

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

Rafael de Sá Rezende Gaspar Fernandes



SÍNTESE DE COMPÓSITO DE CARVÃO ATIVADO E
ÓXIDOS DE FERRO PARA ADSORÇÃO DE 1,1'-DIMETIL-
4,4'-BIPYRIDINA-DICLORETO DE MATRIZES AQUOSAS

RIO DE JANEIRO

2024

Rafael de Sá Rezende Gaspar Fernandes

SÍNTESE DE COMPÓSITO DE CARVÃO ATIVADO E ÓXIDOS DE FERRO PARA
ADSORÇÃO DE 1,1'-DIMETIL-4,4'-BIPYRIDINA-DICLORETO DE MATRIZES
AQUOSAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira Química.

Orientador(es): Fabiana Valéria da Fonseca

Everton Grippa Marques

Rio de Janeiro

2024

Gerar a página da ficha catalográfica em <http://fichacatalografica.sibi.ufrj.br/> e substituir esta página por ela, no documento final.

Se o documento vier a ser impresso, esta página deverá ser impressa no verso da anterior (folha de rosto).

Rafael de Sá Rezende Gaspar Fernandes

SÍNTESE DE COMPÓSITO DE CARVÃO ATIVADO E ÓXIDOS DE FERRO PARA
ADSORÇÃO DE 1,1'-DIMETIL-4,4'-BIPIRIDINA-DICLORETO DE MATRIZES
AQUOSAS

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Engenheira Química.

Aprovado em 19 de julho de 2024.

Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc., EQ/UFRJ (orientadora)

Everton Gripa Marques, D.Sc., EQ/UFRJ (orientador)

Gabriel Batalha Leoni, D.Sc., EQ/UFRJ

Marcijane Auzier Vinhote, M.Sc., EQ/UFRJ

Rio de Janeiro
2024

Dedico este trabalho aos meus pais e amigos, e a todos da UFRJ, que acreditaram em mim e me deram forças para concluir esta etapa na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, meus avós, meu primo e à minha irmã pelo apoio, compreensão e incentivo durante minha jornada acadêmica e na escrita deste projeto. Obrigado pelas cobranças, para que eu não perdesse meu foco.

Agradeço à minha orientadora, Dra. Fabiana Valéria. Sou grato por ter sido acolhido por ela num momento tão turbulento para mim. Sua confiança, apoio e rigor foram essenciais nesta fase.

Agradeço ao meu orientador, Dr. Everton Grippa, por ter me ajudado a superar este desafio. Desde a primeira vez que nos conhecemos, Everton foi uma das pessoas mais empáticas que conheci. Sua preocupação, paciência e apoio foram essenciais e me deram ainda mais motivação para a conclusão desta etapa na minha vida. Obrigado por ter acreditado em mim quando eu mesmo já não conseguia acreditar. Obrigado pela rigidez e pelas cobranças. Espero poder ajudar alguém um dia da forma que você me ajudou.

Agradeço aos meus amigos, tanto dentro quanto fora da faculdade, por tornarem esta jornada menos difícil. Em especial, aos amigos do meu bairro da Freguesia, pelo apoio, por ouvirem e por me acompanharem ao longo deste caminho. Obrigado pelas conversas e por me salvarem em diversos momentos.

Agradeço a todos que fazem parte do LABTARE. Obrigado pelo acolhimento e pelo auxílio que recebi enquanto frequentava o laboratório. Em especial, gostaria de agradecer à mestra Marcijane Vinhote pela parceria na realização dos ensaios adsorptivos. Seu acompanhamento e sua experiência foram fundamentais para que eu compreendesse melhor e aprimorasse meu projeto.

Agradeço aos professores da UFRJ e da Escola de Química, pois toda disciplina cursada foi essencial para meu crescimento acadêmico e pessoal.

Por fim, agradeço à banca examinadora da minha dissertação. Muito obrigado ao Dr. Gabriel e à mestra Marcijane, por terem aceitado este convite e pela disposição.

RESUMO

FERNANDES, Rafael de Sá Rezende Gaspar. **Síntese de compósito de carvão ativado e óxidos de ferro para adsorção de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina-dicloreto de matrizes aquosas**. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Atualmente, o aumento no uso de pesticidas na agricultura e outros setores tem causado diversos impactos negativos tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana. Neste contexto, o herbicida Paraquat, amplamente utilizado na agricultura, apresenta resistência à degradação química e microbiológica em corpos hídricos. Nos últimos anos, avanços científicos têm possibilitado o desenvolvimento de processos cada vez mais eficazes para manter a qualidade dos recursos hídricos globalmente. Diversas abordagens de tratamento têm sido investigadas, visando a remoção de poluentes como o Paraquat e outros pesticidas, como o processo de adsorção.

Este estudo investigou a adsorção utilizando carvão ativado comercial como controle e a síntese de compósitos de carvão ativado e óxidos de ferro, avaliando sua aplicabilidade no tratamento de águas contaminadas com Paraquat, um herbicida conhecido como 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina-dicloreto. Foram preparados compósitos CA:Fe nas proporções 1:1, 5:1 e 10:1 em massa. A capacidade de adsorção do contaminante pelos compósitos sintetizados e pelo carvão ativado comercial como referência, foi analisada utilizando as isotermas de Langmuir e Freundlich.

O compósito CA:Fe na proporção de 5:1 apresentou a melhor capacidade de adsorção para o Paraquat ($q_{\max} = 10,7089 \text{ mg.g}^{-1}$) e obteve os maiores valores de R^2 entre os adsorventes tanto para a isoterma de Langmuir (0,9884) quanto para a de Freundlich (0,9338). Os melhores ajustes às isotermas de Langmuir observados em todos os adsorventes indicam que a adsorção do Paraquat ocorre principalmente por quimissorção, formando uma camada única de adsorção, independentemente da proporção de óxido de ferro impregnado.

Palavras-chave: tratamento, defensores agrícolas, pesticidas, paraquat, carvão ativado, adsorção, processos adsorptivos, nanocompósitos.

ABSTRACT

FERNANDES, Rafael de Sá Rezende Gaspar. **Synthesis of activated carbon and iron oxides composite for adsorption of 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridine-dichloride from aqueous matrices**. Rio de Janeiro, 2024. Undergraduate Thesis (Chemical Engineering) - School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Currently, the increased use of pesticides in agriculture and other sectors has caused various negative impacts on both the environment and human health. In this context, the herbicide Paraquat, widely used in agriculture, shows resistance to chemical and microbiological degradation in water bodies. In recent years, scientific advancements have enabled the development of increasingly effective processes to maintain water quality globally. Various treatment approaches have been investigated to remove pollutants such as Paraquat and other pesticides, including adsorption processes.

This study investigated adsorption using commercial activated carbon as a control and the synthesis of activated carbon and iron oxide composites, evaluating their applicability in treating water contaminated with Paraquat, a herbicide known as 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride. Composites of CA:Fe were prepared in mass ratios of 1:1, 5:1, and 10:1. The adsorption capacity of the contaminant by the synthesized composites and by commercial activated carbon as a reference was analyzed using Langmuir and Freundlich isotherms.

The CA:Fe composite at a ratio of 5:1 exhibited the highest adsorption capacity for Paraquat ($q_{\max} = 10.7089 \text{ mg.g}^{-1}$) and achieved the highest R^2 values among the adsorbents for both Langmuir (0.9884) and Freundlich (0.9338) isotherms. The best fits to Langmuir isotherms observed in all adsorbents indicate that Paraquat adsorption mainly occurs via chemisorption, forming a single layer of adsorption, regardless of the proportion of impregnated iron oxide.

Keywords: herbicides, advanced oxidation processes, adsorptive processes, nanocomposites, activated carbon.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural do Paraquat. Fonte: Martins, 2013.....	19
Figura 2. Tendências de isotermas de adsorção. Fonte: McCabe <i>et al.</i> , 1993	24
Figura 3. Ilustração esquemática da porosidade de uma partícula de carvão ativado (a) e imagem de carvão ativado em pó. Fonte: Adaptado de Mohammad <i>et al.</i> , 2008.....	26
Figura 4. Procedimento experimental para síntese dos compósitos de carvão ativado e óxidos de ferro.	30
Figura 5. Isotermas de adsorção não-linearizadas para remoção de Paraquat em (a) CA (Carvão ativado comercial); (b) CA:Fe(10:1); (c) CA:Fe(5:1); e (d) CA:Fe(1:1).....	35
Figura 6. Isotermas de Langmuir linearizadas para remoção de Paraquat em (a) CA (Carvão ativado comercial); (b) CA:Fe (10:1); (c) CA:Fe (5:1); (d) CA:Fe (1:1).	36
Figura 7. Isotermas de Freundlich linearizadas para remoção de Paraquat em (a) CA (Carvão ativado comercial); (b) CA:Fe (10:1); (c) CA:Fe (5:1); (d) CA:Fe (1:1).	36
Figura 8. Concentração de Paraquat remanescente na dispersão aquosa em função do tempo de contato com o carvão ativado comercial.....	40
Figura 9. Concentração de Paraquat remanescente na dispersão aquosa em função do tempo de contato com o CA:Fe 5:1.	40
Figura 10. Ajuste dos dados do ensaio cinético utilizando o CA comercial aos modelos de pseudo-primera ordem (a), pseudo-segunda ordem (b), Weber e Moris (c) e Elovich (d).	41
Figura 11. Ajuste dos dados do ensaio cinético utilizando o CA:Fe 5:1 aos modelos de pseudo-primera ordem (a), pseudo-segunda ordem (b), Weber e Moris (c) e Elovich (d).	41
Figura 12 . Espectro UV-vis para o herbicida Paraquat	52
Figura 13. Curva-padrão para verificação da concentração de Paraquat nas soluções aquosas.....	52

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Classificação da periculosidade de pesticidas, de acordo com a OMS.	21
Tabela 2. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich	37

SUMÁRIO

1.	Introdução	13
1.1.	Contextualização.....	13
1.2.	Objetivos	14
1.2.1.	Objetivo geral.....	14
1.2.2.	Objetivos específicos:	14
2.	Revisão bibliográfica	15
2.1.	Qualidade da água	15
2.2.	Contaminantes emergentes	16
2.3.	Defensivos agrícolas	17
2.4.	Paraquat.....	19
2.5.	Processos adsorptivos para tratamento de água	21
2.5.1.	Isoterma de Langmuir	24
2.5.2.	Isoterma de Freundlich	25
2.5.3.	Carvão ativado.....	26
2.5.4.	Compósitos de carvão ativado e óxidos de ferro	26
2.6.	Adsorção de Herbicidas	27
3.	Materiais e Métodos	29
3.1.	Matriz aquosa contendo o poluente	29
3.2.	Varredura e curva-padrão para quantificação do Paraquat.....	29
3.3.	Produção dos compósitos de carvão ativado e óxido de ferro (CA:Fe)	29
3.4.	Isotermas de adsorção.....	30
3.5.	Avaliação da cinética de adsorção	32
4.	Resultados e Discussão	35
4.1.	Ensaio de adsorção.....	35

4.2.	Ensaio cinético.....	39
5.	Considerações finais	43
5.1.	Conclusões.....	43
5.2.	Sugestões de trabalhos futuros.....	43
6.	Referências	44

1. Introdução

1.1. Contextualização

O aumento no uso de pesticidas na agricultura tem gerado uma série de impactos negativos tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana (Donald et al., 1999). Devido a esse crescimento, muitos países estão adotando controles mais rigorosos na produção e comercialização desses produtos. No Brasil, a legislação não exige uma revisão periódica do registro de agrotóxicos, resultando na utilização contínua de alguns produtos que já foram banidos em outros países (Friedrich et al., 2021).

O 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina-dicloreto, mais conhecido como Paraquat, é um herbicida que foi proibido pela ANVISA em 2020 após ter sido amplamente utilizado no Brasil e em mais de 130 países. Este herbicida está associado ao desenvolvimento do Mal de Parkinson em trabalhadores agrícolas. O Paraquat possui baixa taxa de degradação química ou microbiológica, sendo encontrado tanto em águas superficiais quanto subterrâneas (Dehgani et al., 2020). Ele demonstra persistência de longo prazo nas águas dos rios, com mais de 80% da substância ainda presente após 56 dias de incubação (Wang et al., 1994). Portanto, mesmo com a redução na produção e a proibição de seu uso na maioria dos países, a contaminação das fontes de água pelo Paraquat continua sendo um problema ambiental significativo que precisa ser resolvido para garantir a qualidade da água (Dehgani et al., 2020).

