

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**TAIS VENDRUSCOLO FINCO**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIN  
POR ADSORÇÃO UTILIZANDO PÓ DE BASALTO**

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**

**TAIS VENDRUSCOLO FINCO**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIN  
POR ADSORÇÃO UTILIZANDO PÓ DE BASALTO**

**Evaluation of the ability to eliminate the herbicide Metribuzin by adsorption  
using basalt powder**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fernanda Batista de Souza  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvane Morés  
Coorientador: Prof. Dr. Claiton Zanini Brusamarello

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**TAIS VENDRUSCOLO FINCO**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIN  
POR ADSORÇÃO UTILIZANDO PÓ DE BASALTO**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 08 de dezembro de 2022.

Fernanda Batista de Souza  
Doutorado em Engenharia Química  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Silvane Morés  
Doutorado em Química  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Claiton Zanini Brusamarello  
Doutorado em Engenharia Química  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Clenio Alberto Finco e Ivanete Vendruscolo Finco, que sempre me apoiaram e me incentivaram a prosseguir com os meus objetivos pessoais e profissionais. Por serem o meu pilar me dando força e suporte nos momentos de dificuldade e também estarem junto comigo nos momentos de alegria.

A minha irmã Débora Vendruscolo Finco, que me ajudou e me apoiou sempre, tanto na conclusão deste trabalho, quanto na vida.

A minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Fernanda Batista de Souza, por ter aceito meu convite para me orientar e compartilhar todo seu conhecimento e tempo para tornar esse trabalho possível. Obrigada por toda paciência, carinho e auxílio durante esse tempo.

A todos os professores e técnicos laboratoriais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Francisco Beltrão, pelo suporte e apoio quando necessário durante a minha graduação.

A Central de Análises, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Pato Branco.

E por fim, a todos que contribuíram de alguma forma para que esse trabalho fosse concluído, fica aqui o meu mais sincero obrigada.

## RESUMO

O uso de agrotóxicos, embora a sua aplicação aumente a produtividade agrícola, gera um conjunto de externalidades negativas, sendo os impactos tanto ambientais quanto para os seres humanos. Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de remoção do herbicida metribuzin em meio aquoso utilizando a técnica de adsorção empregando o pó de basalto como adsorvente. Para caracterização do adsorvente realizou-se a análise morfológica pelo método de MEV (microscopia eletrônica de varredura) e a determinação dos grupos funcionais por meio de FTIR (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier). O MEV indicou uma superfície no pó de basalto irregular, apresentando diversos filamentos e desníveis em sua estrutura, demonstrando locais propícios para ligação do adsorvato durante a adsorção. No FTIR os espectros observados foram comparáveis as feições minerais na faixa de polimerização da sílica, como plagioclásio, piroxênio e olivina, característicos de rochas basálticas, além da presença de picos de H-OH, OH, SiO<sub>2</sub> (principal componente do basalto) e FeO. Para quantificação do herbicida metribuzin, realizou-se a curva de calibração, a partir da absorvância mensurada em espectrofotômetro, pela qual foi possível determinar a concentração do adsorvato após a adsorção. Quanto ao processo de adsorção, o pó de basalto apresentou capacidade máxima de adsorção de 47,43 mg g<sup>-1</sup>, sendo os dados melhores ajustados ao modelo de isoterma linear ( $R^2 = 0,9979$ ). A partir da classificação das isotermas, o adsorvente indicou um processo de adsorção favorável e de fisissorção. Os ajustes termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção para o pó de basalto ocorre de maneira espontânea ( $\Delta G^\circ < 0$ ) e de maneira exotérmica, havendo liberação de calor ( $\Delta H^\circ < 0$ ). Sendo assim, os resultados obtidos demonstraram que o pó de basalto possui eficiência para o processo de adsorção do herbicida metribuzin, sendo uma fonte de matéria-prima economicamente viável e sustentável.

**Palavras-chave:** pó de rocha; isoterma; termodinâmica.

## ABSTRACT

The use of pesticides, although their application increases agricultural productivity, generates a set of negative externalities, with both environmental and human impacts. Thus, the present study aimed to evaluate the ability to remove the herbicide metribuzin in aqueous medium using the adsorption technique using basalt powder as adsorbent. For the characterization of the adsorbent, a morphological analysis was carried out using the SEM method (scanning electron microscopy) and the determination of the functional groups using FTIR (infrared spectroscopy with Fourier transform). The SEM indicated an irregular basalt powder surface, presenting several filaments and unevenness in its structure, demonstrating favorable sites for adsorbate binding during adsorption. In FTIR, the observed spectra were comparable to mineral features in the silica polymerization range, such as plagioclase, pyroxene and olivine, characteristic of basaltic rocks, in addition to the presence of peaks of H-OH, OH, SiO<sub>2</sub> (main component of basalt) and FeO. To quantify the metribuzin herbicide, a calibration curve was performed, based on the absorbance measured in a spectrophotometer, through which it was possible to determine the adsorbate concentration after adsorption. As for the adsorption process, the basalt powder showed a maximum adsorption capacity of 47.43 mg g<sup>-1</sup>, with the data best fitted to the linear isotherm model ( $R^2 = 0.9979$ ). Based on the classification of the isotherms, the adsorbent indicated a favorable adsorption and physisorption process. The thermodynamic adjustments indicated that the adsorption process for the basalt powder occurs spontaneously ( $\Delta G^\circ < 0$ ) and exothermally, with the release of heat ( $\Delta H^\circ < 0$ ). Thus, the results obtained demonstrated that the basalt powder is efficient for the adsorption process of the metribuzin herbicide, being an economically viable and sustainable source of raw material.

**Keywords:** rock dust; isotherm; thermodynamics.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1: Estrutura metribuzin.....</b>	<b>16</b>
<b>Figura 2: Termos básicos do processo de adsorção.....</b>	<b>16</b>
<b>Figura 3: Tipos de isoterma.....</b>	<b>19</b>
<b>Figura 4: Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura .....</b>	<b>27</b>
<b>Figura 5: Curva de calibração metribuzin .....</b>	<b>35</b>
<b>Figura 6: Resultado MEV para o pó de basalto com ampliação 100x, 300x, 1000x e 2000x .....</b>	<b>36</b>
<b>Figura 7: Resultado FTIR para o adsorvente de pó de basalto .....</b>	<b>37</b>
<b>Figura 8: Equilíbrio para os modelos de isoterma Linear, Langmuir e Freundlich .....</b>	<b>40</b>
<b>Figura 9: Gráfico de equilíbrio de modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (DR) .....</b>	<b>40</b>
<b>Figura 10: Ajuste ao modelo de isoterma Linear para diferentes temperaturas utilizando pó de basalto .....</b>	<b>43</b>
<b>Figura 11: Ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir para diferentes temperaturas utilizando o pó de basalto.....</b>	<b>44</b>
<b>Figura 12: Ajuste ao modelo de isoterma de Freudlich para diferentes temperaturas utilizando pó de basalto .....</b>	<b>44</b>
<b>Figura 13: Ajuste para definição dos parâmetros termodinâmicos.....</b>	<b>45</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1: Dados curva de calibração .....</b>	<b>34</b>
<b>Tabela 2: Dados obtidos a partir da curva de calibração .....</b>	<b>35</b>
<b>Tabela 3: Dados do equilíbrio de adsorção do metribuzin para o pó de basalto .....</b>	<b>39</b>
<b>Tabela 4: Constante de equilíbrio de adsorção para os modelos de isotermas .....</b>	<b>41</b>
<b>Tabela 5: Dados dos ajustes das isotermas para as temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C .....</b>	<b>43</b>
<b>Tabela 6: Parâmetros termodinâmicos para a adsorção com pó de basalto</b>	<b>46</b>

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1 Objetivo geral</b> .....	<b>12</b>
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>12</b>
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>13</b>
<b>3.1 Herbicidas</b> .....	<b>13</b>
3.1.1 Herbicidas e a Contaminação das Águas .....	14
3.1.2 Herbicida Metribuzin.....	15
<b>3.2 Adsorção</b> .....	<b>16</b>
3.2.1 Equilíbrio de Adsorção .....	18
3.2.2.1 Isoterma de Langmuir .....	20
3.2.2.2 Isoterma de Freudlich.....	21
3.2.2.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich .....	21
3.2.2 Termodinâmica de Adsorção .....	23
<b>3.3 Basalto</b> .....	<b>24</b>
<b>3.4 Caracterização físico-química de adsorventes</b> .....	<b>26</b>
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	26
3.4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	27
<b>3.5 Adsorção de Metribuzin</b> .....	<b>28</b>
<b>4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS</b> .....	<b>30</b>
<b>4.1 Coleta e Pré-Tratamento do Resíduo</b> .....	<b>30</b>
<b>4.2 Preparo do Adsorvente</b> .....	<b>30</b>
<b>4.3 Caracterização do Adsorvente</b> .....	<b>30</b>
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	31
4.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier .....	31
<b>4.4 Procedimentos Experimentais</b> .....	<b>31</b>

4.4.1 Curva de Calibração do Herbicida Metribuzin .....	31
4.4.2 Equilíbrio e Termodinâmica.....	32
<u>4.4.2.1 Equilíbrio de Adsorção .....</u>	<u>32</u>
<u>4.4.2.2 Termodinâmica de Adsorção .....</u>	<u>33</u>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>34</b>
<b>5.1 Curva de Calibração.....</b>	<b>34</b>
<b>5.2 Caracterização do Adsorvente .....</b>	<b>36</b>
5.2.1 MEV .....	36
5.2.2 FTIR .....	37
<b>5.3 Equilíbrio de Adsorção .....</b>	<b>38</b>
<b>5.4 Termodinâmica de Adsorção .....</b>	<b>42</b>
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>47</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>49</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Embora a aplicação de agrotóxicos aumente a produtividade agrícola, o seu uso intensivo, frequentemente, gera um conjunto de externalidades negativas, bastante documentadas na literatura especializada. Impactos sobre seres humanos vão desde simples náuseas, dores de cabeça e irritações na pele até problemas crônicos, como diabetes, malformações congênitas e vários tipos de câncer. Impactos ambientais também são vários, incluindo contaminação da água, plantas e solo, diminuição no número de organismos vivos e aumento da resistência de pestes (MORAES, 2019). A Organização Mundial da Saúde (OMS) define os agrotóxicos, também chamados de Produtos para Proteção de Plantas (PPPs), como compostos químicos usados no combate a parasitas, incluindo insetos, roedores, fungos e plantas indesejáveis (ervas daninhas). Esses produtos são usados na saúde pública para matar vetores de doenças, como mosquitos, e, na agricultura, para destruir pragas que prejudicam as lavouras (CAMPANALE, 2021).

No Brasil, a presença de agrotóxicos em águas superficiais foi investigada por meio da aplicação do método de triagem baseado em Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massa Quadrupolo-Time of Flight (LC-QTOF MS). Os principais resultados indicaram a triagem de 36 agrotóxicos de diferentes classes no Brasil, sendo herbicida, fungicida e inseticida as classes mais provisoriamente identificadas (BECKER, 2021).

A Organização Internacional do Trabalho (OIT), no ano de 2018, afirmou que os agrotóxicos causam 70 mil intoxicações agudas e crônicas por ano e que evoluem para óbito, em países em desenvolvimento. Outros mais de sete milhões de casos de doenças agudas e crônicas não fatais também são registrados. O Brasil vem sendo o país com maior consumo destes produtos desde 2008, decorrente do desenvolvimento do agronegócio no setor econômico, havendo sérios problemas quanto ao uso de agrotóxicos no país: permissão de agrotóxicos já banidos em outros países e venda ilegal de agrotóxico que já foram proibidos (CARNEIRO *et al.*, 2015). Com base nisso, faz-se necessário desenvolver-se meios de tratamentos que visem minimizar os riscos causados pelos agrotóxicos a saúde e meio ambiente.

