo; Hameed, 2010).

$$\ln\left(K_R * \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = g \ln(C_e) + \ln(a_R) \quad (10)$$

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad (11)$$

Plotando $\ln(C_e/q_e)$ em função de $\ln(C_e)$ permite a determinação dos valores de g e a_r através da inclinação e interceptação, respectivamente. Onde a_R e K_R representam a constante da isoterma de Redlich-Peterson.

3.4.5 Modelo de isoterma de Sips

A fusão dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich resultou na criação do modelo de isotermas de Sips. Este modelo foi desenvolvido com a finalidade de antecipar a heterogeneidade de sistemas de adsorção e superar as limitações associadas ao aumento das concentrações do adsorvato presentes no

modelo de Freundlich. Como resultado desta combinação, o modelo de Sips apresenta uma expressão que mantém um limite definido em concentrações elevadas.

O modelo de Sips demonstra eficácia ao permitir a localização da adsorção sem a necessidade de considerar interações entre as moléculas de adsorvato (Saadi *et al.*, 2015). A equação de Sips é dada pelas seguintes expressões lineares e não-lineares, respectivamente:

$$\beta_S \ln(C_e) = -\ln\left(\frac{K_S}{q_e}\right) + \ln(a_S) \quad (12)$$

$$q_e = \frac{K_S C_e^\beta S}{1 + a_S C_e^\beta S} \quad (13)$$

3.4.6 Modelo de isoterma de Toth

Este modelo isotérmico é uma forma empiricamente modificada da equação de Langmuir, desenvolvida com o propósito de reduzir a discrepância entre os valores experimentais e os valores previstos. Primordialmente, esse modelo isotérmico é empregado para descrever sistemas de adsorção heterogêneos, sendo capaz de representar com precisão tanto baixas quanto altas concentrações do adsorvato.

A base subjacente a esse modelo isotérmico implica na existência de uma distribuição assimétrica de energia, que se assemelha a uma distribuição quase gaussiana. Nessa distribuição, a maioria dos sítios de adsorção possui uma energia de adsorção inferior à média ou ao pico dessa distribuição (Ho; Porter; McKay, 2002). As formas lineares e não-lineares deste modelo de isoterma podem ser expressos da seguinte forma, respectivamente:

$$\ln\left(\frac{q_e}{K_T}\right) = \ln(C_e) - \frac{1}{t} \ln(a_T + C_e) \quad (14)$$

$$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{\frac{1}{t}}} \quad (15)$$

A equação se reduz à equação da isoterma de Langmuir quando $t=1$. Portanto, (t) é um parâmetro que indica a heterogeneidade do sistema de adsorção, sendo considerado heterogêneo quando (t) não é igual a um (Podder; Majumder, 2016).

3.5 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), conhecida como High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) em inglês, configura-se como uma abordagem cromatográfica que se destaca entre outros métodos utilizados para a separação e análise de misturas químicas. Em relação a essas demais técnicas de separação, o HPLC exibe características que o distinguem. Em primeiro lugar, sua aplicabilidade abrange uma ampla gama de contextos, possibilitando a separação eficiente de uma variedade de amostras. Além disso, a precisão dos ensaios realizados por meio dessa técnica revela-se excelente, sendo capaz de alcançar valores de $\pm 0,5\%$ ou mesmo superiores em muitos casos. É relevante mencionar ainda que há uma vasta disponibilidade comercial de equipamentos, colunas e outros materiais, o que confere ao HPLC flexibilidade em suas aplicações. Essa diversidade de recursos viabiliza a utilização da técnica em diferentes cenários. Adicionalmente, é importante destacar que a maioria dos laboratórios dedicados à análise de misturas químicas está devidamente equipada para empregar o HPLC, o que o torna frequentemente a escolha prioritária como técnica analítica (Snyder; Kirkland; Dolan, 2010).

Agências ambientais usam a cromatografia para testar a água potável e monitorar a qualidade do ar. As empresas farmacêuticas utilizam para preparar grandes quantidades de materiais extremamente puros e também para analisar os compostos purificados em busca de traços de contaminantes. Ela também é usada para controle de qualidade na indústria de alimentos, separando e analisando aditivos e proteínas, e é usada para encontrar compostos de drogas na urina ou outros fluidos corporais, por exemplo, ao testar atletas quanto ao uso de drogas.

A técnica de HPLC tem sido empregada de forma abrangente para a análise de quantidades ínfimas de pesticidas em matrizes aquosas e alimentícias, em virtude de suas múltiplas vantagens, tais como flexibilidade de aplicação, relação custo-

efetividade, acurácia e reprodutibilidade (Harshit; Charmy; Nrupesh, 2017). Devido ao acefato ser um pesticida organofosforado, ele tem uma estrutura química que contém um grupo amina, um grupo éster e um grupo fosfato, o que lhe confere alta solubilidade em água e baixa volatilidade. Devido à sua natureza polar e hidrofílica, é comumente analisado por HPLC, que é uma técnica analítica poderosa e sensível para a detecção de compostos polarizáveis em matrizes complexas. A cromatografia líquida é capaz de separar o acefato de outros compostos presentes na amostra e fornecer uma análise precisa e confiável da concentração de acefato presente em uma amostra.

4 METODOLOGIA

4.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA AMOSTRA INICIAL

Os testes e análises cromatográficas deste estudo foram conduzidos nas instalações da fábrica de defensivos agrícolas Ourofino Agrociência, que gentilmente disponibilizou sua estrutura.

Em um primeiro momento, procedeu-se à coleta de uma amostra que representasse o efluente proveniente do processo de descontaminação da unidade de formulação do defensivo agrícola, no qual está presente o princípio ativo denominado acefato. Esta coleta consistiu em coletar 5 litros do solvente contaminado em uma bombona e o objetivo foi realizar a análise dessa amostra para obter uma visão precisa e representativa da concentração de acefato na água utilizada nessa atividade.

A análise posterior desse efluente contendo acefato foi conduzida por meio da utilização de um cromatógrafo líquido de alta eficiência Agilent, modelo 1260 Infinity II, que foi equipado com componentes para garantir a precisão e a exatidão dos resultados obtidos. Dentre esses componentes, destaca-se a presença de uma bomba quaternária, a qual assegura o fornecimento constante e controlado do solvente móvel ao sistema. Além disso, empregou-se um detector de arranjo de diodos (DAD) para monitorar a absorvância da amostra em diversos comprimentos de onda simultaneamente, conferindo maior especificidade ao método analítico. A fim de automatizar e otimizar o processo analítico, incorporou-se um amostrador automático ao sistema cromatográfico. Essa adição permitiu a injeção precisa e reproduzível das amostras, minimizando potenciais fontes de erro relacionadas à manipulação manual. Para garantir a estabilidade térmica e a consistência dos resultados, um compartimento termostatizado de coluna foi empregado, mantendo a temperatura da coluna cromatográfica em um valor constante durante toda a análise.

A calibração do equipamento com a construção da curva de calibração para a posterior realização das análises seguiu alguns procedimentos conforme o método analítico desenvolvido pela própria Ourofino Agrociência para a determinação da concentração de acefato em amostras de solvente de limpeza. Inicialmente preparou-

se uma solução mãe utilizando um padrão primário de acefato da marca Dr. Ehrenstorfer com a concentração de 98,88%. Pesou-se 41,2 miligramas desse padrão em balão volumétrico de 100 mililitros, aferiu-se até o menisco com água ultrapura e encaminhou-se para o banho ultrassônico por 10 minutos afim de realizar a total solubilização do padrão. Dessa forma, obteve-se uma solução com a concentração de 407,3856 ppm de acefato. Em seguida, a partir dessa solução, foram feitas 5 diluições para a criação dos níveis de calibração. Foram micropipetados os volumes de 25, 200, 375, 560 e 750 microlitros cada um para um vial, e em seguida foram avolumados para um total de 1000 microlitros com a utilização de água ultrapura para esses mesmos vials. Desta forma, os vials foram encaminhados para serem injetados no equipamento Agilent Infinity II 1260 que estava preparado com uma solução de fase móvel composta por 90% de água ultrapura com o pH ajustado para 3,0 utilizando ácido fosfórico e 10% de acetonitrila. Foi utilizada uma coluna C18 com as dimensões de 150 mm x 4,6 mm x 5,0 μ m, injetados 10 μ L de cada amostra com a vazão do equipamento ajustada para 1,0 mL/minuto. O detector foi ajustado para 210 nanômetros. Cada injeção teve o tempo de 8,5 minutos, com o tempo de retenção do acefato em aproximadamente 2,8 minutos.

4.2 PRÉ-TRATAMENTO DO CARVÃO ATIVADO GRANULADO PARA OS TESTES DE ADSORÇÃO

Para a análise do princípio ativo acefato, fez-se necessária a utilização de um substrato adsorvente que permitisse a extração seletiva do composto em estudo. Nesse contexto, optou-se por empregar um carvão ativado granulado da marca Êxodo Científica, identificado pelo lote 2105283141, cujas especificações detalhadas podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Especificações do carvão ativado utilizado

Especificações	Parâmetros
Umidade	Máximo 5%
Densidade	0,40 – 0,55 g/cm ³
Índice de lodo	Mínimo 800 Mg/l2/g
Tamanho da partícula > 2,00 mm	Máximo 15%
Tamanho da partícula < 1,00 mm	Máximo 5%

Fonte: Do Autor, 2023

A seleção desse carvão ativado granulado da marca Êxodo Científica se justificou pela sua prontidão de aquisição no mercado convencional, o que confere um aspecto prático e acessível ao processo de pesquisa. Para garantir a eficácia do carvão ativado como adsorvente, um protocolo de preparação foi adotado, visando à remoção de quaisquer impurezas que pudessem comprometer os resultados.

Inicialmente, o carvão ativado foi submetido a um procedimento de lavagem utilizando água ultra pura, na proporção de 5 partes de água para cada parte de carvão ativado. Essa abordagem foi adotada com o propósito de assegurar uma limpeza adequada e completa do material, minimizando a presença de quaisquer resíduos ou contaminantes que pudessem interferir nas interações adsorvente-soluto durante os testes seguintes.

O processo de lavagem do carvão ativado foi conduzido seguindo algumas etapas. O material foi disposto em um recipiente apropriado e, a fim de promover uma dispersão uniforme da água pura, um agitador magnético foi empregado para assegurar uma agitação suave e constante. Durante um intervalo de 10 minutos, o agitador magnético desempenhou um papel fundamental na solubilização e remoção das impurezas e resíduos do carvão ativado, contribuindo para a eficácia do processo de limpeza.

Na sequência desse período de agitação, permitiu-se que a suspensão de carvão ativado entrasse em repouso por mais 10 minutos. Com o término do período de repouso, procedeu-se com a remoção do sobrenadante sem perder o material do carvão ativado. Logo em seguida, a água foi removida e escoada tendo em vista que as impurezas e o carvão ativado mais moído, decantadas no fundo do recipiente foram

eficazmente separadas do carvão ativado granulado. Esse processo de limpeza, que envolveu etapas de agitação, repouso e remoção do sobrenadante, foi repetido por mais duas vezes, para garantir esse processo de preparação do carvão ativado.

Após a conclusão do processo de limpeza, o carvão ativado foi submetido a uma etapa de secagem, a fim de eliminar qualquer resquício de umidade que pudesse influenciar nas interações adsorvente-adsorvato durante as análises subsequentes. Para isso, o material foi conduzido à estufa a uma temperatura de 54°C, onde permaneceu por um período de 3 horas. Durante esse intervalo, o carvão ativado foi submetido a uma secagem gradual e controlada, visando garantir a completa remoção da umidade sem comprometer suas propriedades físicas e químicas.

A etapa de secagem, assegurou que o carvão ativado granulado atingisse um estado de completa secura que pode ser comprovada utilizando um analisador de umidade, tornando-o pronto para ser empregado nos testes subsequentes de adsorção do ingrediente ativo acefato.

4.3 COMPORTAMENTO DE ADSORÇÃO

Uma vez estabelecida a base analítica pela análise da concentração do ingrediente ativo acefato na água de limpeza e pela preparação do carvão ativado granulado, a pesquisa avançou para a etapa seguinte. Essa etapa visava aprofundar o entendimento das interações entre o acefato e o adsorvente, com o propósito de determinar o comportamento de adsorção e o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção.

Para atingir esse objetivo, procedeu-se à preparação de uma amostra experimental com uma concentração teórica próxima àquela obtida na amostra de limpeza. Este preparo consistiu em pesar uma quantidade de padrão analítico de acefato com concentração conhecida, diluído em 100 mililitros de água ultrapura e adicionado 1 grama de carvão ativado que passou pelo processo de limpeza. Esse cenário, alinhado com a realidade observada, permitiu simular condições representativas para a realização dos testes de adsorção.

Um dos primeiros passos dessa fase consistiu em identificar o período de tempo requerido para que a solução atingisse o estado de equilíbrio, no qual a

concentração do acefato na solução não apresentasse variações significativas. Essa análise foi crucial para estabelecer o intervalo de tempo em que a adsorção ocorreria de maneira eficaz e, posteriormente, estabilizaria.

Com esse intuito, realizou-se uma série de análises em intervalos regulares, a cada 4 horas, por meio da cromatografia. Esse procedimento permitiu monitorar a variação da concentração de acefato na solução ao longo do tempo, revelando padrões e tendências de adsorção. A análise sequencial das amostras forneceu resultados sobre o comportamento da adsorção e permitiu determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio entre o acefato na solução e o adsorvente.

4.4 INFLUÊNCIA DO PH NAS INTERAÇÕES DE ADSORÇÃO DO ACEFATO COM O CARVÃO ATIVADO GRANULADO

Uma vez estabelecido o tempo necessário para atingir a estabilização do processo de adsorção, a pesquisa direcionou-se para uma análise das influências do pH nesse cenário. Para tal, uma série de testes relacionados à variação do pH foi conduzida.

No início dessa fase, a amostra coletada no processo de limpeza da planta de formulação apresenta um pH de 6,2. Com base nesse ponto de partida, delineou-se a condução de experimentos que explorassem os efeitos das variações de pH na adsorção do acefato.

Nesse sentido, procedeu-se à preparação de soluções com pH ajustados especificamente. Para obter uma solução neutra, cujo pH fosse 7,0, utilizou-se uma solução de NaOH na concentração de 0,1 M. Essa solução foi introduzida na amostra, possibilitando o ajuste controlado do pH para um valor neutro. Adicionalmente, uma segunda solução foi preparada para atingir um pH de 5,5, valor este que é especialmente indicado para preservar a estabilidade da molécula em estudo. Para alcançar esse pH, utilizou-se uma solução de HCl na concentração de 0,1 M. A escolha dessa solução e concentração baseou-se em critérios específicos, visando não apenas a variação do pH, mas também a manutenção da integridade da molécula durante os testes.