Diversas técnicas de tratamento têm sido avaliadas, incluindo hidrólise, biodegradação, troca iônica, fotodegradação, degradação oxidativa e processos de adsorção, com o objetivo de remover a poluição causada pelo Paraquat (Jafari et al., 2022). Assim, métodos combinados de tratamento de água podem ser aplicados para a remoção de herbicidas em fontes de abastecimento. Neste estudo, foram sintetizados compósitos de carvão ativado e óxidos de ferro, que foram utilizados na adsorção de Paraquat em matrizes aquosas, visando seu uso no tratamento de águas contaminadas por este pesticida.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo estudar a síntese de compósitos de carvão ativado e óxidos de ferro e o seu emprego como adsorventes de Paraquat em matrizes aquosas, de modo a viabilizar seu uso no tratamento de águas contaminadas com este pesticida.

1.2.2. Objetivos específicos:

- Produzir nanocompósitos de carvão ativado (CA) e ferro por métodos de coprecipitação considerando-se diferentes razões mássicas CA:Fe;
- Construir as isotermas de adsorção e avaliar a capacidade adsortiva dos nanocompósitos CA:Fe produzidos para remoção do Paraquat em solução aquosa;
- Estudar a cinética de adsorção do material produzido a fim de avaliar os fenômenos que a regem.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Qualidade da água

Atualmente, a disponibilidade e a qualidade das águas superficiais e subterrâneas são influenciadas por mudanças climáticas, inundações, terremotos, desenvolvimento industrial, práticas agrícolas e urbanização (Mustapha et al., 2021). As atividades humanas que prejudicam a qualidade da água incluem mineração, pecuária, produção e disposição de resíduos industriais, municipais e agrícolas, bem como alterações no uso do solo (Lobato et al., 2015).

Embora a água seja um bem público, seu uso proporciona benefícios financeiros. Por ser um recurso essencial à vida, é imprescindível seu controle e a garantia de sua qualidade através de regulamentos técnicos específicos e legislações que assegurem a saúde e o bem-estar dos seres vivos (De Freitas-Birkheuer et al., 2017). Para garantir que a qualidade da água atenda aos padrões adequados, são necessárias estratégias de controle de qualidade baseadas em critérios aprovados pelos órgãos ambientais competentes (Brasil, 1997).

É crucial que existam medidas eficientes de monitoramento da água, incluindo a detecção de contaminantes novos e emergentes, pois estes representam uma ameaça potencial à qualidade da água (Pronk et al., 2021). Essas medidas são viáveis e promissoras, considerando que os conselhos e concessionárias de água têm se empenhado cada vez mais em buscar soluções para o monitoramento baseado no risco da presença de substâncias emergentes significativas (Brunner et al., 2020).

Mesmo quando encontrados no ambiente em concentrações mínimas, a presença de compostos ainda não regulamentados, mas potencialmente perigosos para a saúde humana, pode contaminar a água potável (Soares; Souza & Souza, 2020). Muitos desses compostos provêm do esgoto doméstico e incluem agrotóxicos, hormônios, fármacos, produtos de higiene, limpeza e outros produtos químicos (Luo et al., 2014). A ocorrência em baixas concentrações e a complexidade das técnicas analíticas tornam a detecção e

quantificação desses contaminantes na água um desafio (Peña-Gusmán et al., 2019).

2.2. Contaminantes emergentes

Os poluentes presentes na água em baixas concentrações são também rotulados como contaminantes emergentes, pois a maioria deles não possui monitoramento e regulamentação no controle ambiental, tornando-se uma preocupação de saúde pública nos últimos anos (Mutzner et al., 2022).

Os contaminantes emergentes compreendem uma ampla variedade de substâncias sintéticas e naturais, incluindo produtos farmacêuticos, itens de cuidados pessoais, hormônios esteroides, produtos químicos industriais, pesticidas e muitos outros compostos. Herbicidas como o Paraquat são classificados como contaminantes emergentes de preocupação, pois podem ser detectados em águas superficiais e subterrâneas (Bromida, 2019). A diversidade dessas substâncias químicas tem aumentado continuamente com o desenvolvimento de novos produtos e aplicações (Nickel & Fuchs, 2019).

Contaminantes emergentes, sejam químicos ou biológicos, provenientes de atividades humanas, também são conhecidos como micropoluentes, uma vez que geralmente chegam às águas subterrâneas e superficiais em concentrações muito pequenas, variando de ng/L a µg/L (Luo et al., 2014). Segundo a União Europeia (UE), mais de 100.000 compostos químicos são considerados micropoluentes, e entre 30.000 a 70.000 são utilizados em atividades diárias (Schwarzenbach et al., 2005). Relatórios identificaram mais de 700 compostos diferentes, categorizados em 20 classes distintas de contaminantes emergentes (Bhatt et al., 2022).

Os contaminantes emergentes podem interferir no sistema endócrino de organismos superiores, e o contato prolongado e descontrolado pode causar alterações irreversíveis no meio ambiente e nos ecossistemas. Essas alterações podem resultar em mutações e graves perturbações nos organismos vivos, resistência em microorganismos e bioacumulação no solo, plantas e animais (Zdarta et al., 2022).

A detecção em concentrações mínimas e a variedade desses poluentes dificultam os procedimentos de monitoramento e gerenciamento, tornando-se um desafio para os processos de tratamento das matrizes aquáticas onde são encontrados (Luo et al., 2014). Nos últimos anos, projetos de monitoramento têm sido implementados visando a detecção de micropoluentes em diversas matrizes aquáticas (Mutzner et al., 2022). O monitoramento da ocorrência de poluentes em fluxos de chuva em áreas urbanas, que são fontes de poluição difusa, também é crucial (Mutzner et al., 2022). Projetos para detectar a ocorrência de micropoluentes específicos em descargas urbanas de clima úmido foram implementados em diversos países da Europa e Estados Unidos, revelando que as águas pluviais podem conter uma grande diversidade de micropoluentes orgânicos e representar uma fonte de emissão dominante para determinadas substâncias (Langeveld et al., 2023).

Diversas técnicas físico-químicas têm sido avaliadas para o tratamento de contaminantes emergentes em matrizes aquáticas. Os métodos de tratamento físico-químico empregados para a remoção de contaminantes de águas residuais geralmente envolvem processos como adsorção, membranas e oxidação (Bhatt et al., 2022).

2.3. Defensivos agrícolas

Defensivos agrícolas são produtos químicos, físicos ou biológicos utilizados no combate e controle de seres considerados nocivos às plantações, mas geralmente são tóxicos para a saúde humana e o meio ambiente. São também conhecidos como pesticidas, agrotóxicos, praguicidas ou produtos fitossanitários (Schiesari, 2012). Na legislação brasileira, o termo utilizado é "agrotóxico", embora o termo "pesticida" seja bastante comum ao se referir aos defensivos agrícolas.

O surgimento dos pesticidas modernos remonta a décadas antes da Segunda Guerra Mundial. Em 1874, o DDT (diclorodifeniltricloroetano), um importante pesticida, foi sintetizado pela primeira vez e ressintetizado em 1939, quando se descobriu que era um potente inseticida de contato (McIntire, 1972). Durante a Segunda Guerra Mundial, o DDT foi utilizado para eliminar insetos vetores de doenças que acometiam os soldados, sendo produzido em larga

escala nos anos seguintes para uso no mercado agrícola (Ruus et al., 2010). A partir da década de 1970, a revolução no controle de pragas propiciou o desenvolvimento e fabricação em larga escala de novos pesticidas, resultando em um aumento expressivo de produtos à base de metais tóxicos inseridos no meio ambiente (De et al., 2014).

Os pesticidas podem ser categorizados em diferentes classes que se diferenciam por suas finalidades e propriedades físicas e químicas. As principais classes de pesticidas usadas no combate e destruição de diferentes tipos de pragas são: inseticidas, herbicidas, fungicidas, produtos químicos de jardim e desinfetantes domésticos (El Nembr et al., 2012). Os três métodos de classificação de pesticidas mais utilizados são: (1) modo de entrada, (2) função do pesticida e organismo da praga que eles combatem, e (3) composição química (Yadav & Devi, 2017).

Na indústria de pesticidas, cerca de 2 milhões de toneladas de ingredientes ativos são utilizados anualmente em todo o mundo, sendo provável que o maior uso esteja relacionado a certas categorias de pesticidas (De et al., 2014). Esses 2 milhões de toneladas de ingredientes ativos podem ser divididos em 47,5% para herbicidas, 29,5% para inseticidas, 17,5% para fungicidas e 5,5% para outras categorias (Salem et al., 2013). O aumento da carga desses nutrientes agrícolas contribui para alterações no solo e nos corpos hídricos (Zamyad et al., 2021).

Ao entrar em contato com o organismo-alvo, o pesticida que não é absorvido fica retido no solo ou sujeito à degradação química. Os pesticidas solúveis são transportados pelas moléculas de água, percolando no solo até atingirem as águas subterrâneas (Gilliom et al., 2006). Os produtos químicos insolúveis ficam fortemente ligados às partículas do solo e se acumulam na camada superficial, podendo ser removidos por escoamento e erosão de águas superficiais, contaminando assim lagos, córregos e rios (Syafudin et al., 2021). Muitos tipos de pesticidas, como a atrazina e acetocloro, foram detectados em ambientes marinhos em todo o mundo, atribuídos à descarga de bacias hidrográficas agrícolas (Liu et al., 2016).

2.4. Paraquat

O Paraquat (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo) é um herbicida não-seletivo de contato, conhecido por sua ação rápida que afeta todas as plantas, sejam "naturais" ou não transgênicas (Schmitt et al., 2006). Sintetizado pela primeira vez em 1882 por Widel e Russo, suas propriedades herbicidas foram descobertas em 1955 (Huang et al., 2019).

Apresenta-se como um sólido incolor, cristalino e higroscópico, com um leve odor de amônia (Ighalo et al., 2021). A fórmula molecular do Paraquat é $C_{12}H_{14}N_2$, com peso molecular de 186,25 g/mol, enquanto na forma de dicloreto é $C_{12}H_{14}N_2Cl_2$, com peso molecular de 257,25 g/mol. Comercializado amplamente como Gramoxone®, dissolve-se facilmente em água, não é volátil, explosivo ou inflamável em solução aquosa, e mantém estabilidade em meio ácido ou neutro, embora se hidrolise prontamente em meio alcalino. Seus sais são eletrólitos fortes e em solução dissociam-se em íons positivos e negativos em grande quantidade (Schmitt et al., 2006).

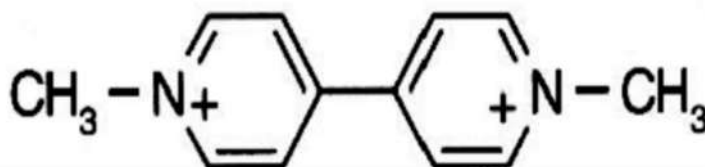


Figura 1. Fórmula estrutural do Paraquat. Fonte: Martins, 2013.

As moléculas do Paraquat possuem carga positiva e se ligam fortemente aos coloides do solo, como argila e matéria orgânica, resultando em baixa lixiviação e indisponibilidade para microrganismos, além de não serem absorvidas pelas raízes das plantas. Devido à sua rápida ação, são prontamente absorvidas pelas folhas das plantas, apresentando baixa translocação (Roman et al., 2007).

Inicialmente amplamente utilizado na agricultura em mais de cem países devido à sua eficiência contra ervas daninhas e custo relativamente baixo, o Paraquat revelou-se altamente tóxico para mamíferos quando administrado por via oral ao longo dos anos (Kim & Kim, 2020). Os primeiros casos fatais

acidentais foram registrados na década de 1960, e desde então têm sido relatadas várias mortes resultantes de intoxicações acidentais ou intencionais (Huang et al., 2019). Estudos sugeriram uma associação entre a exposição ao Paraquat e a doença de Parkinson (Monquero & Silva, 2021).