Para o presente trabalho, o agrotóxico em análise, considerando seu grau de periculosidade e de uso, será o herbicida metribuzin. O herbicida é utilizado por exemplo na cultura da soja, onde o Brasil se encontra como maior produtor mundial deste grão, segundo a CONAB (2021). Além da soja é utilizado em outras culturas de grande impacto nacional, como batata, café, mandioca, cana-de-açúcar e trigo (ROSSI *et al.*, 2013).

Tendo em vista o uso em larga escala, muitos processos foram propostos para a remoção de metribuzin da água e do lençol freático. Tratamento eletroquímico, oxidação ultravioleta, carvão granular eletro ativado e técnicas de membranas estão entre os métodos mais comumente usados, cada um tem seus méritos e limitações na aplicação (YAHIAOUI *et al.*, 2011).

Diferentes tipos de adsorventes têm sido usados no caso de remoção de metribuzin, como carvão ativado (LOPES, 2017) e casca de banana (AGNOL, 2021). O presente estudo propõe a utilização da rocha vulcânica basáltica como adsorvente. A adsorção pode ser vantajosa em relação aos demais métodos, pois os outros métodos podem apresentar algumas desvantagens, como baixa eficiência, alto custo de operação e manutenção, gerar lodo causando problemas de disposição ou produzir um poluente secundário, o que limita sua aplicabilidade na situação real. Já a adsorção é simples de operar, resolve o desafio do descarte de lodo e pode ser um método eficaz para a remoção de agrotóxicos em soluções aquosas (ALEMU *et al.*, 2018).

Considerando as propriedades de um bom adsorvente, a natureza físico-química é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (NASCIMENTO *et al.* 2014). Devido a isso, a abundante variação na composição química e variação da natureza da superfície dependendo da composição da fonte e tipos de erupção do magma faz com que seja interessante avaliar a capacidade do basalto para a remoção de agrotóxicos de águas residuais por adsorção, sendo este, também, um abundante resíduo da mineração e dos processos de britagem da construção civil, portanto, um passivo ambiental que pode ser valorado pela reciclagem na produção de adsorvente alternativo e de baixo custo.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo do trabalho é avaliar o equilíbrio e a termodinâmica de adsorção do herbicida metribuzin em meio aquoso em adsorvente de baixo custo de pó de basalto.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Produzir um adsorvente de baixo custo utilizando o pó de basalto;
- Caracterizar o adsorvente de pó de basalto a partir das técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR);
- Avaliar o equilíbrio de adsorção de metribuzin em pó de basalto, a partir da análise dos parâmetros ajustáveis de modelos teóricos;
- Avaliar a termodinâmica de adsorção de metribuzin em pó de basalto, a partir da análise dos parâmetros ajustáveis de modelos teóricos;
- Avaliar a remoção de metribuzin em meio aquoso pelos ensaios de adsorção.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Herbicidas

Os herbicidas são agentes biológicos ou substâncias químicas capazes de matar ou suprimir o crescimento de espécies específicas. Entre os agentes biológicos estão os fungos e outros microorganismos. Os herbicidas são compostos por substâncias químicas que se dividem em orgânicas, que envolvem a maioria dos herbicidas utilizados atualmente, ou inorgânicas, que compreendem produtos utilizados para controle de plantas daninhas no passado, como o NaCl e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ROMAN *et al.*, 2005).

Os herbicidas possuem locais específicos para agir, denominados “sítios de ação”, aos quais se ligam inibindo funções vitais na planta. A maioria dos sítios localizam-se em enzimas ou são enzimas. De forma geral, os herbicidas podem ser divididos em duas classes com respeito a forma de aplicação: ao solo e as folhas. Os herbicidas aplicados ao solo se movem das raízes para as folhas (translocados via xilema). Já os herbicidas aplicados as folhas podem ser divididos, ainda, em herbicidas de contato, que reagem rapidamente no ponto de contato e não se movem nos sistemas internos das plantas (não translocados), e herbicidas sistêmicos, que são absorvidos pela planta e translocados, tanto pelo floema, quanto pelo xilema, aos seus sítios de ação, que são, normalmente, as regiões de crescimento ativo, de reprodução ou de armazenamento (se movimentam das folhas para os pontos de crescimento das plantas) (MARCHI *et al.*, 2008).

Ao se ligar ao sítio de ação, a molécula herbicida paralisa ou retarda reações bioquímicas (enzimáticas), e por consequência a planta não consegue formar aminoácidos essenciais para seu desenvolvimento, desta forma, levando a sua morte. Entretanto, existem também alguns herbicidas, que interferem na fotossíntese, tanto bloqueiam o transporte de elétrons no fotossistema II como recebem elétrons do fotossistema I. Os inibidores do fotossistema I são muito utilizados como dessecante, e representados por duas moléculas bastante conhecidas (paraquat e diquat), atuam bloqueando o fluxo de elétrons se ligando a aceptores, criando peróxidos que destroem os tecidos da planta. São herbicidas não seletivos, ou seja, afetam tanto

monocotiledôneas quanto dicotiledôneas, atuam tão rapidamente que são classificados como herbicidas de contato por não ter uma translação significativa, agem rapidamente no organismo da planta, trazendo um efeito em um curto prazo. Os inibidores do fotossistema II são similares aos inibidores do fotossistema I quanto a dinâmica de ação, se ligam a plastoquinona bloqueando o fluxo de elétrons, criando peróxidos e destruindo membranas das plantas. Uma característica marcante do efeito desses herbicidas é a clorose progressiva das nervuras, existem várias moléculas pertencentes a esse mecanismo de ação, como Atrazina (SIQUEIRA, 2022).

### 3.1.1 Herbicidas e a Contaminação das Águas

Em um copo de água potável podem estar presentes 27 tipos diferentes de agrotóxicos. Esta é a realidade de um em cada quatro municípios brasileiros, localizados em estados como Tocantins, Mato Grosso do Sul, São Paulo e Santa Catarina, onde o nível de contaminação é bastante elevado, segundo o estudo *Por Trás do Alimento*, feito pelas organizações Agência Pública, Repórter Brasil e Public Eye, realizado em 2019. A pesquisa expõe números sobre a contaminação das águas por agrotóxicos no Brasil, a partir de dados disponibilizadas no Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano – SISAGUA –, de responsabilidade do Ministério da Saúde. São Paulo, Santa Catarina, Minas Gerais, Paraná, Mato Grosso e Rio Grande do Sul estão entre os estados continuamente contaminados, e apresentam o maior número de cidades onde o mesmo agrotóxico foi encontrado na água por quatro anos consecutivos (2014-2017). Apenas 13,7% das amostras não apresentaram presença de agrotóxicos (TANIGUCHI, 2019).

Outro dado preocupante é a mistura dos agrotóxicos na água. Na União Europeia, há um esforço para restringir a mistura de substâncias: o máximo permitido é  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , somando todos os agrotóxicos encontrados. No Brasil, somando todos os limites permitidos para cada um dos agrotóxicos monitorados, a mistura de substâncias na água pode chegar a  $1.353 \mu\text{g L}^{-1}$  sem soar nenhum alarme. O valor equivale a 2.706 vezes o limite europeu, e ainda não se tem ideia do que essa mistura de fato causa e o que acontece com a água do Brasil (TANIGUCHI, 2019).

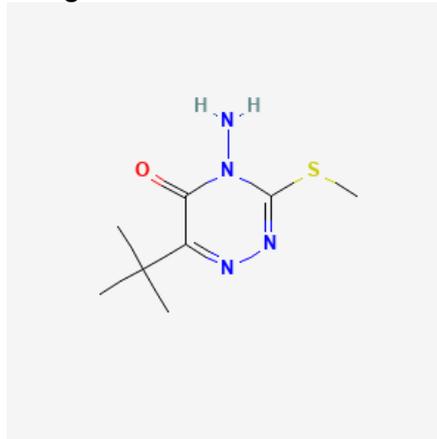
### 3.1.2 Herbicida Metribuzin

O metribuzin é um herbicida seletivo, de ação sistêmica, do grupo químico das triazinas, que contém o ingrediente ativo metribuzin apresentado na forma de suspensão concentrada (SC). Sua utilidade é eficaz para o controle de plantas infestantes de folhas largas nas culturas de batata, café, mandioca, cana-de-açúcar e soja em aplicação pré-emergência, na cultura do trigo em aplicação pós-emergência e na cultura do tomate nas aplicações em pré e pós-emergência da cultura e das plantas daninhas (PRENTISS, 2022).

Lançado no ano de 1970 pela empresa Bayer, comercializado pelo nome Sencor, esse herbicida seletivo age inibindo a reação de Hill durante o processo de fotossíntese bloqueando o transporte de elétrons fotossintéticos do fotossistema II, fazendo com que o mecanismo de alimentação das plantas seja interrompido, levando-as a morte (LEBARON *et al.*, 2008).

Nomeado segundo a IUPAC como 4-amino-6-tert-butyl-3-methylsulfanyl-1,2,4-triazin-5-one, o metribuzin apresenta massa molar de  $214,29 \text{ g mol}^{-1}$  e fórmula molecular  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OS}$  possuindo um único grupo N-amino na posição 4 do anel conforme pode ser observado na Figura 1. É um herbicida assimétrico com resistência curta e solubilidade em água relativamente alta ( $1050 \text{ mg L}^{-1}$ ) (LEBARON *et al.*, 2008), além de apresentar classificação toxicológica II, ou seja, é altamente tóxico e seu potencial de periculosidade ambiental também pode ser classificado como II, sendo um produto muito perigoso ao meio ambiente (BAYER, 2017).

**Figura 1: Estrutura metribuzin**



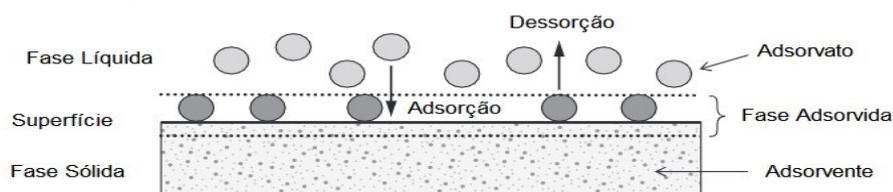
Fonte: PubChem (2021)

### 3.2 Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos se concentram sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente (NASCIMENTO *et al.* 2014).

Ao alterar as propriedades da fase líquida (por exemplo, concentração, temperatura, pH), as espécies adsorvidas podem ser liberadas da superfície e transferidas de volta para a fase líquida. Este processo reverso é conhecido como dessorção (WORCH, 2012). O esquema pode ser observado na Figura 2.

**Figura 2: Termos básicos do processo de adsorção**



Fonte: Adaptado de Worch (2012).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção, a qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção. Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como: a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorbato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (NASCIMENTO *et al.* 2014).

Dentro da estrutura da teoria de adsorção, o equilíbrio de adsorção e sua descrição matemática são de grande importância. O conhecimento dos dados de equilíbrio de adsorção fornece a base para avaliar os processos de adsorção e, em particular, para o projeto do adsorvedor. Informações sobre o equilíbrio em um sistema adsorbato/adsorvente considerado são necessárias, por exemplo, para caracterizar a capacidade de adsorção de poluentes da água, selecionar um adsorvente apropriado e assim projetar o adsorvedor. A posição de equilíbrio em um sistema, depende da força das interações adsorbato/adsorvente e é significativamente afetada pelas propriedades do adsorbato e do adsorvente, mas também pelas propriedades da solução aquosa, como temperatura, valor de pH e ocorrência de adsorbatos concorrentes (WORCH, 2012).