Esses procedimentos permitiram não apenas a obtenção de soluções com diferentes valores de pH, mas também a manipulação desses valores para explorar os efeitos na adsorção do acefato. A consideração da influência do pH nesse contexto é fundamental, visto que o comportamento da adsorção pode variar significativamente em diferentes condições de acidez ou alcalinidade.

4.5 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS INTERAÇÕES DE ADSORÇÃO DO ACEFATO COM CARVÃO ATIVADO

Após determinar o pH que produziu os resultados mais favoráveis, prosseguiu-se para a preparação de soluções abrangendo uma gama de concentrações, expressos em partes por milhão (ppm) que variavam de 25 ppm até 300 ppm, esses valores foram selecionados para avaliar o comportamento em diferentes concentrações de acefato no efluente, e também em casos em que a concentração pudesse ser bem maior que o esperado.

Essas análises foram conduzidas em um ambiente de temperatura controlada, especificamente à temperatura ambiente, que foi estabelecida em 25°C. Essa abordagem assegurou a estabilidade das condições experimentais e permitiu avaliar as interações em um cenário representativo da realidade.

Além disso, para compreender a influência da temperatura nas interações de adsorção, foram realizadas bateladas adicionais de soluções. Durante esses testes, a temperatura foi modificada durante a agitação da amostra, assumindo valores de 30°C, 35°C e 40°C, respectivamente. Desta forma foi possível investigar os efeitos da temperatura nas características de adsorção, sobre as interações moleculares envolvidas.

4.6 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.

Após a compilação de todos os resultados obtidos, procedeu-se à avaliação dos modelos de isoterma que melhor se adaptariam ao processo de adsorção em estudo. Uma análise comparativa desses modelos foi conduzida com o objetivo de selecionar aquele que melhor representasse as características observadas nas interações entre o acefato e o carvão ativado granulado.

Para alcançar esse propósito, diversos modelos de isoterma foram considerados na avaliação, cada um apresentando uma abordagem específica para descrever o comportamento da adsorção. Os modelos selecionados para essa análise incluíram os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich Peterson, Sips e Toth que através das equações respectivamente abaixo, puderam ter seus ajustes lineares comparados (Al-Ghouti; Da'ana, 2020).

$$\frac{1}{q_e} \text{ Vs. } \frac{1}{C_e} \quad (25)$$

$$\log q_e \text{ Vs. } \log C_e \quad (26)$$

$$\ln \frac{C_e}{q_e} \text{ Vs. } \ln C_e \quad (27)$$

$$\ln \left(\frac{K_S}{q_e} \right) \text{ Vs. } \ln(C_e) \quad (28)$$

$$\ln \left(\frac{q_e}{K_T} \right) \text{ Vs. } \ln(C_e) \quad (29)$$

A consolidação dos diversos resultados obtidos culminou na realização de uma análise nos modelos de isotermas previamente mencionados, visando identificar o padrão que melhor se ajustasse por meio de uma regressão linear. A finalidade desse processo consistia em identificar o modelo que apresentasse o mais alto grau de ajuste linear por meio de uma regressão. Esse passo visava determinar a representatividade dos dados observados dentro do contexto dos modelos teóricos propostos.

Em seguida, uma análise adicional foi realizada, empregando um modelo de ajuste não-linear. Essa análise permitiu uma avaliação melhor das interações entre o acefato e o carvão ativado, considerando não apenas as tendências lineares, mas também as nuances e complexidades a esse processo de adsorção.

5 RESULTADOS

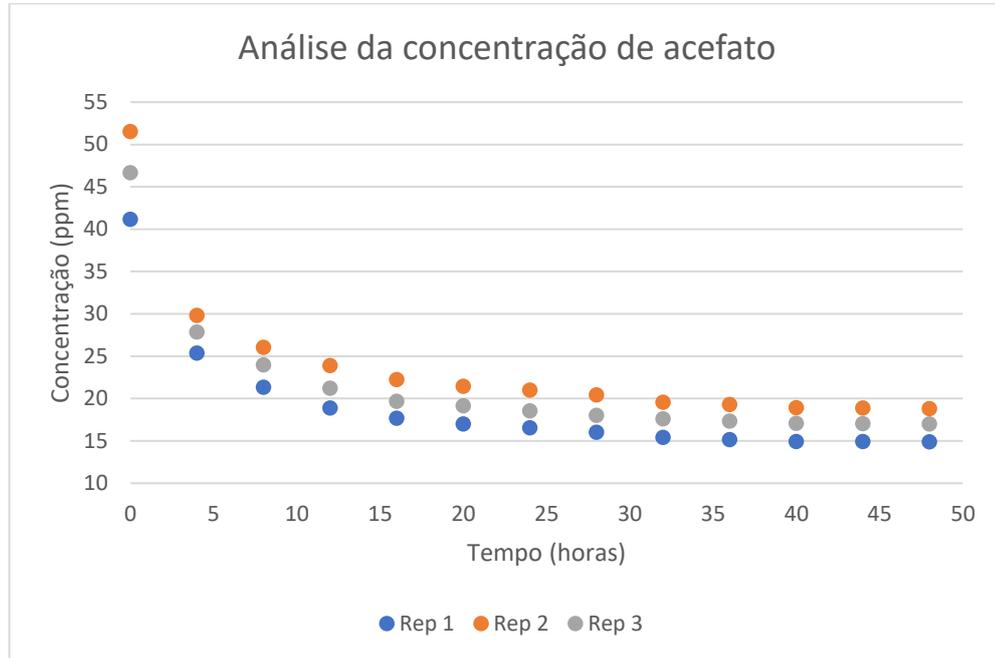
5.1 COMPORTAMENTO DE ADSORÇÃO

A determinação da concentração do ingrediente ativo acefato na água de limpeza, com base nos parâmetros cromatográficos estabelecidos, revelou um valor de 50,3 partes por milhão (ppm). Esse resultado, serviu como ponto de partida para a continuação das etapas subsequentes do estudo.

Como pode ser compreendido através das informações apresentadas na Figura 3, observou-se um padrão consistente a partir de 30 horas, porém para maior praticidade para o estudo, o teste seguiu até o período de 48 horas. Apesar das pequenas discrepâncias nas concentrações iniciais, houve uma notável tendência à estabilização das concentrações ao longo desse período. Ao comparar os resultados entre as amostras, foi possível constatar uma similaridade na porcentagem de decréscimo, sinalizando que o processo alcançou um estado de equilíbrio. Esse fenômeno pode ser percebido tanto na tendência de não redução das concentrações quanto na coesão dos resultados entre as três replicatas.

Dessa forma, os resultados apontam para o alcance do equilíbrio, o que confirma a robustez e a confiabilidade das análises conduzidas, além de embasar a conclusão da estabilidade da adsorção do acefato no carvão ativado granulado ao longo do intervalo de 48 horas.

Figura 3 – Determinação da concentração de acefato no decorrer do tempo de adsorção

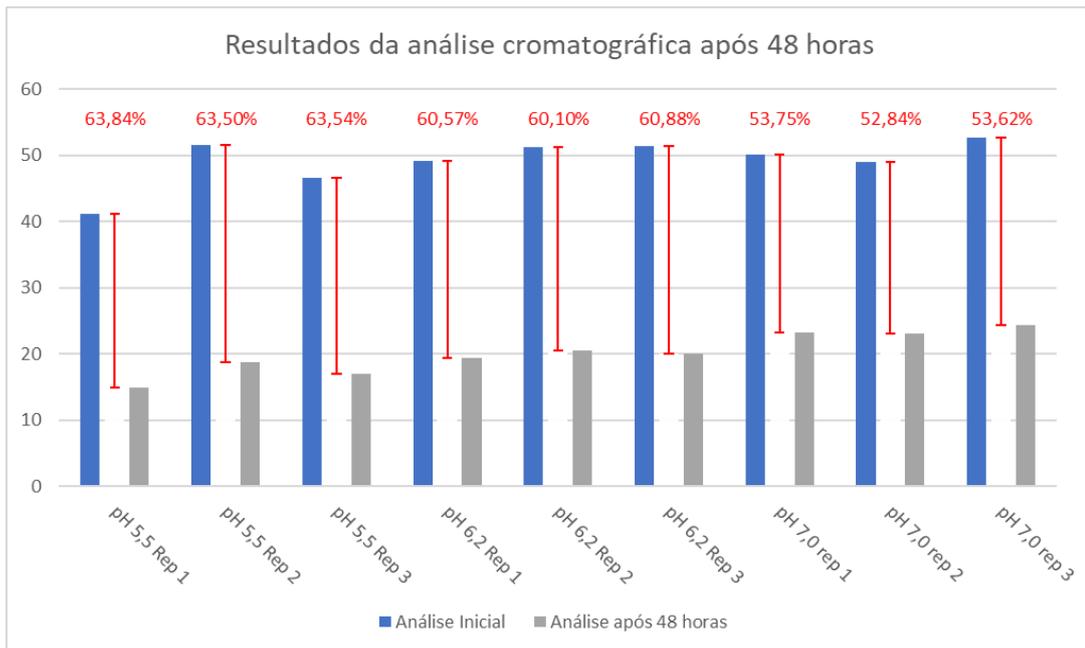


Fonte: Do Autor, 2023

5.2 INFLUÊNCIA DO PH NAS INTERAÇÕES DE ADSORÇÃO DO ACEFATO COM O CARVÃO ATIVADO GRANULADO

Após a estabilização alcançada a partir do período de 30 horas, tornou-se importante avaliar o pH que resultava em um desempenho otimizado no experimento uma vez que a solução com pH 5,5 apresentou resultados com maior redução da concentração de acefato com relação à concentração inicial, quando comparada às amostras preparadas com pH 6,2 e 7,0, como evidenciado na Figura 4. Ao concluir este ponto, a pesquisa foi capaz de redirecionar seu foco para a próxima fase do estudo.

Figura 4 – Determinação da concentração de acefato em pH distinto, após 48 horas



Fonte: Do Autor, 2023

5.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS INTERAÇÕES DE ADSORÇÃO DO ACEFATO COM CARVÃO ATIVADO

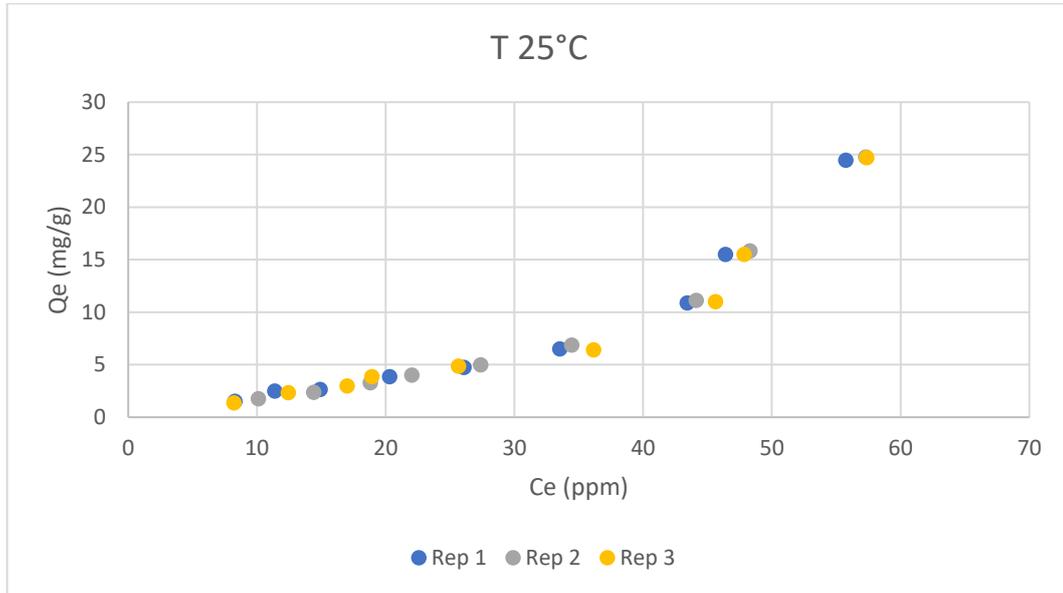
Ao preparar uma série de soluções nas concentrações de 25 a 300 ppm e subsequente análise após a consecução do estado de equilíbrio, foi viável obter os valores correspondentes dessas concentrações finais. Mediante a aplicação da Equação 31, em conjunto com os dados previamente coletados, foi possível determinar o valor do quociente de remoção.

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (31)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente, C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio, C_0 é a concentração inicial da solução, V é o volume em litros e m a massa em gramas.

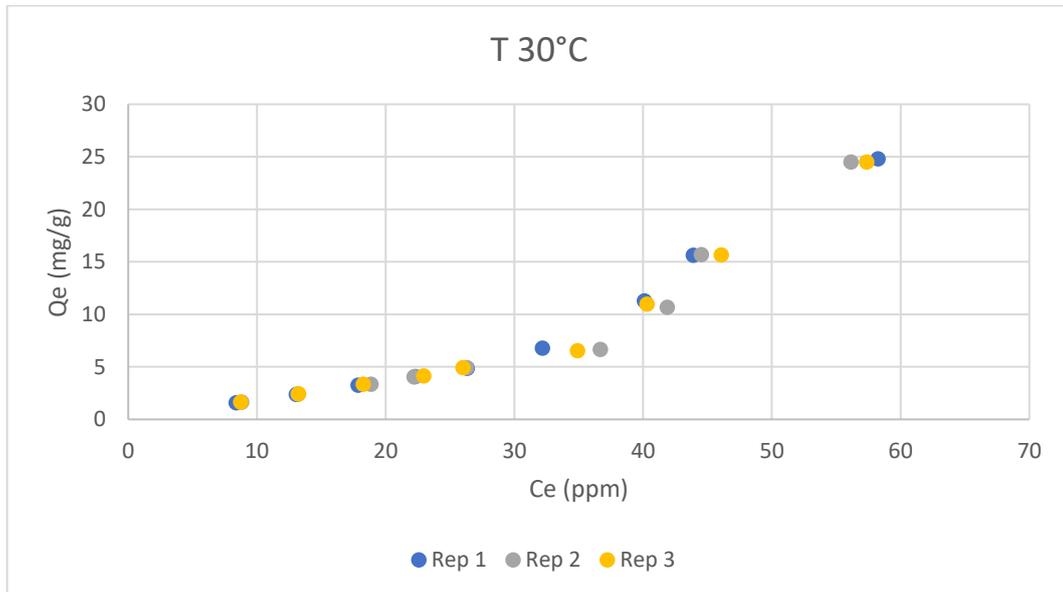
As Figuras 5, 6, 7 e 8 mostram as curvas de equilíbrio obtidas em diferentes temperaturas e concentrações, que são necessários para verificar o modelo de isoterma que entrega o melhor ajuste linear.