Uma forma comum de determinar a toxicidade de um composto para organismos é estudar seus efeitos em peixes, ratos e outros mamíferos, administrando herbicidas em várias doses e avaliando as taxas de mortalidade. A dose que provoca a morte de 50% desses organismos é chamada de DL₅₀ (Roman et al., 2007). A DL₅₀ para o Paraquat varia de 22 a 262 mg/kg, dependendo da espécie. Em humanos, a ingestão de 10 a 15 mL de uma solução a 20% seria suficiente para causar intoxicações fatais (Schmitt et al., 2006). Com base no nível de DL₅₀, a Organização Mundial da Saúde (OMS) classifica o Paraquat no Grupo II (conforme Tabela 1) como pesticida moderadamente perigoso (Nurulalia & Mubin, 2021).

Tabela 1. Classificação da periculosidade de pesticidas, de acordo com a OMS.

DL ₅₀ (mg.kg ⁻¹)	Classificação	Grupo
< 5	Extremamente perigoso	IA
5-50	Altamente perigoso	IB
50-2000	Moderadamente perigoso	II
2000-5000	Levemente perigoso	III
> 5000	Perigo improvável	U

Fonte: Organização Mundial de Saúde, 2020

Nos últimos anos, o Paraquat, devido ao seu histórico como um herbicida amplamente utilizado, tem sido detectado em águas superficiais, subterrâneas e residuais ao redor do mundo (Grillo et al., 2014). Contudo, devido à sua alta toxicidade para os seres humanos, o Paraquat atualmente está proibido em mais de 50 países, incluindo China, Coreia do Sul, União Europeia e Reino Unido. Em nações como Estados Unidos, Austrália, Colômbia, Chile, Uruguai e Japão, o uso e produção do Paraquat estão passando por reavaliação e restrição (Kim & Kim, 2020).

No Brasil, a ANVISA iniciou a reavaliação toxicológica do Paraquat em 2008, concluindo-a em 2017 com a decisão de banir temporariamente o produto (Brasil, 2020). Após ajustes e busca de alternativas pela indústria agrícola, a decisão foi revisada e o uso foi permitido com restrições até 2020, quando o Paraquat foi banido permanentemente, permitindo-se o uso do estoque remanescente até 2021 (Albrecht et al., 2022).

2.5. Processos adsortivos para tratamento de água

A adsorção é um processo de transferência de massa no qual materiais têm a capacidade de concentrar substâncias específicas da fase líquida ou gasosa em sua superfície, permitindo a separação dos constituintes desses fluidos (Nascimento et al., 2020). Esse fenômeno envolve o transporte e a fixação de partículas na superfície externa de materiais sólidos, formando um filme (Igwegbe et al., 2021). Geralmente, esses materiais possuem partículas porosas que facilitam a adsorção. As substâncias que aderem à interface do

material são chamadas de adsorvatos, enquanto os materiais sólidos que concentram os adsorvatos em sua superfície são conhecidos como adsorventes (Nascimento et al., 2020).

Nos últimos anos, a adsorção emergiu como um dos métodos mais aplicados para remover diversos poluentes encontrados em águas. Estudos destacam que, entre as técnicas disponíveis como biodegradação, oxidação química, osmose inversa, processos de cloração e filtração por membrana, a adsorção é amplamente preferida devido ao seu custo reduzido, alta eficiência, demanda mínima de espaço e operação simples (Ariffin et al., 2017; Xu et al., 2022).

Vários fatores influenciam o processo de adsorção, incluindo as propriedades do adsorvente e do adsorvato, além das condições operacionais. As características do adsorvente incluem área superficial específica, porosidade, volume e distribuição de poros, densidade, grupos funcionais na superfície e hidrofobicidade. Já as propriedades do adsorvato englobam polaridade, tamanho molecular, solubilidade e características ácido-base. Os principais fatores operacionais abrangem a temperatura do sistema, pH do meio e natureza do solvente (Nascimento et al., 2020).

A cinética de adsorção investiga os processos que influenciam a remoção de adsorvatos da fase fluida pelo adsorvente, sendo crucial para interpretar dados experimentais (Silva, 2012). Essa análise examina como a taxa de remoção de substâncias dispersas varia ao longo do tempo de contato com o adsorvente e pode ocorrer através de diferentes mecanismos. Esses processos incluem o transporte em massa, que ocorre rapidamente, a difusão no filme e a difusão intrapartícula, ambos mais lentos, e finalmente a fixação da adsorção, que ocorre rapidamente (Inglezakis et al., 2019; Zhang et al., 2020).

Modelos cinéticos de adsorção são fundamentais para estimar a eficiência e identificar as etapas limitantes da taxa de adsorção dos materiais adsorvidos, além de investigar os mecanismos envolvidos (Li et al., 2021). Os modelos mais utilizados incluem pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e difusão no filme (Zhang et al., 2020). Enquanto os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem são aplicados para descrever todo o

processo de adsorção, os modelos de difusão intrapartícula e difusão no filme são empregados para caracterizar as etapas que limitam a velocidade de adsorção (Fu et al., 2021).

A interação entre o adsorvato e os sítios ativos na superfície interna e externa do adsorvente pode ocorrer de duas formas: química (quimissorção), envolvendo transferência de elétrons e formação de ligações químicas, ou física (fisissorção), baseada em interações intermoleculares como as forças de Van der Waals (Bruckmann et al., 2022).

No processo de adsorção, é crucial analisar o equilíbrio de adsorção. À medida que as moléculas do adsorvato migram para a superfície do adsorvente, o sistema atinge um estado de equilíbrio onde a concentração do adsorvato na fase líquida (C_e) permanece constante. Nesse ponto, determina-se a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) (Cooney, 1999).

As isotermas de adsorção são representações gráficas que descrevem esse equilíbrio. Elas mostram a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) em função da concentração final do adsorvato na fase líquida (C_e), em uma determinada temperatura (Nascimento et al., 2020). Diferentes modelos isotérmicos são utilizados para relacionar a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente com a concentração do adsorvato na solução. A Figura 2 ilustra diferentes curvas que representam essa relação entre q_e e C_e .

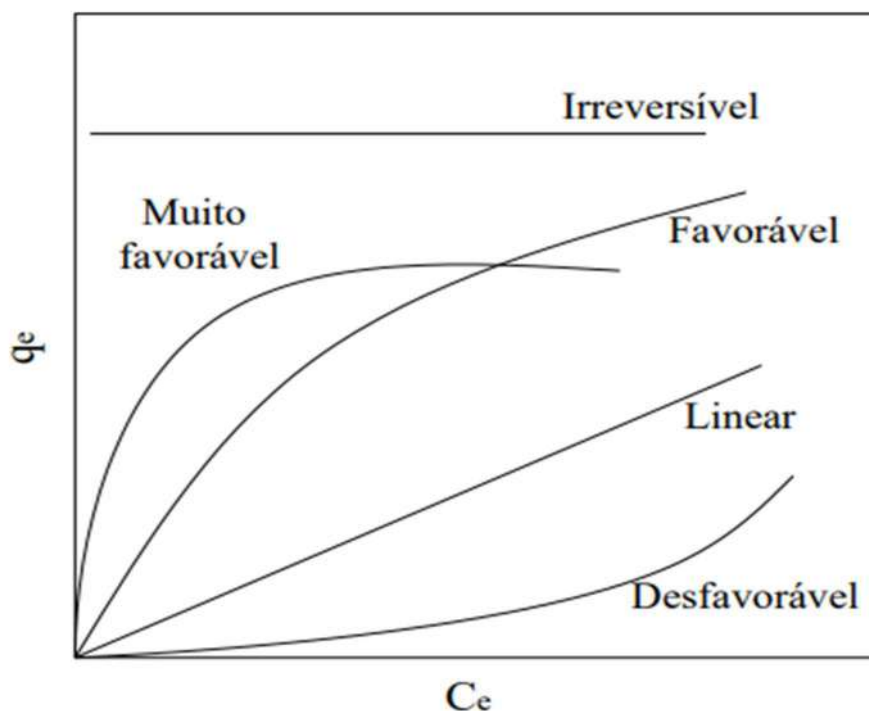


Figura 2. Tendências de isothermas de adsorção. Fonte: McCabe et al., 1993

A isoterma linear começa na origem, indicando que a quantidade adsorvida aumenta proporcionalmente com a concentração no fluido. Isothermas convexas para cima são vistas como favoráveis, pois mostram que é possível alcançar uma alta carga adsorvida mesmo com concentrações baixas no fluido (McCabe et al., 1993).

2.5.1. Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir é frequentemente utilizado para descrever processos de adsorção. Este modelo é simples e assume que a adsorção ocorre em uma única camada sobre uma superfície homogênea de adsorvente, onde os sítios de adsorção têm energia equivalente e interações entre as moléculas adsorvidas são negligenciáveis (Abdeen & Mohammad, 2013; Nascimento et al., 2020). De acordo com o modelo, uma vez que um adsorvato ocupa um sítio, não ocorre mais adsorção nesse local específico. A isoterma de Langmuir é expressa pela Equação 1 e pode ser linearizada conforme mostrado na Equação 2 (Xiao & Wen, 2016).

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K_L C_e} \quad \text{Eq. (2)}$$

onde:

q_e : Quantidade de adsorvato sorvido por massa de adsorvente (mg.g^{-1})

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1})

q_{max} : Capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1})

K_L : Constante de Langmuir (L.g^{-1})

2.5.2. Isoterma de Freundlich

O modelo isotérmico de Freundlich fundamenta-se na hipótese de que os processos de adsorção podem ocorrer em múltiplas camadas sobre superfícies heterogêneas, onde o número de sítios de adsorção não é constante (Gupta et al., 2022). Essa isoterma, uma equação empírica, é descrita pela Equação 3 e pode ser linearizada conforme a Equação 4.

$$q_e = K_F \cdot (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. (3)}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad \text{Eq. (4)}$$

onde:

q_e : Quantidade de adsorvato sorvido por massa de adsorvente (mg.g^{-1})

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1})

K_F : Constante de Freundlich – capacidade de adsorção

$1/n$: Constante de Freundlich – intensidade de adsorção

2.5.3. Carvão ativado

O carvão ativado é amplamente utilizado como material adsorvente no tratamento de águas residuais, efluentes da indústria de petróleo e gás, processamento de alimentos, produtos farmacêuticos, entre outras aplicações (Garba et al., 2019). Possuindo alta porosidade e grande área superficial, o carvão ativado é geralmente encontrado na forma de pó ou granular, desempenhando um papel crucial em processos catalíticos e de adsorção (Xiao et al., 2020). A Figura 3 ilustra como a área superficial disponível para adsorção em partículas de carvão ativado está diretamente relacionada aos diferentes diâmetros dos poros, permitindo a adsorção eficiente de quantidades significativas de adsorvatos.



Figura 3. Ilustração esquemática da porosidade de uma partícula de carvão ativado (a) e imagem de carvão ativado em pó. Fonte: Adaptado de Mohammad *et al.*, 2008.

2.5.4. Compósitos de carvão ativado e óxidos de ferro

Os compósitos de carvão ativado e óxidos de ferro são amplamente utilizados para remover poluentes de soluções aquáticas devido à sua alta capacidade de adsorção e porosidade, resultantes da alta relação área superficial-volume (Akbari et al., 2019). Esses sistemas podem ser sintetizados misturando-se diferentes proporções de FeCl_3 e FeSO_4 , o que demonstra

eficácia significativa na remoção de contaminantes como metais tóxicos, herbicidas e corantes (Joshi et al., 2019). Além disso, compósitos de carvão ativado com óxido de ferro foram desenvolvidos usando cascas de amendoim como precursor, mostrando-se eficazes na adsorção de corantes tóxicos, como o verde-malaquita (Feiqiang et al., 2018). Outro estudo utilizou um compósito de carbono nanoporoso e óxido de ferro para remover arsênico da água por adsorção (Joshi et al., 2019).

O carvão ativado naturalmente possui propriedades eficazes para remover diversos compostos por adsorção. No entanto, o uso de compósitos de carvão ativado e óxidos de ferro pode oferecer vantagens adicionais. A incorporação de óxidos de ferro na estrutura do carvão pode conferir propriedades magnéticas, o que combina a capacidade de adsorção do carvão com a facilidade de recuperação e reutilização usando um campo magnético, resultando na redução de custos operacionais (Vaddi et al., 2024). Além disso, essa modificação pode trazer outros benefícios, como a capacidade de regenerar o carvão e degradar poluentes através da reação de Fenton (Duan et al., 2020).