Normalmente, os equilíbrios de adsorção não são estabelecidos instantaneamente. Isso é particularmente verdadeiro para adsorventes porosos. A transferência de massa da solução para os locais de adsorção dentro das partículas adsorventes é restringida por resistências de transferência de massa que determinam o tempo necessário para atingir o estado de equilíbrio. O progresso temporal do processo de adsorção é referido como cinética de adsorção. A taxa de adsorção é geralmente limitada por processos de difusão em direção à superfície externa do adsorvente e dentro das partículas adsorventes porosas. Investigações na cinética de adsorção são

necessárias para esclarecer os mecanismos de transferência de massa de limitação de taxa e para avaliar os parâmetros de transferência de massa característicos. Os parâmetros de transferência de massa, juntamente com os dados de equilíbrio, são dados de entrada essenciais para a determinação dos tempos de contato necessários em batelada (WORCH, 2012).

Por fim, sendo o movimento uma propriedade inalienável da matéria e a energia a grandeza que caracteriza este estado de movimento, é compreensível que às transformações, sejam elas físicas ou químicas, estejam associadas variações energéticas. A termodinâmica é a parte das ciências físicas que examina tais variações e, portanto, de amplo domínio e aplicação (NASCIMENTO *et al.* 2014).

O fluxo de energia entre sistema e vizinhança pode ser empregado com critério de espontaneidade. Aqueles em que a energia deixa o sistema são denominados de exergônicos ( $\Delta G < 0$ ) e, portanto, espontâneos. Contrariamente, quando a energia aporta no sistema ( $\Delta G > 0$ ), o processo é dito endergônico, e é não espontâneo. A estimativa dos valores para os parâmetros termodinâmicos da adsorção é de grande utilidade e importância. Dentre outros pontos, permite: determinar se o processo é factível, isto é, espontâneo; se é regido majoritariamente por contribuições entálpica ou entrópica; estimar a capacidade de adsorção máxima do adsorvente; fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente; indicar a natureza do processo (fisissorção ou quimissorção), além de favorecer o entendimento do estudo mecanístico. (NASCIMENTO *et al.* 2014).

### 3.2.1 Equilíbrio de Adsorção

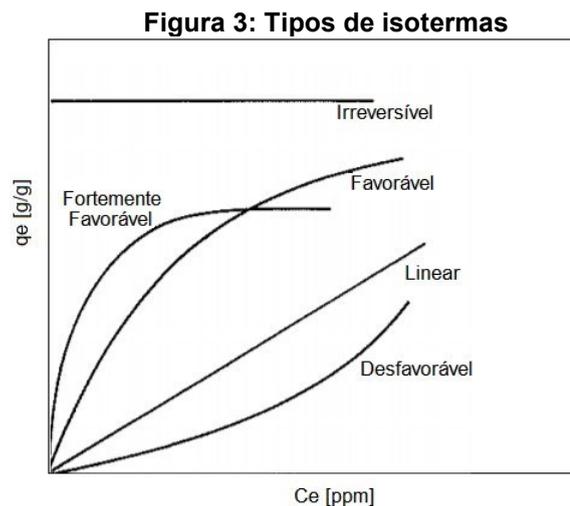
O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando o adsorvente entra em contato com o adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de

adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) é determinada (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A equação para determinação  $q_e$  é dada pela Equação 1.

$$q_t = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (1)$$

Sendo  $q_t$  a capacidade de adsorção no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_i$  a concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_f$  a concentração final do pesticida ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  o volume da solução (L) e  $m$  a massa de adsorvente (g).

As isotermas podem ser classificadas de acordo com a relação entre a concentração da solução e a quantidade adsorvida (TADINI *et al.*, 2016) conforme mostrado na Figura 3.



Fonte: Adaptado de McCabe; Smith; Harriot (1993).

Ao analisarmos as diversas formas de isotermas, podemos obter informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção. A isoterma linear representa que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma favorável representa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e a isoterma irreversível e a desfavorável demonstram que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase

líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente (MOREIRA, 2008).

### 3.2.2.1 Isoterma de Langmuir

Langmuir se fundamenta na teoria da adsorção aplicada a superfícies homogêneas, onde há a formação de uma camada monomolecular, baseando-se na ideia de que cada sítio ativo acomoda apenas uma unidade adsorvida e que a energia é distribuída igualmente para todos os sítios (MORAIS, 2014). A Equação 2 representa a isoterma de Langmuir, que possui forma hiperbólica e só ocorre quando a condição de equilíbrio é alcançada (LIU, LIU, 2008).

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

Quando  $K_L$  ( $L \text{ mg}^{-1}$ ) representa a constante de Langmuir,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) indica a concentração de adsorvato no equilíbrio,  $q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a constante relacionada à energia de adsorção e  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a razão entre a quantidade de adsorvato e o adsorvente no equilíbrio (FERNANDES, 2008; ATKINS e PAULA, 2008).

O modelo de Langmuir ainda apresenta o parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ) que indica uma adsorção favorável quando os valores são acima de zero e abaixo de um (FERNANDES, 2008). Ou seja, para valores  $0 < R_L < 1$  a isoterma é favorável, já para  $R_L = 1$  a isoterma é linear e para  $R_L = 0$  o comportamento da curva é constante, ou seja, isoterma irreversível (ARAUJO *et al.*, 2009).

O fator de separação pode ser calculado pela Equação 3, sendo,  $R_L$  o fator de separação (adimensional),  $K_L$  a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir ( $L \text{ mg}^{-1}$ ) e  $C_0$  a concentração inicial de adsorvato na fase fluida ( $\text{mg L}^{-1}$ ) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$R_l = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (3)$$

Sendo considerada um modelo de isoterma fortemente favorável onde a capacidade de adsorção máxima pode ser obtida em baixa concentração de adsorvato, normalmente é aplicada nos estudos de equilíbrio da adsorção (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

### 3.2.2.2 Isoterma de Freundlich

Proposto originalmente por Boedeker em 1885 e popularizado por Freundlich em 1905, a isoterma de Freundlich é utilizada para adsorção de compostos em soluções líquidas, sendo desenvolvida com base nas pesquisas sobre a adsorção de compostos orgânicos em carvão vegetal (TADINI *et al.*, 2016). O modelo de Freundlich considera aspectos opostos ao modelo anterior como a presença de multicamadas heterogêneas e a distribuição logarítmica de sítios ativos (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Esse modelo pode ser utilizado para correlacionar dados em adsorventes heterogêneos para uma vasta faixa de concentração, correspondendo a uma distribuição exponencial das entalpias de adsorção (TADINI *et al.*, 2016) sendo descrito pela Equação 4.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

No qual  $K_F$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a constante de Freundlich que indica a capacidade de adsorção,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração de adsorvato em equilíbrio e  $n$  é um parâmetro que indica o desenvolvimento da isoterma. Valores de  $n$  que se encontram no intervalo entre 1 e 10 demonstram uma adsorção favorável (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Semelhante à equação de Langmuir, o modelo de Freundlich também é bastante utilizado em processos gerais de adsorção apresentando comportamento de isoterma favorável (LIU, LIU, 2008).

### 3.2.2.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich

A isoterma de Dubinin-Radushkevich é aplicada para distinguir se o processo de adsorção é de natureza física ou química, através do cálculo da energia livre (E) do sistema, a qual é definida sendo a energia necessária para a transferência de um mol de adsorvato até a superfície do adsorvente (LIMA, 2013). Baseando-se no modelo de Dubinin-Radushkevich, a vizinhança da superfície do sólido é caracterizada por uma série de equipotenciais superficiais tendo o mesmo potencial de adsorção (FÁVERE *et al.*, 2010).

A isoterma é similar ao modelo de Langmuir, mas não assume superfície homogênea ou energia potencial constante. A isoterma de Dubinin-Radushkevich pode ser representada pela Equação 5.

$$q_{eq} = q_m \cdot e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (5)$$

Sendo  $q_e$  a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $\beta$  a constante relacionada a energia de adsorção ( $\text{mol}^2 \text{KJ}^{-2}$ ) e  $\varepsilon$  o potencial de adsorção ( $\text{KJ mol}^{-1}$ ).

A utilização da isoterma DR em metodologias de adsorção a partir de soluções aquosas é semelhante ao modelo de adsorção gasosa, desta forma, a obtenção do potencial de adsorção ocorre do mesmo modo apenas substituindo as variáveis de pressão por variáveis de concentração (HU; ZHANG, 2019). Sendo assim, para soluções aquosas  $\varepsilon$  pode ser calculado por meio da Equação 6.

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (6)$$

Na qual R é a constantes dos gases ideais ( $\text{KJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), T é a temperatura do processo de adsorção (K) e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Logo, a equação de Dubinin-Radushkevich é representada pela Equação 7.

$$q_e = q_m e^{(-\beta [RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})]^2)} \quad (7)$$

Ademais, o parâmetro  $\beta$  pode ser utilizado posteriormente para estimar a energia livre do processo de adsorção, denominada pela letra  $E$  ( $\text{KJ mol}^{-1}$ ), a qual pode ser calculada pela Equação 8. Essa informação pode distinguir se o procedimento é fisissorção ( $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ou quimissorção ( $E > 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (FÁVERE *et al.*, 2010).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (8)$$

### 3.2.2 Termodinâmica de Adsorção

A temperatura é um fator diretamente influenciador no processo de adsorção. Como a maioria dos efluentes residuais não são encontrados sob temperatura ambiente, logo deve-se levar em consideração as variações térmicas do sistema envolvidas e seus impactos nos processos adsorptivos. O aumento da temperatura do efluente líquido em que o adsorvato se encontra pode levar ao deslocamento do equilíbrio da adsorção, bem como ocasionar um aumento na difusão das espécies químicas na superfície ou no interior do adsorvente (SILVA, 2018).

Uma vez que a temperatura envolve transformações químicas e físicas com significativas variações energéticas, quando o fenômeno de adsorção atinge o equilíbrio é possível estimar e determinar os parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo e delinear sua viabilidade (TRAN *et al.*, 2016).

O fluxo de energia que ocorre no sistema pode ser analisado de acordo com a espontaneidade do processo. Processos onde a energia deixa o sistema são denominados exotérmicos ( $\Delta G < 0$ ) e são considerados espontâneos, já processos endotérmicos ocorrem quando a energia é cedida ao sistema ( $\Delta G > 0$ ) e são considerados não espontâneos. Assim, na adsorção a uma dada temperatura, se a variação de energia de Gibbs relativa ao processo for negativa o processo ocorrerá espontaneamente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

No sentido da termodinâmica de reação, para a adsorção, a variação na energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) ( $\text{J mol}^{-1}$ ) pode ser calculada pela Equação 9 (LIU, LIU, 2008).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_{eq} \quad (9)$$

Em que, T é a temperatura absoluta do sistema (K), R é a constante de gases ideais ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) e  $K_{eq}$  a constante de equilíbrio do processo (unidade da constante calculada pelo modelo que descreve o equilíbrio). Porém sabe-se que a energia de Gibbs também é função da variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) ( $\text{J mol}^{-1}$ ) bem como a variação da entropia padrão ( $\Delta S^\circ$ ) ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) do sistema, logo, para uma dada temperatura ela pode ser expressa pela Equação 10 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (10)$$

Substituindo a Equação 9 na Equação 10 e fazendo alguns ajustes matemáticos obtém-se a Equação 11 na qual é possível determinar por regressão linear a entropia e entalpia do sistema através do gráfico de  $\ln(K_{eq})$  versus  $1/T$  (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\ln k_{eq} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (11)$$

A estimativa e a interpretação dos parâmetros termodinâmicos tais como a variação da energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ), variação da entalpia padrão ( $\Delta H^\circ$ ) e variação da entropia padrão ( $\Delta S^\circ$ ) podem fornecer informações relevantes sobre o processo adsorptivo na remoção de poluentes, tais como a espontaneidade do processo, heterogeneidade, contribuições da entalpia e entropia envolvidas, grau de afinidade entre adsorvato e adsorvente, capacidade máxima de adsorção dos adsorventes, natureza dos tipos de mecanismos envolvidos (fisissorção ou quimissorção) e a energia envolvida no processo (EDI *et al.*, 2015). Após atingir um estado final de equilíbrio, os parâmetros termodinâmicos da adsorção podem ser estimados por meio de dados de equilíbrio e de isotermas (SILVA, 2018).