Figura 5 - Valores para a adsorção na temperatura de 25°C



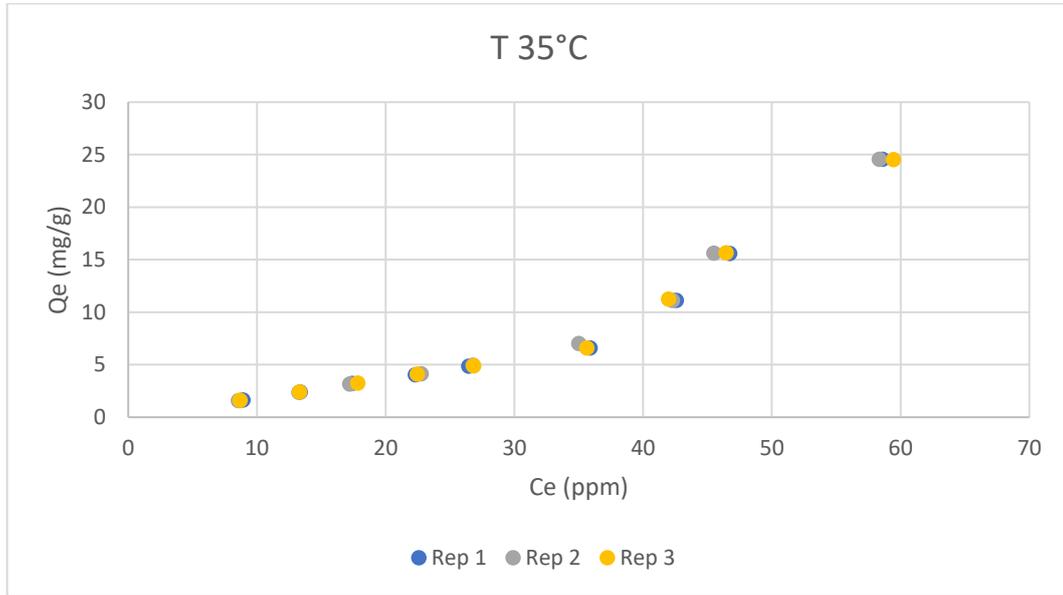
Fonte: Do Autor, 2023

Figura 6 - Valores para a adsorção na temperatura de 30°C



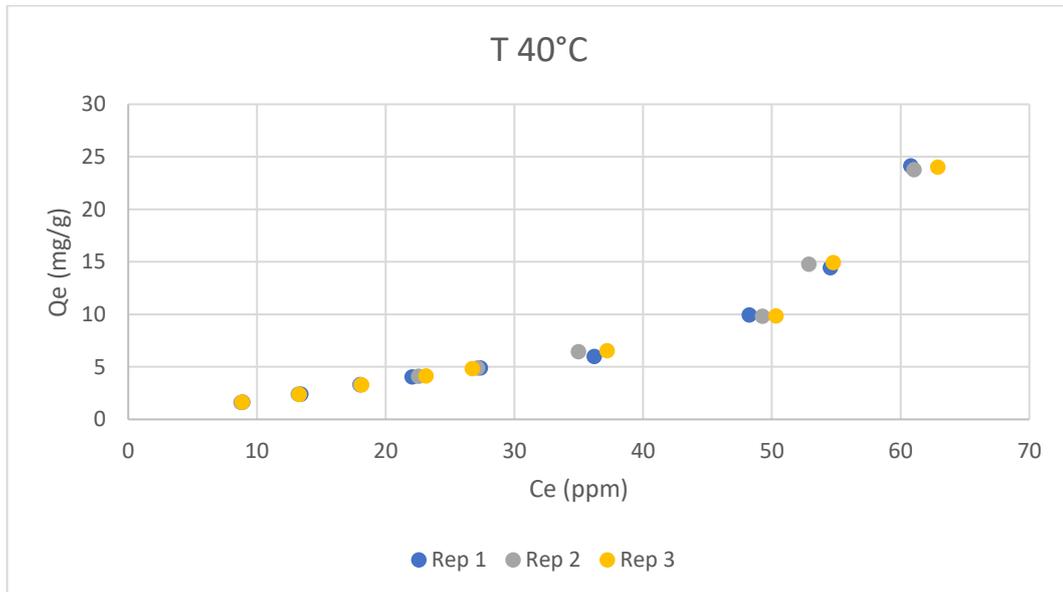
Fonte: Do Autor, 2023

Figura 7 - Valores para a adsorção na temperatura de 35°C



Fonte: Do Autor, 2023

Figura 8 - Valores para a adsorção na temperatura de 40°C



Fonte: Do Autor, 2023

5.4 AVALIAÇÃO COMPARATIVA DOS MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR, FREUNDLICH, JOVANOVICH, REDLICH PETERSON, SIPS E TOTH.

A compilação dos dados provenientes das análises conduzidas em diferentes temperaturas, juntamente com as informações sobre a concentração inicial, concentração no equilíbrio e quociente de remoção, viabilizou a avaliação do ajuste linear nos modelos de isotermas apresentados neste estudo conforme Tabela 3.

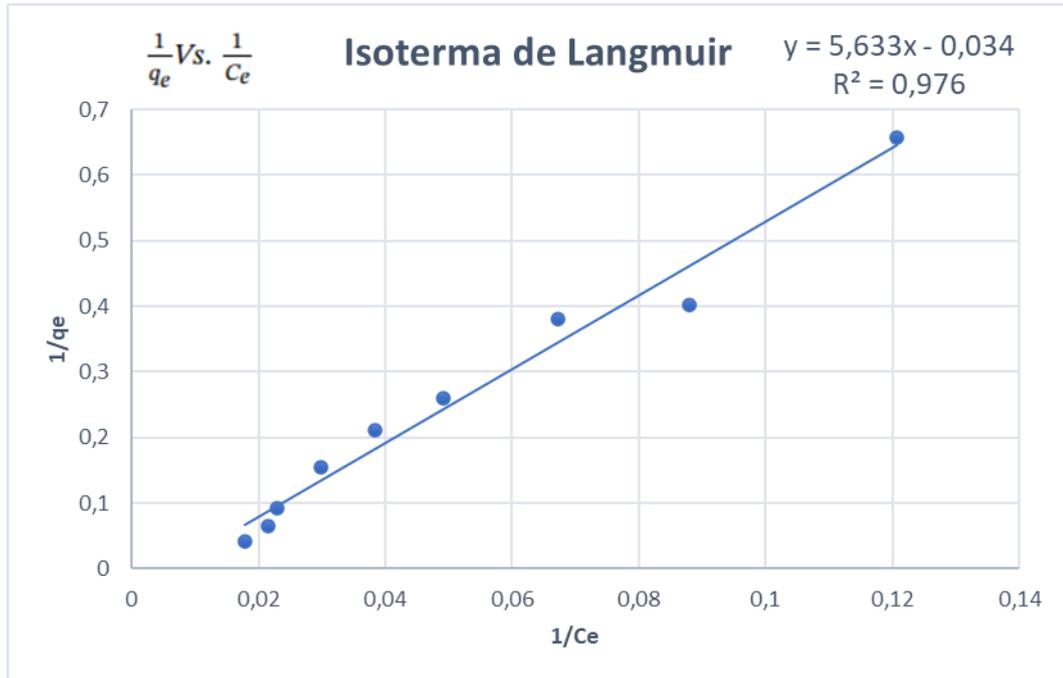
Tabela 3 - Ajustes lineares dos modelos de isotermas nas variações de temperaturas

Modelo	Freundlich	Langmuir	Redlich Peterson	Sips	Toth
T25°C - Linear	0,949 ± 0,008	0,986 ± 0,008	0,591 ± 0,098	0,949 ± 0,008	0,949 ± 0,008
T30°C - Linear	0,942 ± 0,011	0,986 ± 0,001	0,579 ± 0,060	0,942 ± 0,011	0,942 ± 0,011
T35°C - Linear	0,948 ± 0,002	0,989 ± 0,001	0,591 ± 0,017	0,948 ± 0,002	0,948 ± 0,002
T40°C - Linear	0,943 ± 0,004	0,991 ± 0,001	0,424 ± 0,021	0,943 ± 0,004	0,943 ± 0,004

Fonte: Do Autor, 2023

Ao analisar as isotermas, é evidente que, no âmbito do modelo de Langmuir, embora tenha demonstrado um coeficiente de correlação linear elevado, os parâmetros associados carecem de significado matemático válido, uma vez que os valores atribuídos a Q_{max} se mostraram negativos, contrariando as limitações físicas e, conseqüentemente, invalidando a viabilidade de Langmuir como um modelo adequado para esta aplicação. Conforme a Figura 9, que mostra os dados para uma replicata na temperatura de 25°C, é possível verificar esse ajuste linear com valor elevado, porém com o coeficiente linear apresentando esse valor negativo, invalida toda a relação matemática proposta no modelo de isoterma.

Figura 9 – Ajuste linear do Modelo de Langmuir à 25°C



Fonte: Do Autor, 2023

Conseqüentemente, a partir dos resultados obtidos nos ajustes lineares, pode-se observar que os modelos de Freundlich, Sips e Toth destacaram-se ao exibir os valores mais favoráveis quando contrastados com os demais modelos de isothermas.

As comparações dos ajustes não-lineares dos modelos de isothermas de adsorção foram medidas através do R^2 ajustado encontrado em cada modelo. Todos os dados apresentados nas figuras 5, 6, 7 e 8, foram tratados com o programa Origin versão 2018 nas equações não-lineares para todos os modelos de isothermas. Os parâmetros encontrados em cada modelo, bem como os desvios padrões estão listados conforme Tabelas 4, 5, 6, 7, 8 e 9. Além disso todos os dados estão listados no Apêndice A.

Tabela 4 - Constantes para o modelo de isoterma de Langmuir não-linear

Temperatura	Q_0	K_L	R^2
25°C	$1,59E+05 \pm 8,95E+08$	$1,94E-06 \pm 0,011$	0,723
30°C	$1,72E+05 \pm 8,68E+08$	$1,84E-06 \pm 0,009$	0,758
35°C	$1,72E+05 \pm 8,51E+08$	$1,78E-06 \pm 0,009$	0,772
40°C	$1,38E+05 \pm 6,27E+08$	$1,96E-06 \pm 0,009$	0,752

Fonte: Do Autor, 2023

Tabela 5 - Constantes para o modelo de isoterma de Freundlich não-linear

Temperatura	K_F	n	R^2
25°C	$2,05E-03 \pm 0,002$	$0,431 \pm 0,056$	0,954
30°C	$5,77E-03 \pm 0,003$	$0,479 \pm 0,041$	0,972
35°C	$5,47E-03 \pm 0,004$	$0,485 \pm 0,041$	0,974
40°C	$2,82E-03 \pm 0,004$	$0,460 \pm 0,086$	0,913

Fonte: Do Autor, 2023

Tabela 6 - Constantes para o modelo de isoterma de Jovanovich não-linear

Temperatura	q_{max}	K_J	R^2
25°C	$-1,708 \pm 0,477$	$-0,048 \pm 0,005$	0,980
30°C	$-2,725 \pm 0,623$	$-0,041 \pm 0,004$	0,981
35°C	$-2,755 \pm 0,606$	$-0,039 \pm 0,004$	0,985
40°C	$-1,564 \pm 0,732$	$-0,044 \pm 0,008$	0,953

Fonte: Do Autor, 2023

Tabela 7 - Constantes para o modelo de isoterma de Redlich Peterson não linear

Temperatura	K_R	A_R	g	R^2
25°C	$2,43E+04 \pm 2,41E+09$	$1,26E+07 \pm 1,32E+12$	$-1,318 \pm 1,523$	0,945
30°C	$1,97E+04 \pm 1,38E+09$	$4,83E+06 \pm 3,52E+11$	$-1,098 \pm 1,047$	0,967
35°C	$2,27E+04 \pm 1,69E+09$	$4,13E+06 \pm 3,02E+11$	$-1,064 \pm 1,013$	0,970
40°C	$3,18E+04 \pm 7,37E+09$	$1,22E+07 \pm 2,88E+12$	$-1,174 \pm 2,073$	0,898

Fonte: Do Autor, 2023

Tabela 8 - Constantes para o modelo de isoterma de Sips não-linear

Temperatura	K_s	B_s	A_s	R^2
25°C	$0,408 \pm 0,050$	$0,475 \pm 0,159$	$-0,135 \pm 0,100$	0,984
30°C	$0,140 \pm 0,320$	$1,111 \pm 0,852$	$-0,016 \pm 0,090$	0,976
35°C	$0,124 \pm 0,204$	$1,070 \pm 0,609$	$-0,011 \pm 0,040$	0,980
40°C	$0,156 \pm 0,146$	$0,815 \pm 0,494$	$-0,028 \pm 0,072$	0,977

Fonte: Do Autor, 2023

Tabela 9 - Constantes para o modelo de isoterma de Toth não-linear

Temperatura	a_T	K_T	t	R^2
25°C	$1,36E-08 \pm 0,439$	$1,405 \pm 1,31E+07$	$4,29E-08 \pm 5,75E-01$	0,667
30°C	$7,38E-10 \pm 0,005$	$1,740 \pm 4,94E-14$	$1,61E-09 \pm 2,51E+06$	0,718
35°C	$2,40E-08 \pm 0$	$0,922 \pm 2,95E+06$	$5,71E-08 \pm 0$	0,734
40°C	$3,64E-07 \pm 0$	$2,107 \pm 1,44E+07$	$1,31E-06 \pm 2,21E-01$	0,711

Fonte: Do Autor, 2023

Os resultados, conforme expostos na Tabela 10, evidenciam que as oscilações na temperatura e na concentração exercem influência sobre o ajuste conclusivo. Diante disso, é possível inferir que não se manifesta um modelo absoluto que englobe as condições ideais de forma universal.

Tabela 10 - Ajustes não-lineares dos modelos de isotermas nas variações de temperaturas

Modelo	Freundlich	Jovanovich	Langmuir	Redlich Peterson	Sips	Toth
T25°C -Não Linear	$0,954 \pm 0,016$	$0,980 \pm 0,011$	$0,723 \pm 0,006$	$0,945 \pm 0,019$	$0,984 \pm 0,005$	$0,667 \pm 0,008$
T30°C -Não Linear	$0,972 \pm 0,016$	$0,981 \pm 0,010$	$0,758 \pm 0,031$	$0,967 \pm 0,019$	$0,976 \pm 0,011$	$0,718 \pm 0,037$
T35°C -Não Linear	$0,974 \pm 0,003$	$0,985 \pm 0,001$	$0,772 \pm 0,006$	$0,970 \pm 0,003$	$0,980 \pm 0,001$	$0,734 \pm 0,007$
T40°C -Não Linear	$0,913 \pm 0,004$	$0,953 \pm 0,003$	$0,752 \pm 0,011$	$0,898 \pm 0,005$	$0,977 \pm 0,002$	$0,711 \pm 0,013$

Fonte: Do Autor, 2023

Da mesma forma que ocorreu com o procedimento de ajuste linear, a aplicação do modelo de Langmuir revelou-se inadequada para uma análise não linear. Embora o modelo de Sips tenha demonstrado um ajuste adequado tanto no contexto linear quanto não linear, um dos parâmetros associados a ele assumiu um valor inferior a zero, o que inviabilizou a coerência matemática em comparação com os resultados dos experimentos conduzidos. Por sua vez, o modelo de Jovanovich apresentou um ajuste não linear satisfatório; contudo, em virtude da ausência de uma formulação linearizada para o ajuste e da complexidade decorrente de ser um modelo de isoterma com três parâmetros, não foi considerado como uma escolha adequada para representar o processo de adsorção. O modelo de Redlich Peterson oferece uma forma linearizada de ajuste; entretanto, este apresentou um desempenho insatisfatório, caracterizado por valores baixos e apesar da forma não-linear apresentar ajuste relativamente satisfatório, devido à complexidade adicional de ser

um modelo de isoterma com três parâmetros assim como Jovanovich, não foi considerado um bom modelo de isoterma para a reação. Embora inicialmente o modelo de Sips tenha demonstrado um desempenho superior no ajuste linear em comparação aos outros modelos, juntamente com Freundlich e Toth, ao considerar o ajuste não linear, revelou-se com os menores valores de adequação.