2.6. Adsorção de Herbicidas

A remoção de microcontaminantes por adsorção é uma abordagem eficaz e econômica no tratamento de águas residuais. Durante o processo de adsorção, as propriedades dos compostos a serem removidos desempenham um papel crucial (Peralta et al., 2020). As variáveis experimentais que mais influenciam a capacidade de adsorção de herbicidas incluem dosagem do adsorvente, concentração inicial do herbicida, temperatura, características do adsorvente e sua capacidade de adsorção. Diversos tipos de adsorventes são empregados na remoção de herbicidas, abrangendo desde silicatos até materiais carbonáceos (Franco et al., 2022).

A remoção do herbicida Paraquat usando sistemas compostos foi investigada em estudos recentes. Latifeh et al. (2016) utilizaram nanopartículas de Fe₃O₄ revestidas com sílica como adsorventes eficientes para extrair e determinar Paraquat em amostras ambientais. Eles observaram alta capacidade de dispersão, uma elevada relação superfície-massa, e eficiência de extração

rápida. Em outro estudo, Ananpattarachai et al. (2016) exploraram nanocompósitos de diferentes proporções de carvão ativado e nanopartículas de óxido de ferro para remover Paraquat. Eles encontraram que as proporções 7:1, 10:1 e 1:0 de carvão ativado para nanopartículas de óxido de ferro apresentaram maior capacidade de adsorção do Paraquat. A eficácia do adsorvente foi atribuída à presença de pequenas camadas hidrofóbicas de grafite no carvão ativado.

3. Materiais e Métodos

3.1. Matriz aquosa contendo o poluente

Os experimentos deste trabalho foram realizados no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LabTare), Escola de Química, UFRJ. Todos os ensaios foram realizados utilizando como efluente a ser tratado soluções aquosas de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina-dicloreto (Paraquat) com concentrações do poluente próximas a 10 mg.L⁻¹. O composto utilizado como poluente foi adquirido da Sigma-Aldrich.

3.2. Varredura e curva-padrão para quantificação do Paraquat

O comprimento de onda de máxima leitura de solução de Paraquat foi detectado a partir da varredura na faixa de 200-1000 nm. Foi utilizada a absorbância no espectro UV-vis, utilizando o espectrofotômetro UV-1800 da marca Shimadzu com cubetas de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico. As concentrações máximas de soluções de Paraquat estudadas foram selecionadas por se adequarem melhor aos métodos de detecção do equipamento espectrofotômetro UV-vis, dentro do intervalo de absorbância de 0 a 1, onde o valor de absorbância apresenta comportamento linear em relação à concentração do composto. Tanto o resultado da varredura quanto a curva-padrão produzida para a quantificação de Paraquat no espectrofotômetro estão apresentadas no Apêndice A.

3.3. Produção dos compósitos de carvão ativado e óxido de ferro (CA:Fe)

Para a síntese dos compósitos de carvão ativado e hematita foram utilizados carvão ativado em pó comercial 119 (Carbomafra) e os reagentes cloreto de ferro hexahidratado (FeCl₃.6H₂O), sulfato ferroso heptahidratado

($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sódio (NaOH), da marca Sigma-Aldrich. A síntese foi preparada em diferentes razões mássicas CA:Fe (1:1, 5:1 e 10:1).

O nanocompósito foi produzido seguindo uma adaptação das metodologias descritas por Oliveira *et al.* (2003) e Castro *et al.* (2009). O carvão ativado comercial foi impregnado, sob agitação, por 2 horas a $70 \pm 5^\circ\text{C}$, em solução aquosa (400 mL) de FeCl_3 (30 mM) e FeSO_4 (14,4 mM). Após a impregnação, foi gotejado 100 mL de NaOH 5 M sob agitação durante 1 hora. Após a precipitação dos óxidos formados, o material foi filtrado diversas vezes em sistema de filtração a vácuo e lavado com água deionizada até que o permeado atingisse pH neutro. Os compósitos foram secos em estufa a 60°C por 24 horas. A Figura 4 esquematiza o procedimento de síntese dos compósitos adsorventes.

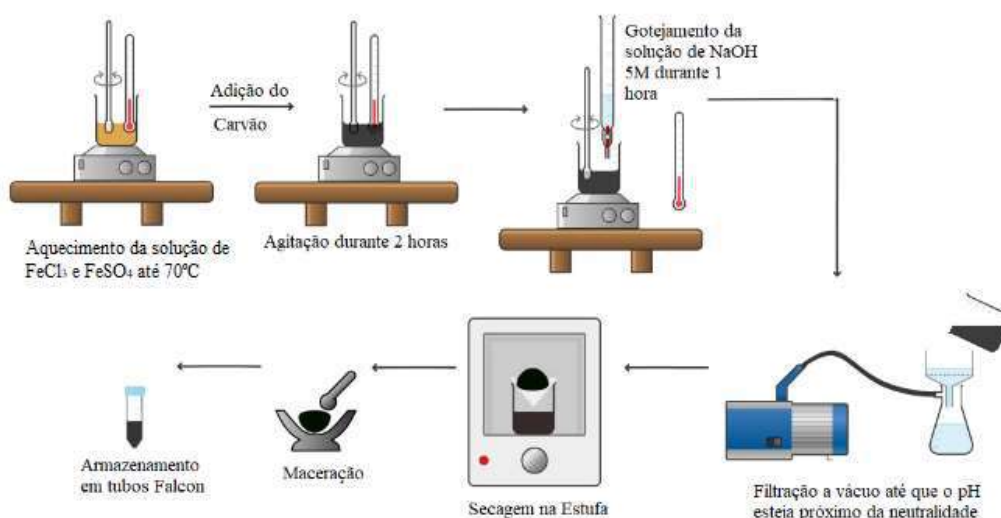


Figura 4. Procedimento experimental para síntese dos compósitos de carvão ativado e óxidos de ferro.

3.4. Isotermas de adsorção

Foram realizados ensaios para determinação das isotermas de adsorção, seguindo a norma ASTM D3860-98 (2020), de todos os materiais adsorventes avaliados, ou seja, todos os nanocompósitos produzidos (CA:Fe 1:1, CA:Fe 5:1 e CA:Fe 10:1) e o carvão ativado Carbomafra 119 utilizado como base,

doravante denominado “CA comercial”. A capacidade de adsorção dos adsorventes foi avaliada variando a dosagem de carvão na faixa de 0 a 2,25 g.L⁻¹. Os ensaios foram realizados em 6 erlenmeyers contendo, cada um, 100 mL de solução de Paraquat (com concentração de aproximadamente 10 mg.L⁻¹) em contato com diferentes massas de carvão. Um experimento em branco foi realizado somente com a solução do herbicida, sem adição do adsorvente.

Os erlenmeyers foram colocados em *shaker* (Nova Ética), com controle de temperatura (25°C) e agitação de 150 rpm, em um primeiro momento, durante 2 horas a fim de se atingir o equilíbrio entre as fases, conforme indicado pela norma. Após verificar que, nesse intervalo de tempo, as isotermas não apresentaram bons ajustes aos modelos avaliados, levantou-se a hipótese de que o equilíbrio não havia sido atingido. Os ensaios foram, então, realizados em períodos de 4 horas, com resultados mais satisfatórios. Em seguida, o material foi filtrado em membrana de 0,45 µm para retenção do carvão suspenso, seguido de leitura da absorbância no espectrofotômetro UV-1800.

A quantidade de Paraquat adsorvido por quantidade de material adsorvente (q_e) foi calculada conforme mostrado na Equação 5:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{M} \quad \text{Eq. (5)}$$

onde:

q_e : quantidade de soluto sorvido por massa de adsorvente (mg.g⁻¹)

C_0 : concentração inicial de Paraquat (mg.L⁻¹)

C_e : concentração residual de Paraquat (após 4 horas de contato) (mg.L⁻¹)

M : massa do material adsorvente empregado (g)

V : volume de amostra líquida contendo Paraquat (L)

Foram ajustados os modelos de Langmuir e Freundlich para o carvão comercial (CA) e para os nanocompósitos de diferentes razões CA:Fe para

descrever o comportamento dos dados experimentais, seguindo as linearizações apresentadas nas equações 2 e 3. Os modelos de isothermas foram ajustados a fim de determinar o adsorvente com melhor capacidade adsortiva para o Paraquat. Além disso, as isothermas ajudam a elucidar a natureza da adsorção em questão.

3.5. Avaliação da cinética de adsorção

Foram realizados ensaios a fim de se entender o comportamento da cinética de adsorção de Paraquat no CA comercial e no compósito que demonstrou melhor capacidade adsortiva no ensaio adsortivo (5:1). Para tal, em cada ensaio, 500 mL de solução de Paraquat com concentração aproximada de 10 mg/L foram colocadas em contato com a massa teórica do adsorvente necessária para se atingir 80% de remoção de Paraquat no equilíbrio ($C_e = 2$ mg/L), calculada a partir das isothermas produzidas. A mistura da solução e do adsorvente foi colocada em agitação no shaker com velocidade de agitação de 150 rpm e temperatura controlada (25°C). A cada 10 minutos, uma alíquota de 10 mL da mistura era retirada do meio para a avaliação da concentração de Paraquat remanescente em solução, seguindo a mesma metodologia descrita no item 3.2, após separação das fases solubilizada e suspensa em filtro-seringa de 0,45 µm.

A partir de tais dados experimentais, verificou-se o ajuste dos mesmos a quatro diferentes modelos cinéticos comumente utilizados para descrever a cinética de adsorção de adsorvatos em solução aquosa, a fim de se verificar quais fenômenos estão envolvidos na cinética da adsorção estudada. Tais modelos relacionam a massa de adsorvato adsorvida por massa de adsorvente em um determinado instante t (q_t , Equação 6) com o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato. Os modelos cinéticos e suas respectivas premissas são discutidas a seguir.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{M} \quad \text{Eq. (6)}$$

- 1) Modelo cinético de pseudo-primeira ordem (assume que a cinética de adsorção se comporta como uma reação química).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \rightarrow \ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad \text{Eq. (7)}$$

- 2) Pseudo-segunda ordem (assume que a cinética de adsorção se comporta como uma reação química).

$$\left(\frac{dq_t}{dt}\right) = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \rightarrow \frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot (q_e)^2} \cdot \frac{1}{t} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \quad \text{Eq. (8)}$$

onde:

q_e : quantidade de soluto sorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_t : quantidade de soluto sorvido por massa de adsorvente no tempo t (mg.g^{-1});

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

k_2 : constante de taxa de adsorção para a cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{s}^{-1}$);

t : tempo (s).

- 3) Modelo de Weber e Morris (considera que a difusão intrapartícula é a etapa determinante na cinética de adsorção).

$$q_t = k_d \cdot t^{0,5} + C \quad \text{Eq. (9)}$$

onde:

q_t : quantidade de soluto sorvido por massa de adsorvente no tempo t (mg.g^{-1});

k_d : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{s}^{-0,5}$);

t: tempo (s);

C: constante relacionada à resistência à difusão (mg.g^{-1}).

4) Modelo de Elovich (Assume que a adsorção ocorre em duas fases: (i) reação inicial rápida, onde o adsorvato se move para locais imediatamente externos; e (ii) um processo lento de difusão das moléculas do adsorvato para os microporos do adsorvente).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot \exp(-\beta \cdot q_t) \rightarrow q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \cdot \ln(t) \text{ Eq. (10)}$$

onde:

α : taxa de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$);

β = constante de dessorção (mg.g^{-1});

q_t = quantidade de adsorvato adsorvida por massa de adsorvente no tempo t (mg.g^{-1});

t = tempo (s).

4. Resultados e Discussão

4.1. Ensaio de adsorção

A Figura 5 apresenta as isotermas não linearizadas para os quatro adsorventes avaliados.