### 3.3 Basalto

O basalto vesicular é uma rocha vulcânica formada pelo resfriamento rápido da lava na superfície da terra. É composto de cálcico-plagioclásio e augita  $(\text{CaMgFe})\text{Si}_2\text{O}_6$ ,

cálcico-plagioclásio refere-se a cristais que contêm mais anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) do que albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) em termos molar. O basalto é essencialmente composto por  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  além de outros óxidos como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  (ESAIFAN *et al.*, 2016). Pedra-pomes e escória são os tipos de rocha basáltica vesicular mais abundantes. Pedra-pomes é uma rocha branca ou cinza finamente porosa espumosa com bolhas de ar e rica em sílica (félsica), enquanto que a escória é texturalmente macrovesicular e mais densa que a pedra-pomes, rocha deficiente em sílica (máfica) possuindo cores diferentes que variam do vermelho ao preto, dependendo da composição do seu mineral. O basalto vesicular é abundante em muitas partes do mundo, como Europa Ocidental, América Central, Oeste da América do Sul, parte oeste e norte do cinturão do Pacífico, Arábia Saudita, África Central e África Oriental (ALEMU *et al.*, 2016).

Por cobrir cerca de 70% da superfície terrestre, é considerada uma matéria-prima industrial de alto potencial devido à sua disponibilidade em larga escala, alta homogeneidade, baixa impureza, alta estabilidade química, reciclabilidade e reatividade não tóxica com água e ar. Além disso, o teor relativamente alto de sílica e alumina do basalto permite seu uso como matéria-prima barata para a síntese de adsorventes (ESAIFAN *et al.*, 2016).

O pó de basalto, atualmente, se faz presente em um resíduo conhecido industrialmente como pó de rocha. O pó de rocha se trata do principal resíduo dos processos de britagem e corte de rochas na exploração mineral. A utilização deste resíduo tem ocorrido principalmente na agricultura, utilizando o pó de rocha como fertilizante ou para realizar o tratamento do solo (NETO, 2018). No entanto ainda existem poucas literaturas que estudaram a capacidade adsorptiva do basalto presente no pó de rocha. Como principais trabalhos que utilizaram o pó de basalto como adsorvente tem-se Alemu *et al.* (2016), que utilizou pó de basalto para remover cromo VI ( $\text{Cr VI}$ ) de solução aquosa, Esaifan *et al.* (2016), que utilizou o pó de basalto para sintetizar uma zeólita por ativação alcalina, o que aumentou as propriedades de adsorção da rocha, e Hwang *et al.* (2018), que utilizou o pó de basalto também para sintetizar uma zeólita, para realizar a adsorção de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Neste último caso a ativação foi ácida. Todos os trabalhos obtiveram sucesso em remover seus adsorvatos em estudo.

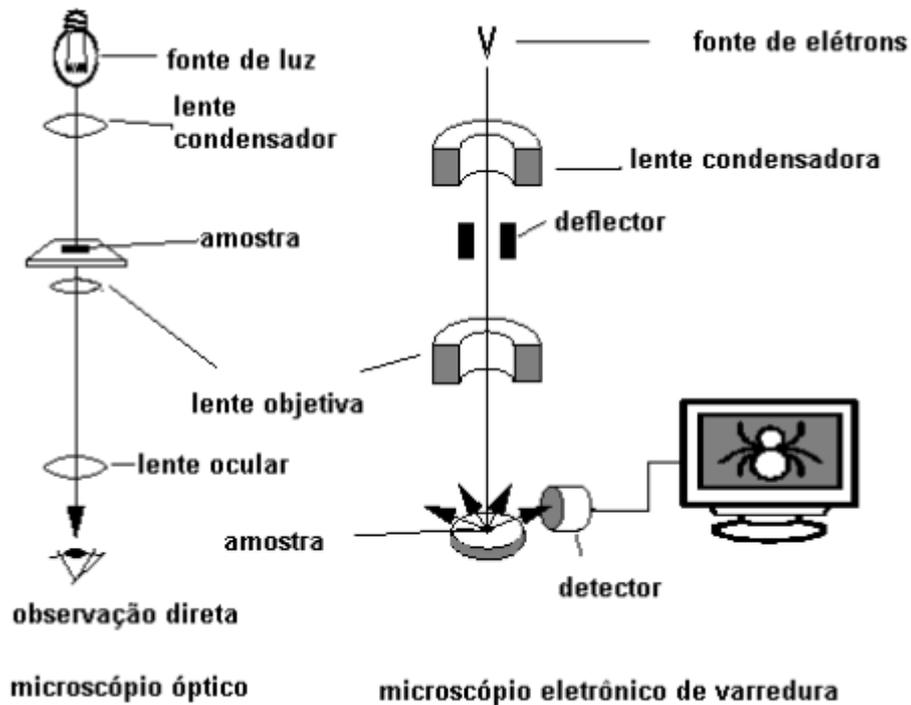
### 3.4 Caracterização físico-química de adsorventes

#### 3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro no lugar de fótons (utilizados em um microscópio óptico convencional) para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo (DEDAVID *et al.*, 2007).

Sendo assim, a técnica de MEV permite a captura de imagens dos adsorventes em ampliações determinadas, de modo a visualizar a superfície do material e sua morfologia. As imagens são representadas em tons preto e branco detalhando a emissão de elétrons secundários e retroespalhados transmitida pelas amostras (DUARTE *et al.*, 2003). É possível por meio das imagens notar a porosidade do adsorvente, a qual não é visível a olho nu.

**Figura 4: Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura**



Fonte: Adaptado de DeDavid et al (2007)

### 3.4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A FTIR consiste, basicamente, na geração de um interferograma, utilizando-se de um interferômetro tipo Michelson ou configuração derivada, que é formado por um espelho fixo, um espelho móvel e um divisor de feixe. A radiação que atravessa o divisor é separada, parte é direcionada ao espelho fixo e parte ao espelho móvel, onde é refletida e passa novamente pelo divisor de feixe e é recombinada, no qual um filme semireflector bissecta o plano de dois espelhos (beam splitter). Os espectros são obtidos pelo cálculo da transformada de Fourier do referido interferograma, reproduzidos na forma de um gráfico de tempo contra a intensidade do sinal denominado interferograma (CUNHA *et al.*, 2014).

A radiação no infravermelho atravessa a amostra a ser analisada, a radiação transmitida é comparada com aquela transmitida na ausência de amostra. O espectrômetro registra o resultado na forma de uma banda de absorção, fornecendo evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à

interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam (SILVERSTEIN, 2000).

Cada molécula, grupo orgânico ou inorgânico, apresenta uma banda espectral específica no espectro vibracional. Sendo, os picos formados pela análise FTIR relativamente estreitos e estão geralmente relacionados à vibração de uma ligação química própria, ou grupo funcional presente na amostra em análise (MOVASAGHI *et al.*, 2008).

### 3.5 Adsorção de Metribuzin

O processo de adsorção de metribuzin através do uso de pó de basalto ainda não possui estudos, no entanto, o estudo da remoção de metribuzin de efluentes por adsorção possui acervo, como é o caso da análise de Santana *et al.* (2017), que desenvolveu carvão ativado a partir de bambu para remoção de metribuzin de solução aquosa. Os resultados mostraram que o carvão ativado apresentou um percentual de remoção, em 1 hora, superior a 60%, com o preenchimento dos sítios ativos do carvão ativado produzido ocorrendo em ritmo acelerado. A taxa de contaminante removido foi aumentada com o tempo de contato herbicida/carvão ativado. O equilíbrio foi alcançado em diferentes momentos, mas, em 24 horas de reação, verificou-se que o sistema estava em equilíbrio, com remoção do contaminante metribuzin em 92,90%. Pelas isotermas observou-se pelos valores de  $R^2$  obtidos que para o metribuzin, os dados tiveram um melhor ajuste para a isoterma de Freundlich. Além disso, o carvão produzido apresentou alta capacidade de adsorção para o metribuzin, sendo de 756,47mg g<sup>-1</sup>.

Outros recursos residuais também foram utilizados para o processo de adsorção do herbicida metribuzin, como o uso de endocarpo de coco da baía para a síntese de carvão ativado, conforme Mangueira (2014), o qual mostra o processo de produção do carvão e sua ativação com sulfato de alumínio. O carvão apresentou área superficial de 610 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> e passou por diversos estudos de equilíbrio de maneira a alcançar a adsorção máxima do herbicida. O melhor modelo de equilíbrio a partir dos dados foi o descrito pela

isoterma de Freundlich. O estudo mostrou que a capacidade dos adsorventes foi proporcional a sua área superficial onde a adsorção máxima obtida foi de 12,07 mg·g<sup>-1</sup>.

Por fim, o trabalho realizado por Agnol (2021), teve como objetivo avaliar a capacidade de remoção do herbicida Metribuzin utilizando a técnica de adsorção empregando a casca de banana como biossorvente (BB) e carvão ativado de casca de banana (CB) comparando-a com um carvão ativado comercial de casca de coco (CC). Quanto ao processo de adsorção, o BB apresentou melhor ajuste ao modelo de Dubinin-Radushkevich, o CB ao modelo de Langmuir, já o CC ao modelo de Freundlich. Observou-se que os três adsorventes indicaram um processo de adsorção favorável e de fisissorção. Os ajustes termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção para o BB e para o CB não ocorreram de maneira espontânea ( $\Delta G^\circ > 0$ ), porém ocorreram de maneira exotérmica, havendo liberação de calor ( $\Delta H^\circ < 0$ ), da mesma forma que o CC, porém o carvão comercial indicou um processo de adsorção espontâneo, ou seja,  $\Delta G^\circ < 0$  (AGNOL, 2021).

## **4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS**

### **4.1 Coleta e Pré-Tratamento do Resíduo**

O resíduo utilizado para o preparo do adsorvente foi o pó de basalto, que foi obtido pela universidade em uma indústria remineralizadora de solos localizada em Paula Freitas, Paraná. Como o resíduo já se encontrava em forma de pó, com granulometria menor que 200 mesh, não foi necessário triturar o material, visto que, seguindo as metodologias de Alemu et al. (2018), o pó de basalto utilizado estava nesta faixa de granulometria.

O pré-tratamento foi realizado de acordo com a metodologia de Alemu et al. (2018), onde o pó de basalto foi lavado com água destilada e posteriormente seco em estufa a 105°C por 24 horas. Após isso, o pó foi retirado da estufa e posto em dessecador para resfriar até a temperatura ambiente e ser utilizado nos experimentos de adsorção.

### **4.2 Preparo do Adsorvente**

Além do pré-tratamento do adsorvente, foi necessário a realização de um tratamento químico de superfície no pó de basalto, visto que ensaios prévios de adsorção utilizando apenas o pó de basalto in natura não obtiveram os resultados esperados.

Para o tratamento químico do pó de basalto, seguiu-se a metodologia de Hwang et al. (2018), que realizou o tratamento ácido no material. Para o tratamento, o basalto foi inserido em uma solução de ácido clorídrico (HCl) 1 mol L<sup>-1</sup>, na proporção de 10g de pó de basalto/200mL da solução de HCl, e então submetido a agitação mecânica sobre chapa de aquecimento em 80°C por 2 horas. O objetivo deste tratamento, era realizar a remoção do óxido de ferro, que é indesejável na síntese de um adsorvente. Após o término da agitação, o basalto tratado quimicamente foi filtrado a vácuo e deixado secando em estufa a 120°C por mais 12 horas antes de seu novo teste como adsorvente.

### **4.3 Caracterização do Adsorvente**

As análises de caracterização do adsorvente foram realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

#### 4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Por meio da técnica de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), é possível obter informações sobre as características morfológicas das amostras de maneira a investigar a formação dos materiais além da distribuição de seus poros. Inicialmente, foi realizado o tratamento químico e secagem na estufa a 120°C do pó de basalto. Posteriormente a análise de MEV foi realizada pela central de análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Pato Branco, por meio do equipamento HITACHI TM3000, obtendo-se imagens com ampliação de 100x, 300x, 1000x e 2000x para o adsorvente.