Por fim, o modelo de isoterma de Freundlich emergiu como o mais destacado em termos de métricas para tanto o ajuste linear quanto o não linear, com resultados que se alinham coerentemente com o processo de adsorção ocorrido. Assim, ele se consolida como a escolha adequada para representar a adsorção do acefato no carvão ativado.

Dentro do modelo de Freundlich é possível verificar que o valor de K_F aumenta quando vai de 25°C para 30°C e 35 °C e cai novamente para 40°C demonstrando que a adsorção deve ser mais efetiva para a faixa de temperatura entre 30°C e 35°C. Os valores encontrados na Tabela 5 apresentam valores baixos por estarem em mol/L, porém ao convertê-los, os valores para as temperaturas são respectivamente 375, 1057, 1002 e 517 miligramas de acefato por quilo de carvão ativado. Adicionalmente, observa-se que $1/n$, apresenta consistentemente valores superiores a 1 em todas as temperaturas consideradas. Esta observação sugere que o processo de adsorção do acefato sobre o carvão ativado é desfavorável. Tal constatação implica que as interações predominantes ocorrem entre o acefato e a fase aquosa, em detrimento da interação com o adsorvente. Neste contexto, é necessário considerar alternativas ao carvão ativado como adsorvente, visando efetivamente reduzir a concentração de acefato na água.

6 CONCLUSÕES

Inicialmente, ao se deparar com o ajuste não linear, diversos modelos como Langmuir, Sips, Jovanovich e Redlich Peterson demonstraram limitações, seja pela falta de coerência matemática ou pela inadequação dos parâmetros aos princípios físicos. No entanto, o modelo de Freundlich se destacou não apenas por sua habilidade em se ajustar tanto linear quanto não linearmente, mas também pela coerência matemática e física de seus parâmetros em todas as etapas do processo de análise. Enquanto outros modelos apresentaram falhas, como valores negativos para parâmetros críticos ou complexidades excessivas na formulação, o modelo de Freundlich manteve uma consistência em sua capacidade de representar de forma superior o fenômeno de adsorção em questão. Portanto, com base nos resultados abordados, é possível afirmar que o modelo de Freundlich se consolida como a escolha superior para modelar e compreender a adsorção do acefato no carvão ativado. Avaliando ainda as constantes de Freundlich, é possível concluir que o processo de adsorção do acefato acontece melhor nas temperaturas de 30°C e 35°C.

Apesar de todos os testes realizados e a aplicação do modelo de isoterma de Freundlich, evidencia-se que, embora tal modelo seja matematicamente representativo, os resultados obtidos indicam que o carvão ativado utilizado não apresenta uma afinidade significativamente superior pelo acefato em comparação com a própria afinidade deste pela fase aquosa. Diante disso, é necessário considerar a avaliação de outras opções de adsorventes que possuam maior eficácia no tratamento de águas contaminadas com acefato. Essas conclusões são respaldadas pela fundamentação teórica e pelos resultados experimentais, contribuindo para o avanço do conhecimento sobre a interação entre acefato e carvão ativado em contextos de adsorção.

7 REFERÊNCIAS

ADAMSON, Arthur W; GAST, Alice P; WILEY, John. **Physical Chemistry of Surfaces Sixth Edition**. [S. l.: s. n.], 1997.

AL-GHOUTI, Mohammad A.; DA'ANA, Dana A. **Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2020.

ALLEN, Stephen J *et al.* **Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu**. [S. l.: s. n.], 2002.

ALLEN, S J; MCKAY, G; PORTER, J F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 280, n. 2, p. 322–333, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197970400791X>.

ANVISA. Índice Monográfico A02- Acefato. [s. l.], n. 1, p. 2, 2018. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/resultado-de-busca?p_p_id=101&p_p_lifecycle=0&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_count=1&_101_struts_action=%2Fasset_publisher%2Fview_content&_101_assetEntryId=2896160&_101_type=document&redirect=http.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. [S. l.: s. n.], 2005.

BELHACHEMI, Meriem; ADDOUN, Fatima. Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons. **Applied Water Science**, [s. l.], v. 1, n. 3–4, p. 111–117, 2011.

BHATNAGAR, Amit; SILLANPÄÄ, Mika. **Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review**. [S. l.]: Elsevier, 2010.

BRASIL. Lei nº 7.802. **Diário Oficial Da União**, [s. l.], n. 190211614895, p. 8, 1989.

CARMALIN SOPHIA, A *et al.* Application of graphene based materials for adsorption of pharmaceutical traces from water and wastewater- a review. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 57, n. 57, p. 27573–27586, 2016.

CEPEA. **MENSURAÇÃO ECONÔMICA DA INCIDÊNCIA DE PRAGAS E DOENÇAS NO BRASIL**. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: www.cepea.esalq.usp.br.

CHAUKURA, Nhamo *et al.* **Biosorbents for the removal of synthetic organics and emerging pollutants: Opportunities and challenges for developing countries**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2016.

CONAMA. Resolução N° 430, De 13 De Maio De 2011. [s. l.], p. 8, 2011.

DE ANDRADE, Jelmir Craveiro *et al.* Consumption of fruits and vegetables contaminated with pesticide residues in Brazil: A systematic review with health risk assessment. **Chemosphere**, [s. l.], v. 322, 2023.

DESILVA, F. **Activated carbon filtration**. [S. l.], 2000. Disponível em: http://www.watertreatmentguide.com/activated_carbon_filtration.htm. Acesso em: 10 maio 2021.

FAO. **Climate change fans spread of pests and threatens plants and crops, new FAO study**. [S. l.], 2021.

FARRÉ, Marinel la *et al.* Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 27, n. 11, p. 991–1007, 2008.

FERNANDES, Roseli. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. **Mestrado em engenharia química**, [s. l.], v. Mestrado, p. 91, 2005.

FOO, K Y; HAMEED, B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709006147>.

GAR ALALM, Mohamed; NASR, Mahmoud. Artificial intelligence, regression model, and cost estimation for removal of chlorothalonil pesticide by activated carbon

prepared from casuarina charcoal. **Sustainable Environment Research**, [s. l.], v. 28, n. 3, p. 101–110, 2018.

GEISSEN, Violette *et al.* Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015.

GÜNAY, Ahmet; ARSLANKAYA, Ertan; TOSUN, Ismail. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 146, n. 1–2, p. 362–371, 2007.

HARSHIT, Dave; CHARMY, Kothari; NRUPESH, Patel. Organophosphorus pesticides determination by novel HPLC and spectrophotometric method. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 230, p. 448–453, 2017.

HO, Y S; PORTER, J F; MCKAY, G. Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 141, n. 1, p. 1–33, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1021304828010>.

IBAMA. **Histórico de comercialização 2000 – 2021**. [S. l.], 2021. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#historicodecomercializacao>. Acesso em: 9 maio 2021.

KAGI, Fabio. **Estudo destaca o impacto negativo na economia causado pelas pragas na lavoura**. [S. l.], 2019.

KAUSHAL, Achla. Adsorption Phenomenon and its Application in Removal of Lead from Waste Water: A Review. **International Journal of Hydrology**, [s. l.], v. 1, n. 2, 2017.

KIM, Kyusoon *et al.* Efficiency of chemical and organic pesticides for *Conogethes punctiferalis* (Lepidoptera: Crambidae) in commercial chestnut and walnut fields. **Journal of Asia-Pacific Entomology**, [s. l.], v. 25, n. 2, 2022.

KODALI, Jagadeesh *et al.* Activated Coconut Charcoal as a super adsorbent for the removal of organophosphorous pesticide monocrotophos from water. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, [s. l.], v. 3, 2021.

KRISHNA PRASAD, R; SRIVASTAVA, S N. Sorption of distillery spent wash onto fly ash: Kinetics and mass transfer studies. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 146, n. 1, p. 90–97, 2009. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589470800315X>.

KUNDU, Sanghamitra; GUPTA, A K. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 122, n. 1, p. 93–106, 2006. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894706002324>.

LIN, Ziqiu *et al.* **Degradation of Acephate and Its Intermediate Methamidophos: Mechanisms and Biochemical Pathways**. [S. l.]: Frontiers Media S.A., 2020.

MARONI, M *et al.* **E Biological Monitoring of Human Exposure to Acephate** *Arch. Environ. Contain. Toxicol.* [S. l.: s. n.], 1990.

NCIBI, Mohamed Chaker. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 153, n. 1–2, p. 207–212, 2008a.

NCIBI, Mohamed Chaker. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 153, n. 1–2, p. 207–212, 2008b.

NORMAN. **Network of Reference Laboratories, Research Centres and Related Organisations for Monitoring of Emerging Environmental Substances**. [S. l.], 2017.

PODDER, M S; MAJUMDER, C B. Studies on the removal of As(III) and As(V) through their adsorption onto granular activated carbon/MnFe₂O₄ composite: isotherm studies and error analysis. **Composite Interfaces**, [s. l.], v. 23, n. 4, p. 327–372, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09276440.2016.1137715>.

RIVERA-UTRILLA, José *et al.* **Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2013.

SAADI, Reyhaneh *et al.* Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v.

32, n. 5, p. 787–799, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7>.

SALEM ATTIA, Tamer Mohamed; HU, Xia Lin; YIN, Da Qiang. Synthesized magnetic nanoparticles coated zeolite for the adsorption of pharmaceutical compounds from aqueous solution using batch and column studies. **Chemosphere**, [s. l.], v. 93, n. 9, p. 2076–2085, 2013.

SHANMUGANATHAN, Sukanyah *et al.* Submerged membrane filtration adsorption hybrid system for the removal of organic micropollutants from a water reclamation plant reverse osmosis concentrate. **Desalination**, [s. l.], v. 401, p. 134–141, 2017.

SIMS, Ruby A; HARMER, Sarah L; QUINTON, Jamie S. The Role of Physisorption and Chemisorption in the Oscillatory Adsorption of Organosilanes on Aluminium Oxide. **Polymers**, [s. l.], v. 11, n. 3, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/3/410>.

SNYDER, Lloyd R.; KIRKLAND, Joseph J.; DOLAN, John W. **Introduction to Modern Liquid Chromatography**. [S. l.: s. n.], 2010.

SOUZA, Marília Cristina Oliveira *et al.* Recent trends in pesticides in crops: A critical review of the duality of risks-benefits and the Brazilian legislation issue. **Environmental Research**, [s. l.], v. 228, p. 115811, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935123006035>.

TAHA, Sherif M. *et al.* Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treated biochar and charcoal from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 2013–2025, 2014.

THIEBAULT, Thomas; GUÉGAN, Régis; BOUSSAFIR, Mohammed. Adsorption mechanisms of emerging micro-pollutants with a clay mineral: Case of tramadol and doxepine pharmaceutical products. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 453, p. 1–8, 2015.

UNESCO. **The United Nations world water development report 2020: water and climate change**. [S. l.]: UNESCO, 2020.

VELASCO, Luciano Otávio Marques; CAPANEMA, Luciana Xavier de Lemos. O setor de agroquímicos Biblioteca. **BNDS Setorial**, [s. l.], n. 24, p. 69–96, 2006.

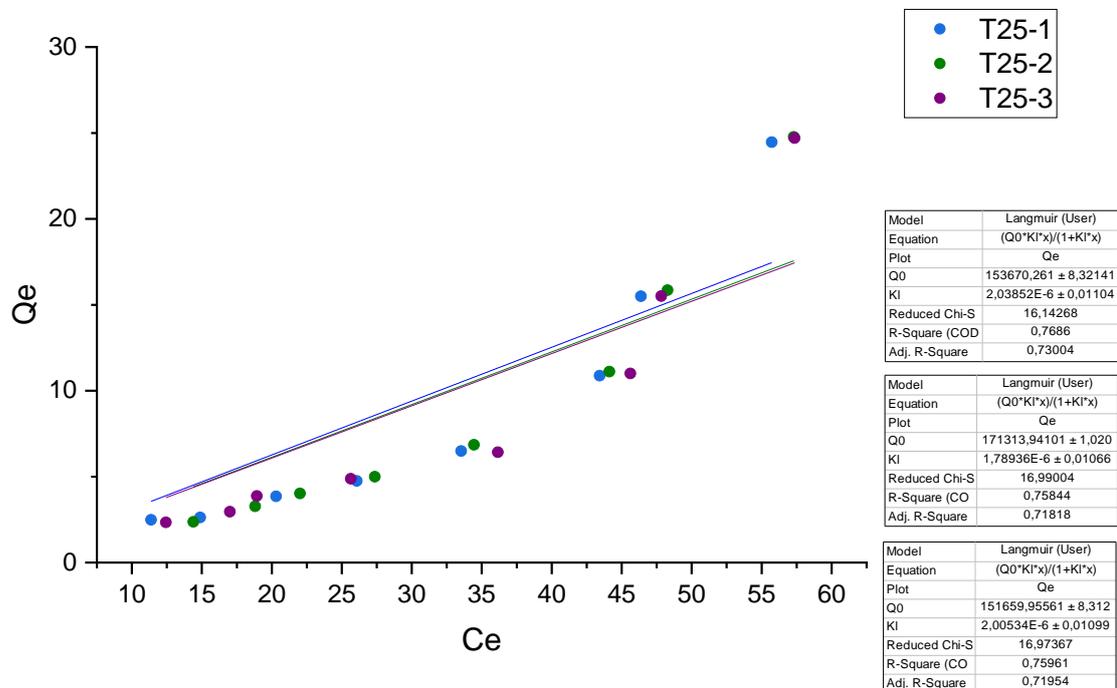
VIJAYARAGHAVAN, K. *et al.* Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 133, n. 1–3, p. 304–308, 2006.