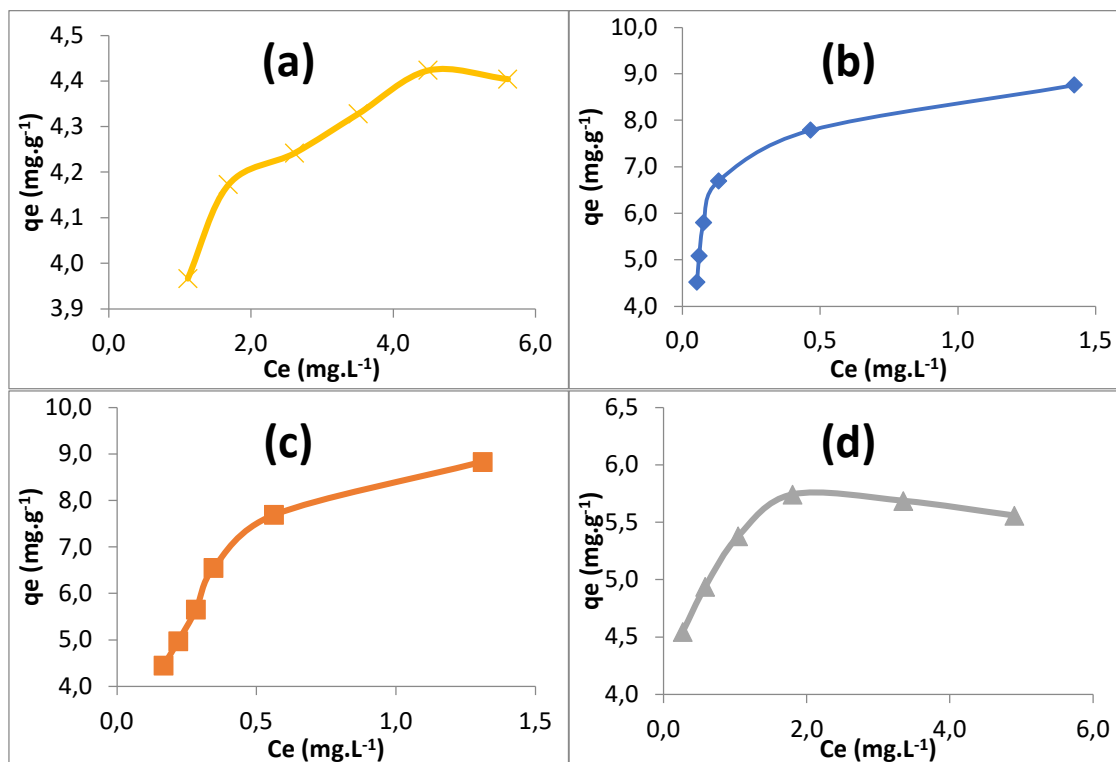


Figura 5. Isotermas de adsorção não-linearizadas para remoção de Paraquat em (a) CA (Carvão ativado comercial); (b) CA:Fe(10:1); (c) CA:Fe(5:1); e (d) CA:Fe(1:1).

Nota-se que todas as isotermas parecem demonstrar comportamento de adsorção entre favorável e muito favorável, de acordo com a classificação apresentada na Figura 2, especialmente aqueles referentes aos nanocompósitos CA:Fe 10:1 e CA:Fe 5:1.

As Figuras 6 e 7 apresentam as formas linearizadas das isotermas de Langmuir e Freundlich, respectivamente, produzidas a partir dos dados de adsorção apresentados na Figura 5, para todos os quatro adsorventes avaliados, bem como suas respectivas regressões lineares e coeficientes de determinação (R^2).

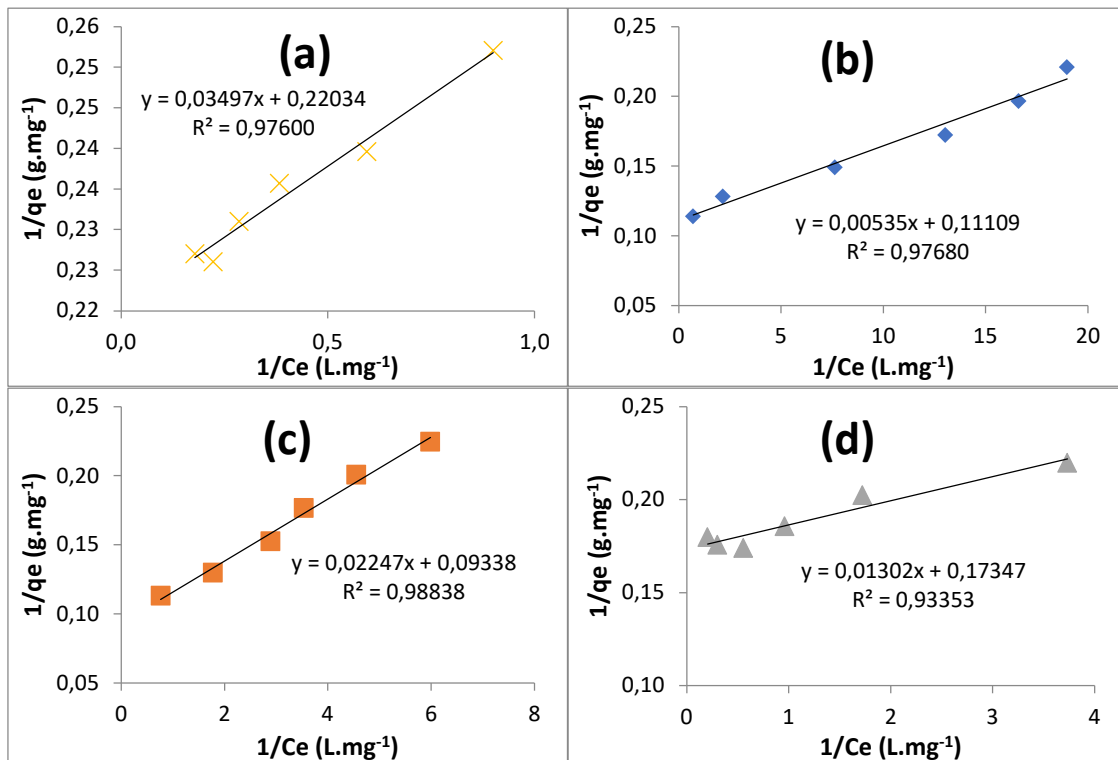


Figura 6. Isotermas de Langmuir linearizadas para remoção de Paraquat em (a) CA (Carvão ativado comercial); (b) CA:Fe (10:1); (c) CA:Fe (5:1); (d) CA:Fe (1:1).

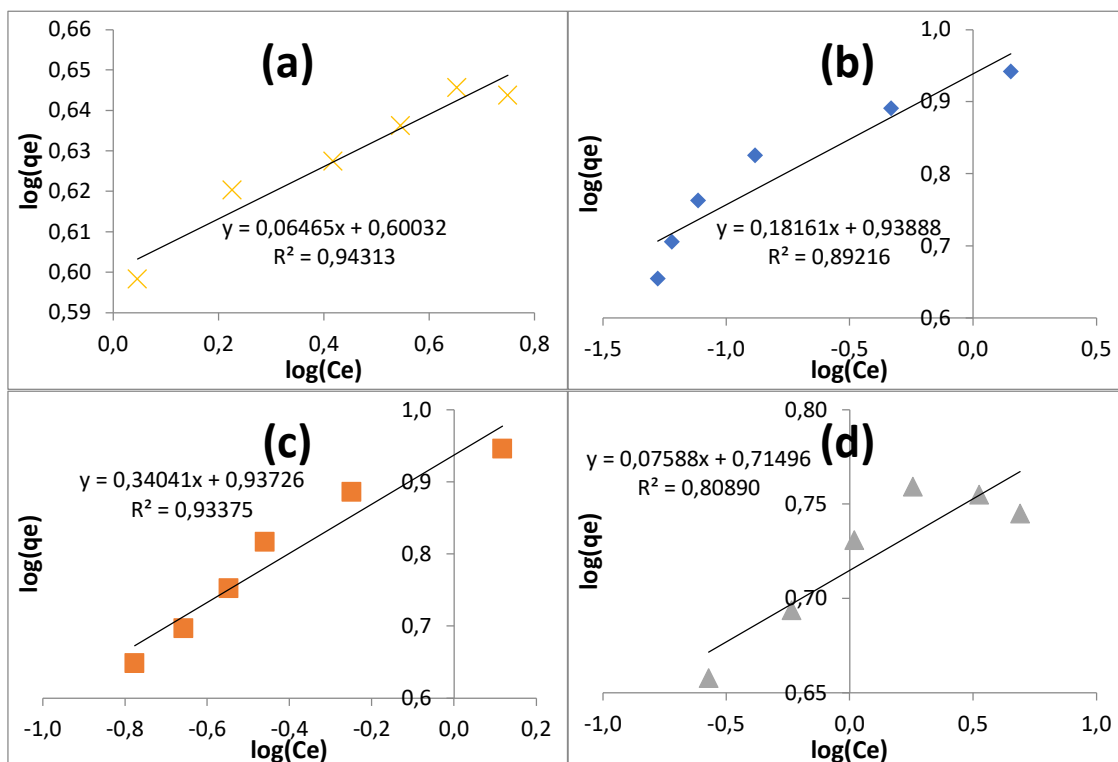


Figura 7. Isotermas de Freundlich linearizadas para remoção de Paraquat em (a) CA (Carvão ativado comercial); (b) CA:Fe (10:1); (c) CA:Fe (5:1); (d) CA:Fe (1:1).

A partir dos dados extraídos das Figuras 6 e 7, é possível obter informações valiosas sobre a natureza dos processos adsorptivos observados para o Paraquat. A Tabela 2 resume os parâmetros dos modelos ajustados das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Tabela 2. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich

Langmuir					
	R ²	a	b	q _{max} (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)
CA	0,9760	0,0350	0,2203	4,5384	6,3008
CA:Fe (10:1)	0,9768	0,0054	0,1111	9,0017	20,7645
CA:Fe (5:1)	0,9884	0,0225	0,0934	10,7089	4,1558
CA:Fe (1:1)	0,9335	0,0130	0,1735	5,7647	13,3233
Freundlich					
	R ²	a	b	1/n	K _F
CA	0,9431	0,0647	0,6003	0,0647	3,9840
CA:Fe (10:1)	0,8922	0,1816	0,9389	0,1816	8,6872
CA:Fe (5:1)	0,9338	0,3404	0,9373	0,3404	8,6549
CA:Fe (1:1)	0,8089	0,0759	0,7150	0,0759	5,1874

Primeiramente, é importante observar que, independentemente do adsorvente utilizado, as isotermas de Langmuir apresentam coeficientes de determinação consideravelmente melhores que as de Freundlich. Isso indica que a adsorção em todos os adsorventes ocorreu prioritariamente por quimissorção, em monocamada, conforme discutido nos itens 2.5.1 e 2.5.2. Esse resultado corrobora outros trabalhos que afirmam que a adsorção do Paraquat se ajusta bem ao modelo de Langmuir. Dehghani *et al.* (2021) obteve um valor de R² de 0,9955 na adsorção de Paraquat em nanocompósitos preparados a partir de óxido de grafeno. Nascimento *et al.* (2020) afirma que o processo de adsorção

do Paraquat por nanocompósitos ocorre em uma monocamada, existindo um número definido de sítios cada um alojando apenas uma molécula adsorvida, que por sua vez não interagem umas com as outras.

Além disso, ao comparar-se os valores de R^2 entre os adsorventes, observa-se que o CA:Fe 5:1 apresentou os valores mais elevados tanto para a isoterma de Langmuir (0,9884) quanto para a de Freundlich (0,9338), sugerindo que este adsorvente apresenta comportamento adsorptivo que pode ser mais bem descrito pelos modelos em questão.

Ademais, um parâmetro importante do ajuste é o valor de $q_{\text{máx}}$, que representa a capacidade máxima de adsorção dos adsorventes avaliados. É possível notar que todos os valores de $q_{\text{máx}}$ obtidos foram positivos, o que não invalida, a princípio, o significado físico desse parâmetro para os materiais testados. O CA:Fe 5:1 demonstra a maior capacidade adsorptiva para o Paraquat ($q_{\text{máx}} = 10,7089 \text{ mg.g}^{-1}$), valor próximo ao observado pelo CA:Fe 10:1 ($q_{\text{máx}} = 9,0017 \text{ mg.g}^{-1}$). Ambos nanocompósitos demonstraram capacidade adsorptiva para o Paraquat consideravelmente superior àquela demonstrada pelo carvão ativado comercial, o que indica que o aspecto adsorptivo do material produzido por si só já é bastante beneficiado pelo processo de coprecipitação dos óxidos de ferro.