#### 4.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) tem como propósito identificar a constituição do material, ou mais especificamente, de seus grupos funcionais de maneira a estabelecer relações entre eles e a capacidade de adsorção. A técnica utilizada para o FTIR foi a pastilha de KBr, e foi aplicada ao basalto antes do processo de realizar-se o processo de adsorção. A análise foi realizada pela central de análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Câmpus Pato Branco, por meio do equipamento Frontier, Perkin Elmer (Universal ATR).

### 4.4 Procedimentos Experimentais

#### 4.4.1 Curva de Calibração do Herbicida Metribuzin

Para o ajuste da curva de calibração do pesticida metribuzin foi utilizado o herbicida comercial Sencor Tide 480 produzido pela empresa Bayer, o qual apresenta uma concentração de 480 g L<sup>-1</sup> de metribuzin.

Inicialmente, foi preparada uma solução com concentração de 1 g L<sup>-1</sup> do herbicida, e a partir desta solução inicial foram preparadas soluções diluídas em diferentes concentrações do herbicida, variando em 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 27 e 30 mg L<sup>-1</sup>. Posteriormente foi feita a curva de calibração e verificação da equação da reta a partir do gráfico de concentração versus absorvância.

A linearidade do processo foi refletida a partir do coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>), obtido por meio do ajuste linear do gráfico. Caso R<sup>2</sup> seja próximo a 1, os resultados obtidos apresentam relação diretamente proporcional à concentração de analito na amostra. Outro fator importante, obtido por meio da reta, é a sensibilidade (a) a qual é definida pela inclinação da curva, ou seja, o coeficiente angular da reta e expressa a variação da resposta em função da concentração de herbicida na água.

#### 4.4.2 Equilíbrio e Termodinâmica

O ensaio de equilíbrio foi realizado em batelada de acordo com os valores de pH (pH = 3) e temperatura (T = 25 °C) determinados por Behloul et al. (2017), enquanto os ensaios de termodinâmica foram realizados em 4 temperaturas distintas (T = 25 °C, T = 35 °C, T = 45 °C e T = 55 °C) para o processo de adsorção.

O percentual de remoção do herbicida foi calculado por meio da Equação 12, de modo que C<sub>i</sub> é a concentração inicial do pesticida (mg L<sup>-1</sup>) e C<sub>f</sub> é a concentração final (mg L<sup>-1</sup>).

$$\%remoção = \frac{C_i - C_f}{C_i} 100 \quad (12)$$

##### 4.4.2.1 Equilíbrio de Adsorção

Para os ensaios de equilíbrio, 1 g da amostra de pó de basalto tratado quimicamente foi adicionado individualmente a 50 mL da solução do Metribuzin nas concentrações de 5, 25, 50, 75, 100, 150, 175 e 200 mg L<sup>-1</sup>, as quais foram depositadas em Erlenmeyers de 250 mL. Após o ajuste de pH, para 3 por meio da adição de hidróxido de sódio (NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>) ou ácido clorídrico (HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>), as amostras foram

submetidas a agitação constante de 250 rpm durante 24 horas em incubadora shaker NT 712 da marca Nova Técnica.

Em seguida as amostras foram filtradas em papel-filtro e mediu-se a absorbância em espectrofotômetro UV-Vis da marca EVEN, modelo EV-ESPECDF-BI, para determinação da concentração final de cada alíquota. Por fim, realizou-se os ajustes das isotermas por meio dos modelos teóricos não lineares de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich e modelo Linear.

#### 4.4.2.2 Termodinâmica de Adsorção

Os ensaios termodinâmicos foram realizados da mesma maneira que os ensaios de equilíbrio, mantendo a massa de pó de basalto constante e variando as concentrações de Metribuzin. As temperaturas utilizadas foram 25, 35, 45 e 55 °C, de modo que as amostras foram submetidas a agitação constante de 250 rpm durante 24 horas em incubadora shaker NT 712 da marca Nova Técnica.

Os resultados foram analisados com base nas isotermas, sendo possível calcular através da variação da temperatura os parâmetros termodinâmicos tais como variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), a variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) do processo de adsorção por meio das Equações 8, 9 e 10, descritas anteriormente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Curva de Calibração

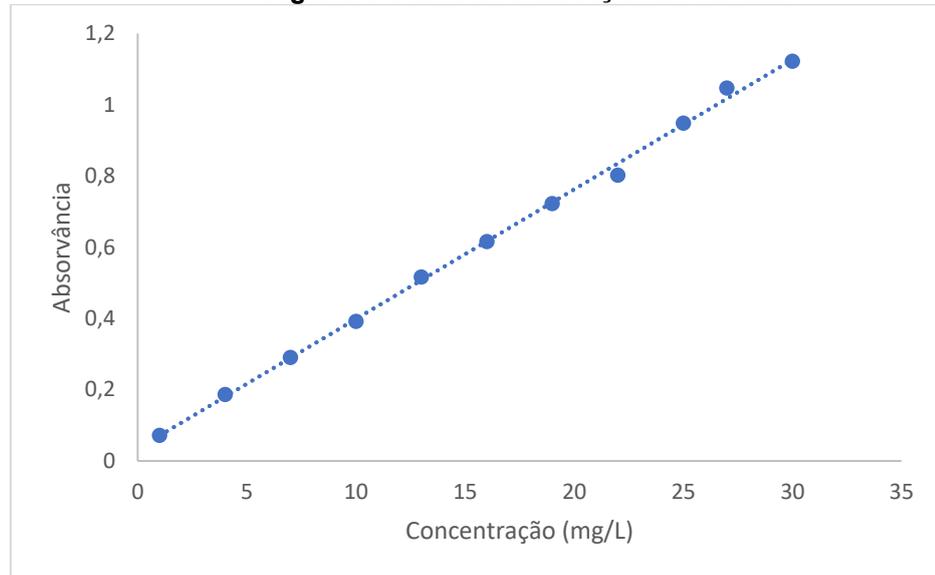
Para o ajuste da curva de calibração utilizou-se o comprimento de onda de 292 nm, seguindo a metodologia de Agnol (2021). Variando a concentração do herbicida e medindo os valores de absorvância em duplicata, foi possível então construir a curva de calibração do Metribuzin, de modo que a absorvância média obtida pode ser observada na Tabela 1.

**Tabela 1: Dados Curva de Calibração**

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Absorvância média
1	0,071
4	0,186
7	0,290
10	0,391
13	0,516
16	0,615
19	0,722
22	0,802
25	0,948
27	1,047
30	1,122

**Fonte: Autoria própria (2022).**

A curva de calibração é plotada fazendo o gráfico de Concentração vs. Absorvância, conforme observado na Figura 5, e é utilizada para quantificação do metribuzin em soluções aquosas após a realização dos ensaios de adsorção.

**Figura 5: Curva de Calibração Metribuzin**

**Fonte: Autoria própria (2022).**

A partir da curva de calibração foi possível obter parâmetros importantes a respeito do processo, os quais, podem ser observados na Tabela 2.

**Tabela 2: Dados obtidos a partir da curva de calibração**

Medida	Resposta
Equação da Curva	$y = 0,0364x + 0,0343$
Coefficiente de Correlação ( $R^2$ )	0,9982
Sensibilidade (Abs L $mg^{-1}$ )	0,0364

**Fonte: Autoria própria (2022).**

A equação gerada a partir da linha de tendência, plotada no gráfico da Figura 2, permite realizar o cálculo da concentração (x) em  $mg L^{-1}$  a partir de dados distintos de absorvância (y) dentro de uma faixa linear. Essa faixa é determinada através do Coeficiente de Correlação, de modo que, quanto mais próximo de 1 menor o erro residual da curva (SIQUEIRA-MOURA *et al.*, 2008). Conforme observado, para esse caso, o coeficiente de correlação apresentou valor de 0,9982 demonstrando que o Metribuzin apresenta comportamento linear, com um erro residual de apenas 0,18%. Além disso, considerando que a sensibilidade é a capacidade do método em distinguir, com

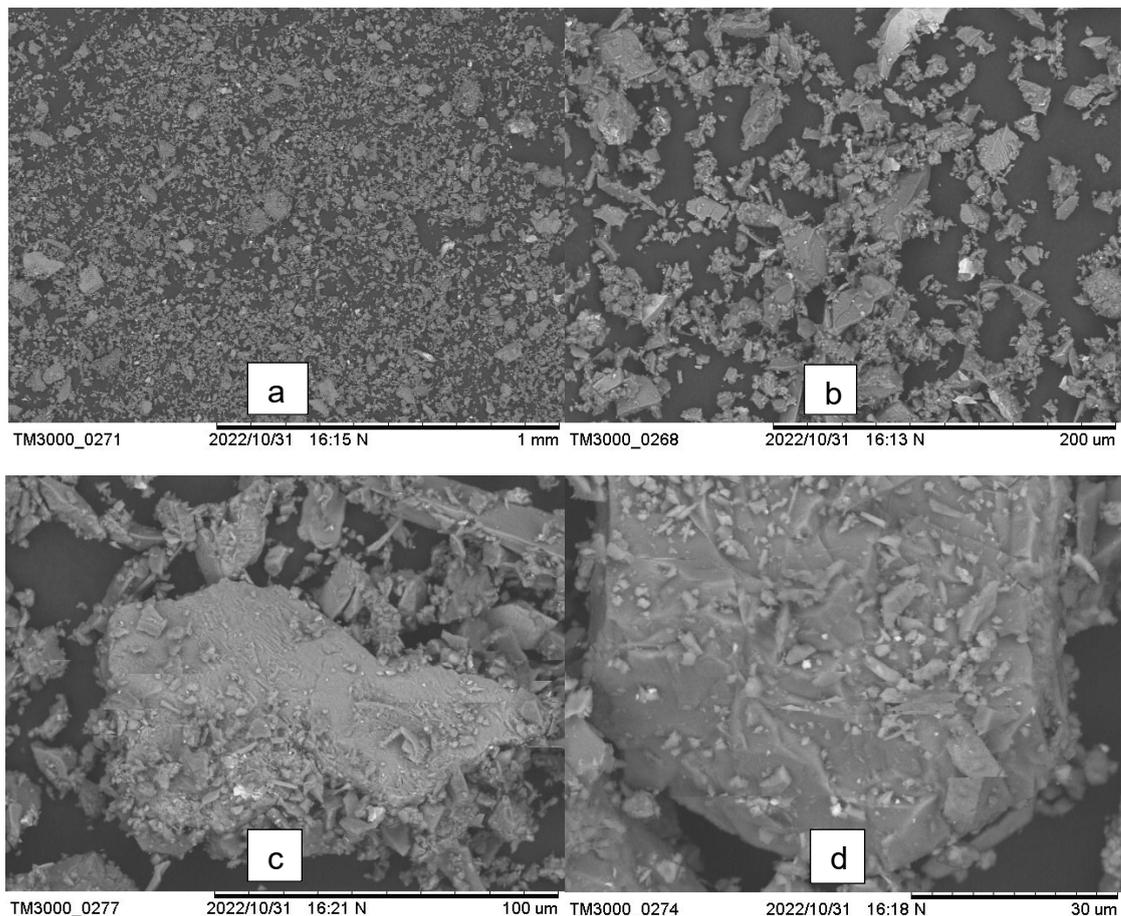
determinado nível de confiança, duas concentrações próximas (AMARANTE, 2001), o resultado relativamente alto demonstra confiabilidade nos dados da curva de calibração.

## 5.2 Caracterização do Adsorvente

### 5.2.1 MEV

A Figura 6 representa os resultados da microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o pó de basalto tratado quimicamente. As imagens se encontram ampliadas em 100x, 300x, 1000x e 2000x.