APÊNDICE A – Dados avaliados no software Origin 2018

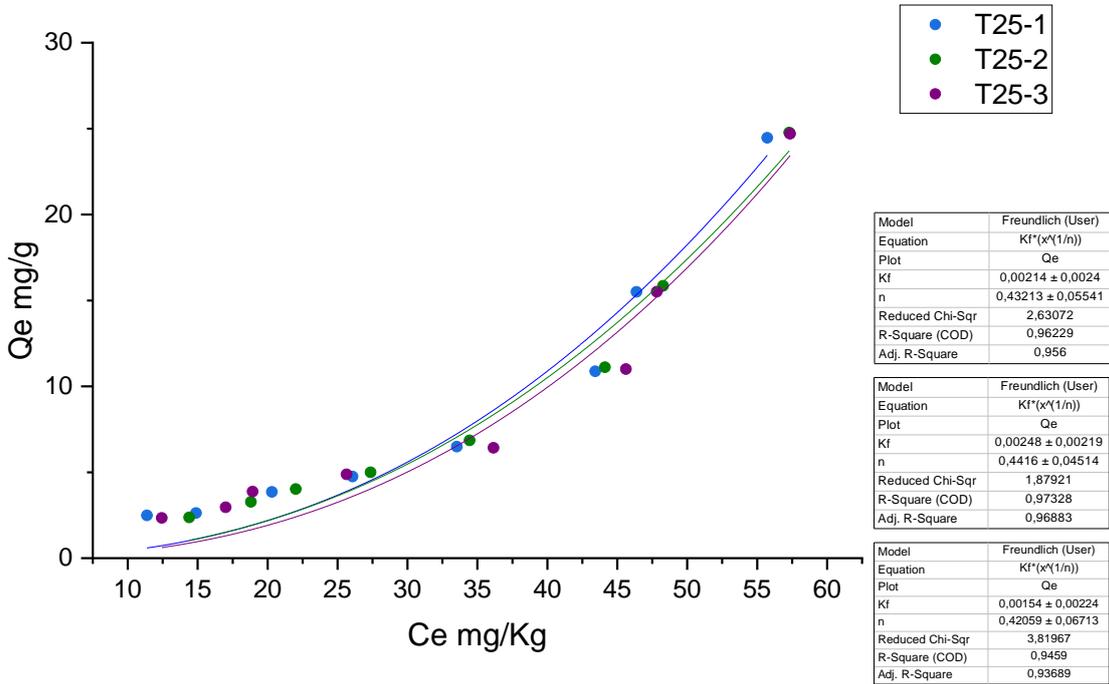
Dados da concentração inicial, concentração no equilíbrio e quantidade adsorvida para a temperatura de 25°C

T25°C								
Rep 1			Rep 2			Rep 3		
C0	Qe	Ce	C0	Qe	Ce	C0	Qe	Ce
23,5216	1,5231	8,2908	27,6549	1,7562	10,0925	21,8046	1,3592	8,2125
36,2669	2,4891	11,3762	38,0996	2,3707	14,3923	35,8598	2,3429	12,4310
41,1800	2,6290	14,8900	51,5300	3,2720	18,8100	46,6500	2,9640	17,0100
58,8231	3,8516	20,3070	62,1864	4,0174	22,0119	57,6382	3,8707	18,9315
73,5945	4,7524	26,0709	77,3252	4,9957	27,3685	74,3934	4,8741	25,6524
98,4314	6,4899	33,5322	102,9885	6,8540	34,4485	100,3892	6,4243	36,1463
152,1857	10,8762	43,4238	155,2373	11,1111	44,1267	155,6363	11,0014	45,6223
201,3478	15,4966	46,3819	206,7432	15,8465	48,2784	202,8970	15,5068	47,8295
300,3620	24,4637	55,7251	304,9821	24,7685	57,2975	304,3936	24,7035	57,3584

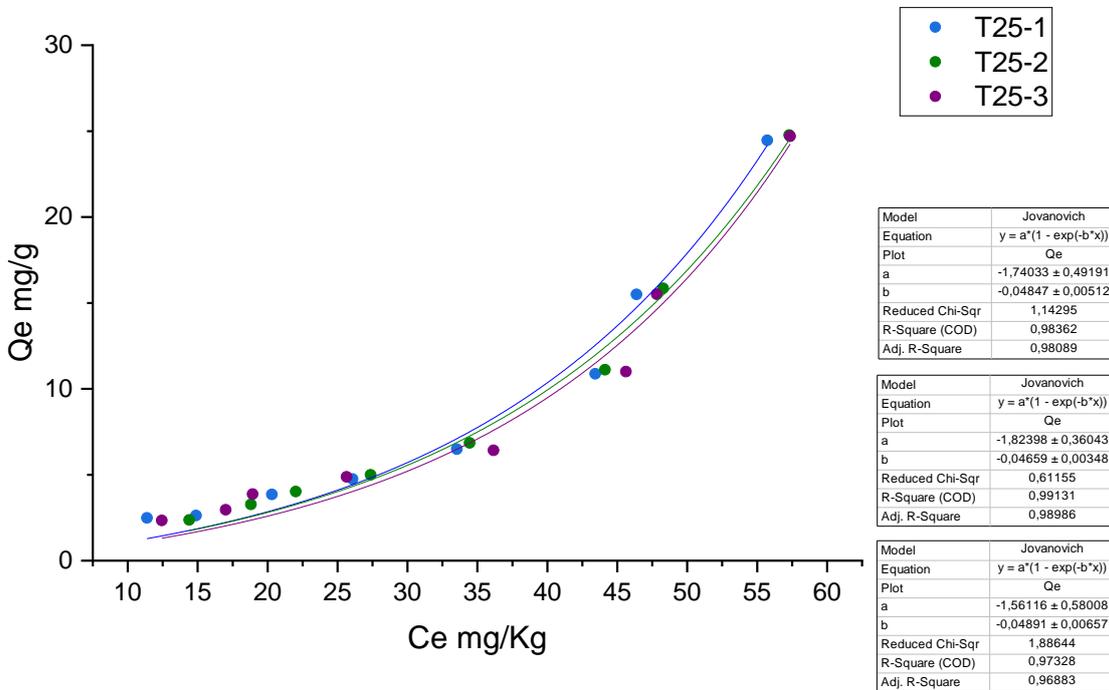
Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Langmuir em 25°C



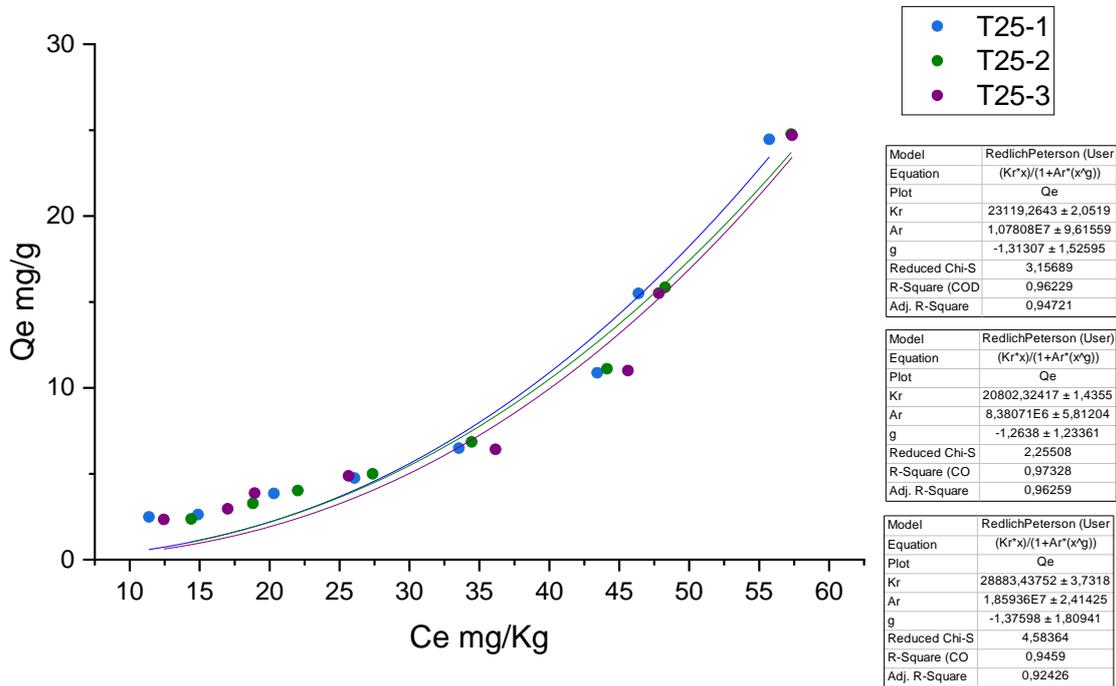
Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Freundlich em 25°C



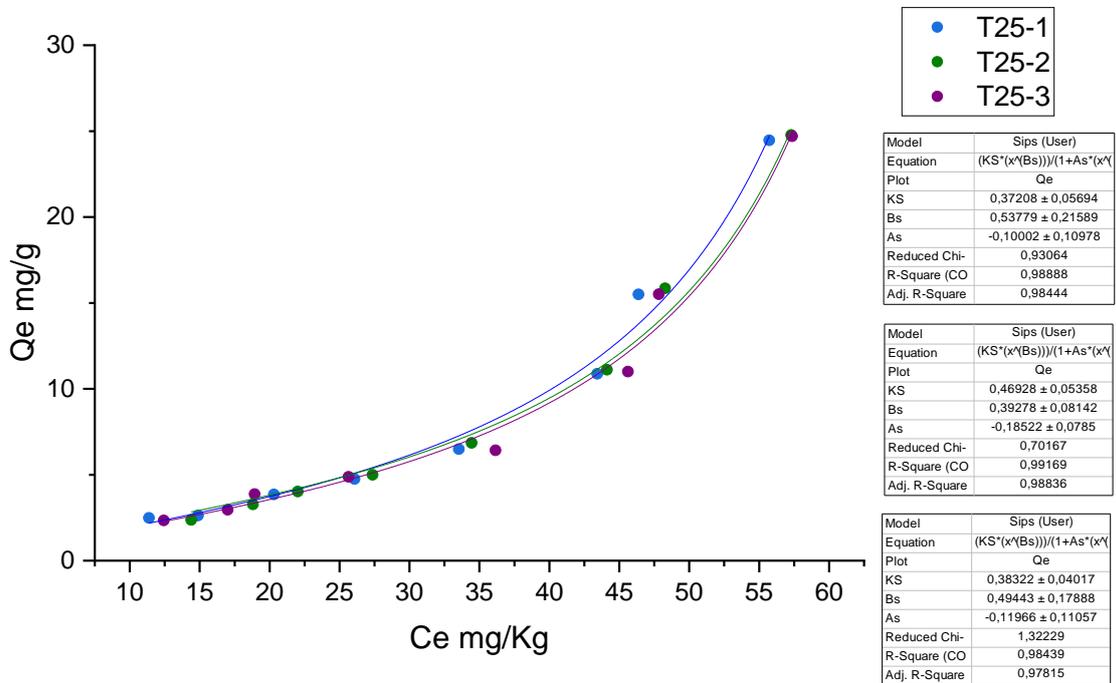
Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Jovanovich em 25°C



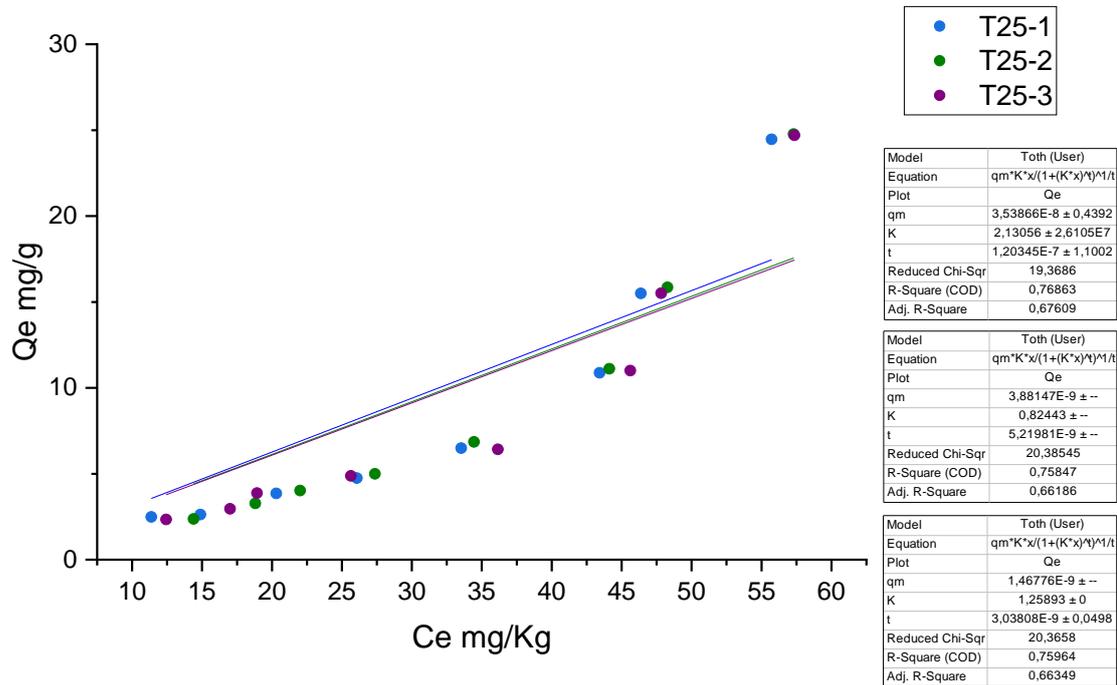
Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Redlich-Peterson em 25°C



Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Sips em 25°C



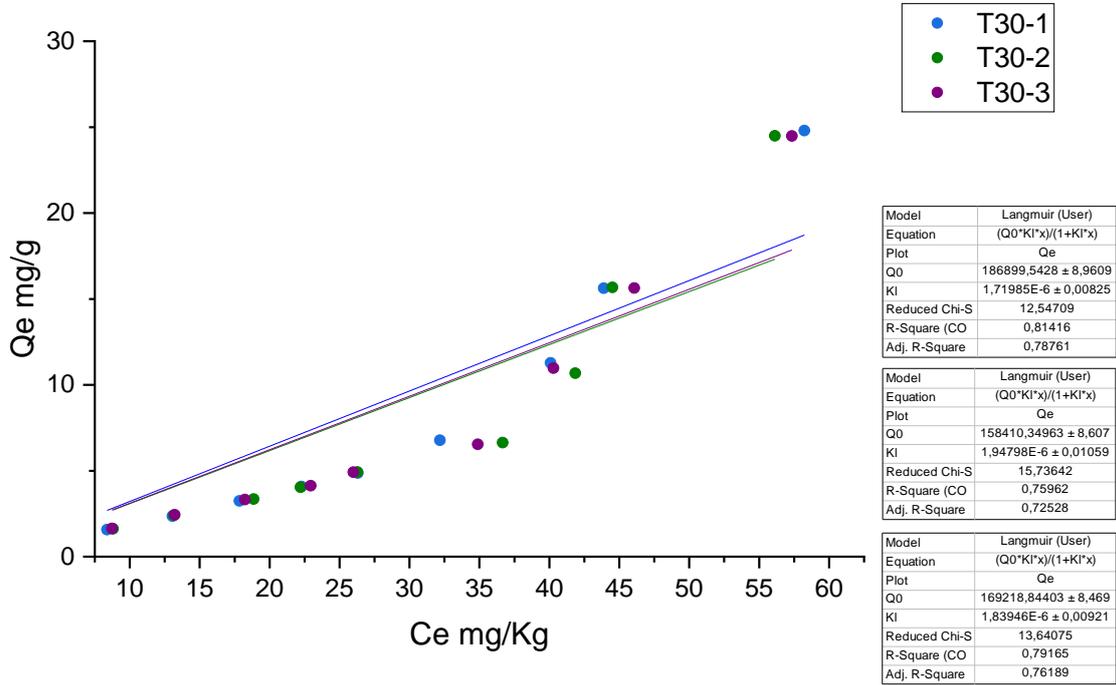
Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Toth em 25°C