Além de todas as vantagens já apresentadas pelo CA:Fe 5:1 em relação aos demais adsorventes, ele ainda apresenta considerável percentual de ferro em sua composição, tornando-o mais favorável do que o CA:Fe 10:1 e do que CA comercial, por óbvio, a ganhos secundários objetivados para esse processo, nomeadamente, magnetismo para facilitar a etapa de separação do adsorvente da dispersão aquosa e possibilidade de atuar como iniciador de processo oxidativo avançado através da reação de Fenton.

Em resumo, o comportamento adsorptivo dos quatro materiais adsorventes estudados (CA, CA:Fe 10:1, CA:Fe 5:1 e CA:Fe 1:1) podem ser descritos pelas Equações 11 - 14, que relacionam a concentração de Paraquat a ser obtida no equilíbrio em função da sua concentração inicial, do volume de efluente a ser tratado e da massa de nanocompósito aplicada no processo adsorptivo.

$$q_e(\text{CA}) = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} = \frac{28,5956 C_e}{1 + 6,3008 C_e} \quad \text{Eq. (11)}$$

$$q_e(1:1) = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} = \frac{186,9158 C_e}{1 + 20,7645 C_e} \quad \text{Eq. (12)}$$

$$q_e(5:1) = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} = \frac{44,5040 C_e}{1 + 4,1558 C_e} \quad \text{Eq. (13)}$$

$$q_e(10:1) = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} = \frac{76,8048 C_e}{1 + 13,3233 C_e} \quad \text{Eq. (14)}$$

onde:

q_e : quantidade de soluto sorvido por massa de adsorvente (mg.g^{-1})

C_0 : concentração inicial de Paraquat (mg.L^{-1})

C_e : concentração residual de Paraquat (mg.L^{-1})

M : massa do material adsorvente empregado (g)

V : volume de amostra líquida contendo Paraquat (L)

q_{\max} : capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1})

K_L : constante de Langmuir (L.g^{-1})

4.2. Ensaios cinéticos

O composto CA:Fe 5:1 e o CA comercial foram utilizados nos ensaios para avaliação da cinética de adsorção. A partir das Equações 11 e 13, estabeleceu-se que as massas de carvão teóricas necessárias para se alcançar 80% de remoção de Paraquat de 500 mL uma solução com concentração inicial de 10 mg.L^{-1} , para o CA comercial e o CA:Fe 5:1, seriam, respectivamente, 0,9513 g e 0,4185 g. As Figuras 8 e 9 ilustram o decaimento da concentração de Paraquat na solução em função do tempo de contato com os adsorventes CA comercial e CA:Fe 5:1, respectivamente.

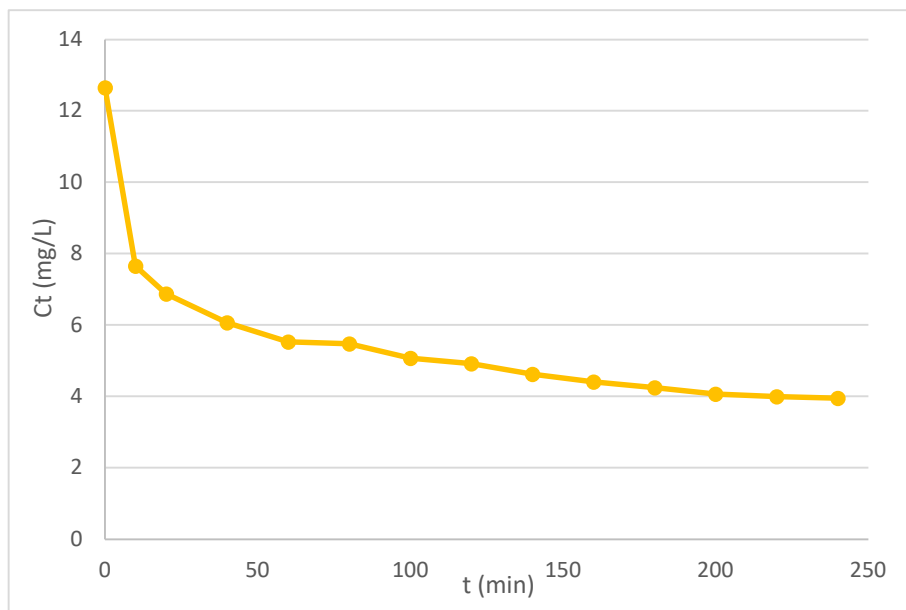


Figura 8. Concentração de Paraquat remanescente na dispersão aquosa em função do tempo de contato com o carvão ativado comercial.

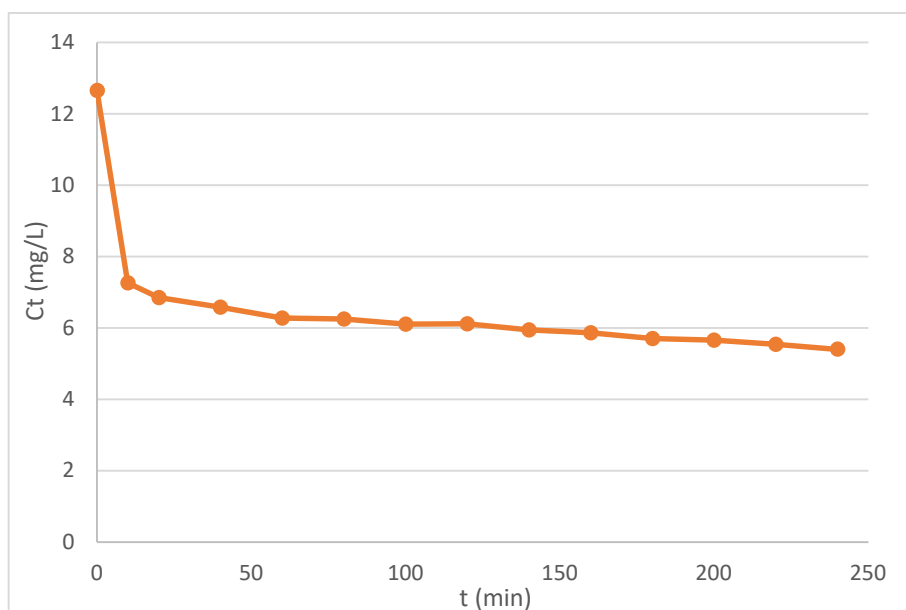


Figura 9. Concentração de Paraquat remanescente na dispersão aquosa em função do tempo de contato com o CA:Fe 5:1.

A partir dos dados apresentados nas Figuras 8 e 9, o comportamento cinético dos dois fenômenos adsorptivos foi ajustado de acordo com os quatro modelos descritos no item 3.5. Tais ajustes estão ilustrados nas Figuras 10 e 11.

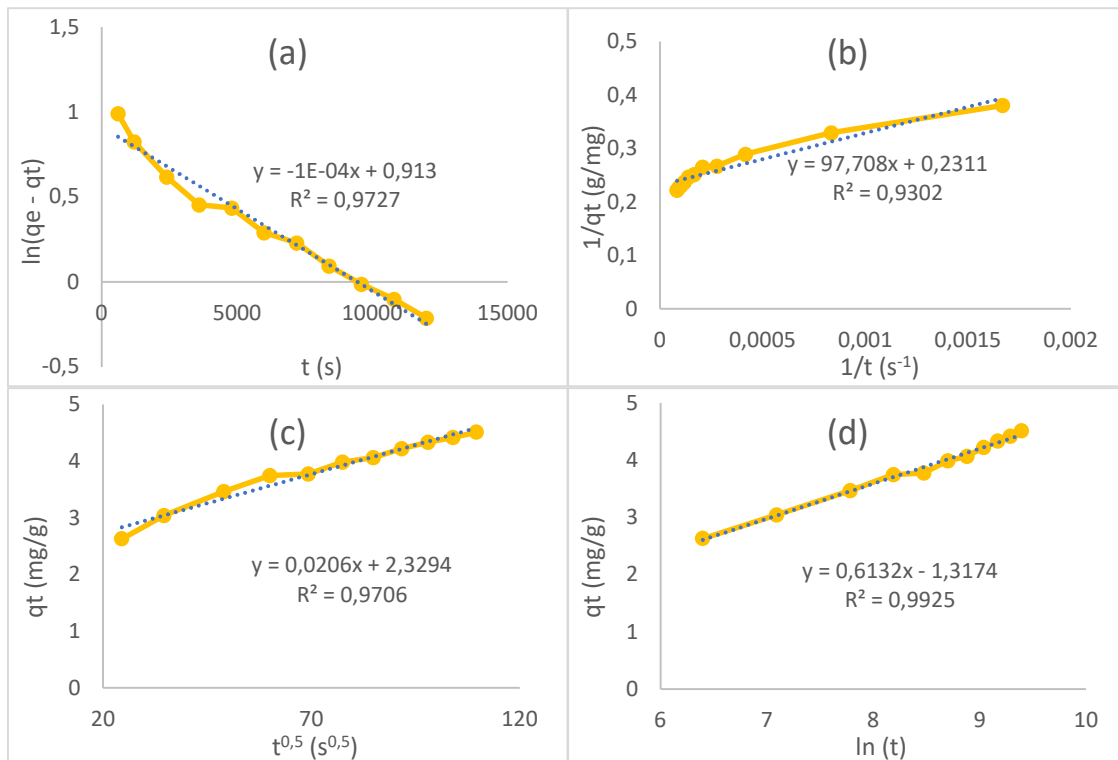


Figura 10. Ajuste dos dados do ensaio cinético utilizando o CA comercial aos modelos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b), Weber e Moris (c) e Elovich (d).

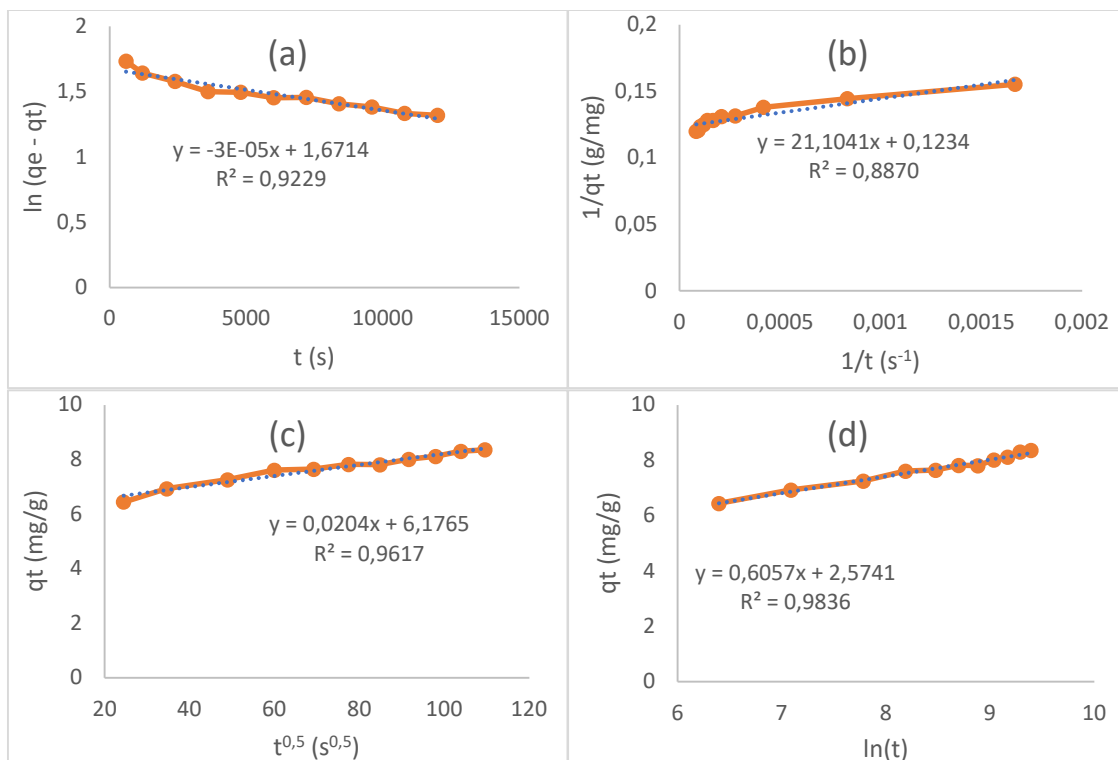


Figura 11. Ajuste dos dados do ensaio cinético utilizando o CA:Fe 5:1 aos modelos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b), Weber e Moris (c) e Elovich (d).