**Figura 6: Resultado MEV para o pó de basalto com ampliação de 100x (a), 300x (b), 1000x (c) e 2000x (d)**



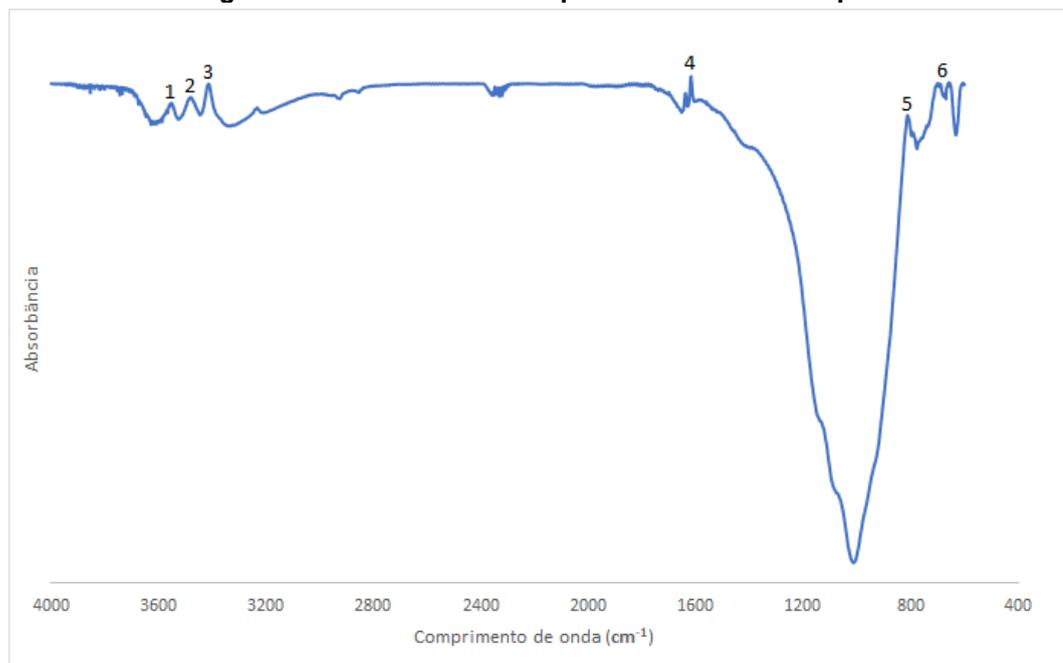
Fonte: Autoria própria (2022).

As imagens mostram que o pó de basalto possui uma superfície irregular, apresentando diversos filamentos (figura d) e desníveis em sua camada. Pode-se observar também a presença de partículas de diferentes tamanhos, que se encontram agregadas (figura a). Nascimento (2014) fala que intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR *et al.*, 2004). Ou seja, para o processo de adsorção, não é o ideal as partículas estarem agregadas, como neste caso, pois isso pode diminuir a área superficial, que é a área em que ocorre a adsorção.

### 5.2.2 FTIR

A Figura 7 apresenta os resultados para a análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para o pó de basalto. O resultado obtido a partir da análise de FTIR representa a relação da absorção de cada material no infravermelho com seu respectivo comprimento de onda, sendo avaliado a constituição química de cada material antes do processo de adsorção.

**Figura 7: Resultado do FTIR para o adsorvente de pó de basalto**



**Fonte: Autoria própria (2022).**

Cada grupo funcional é caracterizado por um específico comprimento de onda, sendo assim, avaliando demais análises FTIR representadas na literatura para o pó de basalto, tem-se que a medição espectroscópica FTIR da rocha vulcânica para os picos 1, 2 e 3, na faixa de  $3600\text{cm}^{-1}$  a  $3400\text{cm}^{-1}$ , segundo Kyziol-Komosinska *et al.* (2014) e Ohlin *et al.* (2013), foi devido à vibração de alongamento simétrico OH. Segundo os mesmos autores, o quarto pico, que aparece na faixa do comprimento de onda de  $1600\text{cm}^{-1}$ , foi devido a vibrações de flexão fundamental de H-OH. Segundo Pereira *et al.* (2013), a presença de hidroxilas na superfície de minerais, quando em suspensão aquosa, pode criar cargas negativas ou positivas por protonação ou desprotonação desses grupamentos, desta forma, a adsorção é facilitada, podendo ocorrer nessa interface ou nas bordas dos minerais.

Segundo Kwon *et al.* (2010) e Morgan-Sagastume *et al.* (2008), as feições espectrais exibidas na região do quinto pico, no comprimento entre  $1200\text{cm}^{-1}$  e  $800\text{cm}^{-1}$ , revelam mais sobreposição e são comparáveis as feições minerais na faixa de polimerização da sílica, como plagioclásio, piroxênio e olivina. Tal composição mineral é típica de rochas basálticas (ALEMU *et al.*, 2018). Segundo Pimentel *et al.* (2006), a presença destas espécies minerais atribui a diversos materiais características de adsorvente.

Por fim, segundo Seetha *et al.* (2016), o sexto pico, na faixa de  $800\text{cm}^{-1}$  a  $600\text{cm}^{-1}$ , representa a dobra O-Si-O de silicatos, e os picos próximos a este podem representar dobra Fe-O de hematita e magnetita, respectivamente. Considerando que o  $\text{SiO}_2$ , segundo a ficha técnica do produto, é o maior composto do pó de basalto, e considerando que a adsorção é um fenômeno de superfície, a presença desse elemento torna-se interessante para o processo, visto que o  $\text{SiO}_2$  é conhecido por possuir alta área superficial e compor elementos de alta porosidade (ZANONI *et al.* 2018). Além disso, segundo Barbosa (2013), a remoção de compostos em águas naturais tem sido estudada utilizando óxidos a base de ferro como meio adsorvente por se destacar pela sua eficiência.

### 5.3 Equilíbrio de Adsorção

Os ensaios de equilíbrio de adsorção do herbicida metribuzin foram realizados em batelada de modo a variar a concentração de adsorvato e manter a massa do adsorvente pó de basalto fixa. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 3. A partir dos dados das tabelas foi realizado o ajuste as isothermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radusdkevich e Linear de modo a ser possível calcular o fator de separação de adsorção, calculado através da constante de Langmuir, apresentado na tabela.

**Tabela 3: Dados do equilíbrio de adsorção do metribuzin para o pó de basalto**

$C_0$ [mg L <sup>-1</sup> ]*	$C_e$ [mg L <sup>-1</sup> **	$q_e$ [mg g <sup>-1</sup> ]***	$R_L$	%Remoção
5	1,365	0,182	0,999	72,692
25	3,962	1,052	0,993	84,154
50	5,541	2,223	0,987	88,917
75	9,607	3,270	0,980	87,190
100	12,190	4,391	0,974	87,810
150	17,478	6,626	0,961	88,350
175	21,626	7,669	0,955	87,642
200	24,607	8,770	0,949	87,696

\* $C_0$  representa a concentração inicial de adsorvato na fase líquida.

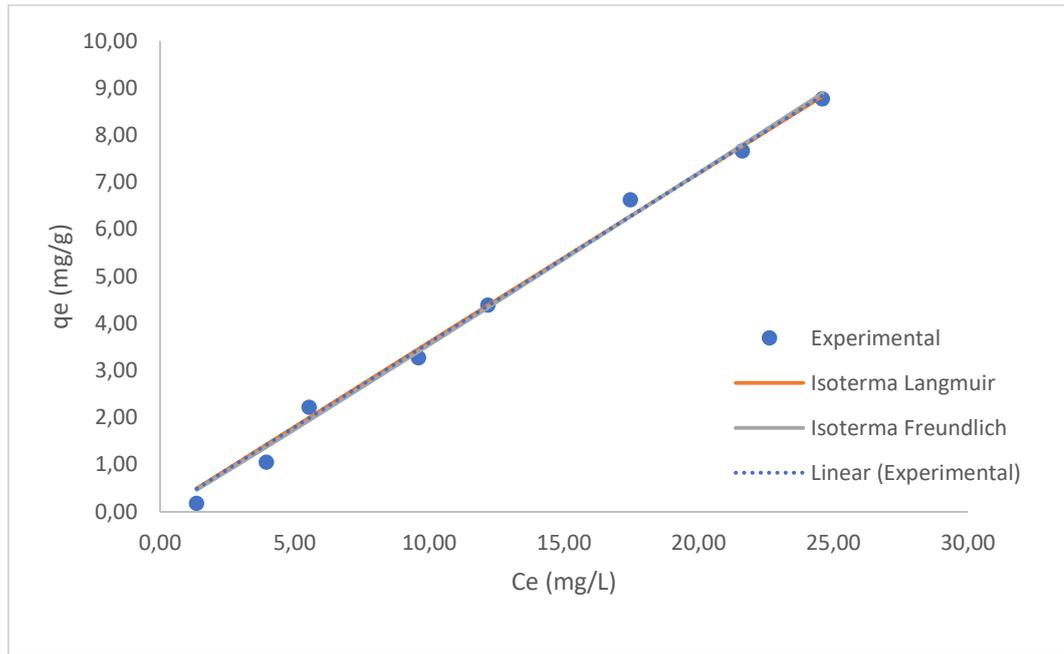
\*\* $C_e$  representa a concentração de adsorvato no equilíbrio.

\*\*\* $q_e$  representa a capacidade de adsorção.

**Fonte: Aatoria própria (2022).**

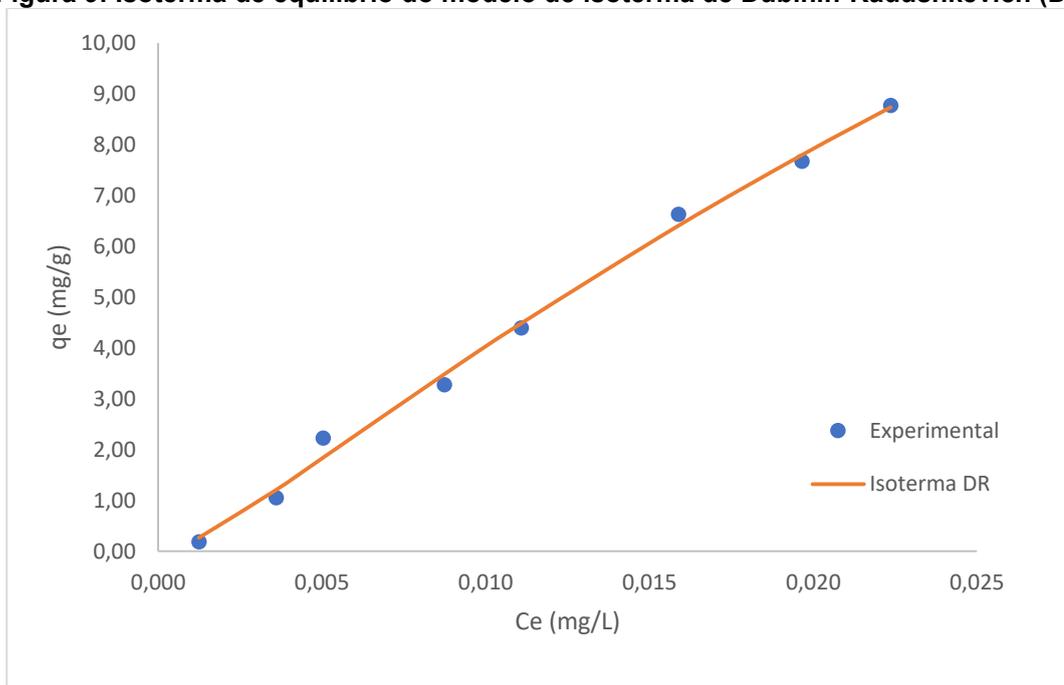
Os ajustes obtidos por meio da Tabela 3, são observados na Figura 8, para modelo Linear, Langmuir e Freundlich, e Figura 9 para Dubinin-Radushkevich, lembrando que o  $C_e$  de Dubinin-Radushkevich é obtido pela razão da concentração de metribuzin no equilíbrio pela concentração de saturação do metribuzin em meio aquoso, dada por 1100 mg L<sup>-1</sup> (JUNIOR *et al.* 2015). Os parâmetros obtidos por meio destas isothermas são apresentados pela Tabela 4.