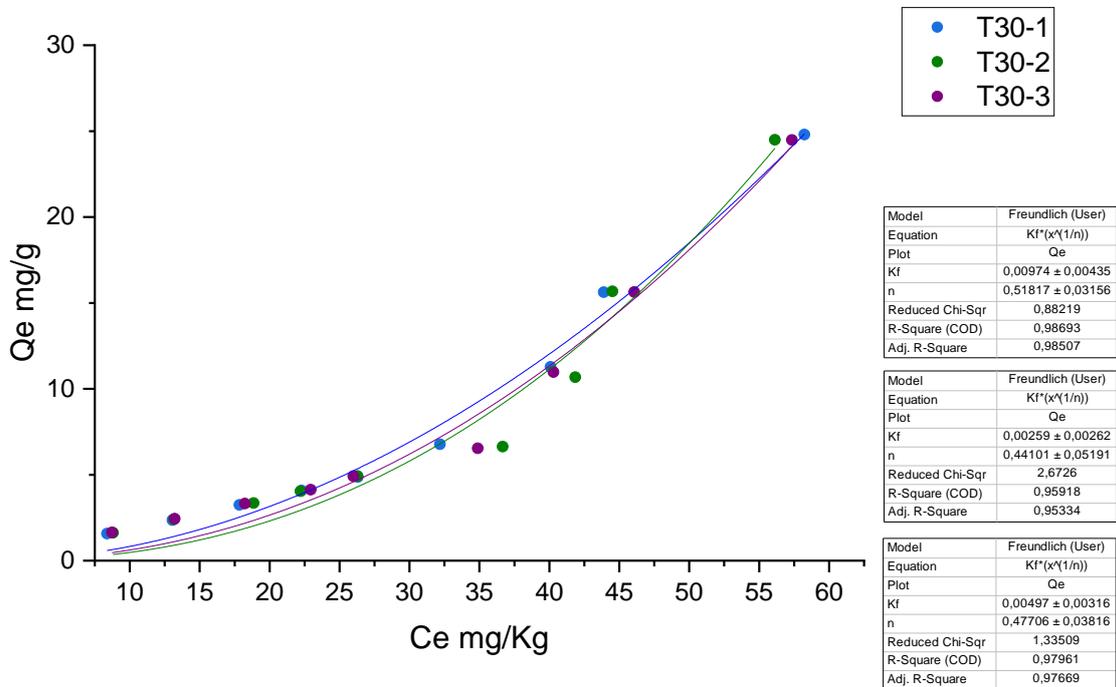
Dados da concentração inicial, concentração no equilíbrio e quantidade adsorvida para a temperatura de 30°C

T30°C								
Rep 1			Rep 2			Rep 3		
C0	Qe	Ce	C0	Qe	Ce	C0	Qe	Ce
24,1300	1,5750	8,3800	25,0800	1,6270	8,8100	25,1100	1,6380	8,7300
36,6900	2,3630	13,0600	37,2200	2,4050	13,1700	37,5900	2,4370	13,2200
50,3100	3,2460	17,8500	52,3600	3,3500	18,8600	51,4800	3,3240	18,2400
63,0700	4,0790	22,2800	62,5900	4,0380	22,2100	64,2100	4,1270	22,9400
74,9600	4,8650	26,3100	75,5900	4,9310	26,2800	75,1100	4,9120	25,9900
99,8900	6,7710	32,1800	103,0800	6,6420	36,6600	100,2500	6,5360	34,8900
152,8400	11,2750	40,0900	148,6300	10,6770	41,8600	150,0600	10,9770	40,2900
200,1300	15,6240	43,8900	201,2200	15,6710	44,5100	202,4600	15,6390	46,0700
306,2100	24,7970	58,2400	301,0900	24,4960	56,1300	302,1500	24,4800	57,3500

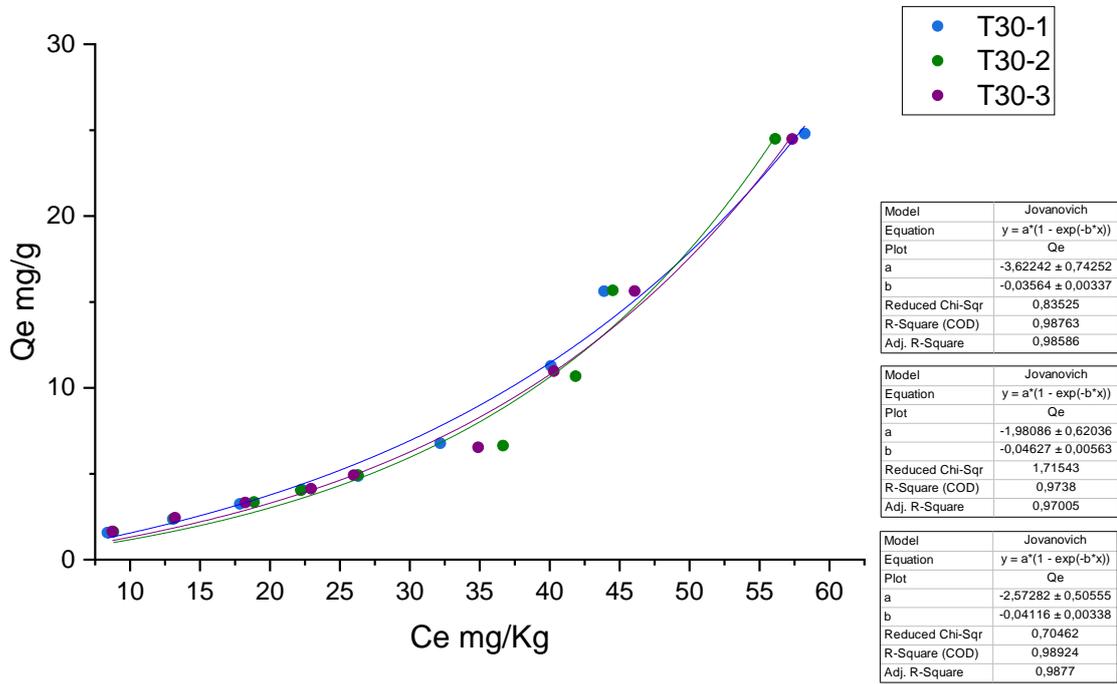
Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Langmuir em 30°C



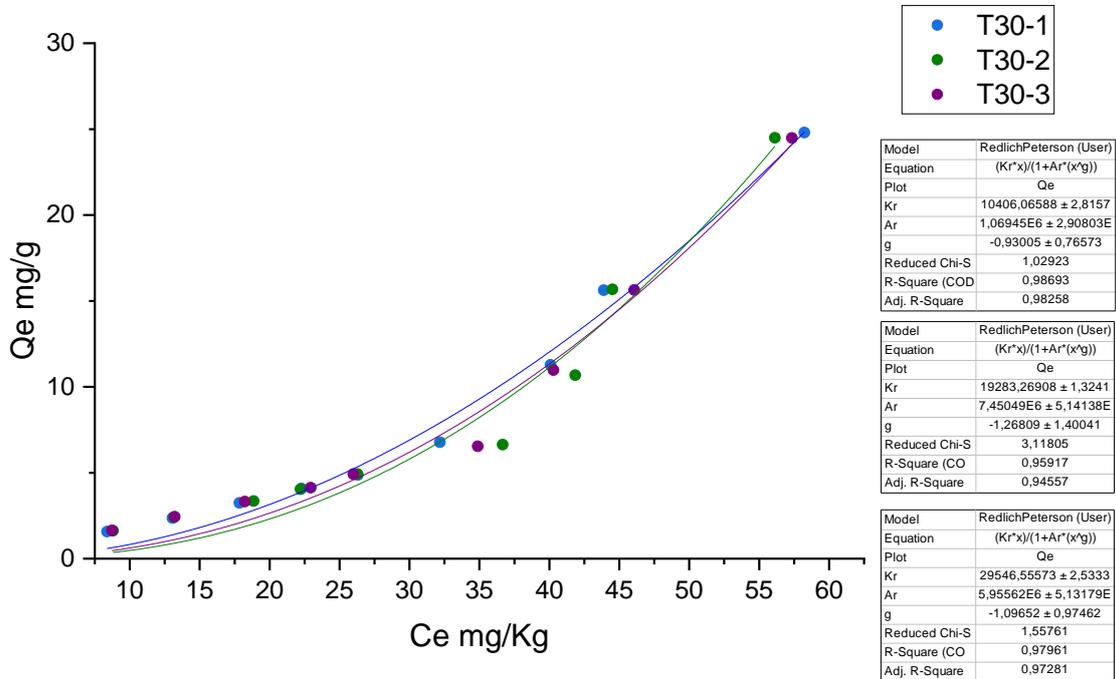
Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Freundlich em 30°C



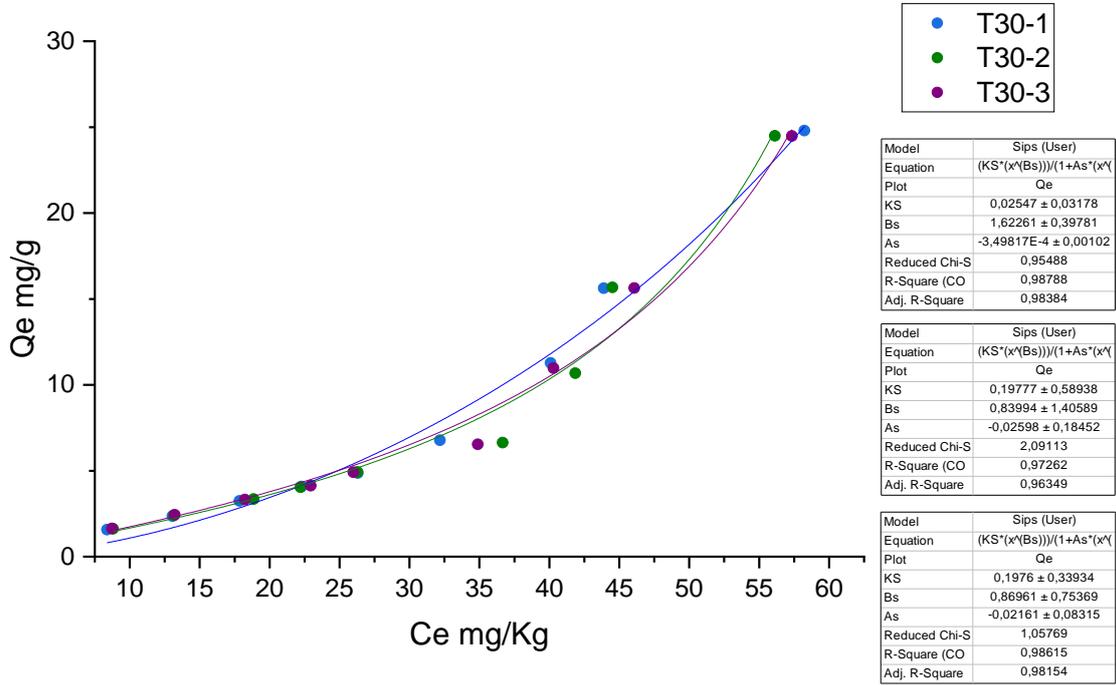
Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Jovanovich em 30°C



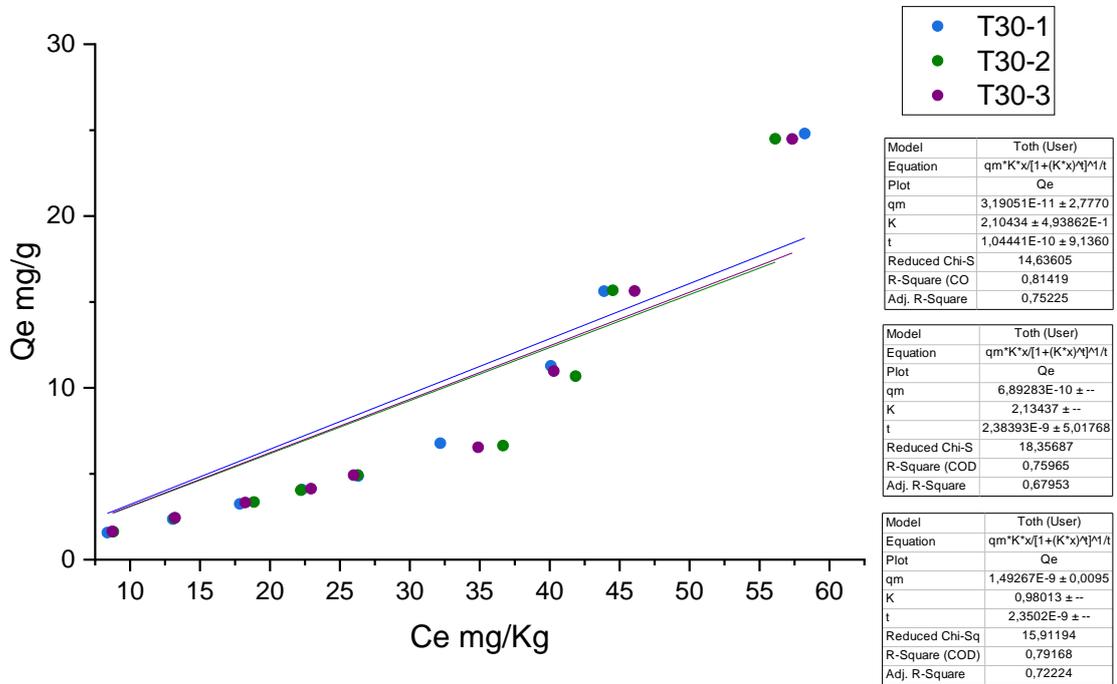
Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Redlich-Peterson em 30°C



Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Sips em 30°C



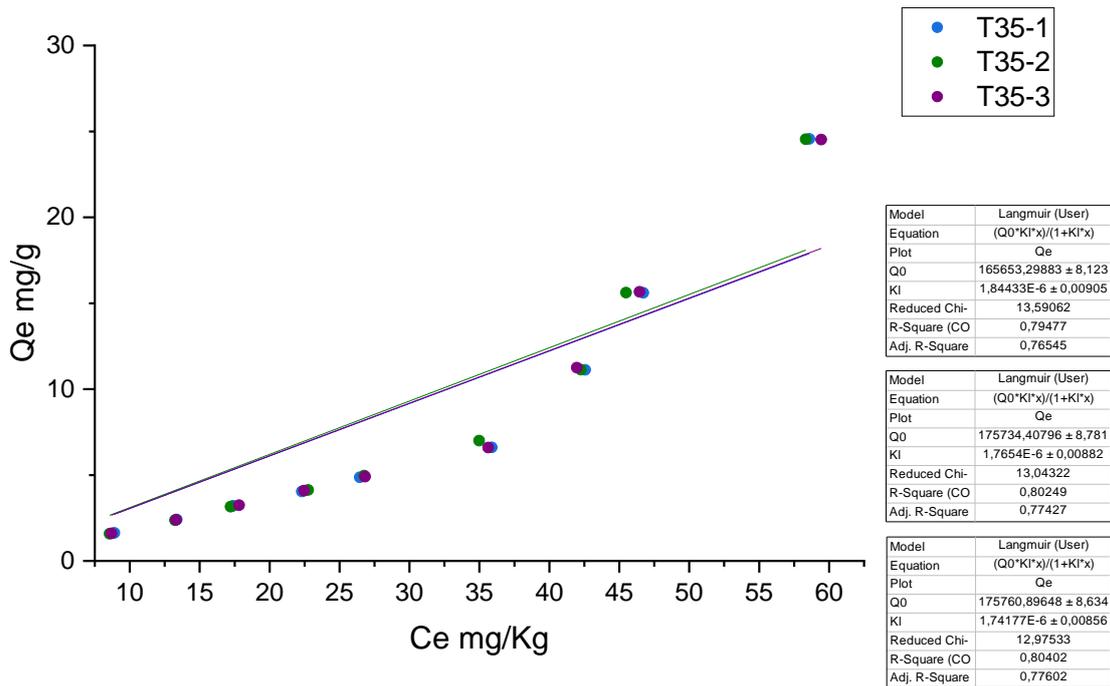
Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Toth em 30°C



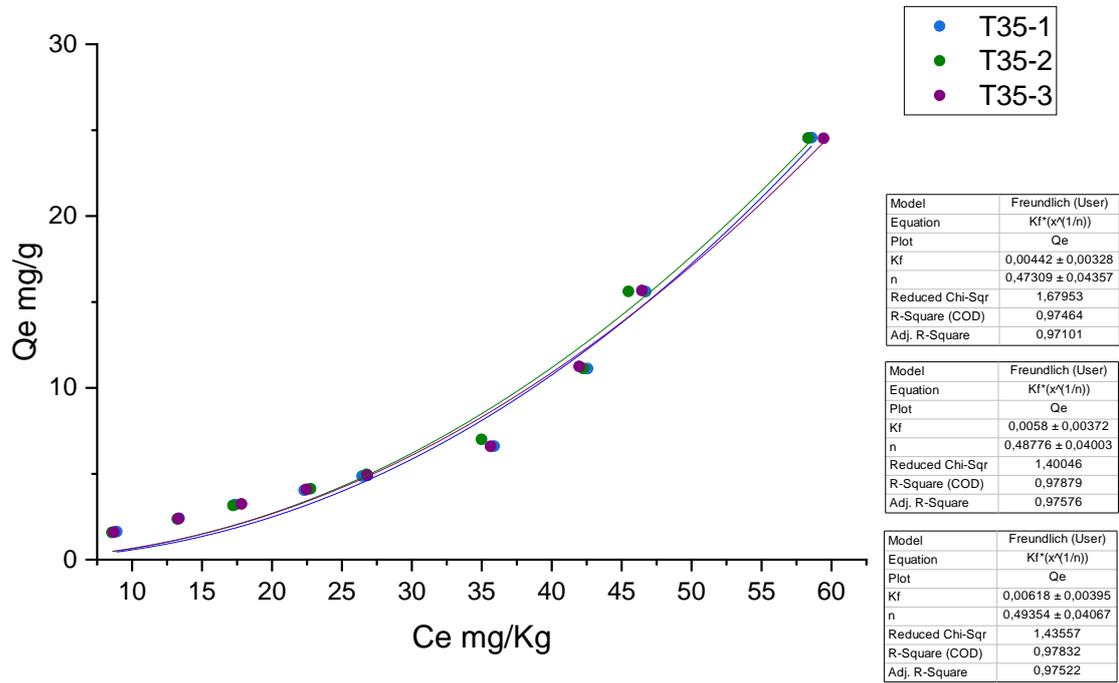
Dados da concentração inicial, concentração no equilíbrio e quantidade adsorvida para a temperatura de 35°C

T35°C								
Rep 1			Rep 2			Rep 3		
C0	Qe	Ce	C0	Qe	Ce	C0	Qe	Ce
25,1800	1,6280	8,9000	24,4400	1,5880	8,5600	24,7600	1,6070	8,6900
37,4100	2,4050	13,3600	36,9200	2,3680	13,2400	37,2200	2,3910	13,3100
49,4500	3,2060	17,3900	48,7700	3,1560	17,2100	50,2700	3,2450	17,8200
62,7300	4,0420	22,3100	64,0100	4,1250	22,7600	63,3300	4,0870	22,4600
75,0900	4,8640	26,4500	76,3800	4,9610	26,7700	75,8600	4,9030	26,8300
101,9372	6,6058	35,8791	105,0366	7,0052	34,9845	101,5553	6,5932	35,6230
153,7563	11,1190	42,5662	153,5609	11,1301	42,2601	154,4080	11,2444	41,9638
202,7296	15,6008	46,7215	201,5983	15,6110	45,4878	203,1129	15,6664	46,4486
304,1672	24,5582	58,5855	303,7634	24,5435	58,3283	304,6282	24,5192	59,4358

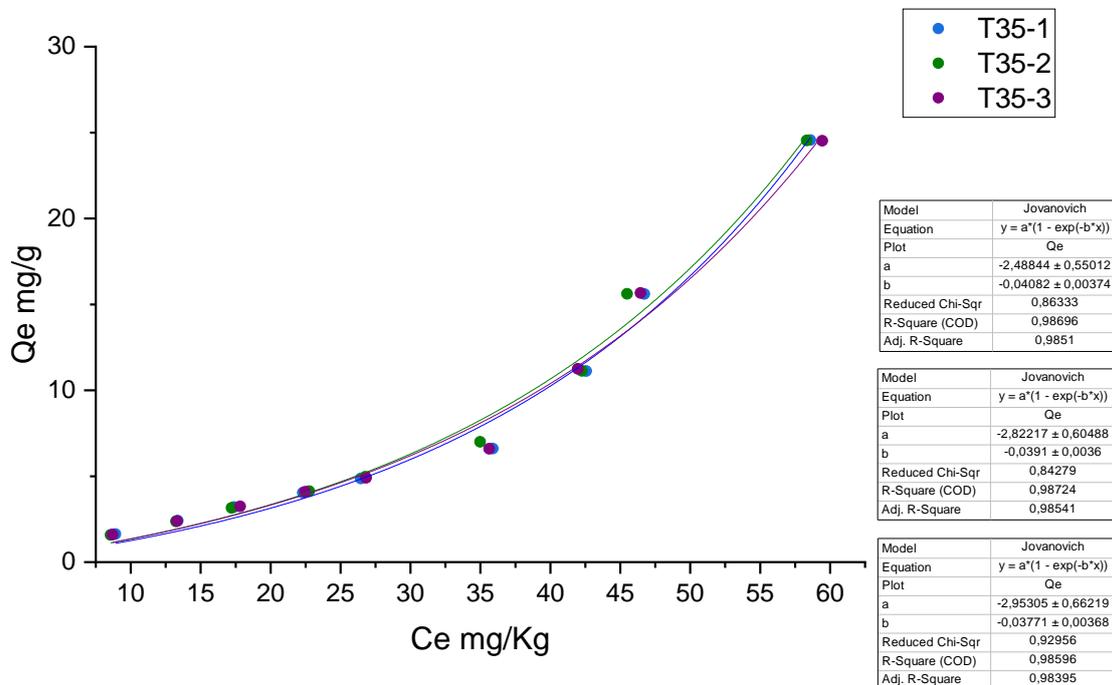
Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Langmuir em 35°C



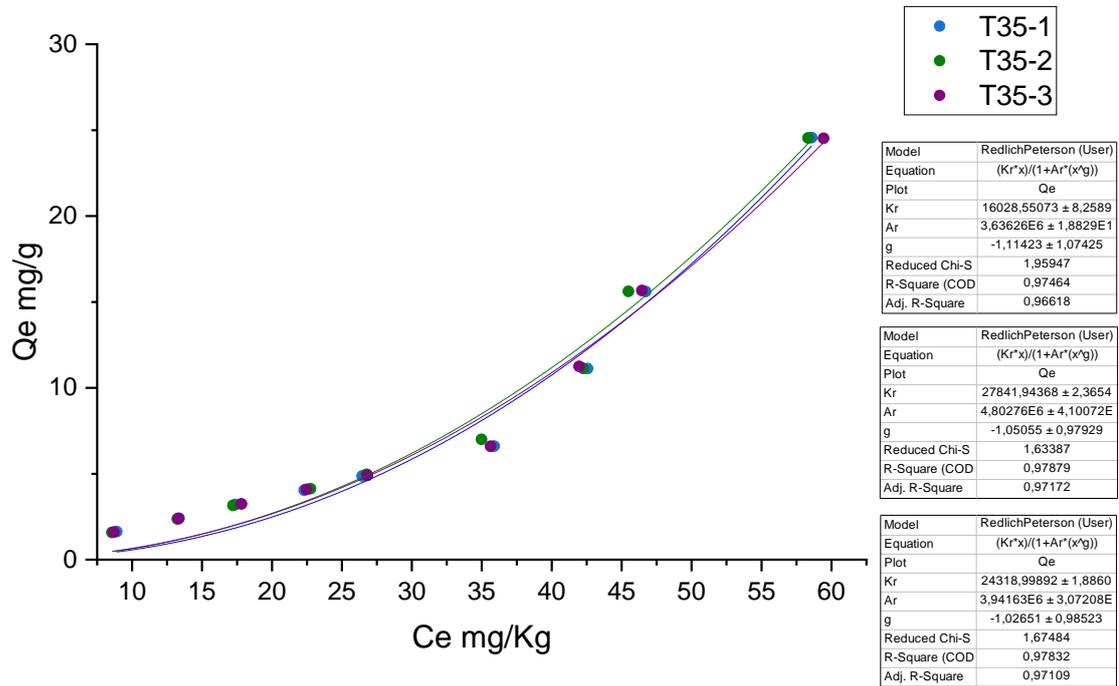
Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Freundlich em 35°C



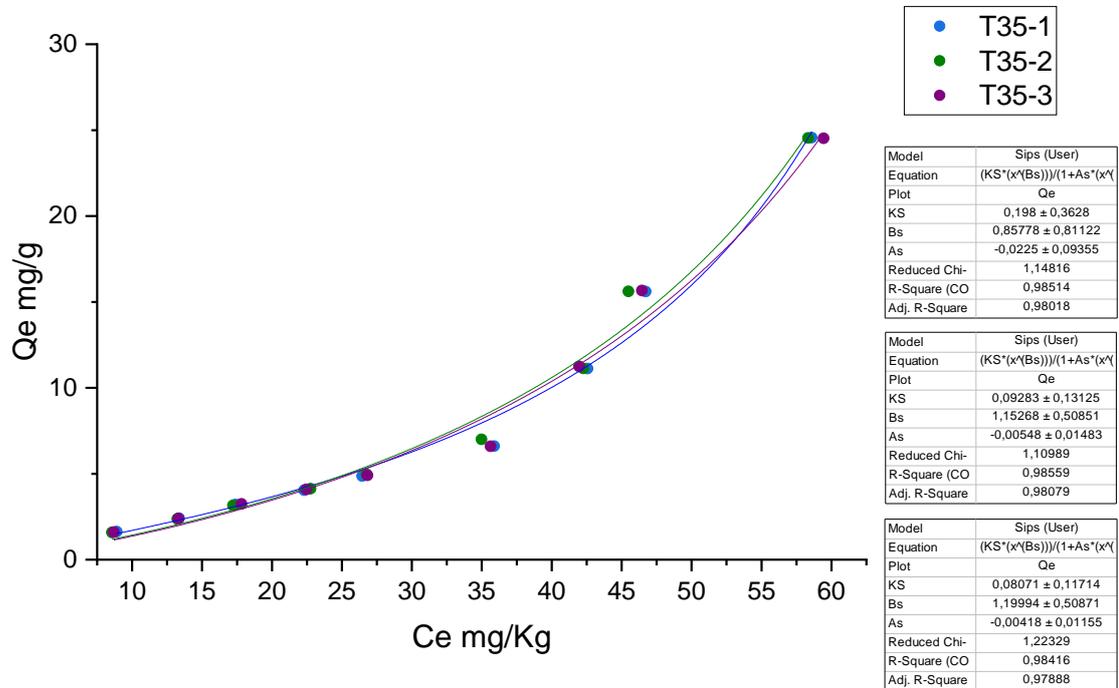
Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Jovanovich em 35°C



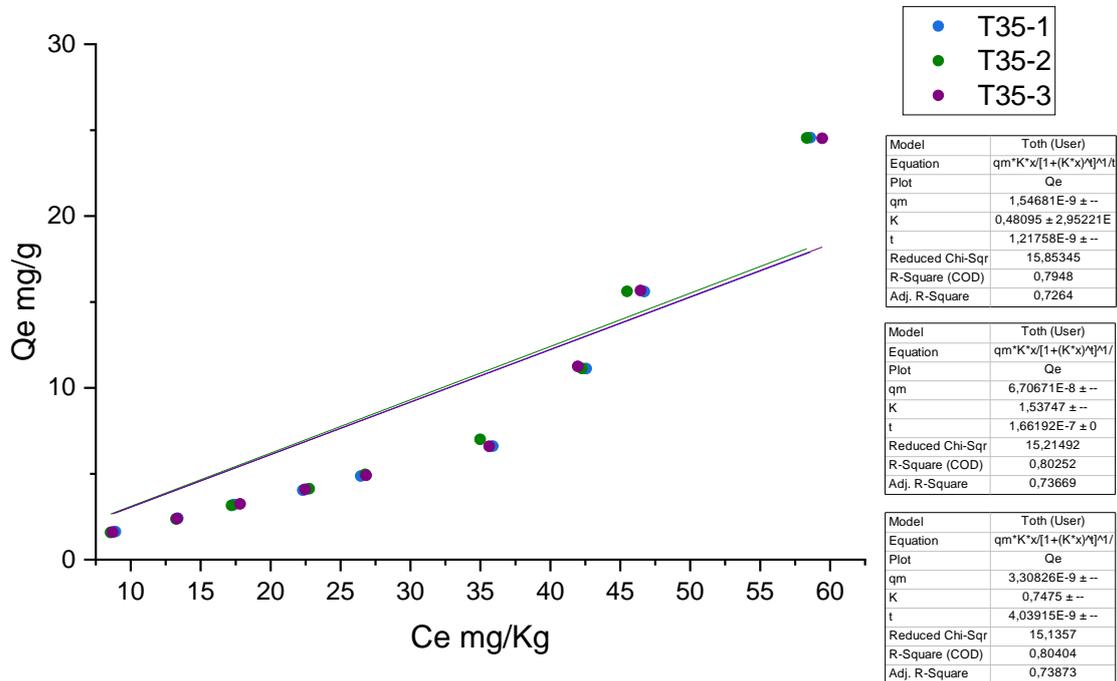
Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Redlich-Peterson em 35°C



Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Sips em 35°C



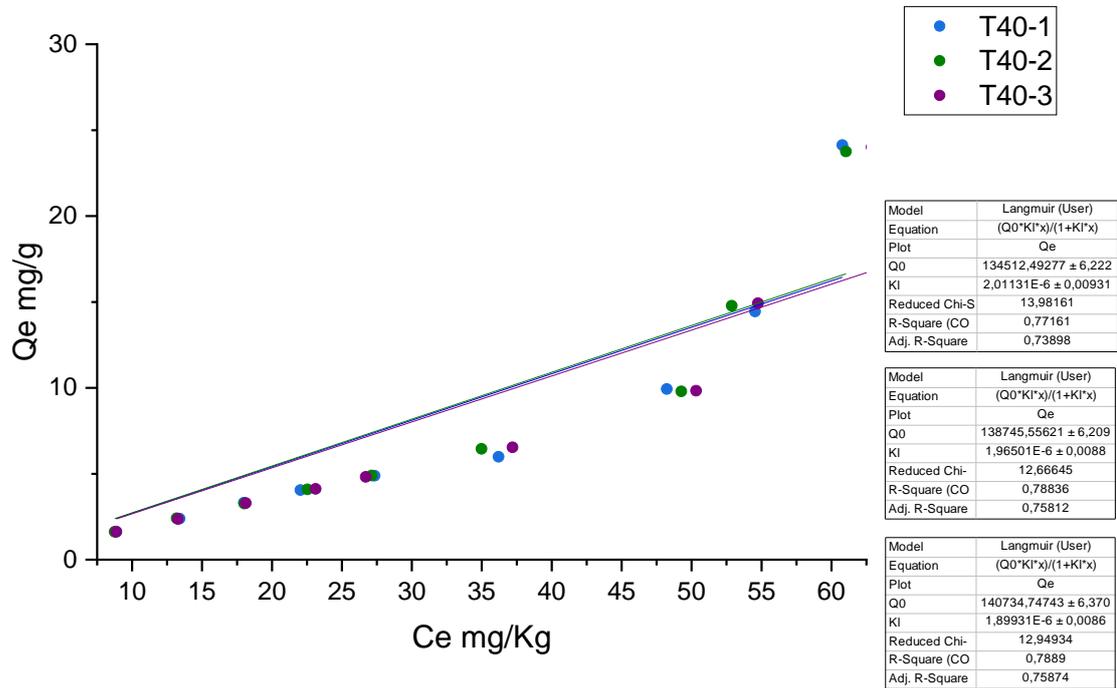
Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Toth em 35°C



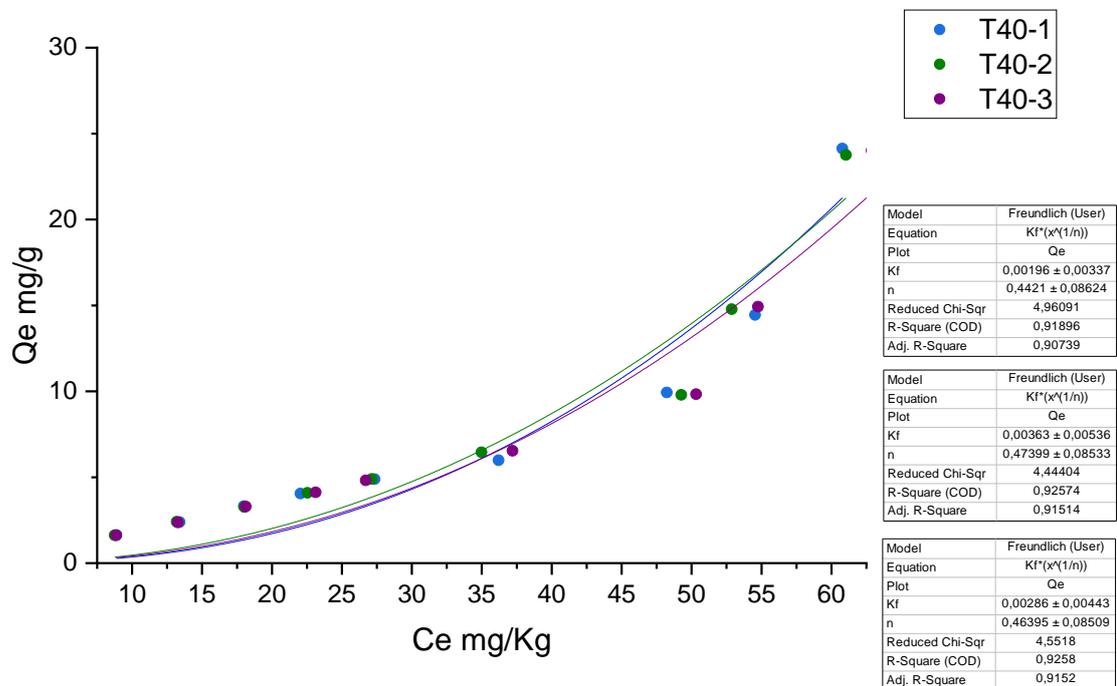
Dados da concentração inicial, concentração no equilíbrio e quantidade adsorvida para a temperatura de 40°C

T40°C								
Rep 1			Rep 2			Rep 3		
C0	Qe	Ce	C0	Qe	Ce	C0	Qe	Ce
25,2200	1,6340	8,8800	24,9400	1,6180	8,7600	25,1300	1,6270	8,8600
37,3300	2,3930	13,4000	37,2900	2,4100	13,1900	36,9900	2,3710	13,2800
51,1100	3,3120	17,9900	50,6500	3,2620	18,0300	51,0300	3,2900	18,1300
62,5100	4,0470	22,0400	63,4900	4,0950	22,5400	64,3600	4,1240	23,1200
76,2200	4,8880	27,3400	76,0900	4,8960	27,1300	74,8500	4,8140	26,7100
96,1137	5,9918	36,1957	99,4487	6,4468	34,9803	102,5414	6,5343	37,1980
147,5176	9,9284	48,2341	147,2532	9,7983	49,2701	148,6726	9,8347	50,3259
198,9661	14,4421	54,5452	200,6195	14,7751	52,8688	204,0083	14,9256	54,7528
302,0825	24,1302	60,7803	298,5779	23,7536	61,0415	302,9716	24,0089	62,8821

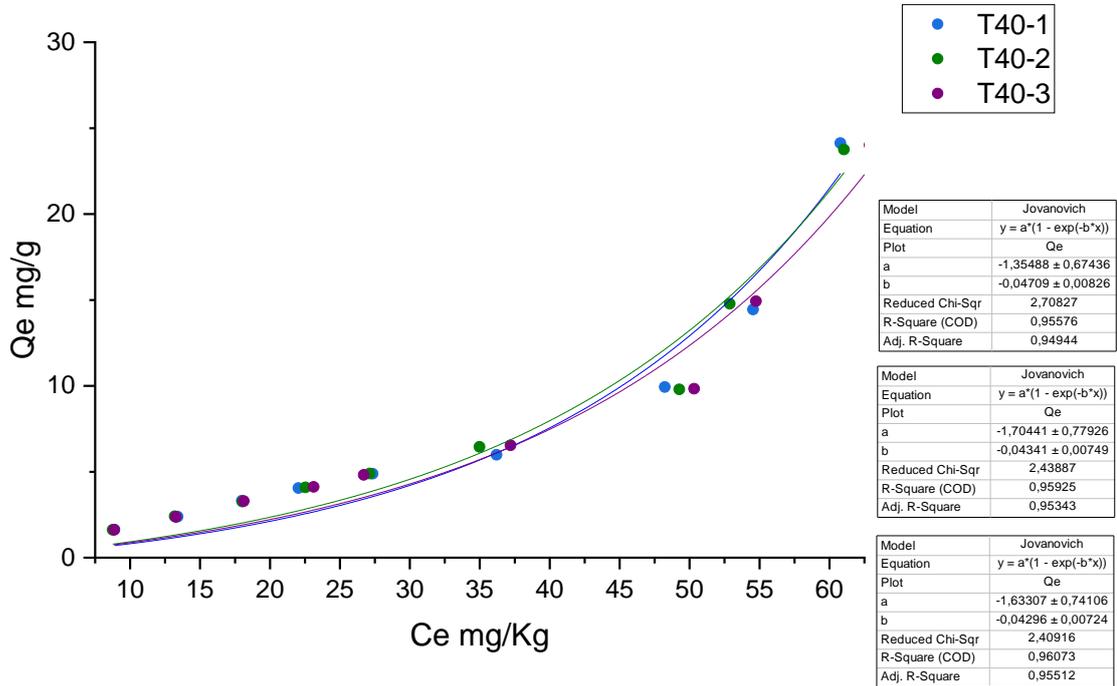
Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Langmuir em 40°C



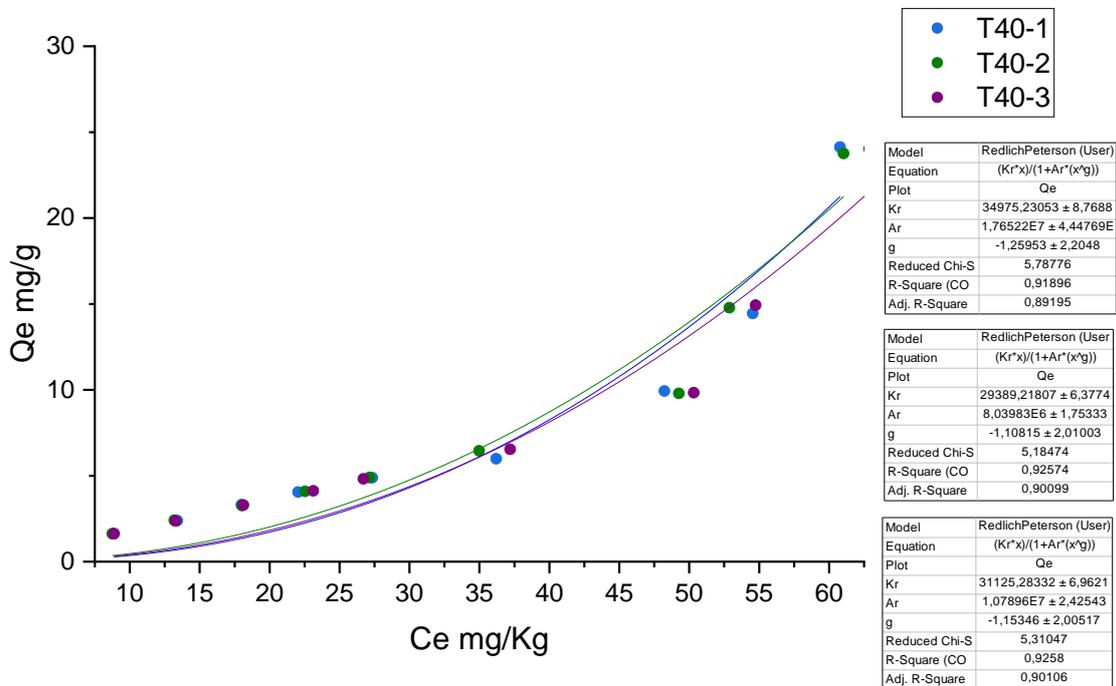
Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Freundlich em 40°C



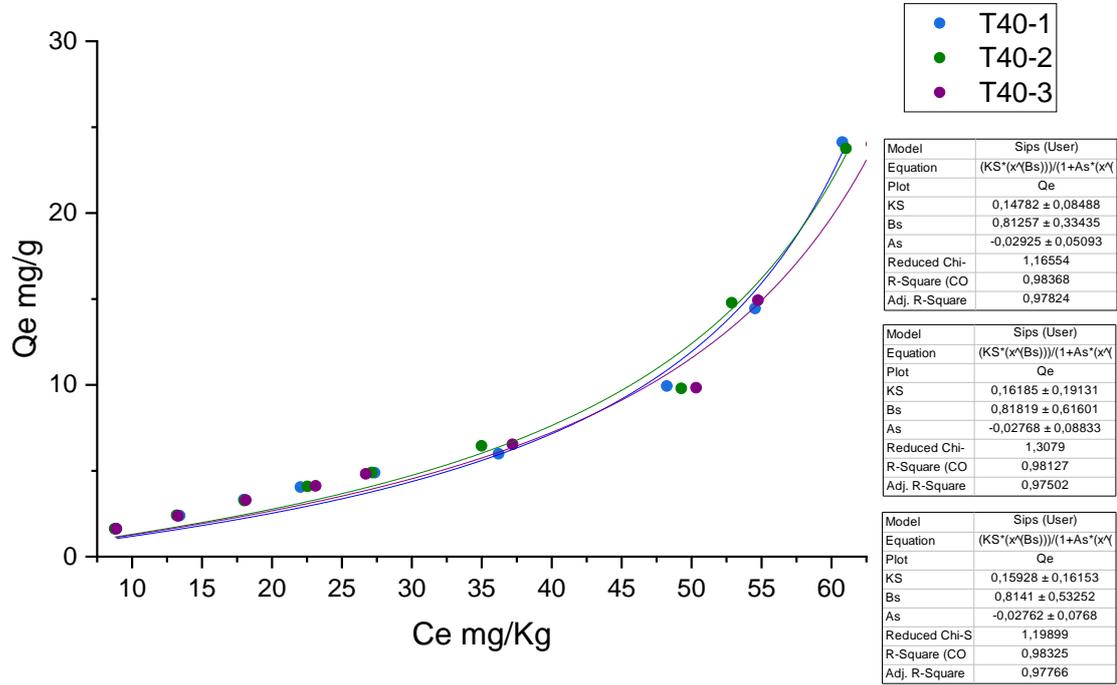
Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Jovanovich em 40°C



Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Redlich-Peterson em 40°C



Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Sips em 40°C



Ajuste não-linear e constantes calculadas para a isoterma de Toth em 40°C