A partir das linearizações apresentadas nas Figuras 10 e 11, é possível perceber que o modelo que melhor ajusta os dados cinéticos de adsorção de ambos os adsorventes é o modelo de Elovich e, portanto, em ambos os casos, a cinética de adsorção é guiada por duas fases: (i) reação inicial rápida, onde o adsorvato se move para locais imediatamente externos; e (ii) um processo lento de difusão das moléculas do adsorvato para os microporos do adsorvente.

As cinéticas de adsorção para o CA comercial e o CA:Fe 5:1 seguem, portanto, as equações 15 e 16, respectivamente.

$$\frac{dq_t}{dt}(CA) = 0,0715 \cdot \exp(-1,6308 \cdot q_t) \quad \text{Eq. (15)}$$

$$\frac{dq_t}{dt}(5:1) = 42,4541 \cdot \exp(-1,6510 \cdot q_t) \quad \text{Eq. (16)}$$

5. Considerações finais

5.1. Conclusões

Este trabalho avaliou a síntese de compósitos de carvão ativado e óxidos de ferro e a avaliação da viabilidade de sua utilização para o tratamento de matrizes aquosas contaminadas com 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina-dicloreto, mais conhecido como Paraquat. Foram produzidos compósitos CA:Fe nas proporções mássicas 1:1, 5:1 e 10:1. A capacidade adsortiva do poluente pelos compósitos produzidos e pelo carvão ativado comercial utilizado como base foi ajustada às isotermas de Langmuir e Freundlich.

O compósito CA:Fe 5:1 demonstrou a maior capacidade adsortiva para o Paraquat ($q_{\max} = 10,7089 \text{ mg.g}^{-1}$) e apresentou maiores valores de R^2 entre os adsorventes tanto para a isoterma de Langmuir (0,9884) quanto para a de Freundlich (0,9338). Os melhores ajustes às isotermas de Langmuir demonstrados por todos os adsorventes indicam que, independente da proporção de óxido de ferro impregnada, a adsorção de Paraquat se dá majoritariamente por quimissorção, formando uma adsorção em monocamada.

Por fim, a avaliação dos modelos cinéticos demonstra que a adsorção do poluente pelos adsorventes segue a lógica descrita pelo modelo de Elovich, que estabelece que adsorção é guiada por duas fases: (i) reação inicial rápida, onde o adsorvato se move para locais imediatamente externos; e (ii) um processo lento de difusão das moléculas do adsorvato para os microporos do adsorvente.

5.2. Sugestões de trabalhos futuros

- Caracterizar os compósitos produzidos por difração de raios X, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.
- Avaliar o potencial de ensaios oxidativos utilizando o compósito como catalisador de Fenton;
- Testes de regeneração do nanocompósito após a adsorção do contaminante estudado.
- Avaliar a eficiência do nanocompósito na remoção de outros poluentes.

6. Referências

ABDEEN, Z.; MOHAMMAD, S. G. Study of the adsorption efficiency of an eco-friendly carbohydrate polymer for contaminated aqueous solution by organophosphorus pesticide. **Open Journal of Organic Polymer Materials**, v. 2014, 2013.

AKBARI, F., KHODADADI, M., HOSSEIN PANAHI, A., & NAGHIZADEH, A. Synthesis and characteristics of a novel FeNi₃/SiO₂/TiO₂ magnetic nanocomposites and its application in adsorption of humic acid from simulated wastewater: study of isotherms and kinetics. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 32385-32396, 2019.

ALBRECHT, A. J. P.; ALBRECHT, L. P.; SILVA, A. F. M. Agronomic implications of paraquat ban in Brazil. **Advances in Weed Science**, v. 40, 2022.

ANANPATTARACHAI, J., APHAIPHAK, P., ARD-ONG, R., KAJITVICHYANUKUL, P., & HUNG, Y. T. Adsorption isotherm and kinetics of paraquat removal using activated carbon/iron oxide composite material. **International Journal of Environment and Waste Management**, v. 17, n. 3-4, p. 189-202, 2016.

ARIFFIN, N., ABDULLAH, M. M. A. B., ZAINOL, M. R. R. M. A., MURSHED, M. F., FARIS, M. A., & BAYUAJI, R. Review on adsorption of heavy metal in wastewater by using geopolymer. In: **MATEC Web of Conferences**. EDP Sciences, p. 01023. 2017.

BHATT, P.; BHANDARI, G.; BILAL, M. Occurrence, toxicity impacts and mitigation of emerging micropollutants in the aquatic environments: Recent tendencies and perspectives. **Journal of Environmental chemical engineering**, v. 10, n. 3, p. 107598, 2022.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Paraquate: regras para uso do estoque remanescente: 2020**. Disponível em: [https:// www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2020/paraquate-regras-para-uso-do-estoque-remanescente](https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2020/paraquate-regras-para-uso-do-estoque-remanescente). Acesso em: 30 de junho de 2023.

BRASIL. Lei nº 9433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos,

regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989 e dá outras providências.

BROMIDA, A. REMOVAL OF PARAQUAT HERBICIDE BY CETYLTRIMETHYL AMMONIUM BROMIDE MODIFIED PINEAPPLE LEAVES. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 23, n. 4, p. 604-612, 2019.

BRUCKMANN, F. S.; SCHNORR, C.; OVIEDO, L. R.; KNANI, S.; SILVA, L. F.; SILVA, W. L.; & BOHN RHODEN, C. R. Adsorption and photocatalytic degradation of pesticides into nanocomposites: a review. **Molecules**, v. 27, n. 19, p. 6261, 2022.

BRUNNER, A. M.; BERTELKAMP, C.; DINGEMANS, M. M.; KOLKMAN, A.; WOLS, B.; HARMSSEN, D.; TER LAAK, T. L. Integration of target analyses, non-target screening and effect-based monitoring to assess OMP related water quality changes in drinking water treatment. **Science of The Total Environment**, v. 705, p. 135779, 2020.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, 1999.

DE, A.; BOSE, R.; KUMAR, A.; MOZUMDAR, S. **Targeted delivery of pesticides using biodegradable polymeric nanoparticles**. New Delhi: Springer India. Vol. 10, pp. 978-81, 2014.

DE FREITAS BIRKHEUER, C.; DE ARAÚJO, J.; REMPEL, C.; MACIEL, M. J. Qualidade físico-química e microbiológica da água de consumo humano e animal do Brasil: análise sistemática. **Revista Caderno Pedagógico**, v. 14, n. 1, 2017.

DEHGANI, Z., GHAEDI, M., SABZEHMEIDANI, M. M., & ADHAMI, E. Removal of paraquat from aqueous solutions by a bentonite modified zero-valent iron adsorbent. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 31, p. 13368-13376, 2020.

DONALD, D. B., SYRGIANNIS, J., HUNTER, F., & WEISS, G. Agricultural pesticides threaten the ecological integrity of northern prairie wetlands. **Science of the Total Environment**, v. 231, n. 2-3, p. 173-181, 1999.

DUAN, Z.; ZHANG, W.; LU, M.; SHAO, Z.; HUANG, W.; LI, J.; LI, Y.; MO, J.; LI, Y.; CHEN, C. Magnetic Fe₃O₄/activated carbon for combined adsorption and Fenton oxidation of 4-chlorophenol. **Carbon**, v. 167, p. 351-363, 2020.

EL NEMR, A.; MOHAMED, F. A.; EL SIKAILY, A.; KHALED, A.; RAGAB, S. Risk assessment of organochlorine pesticides and PCBs in sediment of Lake Bardawell, Egypt. **Blue Biotechnology Journal**, v. 1, n. 3, p. 405, 2012.

FEIQIANG, G., XIAOLEI, L., XIAOCHEN, J., XINGMIN, Z., CHENGLONG, G., & ZHONGHAO, R. Characteristics and toxic dye adsorption of magnetic activated carbon prepared from biomass waste by modified one-step synthesis. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 555, p. 43-54, 2018.

FRANCO, D. S.; GEORGIN, J.; LIMA, E. C.; SILVA, L. F. Advances made in removing paraquat herbicide by adsorption technology: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, p. 102988, 2022.

FRIEDRICH, K., SILVEIRA, G. R. D., AMAZONAS, J. C., GURGEL, A. D. M., ALMEIDA, V. E. S. D., & SARPA, M. Situação regulatória internacional de agrotóxicos com uso autorizado no Brasil: potencial de danos sobre a saúde e impactos ambientais. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 37, 2021.

FU, L.; LI, J.; WANG, G.; LUAN, Y.; DAI, W. Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 217, p. 112207, 2021.

GARBA, Z. N.; ZHOU, W.; LAWAN, I.; ZHANG, M.; YUAN, Z. Enhanced removal of prometryn using copper modified microcrystalline cellulose (Cu-MCC): optimization, isotherm, kinetics and regeneration studies. **Cellulose**, v. 26, p. 6241-6258, 2019.

GILLIOM, R. J.; BARBASH, J. E.; CRAWFORD, C. G.; HAMILTON, P. A.; MARTIN, J. D.; NAKAGAKI, N.; WOLOCK, D. M. **Pesticides in the nation's streams and ground water, 1992–2001**. US Geological Survey, 2006.

GRILLO, R.; PEREIRA, A. E.; NISHISAKA, C. S.; DE LIMA, R.; OEHLKE, K.; GREINER, R.; FRACETO, L. F. Chitosan/tripolyphosphate nanoparticles loaded with

paraquat herbicide: an environmentally safer alternative for weed control. **Journal of hazardous materials**, v. 278, p. 163-171, 2014.

GUPTA, S. A., VISHESH, Y., SARVSHRESTHA, N., BHARDWAJ, A. S., KUMAR, P. A., TOPARE, N. S., ... & KHAN, A. Adsorption isotherm studies of Methylene blue using activated carbon of waste fruit peel as an adsorbent. **Materials Today: Proceedings**, v. 57, p. 1500-1508, 2022.

HUANG, Y.; ZHAN, H.; BHATT, P.; CHEN, S. Paraquat degradation from contaminated environments: current achievements and perspectives. **Frontiers in Microbiology**, v. 10, p. 1754, 2019.

IGHALO, J. O.; ADENIYI, A. G.; ADELODUN, A. A. Recent advances on the adsorption of herbicides and pesticides from polluted waters: performance evaluation via physical attributes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 93, p. 117-137, 2021.

IGWEGBE, C.A; OBA, S.N.; ANIAGOR, C.O.; ADENIYI, A.G.; IGHALO, J.O. Adsorption of ciprofloxacin from water: a comprehensive review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 93, p. 57-77, 2021.

INGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; PARK, J. Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. **Journal of hazardous materials**, v. 367, p. 224-245, 2019.

JAFARI, M., RAHIMI, M. R., ASFARAM, A., GHAEDI, M., & JAVADIAN, H. Experimental design for the optimization of paraquat removal from aqueous media using a fixed-bed column packed with Pinus Eldarica stalks activated carbon. **Chemosphere**, v. 291, p. 132670, 2022.

JOSHI, S., SHARMA, M., KUMARI, A., SHRESTHA, S., & SHRESTHA, B. Arsenic removal from water by adsorption onto iron oxide/nano-porous carbon magnetic composite. **Applied Sciences**, v. 9, n. 18, p. 3732, 2019.

KIM, J. W.; KIM, D. S. Paraquat: toxicology and impacts of its ban on human health and agriculture. **Weed science**, v. 68, n. 3, p. 208-213, 2020.

LANGEVELD, J. G.; POST, J.; MAKRIS, K. F.; PALSMA, B.; KUIPER, M.; LIEFTING, E. Monitoring organic micropollutants in stormwater runoff with the method of fingerprinting. **Water Research**, v. 235, p. 119883, 2023.

LATIFEH, F.; YAMINI, Y.; SEIDI, S. Ionic liquid-modified silica-coated magnetic nanoparticles: promising adsorbents for ultra-fast extraction of paraquat from aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 4411-4421, 2016.

LIU, M.; CHEN, L.; WANG, X.; ZHANG, W.; TONG, Y.; OU, L.; WANG, H. Mercury export from mainland China to adjacent seas and its influence on the marine mercury balance. **Environmental science & technology**, v. 50, n. 12, p. 6224-6232, 2016.