Figura 8: Isoterma de equilíbrio para os modelos de isoterma Linear, Langmuir e Freundlich



Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 9: Isoterma de equilíbrio do modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (DR)



Fonte: Autoria própria (2022).

**Tabela 4: Constante de equilíbrio de adsorção para os modelos de isotermas**

Langmuir		Freundlich		Linear	Dubinin-Radushkevich	
R <sup>2</sup> = 0,9934		R <sup>2</sup> = 0,9936		R <sup>2</sup> = 0,9979	R <sup>2</sup> = 0,9958	
q <sub>máx</sub> [mg g <sup>-1</sup> ]	K <sub>L</sub> [L mg <sup>-1</sup> ]	K <sub>F</sub> *	n	K*	q <sub>máx</sub> [mg g <sup>-1</sup> ]	E [KJ mol <sup>-1</sup> ]
1351	0,0003	0,3379	1,0210	0,3592	47,43	5,1530

\*K<sub>F</sub> e K representam, respectivamente, a constante de Freundlich e a constante Linear [(mg g<sup>-1</sup>) (mg L<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>]

**Fonte: Autoria própria (2022).**

As isotermas de equilíbrio de adsorção para o adsorvente de pó de basalto apresentaram comportamento linear. A isoterma linear representa que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

A Resolução da Diretoria Colegiada – RDC 166/2017 atribuída pela ANVISA dispõe que quanto mais próximo de 1,00 o coeficiente de determinação R<sup>2</sup>, melhor é o ajuste conferido aos dados. Dessa forma, conforme observado pela Tabela 4, o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de isoterma Linear (Freundlich com n = 1) apresentando um coeficiente de determinação de 0,9979, seguido do modelo de Dubinin-Radushkevich (DR), o qual apresentou R<sup>2</sup> igual a 0,9958.

O ajuste ao modelo de Dubinin-Radushkevich apresentou q<sub>máx</sub> igual a 47,43 mg g<sup>-1</sup>. Ou seja, a capacidade máxima de adsorção do adsorvente de pó de basalto é cerca de 47,43 miligramas de metribuzin para cada grama de pó de basalto. Já o modelo de Langmuir apresentou um valor de q<sub>máx</sub> de 1351 mg g<sup>-1</sup>. Este valor de q<sub>máx</sub> para o ajuste de Langmuir não é considerado coerente pois para casos de isotermas com comportamento de ajuste linear, não se possui um valor máximo de adsorção, visto que o comportamento da quantidade adsorvida é sempre proporcional a concentração do fluido.

O modelo de Dubinin-Radushkevich ainda permite fazer a estimativa da energia livre do processo de adsorção, ou seja, o quanto a energia varia na transferência de um mol do adsorvato para a superfície do adsorvente. O valor da variação da energia livre indica a natureza do processo, para E<sub>c</sub> < 8 kJ mol<sup>-1</sup> a adsorção é física, para E<sub>c</sub> > 16 kJ mol<sup>-1</sup> a adsorção é química, valores entre 8 e 16 kJ mol<sup>-1</sup> indicam adsorção por troca iônica (VENEU et al., 2016). O valor obtido para o pó de basalto (5,153 kJ mol<sup>-1</sup>) indica um processo de adsorção física.

A constante  $K_L$  do modelo de Langmuir corresponde a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, e por meio de seu valor é possível calcular o fator de separação ( $R_L$ ) para cada concentração inicial de adsorvato durante os ensaios de equilíbrio de adsorção, os quais são observados na Tabela 3. O parâmetro  $R_L$  estipula a possibilidade do processo de adsorção, sendo que para  $R_L = 0$  a adsorção é dita irreversível, para  $R_L = 1$  adsorção linear, valores de  $R_L$  maiores que 1 a adsorção é desfavorável e para  $0 < R_L < 1$  a adsorção é favorável (COSTA *et al.*, 2015). Nota-se que para o pó de basalto, o valor do fator de separação se mantém maior que 0 e menor que 1, indicando um processo de adsorção favorável.

Por fim, as constantes do modelo de Freundlich trazem informações importantes sobre o processo de adsorção, a constante  $K_F$  do modelo refere-se à capacidade de adsorção e a constante de Freundlich ( $n$ ) está relacionada com a intensidade da adsorção. Valores de  $n$  entre 1 e 10 indicam uma adsorção favorável, de modo que quanto mais próximo de 10, maior a interação entre adsorvato e adsorvente (SILVA, 2015). O adsorvente de pó de basalto apresenta  $n$  de 1,021, demonstrando os indicativos para uma adsorção favorável.

Comparando aos resultados de adsorção de metribuzin encontrados na literatura, tem-se que o trabalho que mais se aproximou ao ajuste de isoterma deste trabalho, foi o de Agnol (2021), onde o modelo de isoterma que melhor se ajustou foi o de Dubnin-Radushkevich, que, no presente trabalho, foi o segundo melhor ajuste, após o modelo de isoterma Linear.

#### **5.4 Termodinâmica de Adsorção**

Os ensaios termodinâmicos foram avaliados em 4 temperaturas distintas, sendo elas, 25, 35, 45 e 55 °C, de modo que, para utilizar a equação de Van't Hoff (Equação 11) fez-se os ajustes linear e não linear aos modelos de Langmuir e Freundlich para o pó de basalto, conforme as Figura 10, 11 e 12, respectivamente, com o objetivo de obter qual o modelo descreve melhor o comportamento dos dados para a utilização da constante de adsorção no ajuste termodinâmico. Os dados referentes as isotermas se encontram na Tabela 5.

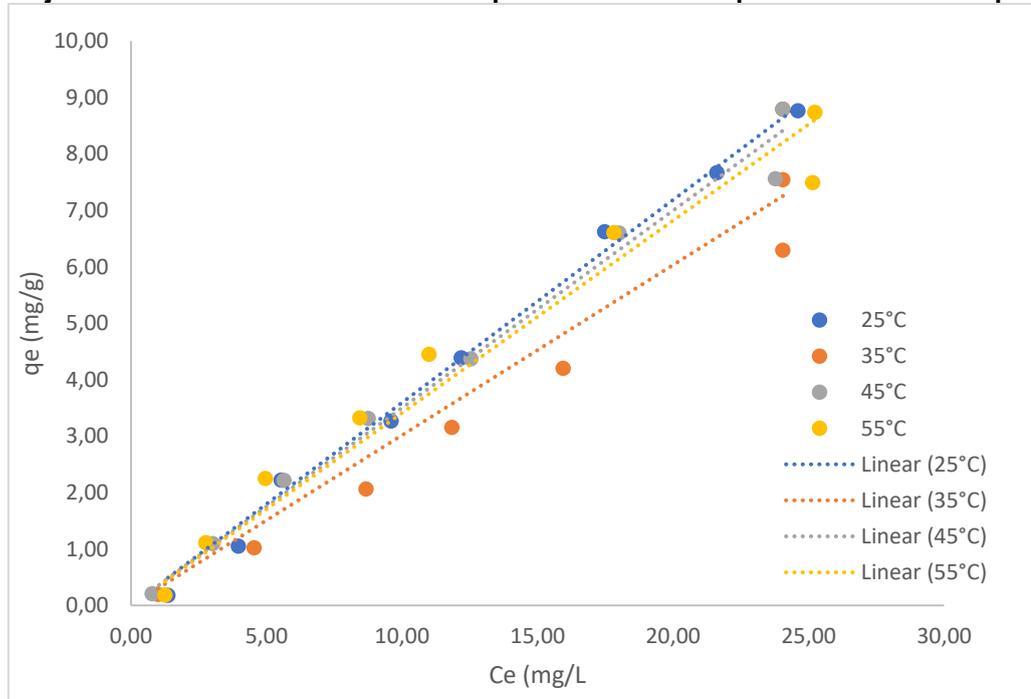
Tabela 5: Dados dos ajustes das isotermas para as temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C

T	Linear		Langmuir		Freundlich			
	K*	R <sup>2</sup>	K <sub>L</sub> **	q <sub>máx</sub> ***	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> ****	n	R <sup>2</sup>
25°C	0,3592	0,9979	0,0003	1351	0,9934	0,3379	1,021	0,9936
35°C	0,3016	0,9789	7,52E-05	4018	0,9362	0,1313	1,273	0,9529
45°C	0,3498	0,9956	0,005673	68,84	0,9886	0,4296	0,9310	0,9883
55°C	0,3409	0,988	0,01831	25,48	0,9847	0,5831	0,8224	0,9801

\*K (L mg<sup>-1</sup>)\*\*K<sub>L</sub> (L mg<sup>-1</sup>)\*\*\*q<sub>máx</sub> (mg g<sup>-1</sup>)\*\*\*\*K<sub>F</sub> (L mg<sup>-1</sup>)

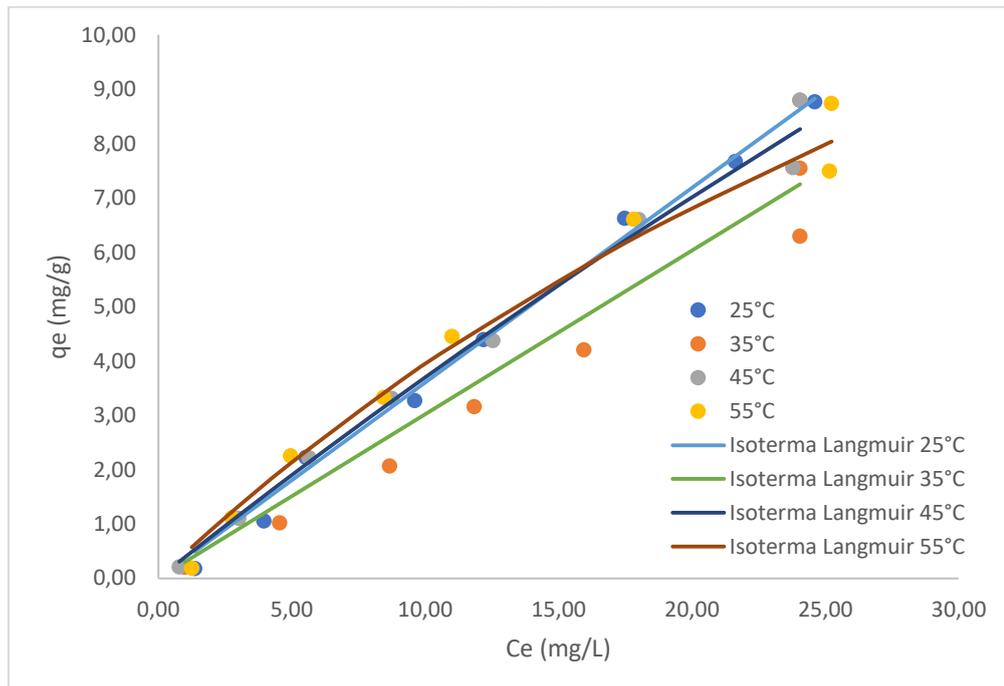
Fonte: Aatoria própria (2022).