LOBATO, T. C.; HAUSER-DAVIS, R. A.; OLIVEIRA, T. F.; SILVEIRA, A. M.; SILVA, H. A. N.; TAVARES, M. R. M.; SARAIVA, A. C. F. Construction of a novel water quality index and quality indicator for reservoir water quality evaluation: A case study in the Amazon region. **Journal of hydrology**, v. 522, p. 674-683, 2015.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the total environment**, v. 473, p. 619-641, 2014.

MARTINS, T. Herbicida Paraquat: conceitos, modo de ação e doenças relacionadas. **Semina: Ciências biológicas e da saúde**, v. 34, n. 2, p. 175-186, 2013.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-hill, 1993.

MCINTIRE, G. Spoiled by success. **Environment: Science and Policy for Sustainable Development**, v. 14, n. 6, p. 14-29, 1972.

MOHAMMAD, R. R., TAHA, I. I., & OTHMAN, A. M. Preparation of phosphorized granular activated carbon from Beji Asphalt using concentrated H₃PO₄. **Tikrit Journal of Pure Science**, v. 13, n. 3, p. p226-234, 2008.

MONQUERO, P. A.; SILVA, P. D. Comportamento de herbicidas no ambiente. **Matologia: Estudos sobre Plantas Daninhas**, p. 253-294, 2021.

MUSTAPHA, S.; TIJANI, J. O.; NDAMITSO, M. M.; ABDULKAREEM, A. S.; SHUAIB, D. T.; MOHAMMED, A. K. A critical review on geosmin and 2-methylisoborneol in water: sources, effects, detection, and removal techniques. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 193, p. 1-34, 2021.

MUTZNER, L., FURRER, V., CASTEBRUNET, H., DITTMER, U., FUCHS, S., GERNJAK, W., ... & VEZZARO, L. A decade of monitoring micropollutants in urban wet-weather flows: What did we learn?. **Water Research**, v. 223, p. 118968, 2022.

NASCIMENTO, R. F. D.; LIMA, A. C. A. D.; VIDAL, C. B.; MELO, D. D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020.

NICKEL, J. P.; FUCHS, S. Micropollutant emissions from combined sewer overflows. **Water science and technology**, v. 80, p. 2179, 2019.

NURULALIA, L.; MUBIN, N. Effect of paraquat dichloride application to the soil arthropods on the rice field, corn, and oil palm plantation. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, 2021. p. 012045.

PEÑA-GUZMÁN, C.; ULLOA-SÁNCHEZ, S.; MORA, K.; HELENA-BUSTOS, R.; LOPEZ-BARRERA, E.; ALVAREZ, J.; RODRIGUEZ-PINZÓN, M. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. **Journal of environmental management**, v. 237, p. 408-423, 2019.

PERALTA, M. E.; OCAMPO, S.; FUNES, I. G.; ONAGA MEDINA, F.; PAROLO, M. E.; CARLOS, L. Nanomaterials with tailored magnetic properties as adsorbents of organic pollutants from wastewaters. **Inorganics**, v. 8, n. 4, p. 24, 2020.

PRONK, T. E.; HOFMAN-CARIS, R. C. H. M.; VRIES, D.; KOOLS, S. A. E.; TER LAAK, T. L.; STROOMBERG, G. J. A water quality index for the removal requirement and purification treatment effort of micropollutants. **Water Supply**, v. 21, n. 1, p. 128-145, 2021.

ROMAN, E. S.; BECKIE, H.; VARGAS, L.; HALL, L.; RIZZARDI, M. A.; WOLF, T. M. **Como funcionam os herbicidas: da biologia à aplicação**. Passo Fundo: Berthier, 2007.

RUUS, A.; GREEN, N. W.; MAAGE, A.; AMUNDSEN, C. E.; SCHØYEN, M.; SKEI, J. Post World War II orcharding creates present day DDT-problems in The Sør fjord (Western Norway) – A case study. **Marine pollution bulletin**, v. 60, n. 10, p. 1856-1861, 2010.

SALEM, D. M. A.; KHALED, A.; EL NEMR, A. Assessment of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments of the Egyptian Mediterranean Coast. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 39, n. 3, p. 141-152, 2013.

SCHIESARI, L. Defensivos agrícolas: como evitar danos à saúde e ao meio ambiente. **Série boas práticas**, v. 8, 2012.

SCHMITT, G. C.; PANIZ, C.; GROTTTO, D.; VALENTINI, J.; SCHOTT, K. L.; POMBLUM, V. J.; GARCIA, S. C. Aspectos gerais e diagnóstico clinicolaboratorial da intoxicação por paraquat. **Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial**, v. 42, p. 235-243, 2006.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. Chemical transformations I: hydrolysis and reactions involving other nucleophilic species. **Environmental Organic Chemistry**, p. 489-554, 2005.

SILVA, N. C. Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado. 2012. 97 f. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.

SOARES, A. F. S.; SOUZA E SOUZA, L. P. Contaminação das águas de abastecimento público por poluentes emergentes e o direito à saúde. **Revista De Direito Sanitário**, v. 20, n. 2, p. 100-133, 2020.

SYAFRUDIN, M., KRISTANTI, R.A.; YUNIARTO, A.; HADIBARATA, T.; RHEE, J.; AL-ONAZI W.A.; ALGARNI T.S.; ALMARRI A.H.; AL-MOHAIMEED, A.M. Pesticides in drinking water—a review. **International journal of environmental research and public health**, v. 18, n. 2, p. 468, 2021.

VADDI, D. R.; MALLA, R.; GEDDAPU, S. Magnetic activated carbon: A promising approach for the removal of methylene blue from wastewater. **Desalination and Water Treatment**, 2024.

WANG, Y. S., YEN, J. H., HSIEH, Y. N., & CHEN, Y. L. Dissipation of 2, 4-D glyphosate and paraquat in river water. **Water, air, and soil pollution**, v. 72, p. 1-7, 1994.

XIAO, W.; GARBA, Z. N.; SUN, S.; LAWAN, I.; WANG, L.; LIN, M.; YUAN, Z. Preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine B dye. **Journal of Cleaner Production**, v. 253, p. 119989, 2020.

XU, L.; WU, C.; CHAI, C.; CAO, S.; BAI, X.; MA, K.; JIN, X.; SHI, X.; JIN, P. Adsorption of micropollutants from wastewater using iron and nitrogen co-doped biochar: Performance, kinetics and mechanism studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, p. 127606, 2022.

YADAV, I. C.; DEVI, N. L. Pesticides classification and its impact on human and environment. **Environmental science and engineering**, v. 6, p. 140-158, 2017.

ZAMYADI, A.; GLOVER, C. M.; YASIR, A.; STUETZ, R.; NEWCOMBE, G.; CROSBIE, N. D.; HENDERSON, R. Toxic cyanobacteria in water supply systems: data analysis to map global challenges and demonstrate the benefits of multi-barrier treatment approaches. **H2Open Journal**, v. 4, n. 1, p. 47-62, 2021.

ZDARTA, J.; JESIONOWSKI, T.; PINELO, M.; MEYER, A. S.; IQBAL, H. M.; BILAL, M.; NGHIEM, L. D. Free and immobilized biocatalysts for removing micropollutants from water and wastewater: Recent progress and challenges. **Bioresource Technology**, v. 344, p. 126201, 2022.

ZHANG, J.; CHEN, H.; HE, H.; CHENG, X.; MA, T.; HU, J.; ZHANG, L. Adsorption behavior and mechanism of 9-Nitroanthracene on typical microplastics in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 245, p. 125628, 2020.

APÊNDICE A - Espectro UV-vis para o herbicida Paraquat

Nas Figuras 12 e 13 encontram-se o espectro UV-vis do herbicida Paraquat, de onde foi visualizado o comprimento de onda de 257 nm como o ponto de máxima absorvância da curva, e a curva-padrão usada para a quantificação de Paraquat nas soluções aquosas através do espectrofotômetro.

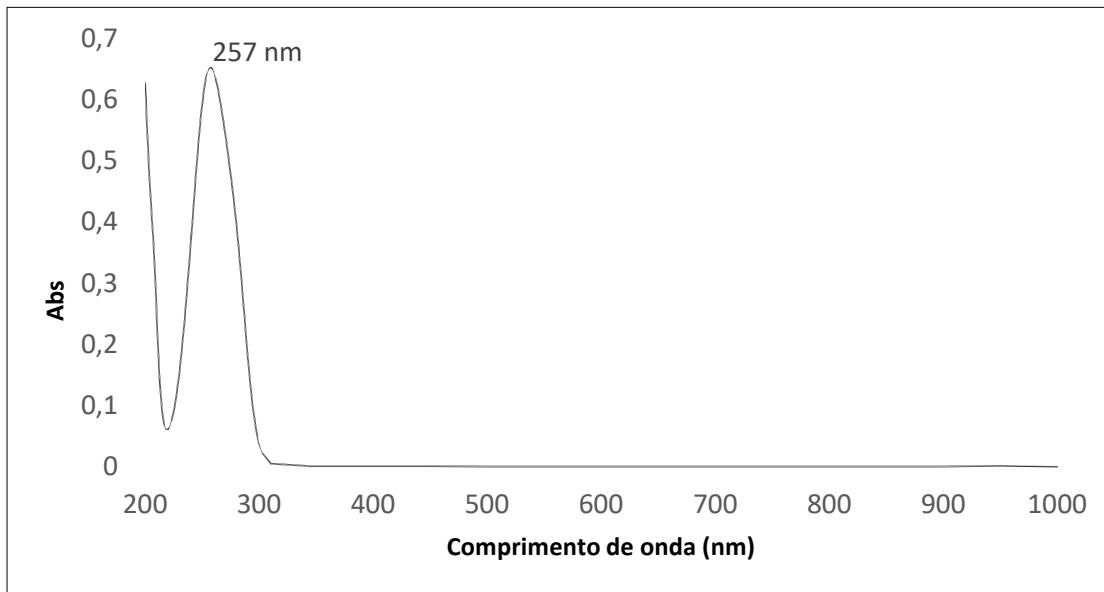


Figura 12 . Espectro UV-vis para o herbicida Paraquat

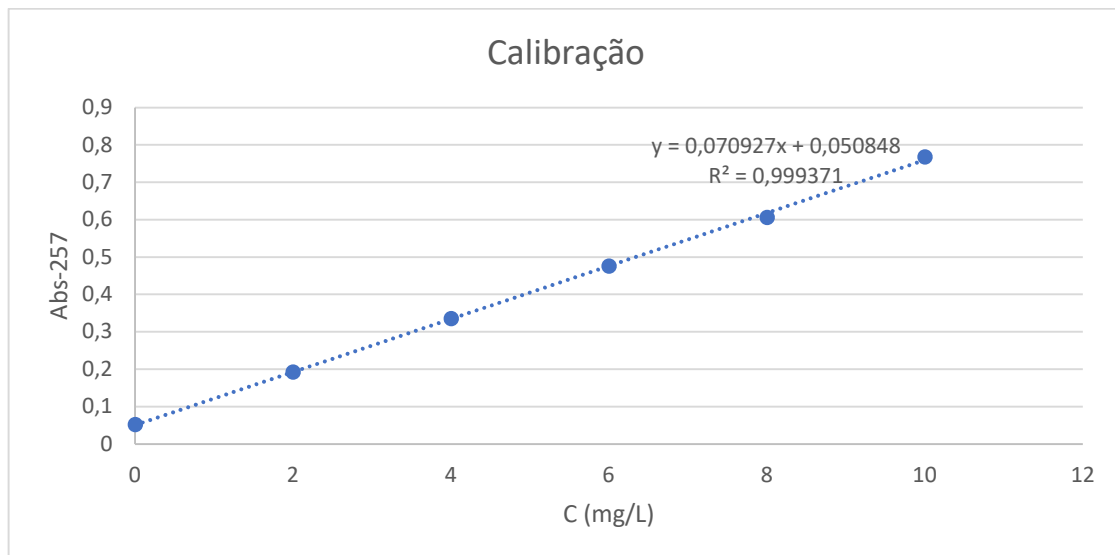


Figura 13. Curva-padrão para verificação da concentração de Paraquat nas soluções aquosas.