Figura 10: Ajuste ao modelo de isoterma Linear para diferentes temperaturas utilizando pó de basalto



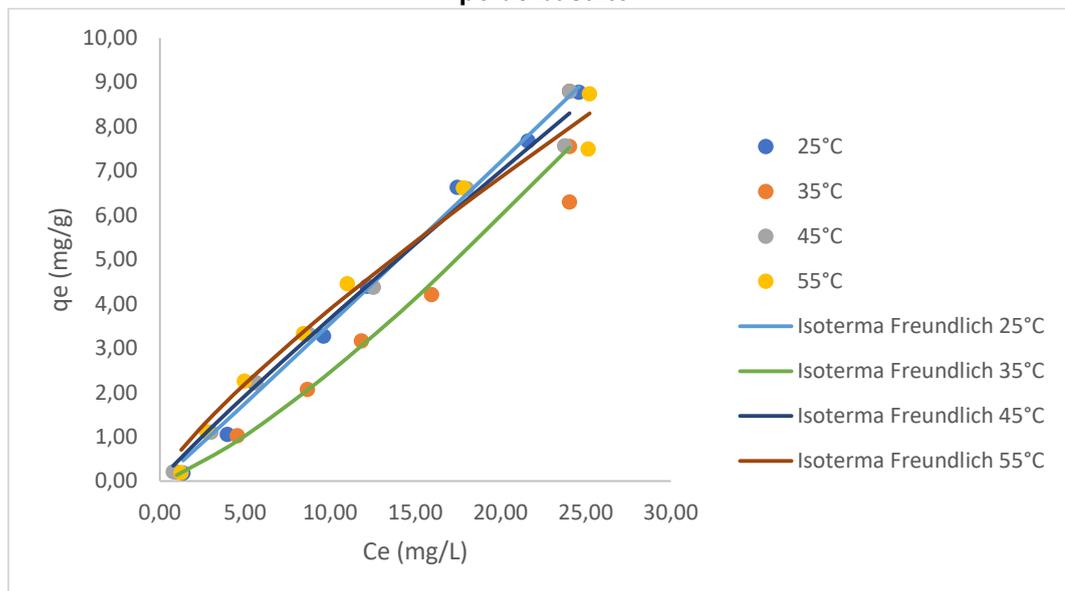
Fonte: Aatoria própria (2022).

**Figura 11: Ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir para diferentes temperaturas utilizando o pó de basalto**



Fonte: Autoria própria (2022).

**Figura 12: Ajuste ao modelo de isoterma de Freundlich para diferentes temperaturas utilizando o pó de basalto**

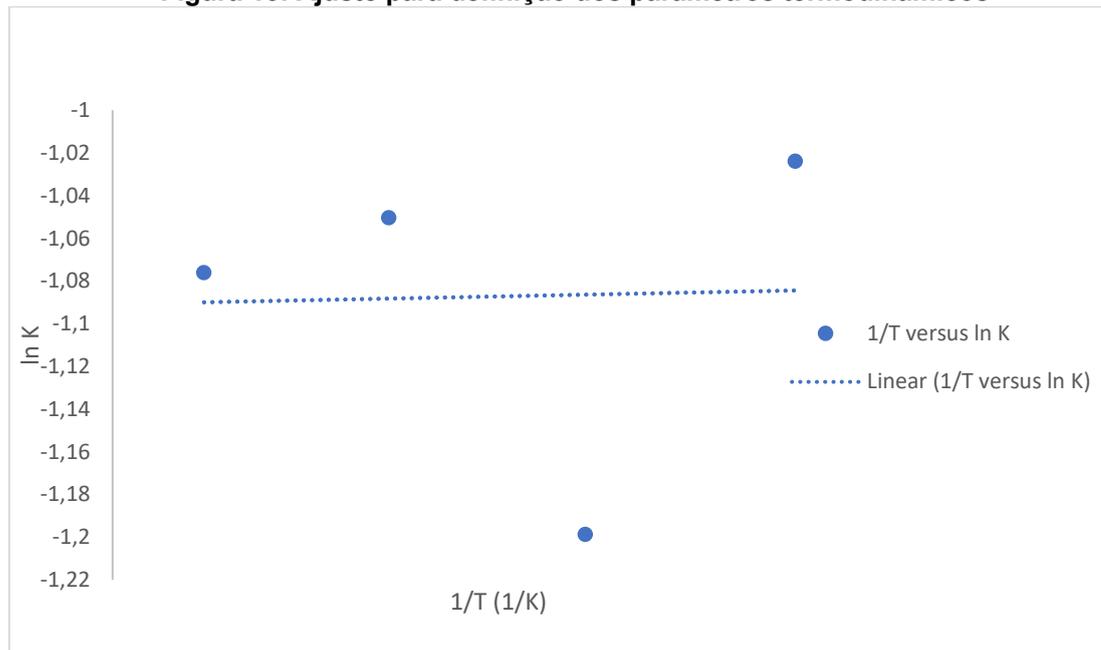


Fonte: Autoria própria (2022)

A Tabela 5 demonstra que para o pó de basalto o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o modelo Linear, de modo que os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para os ajustes ficaram mais próximos ao valor da unidade.

A partir desses dados, utilizou-se as constantes do modelo Linear para formulação do gráfico  $\ln K$  versus  $T^{-1}$ , de modo a relacionar a constante de equilíbrio com a temperatura do sistema, conforme Figura 13.

**Figura 13: Ajuste para definição dos parâmetros termodinâmicos**



**Fonte: Autoria própria (2022).**

A partir do ajuste linear obtido pelo gráfico da Figura 13, é possível associar os dados experimentais com a equação de Vant' Hoff (Equação 11) de modo a relacionar a variação da temperatura e a constante de equilíbrio com os parâmetros de adsorção ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ). A equação obtida para o ajuste ao pó de basalto é apresentada pela Equação 13.

$$\ln k = 18,026 \frac{1}{T} - 1,1449 \quad (13)$$

Com base na Equação 13 e na Equação de Vant' Hoff (Equação 11), obteve-se os parâmetros termodinâmicos para o adsorvente de pó de basalto, os quais são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6: Parâmetros termodinâmicos para a adsorção com pó de basalto**

T [K]	$\Delta S^\circ$ [J/K]	$\Delta H^\circ$ [J/mol]	$\Delta G^\circ$ [J/mol]
298,15			2688,13
308,15	-9,52	-149,86	2783,32
318,15			2878,51
328,15			2973,69

Fonte: Autoria própria (2022).

A variação da entalpia de um processo ( $\Delta H^\circ$ ) indica se a adsorção é endotérmica ou exotérmica. Sendo um processo de adsorção endotérmico,  $\Delta H^\circ$  apresenta valor positivo e a constante de equilíbrio tende a aumentar conforme a temperatura do sistema aumenta. Já para processos de adsorção exotérmicos,  $\Delta H^\circ$  é negativo e ocorre o decréscimo da constante de equilíbrio em relação ao aumento da temperatura (DIAS et al., 2017). De acordo com a Tabela 6, a adsorção do herbicida metribuzin utilizando pó de basalto é um processo exotérmico, ou seja, há liberação de energia, visto que a variação de entalpia apresentou valor negativo. Este resultado obtido está de acordo com o trabalho de Agnol (2021), que também obteve o processo de adsorção do metribuzin como sendo exotérmico.

De acordo também com a Tabela 6, a variação da energia de Gibbs do processo de adsorção para o pó de basalto aumenta conforme a temperatura é elevada. Sendo que o valor da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) permite analisar a espontaneidade do processo, de modo que o processo de adsorção é dito favorável e espontâneo quando  $\Delta G^\circ$  for um valor negativo, ou seja, menor que zero, e não favorável/espontâneo quando for positivo ( $\Delta G^\circ > 0$ ), ou seja, para o sistema de adsorção de metribuzin em pó de basalto o processo ocorre de forma não espontânea. Novamente, os resultados obtidos vão de acordo aos encontrados na literatura de Agnol (2021), onde o processo foi não espontâneo na adsorção de metribuzin utilizando biossorvente de casca de banana e carvão ativado de casca de banana.

A energia livre de Gibbs também pode indicar a natureza do processo de adsorção, de modo que valores de  $\Delta G^\circ$  inferiores a 20 kJ apontam uma adsorção física, já valores superiores a 20 kJ demonstram adsorção na forma de quimissorção (BEHLING, 2017). A faixa de valores obtidos para o pó de basalto, para as temperaturas em estudo indicam que o processo de adsorção ocorre de forma física, o que se assemelha ao resultado obtido pela isoterma DR, que indicou processo de fisissorção a partir da energia livre de adsorção do processo. Este resultado de adsorção física para o metribuzin vai de acordo novamente com o trabalho de Agnol (2021) e também com o trabalho de Santos (2022), que realizou a adsorção de metribuzim utilizando hidrocarvão obtido a partir da erva mate.

Já a variação da entropia do processo de adsorção ( $\Delta S^\circ$ ) está relacionada a ordem ou desordem do sistema de adsorção, para baixos ou altos valores de  $\Delta S^\circ$  respectivamente. Valores negativos de entropia podem indicar poucas mudanças estruturais no adsorvente, de maneira que o adsorvato se acomoda na superfície do adsorvente, já valores positivos de  $\Delta S^\circ$ , estão relacionados a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, tendo que a adsorção a baixas temperaturas ocorre de maneira mais favorável (MANFRIN, 2019). A partir disso, nota-se que a variação da entropia para a adsorção do metribuzin no pó de basalto apresenta valor negativo, indicando poucas mudanças estruturais do adsorvente e uma boa acomodação do adsorvato em sua superfície. Novamente, os dados vão de acordo com o trabalho de Agnol (2021).

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho demonstram a eficiência no processo de adsorção do herbicida Metribuzin para o adsorvente produzido a partir do tratamento químico do pó de basalto.

A partir da caracterização do adsorvente, o MEV indicou uma superfície do pó de basalto irregular, apresentando diversos filamentos e desníveis em sua estrutura, demonstrando locais propícios para ligação do adsorvato durante a adsorção. Também se observou a presença de partículas de diferentes tamanhos, que se encontram agregadas. Como intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, não é o ideal as partículas estarem agregadas, como neste caso, pois isso pode ter diminuído a área superficial, tornando o processo de adsorção menos eficaz.

No FTIR os espectros observados foram comparáveis as feições minerais na faixa de polimerização da sílica, como plagioclásio, piroxênio e olivina, característicos de rochas basálticas. Além disso, obteve-se a presença de picos característicos de ligações H-OH, OH, O-Si-O (principal componente do basalto) e FeO.

Os ajustes de equilíbrio demonstraram que o pó de basalto tratado quimicamente apresentou capacidade máxima de adsorção de 47,43 mg g<sup>-1</sup>, sendo os dados melhores ajustados ao modelo de isoterma linear (Freundlich com  $n = 1$ ), com valor de  $R^2 = 0,9979$ . Analisando também os dados da isoterma de Freundlich não-linear, através do valor de  $n$  (1,021), pode-se determinar que a adsorção de metribuzin utilizando pó de basalto é favorável. Além disso, a partir da isoterma de Dubinin-Radushkevich, pelo cálculo da energia livre, pode-se verificar a natureza da adsorção, que se caracterizou como fisissorção, devido ao valor de energia  $< 8$  KJ mol<sup>-1</sup>.

Por fim, os ajustes termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção para o pó de basalto ocorreu de maneira não espontânea ( $\Delta G^\circ > 0$ ) e exotérmica, havendo liberação de calor ( $\Delta H^\circ < 0$ ). O valor negativo da entropia ( $\Delta S^\circ$ ), demonstrou que houve pouca mudança estrutural no adsorvente, e que houve boa acomodação por parte do adsorvato na superfície do mesmo.

Considerando os resultados da energia livre de Gibbs, a natureza do processo de adsorção é dada como sendo física (valores  $< 20$  kJ), o que se assemelha ao resultado obtido pela isoterma de Dubinin-Radushkevich (DR), que indicou a natureza de fisissorção a partir da energia livre de adsorção do processo.

Dessa forma, considerando os parâmetros avaliados, é possível observar que o pó de basalto foi eficaz na remoção do herbicida metribuzin e seu uso como adsorvente, considerando suas propriedades, e sendo este, também, um abundante resíduo da mineração e dos processos de britagem na construção civil, que produz impactos negativos ao meio ambiente em toda sua cadeia produtiva, torna-se um passivo ambiental que pode ser valorado para reciclagem na produção de adsorvente alternativo e de baixo custo.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA PÚBLICA, REPÓRTER BRASIL E PUBLIC EYE. Por trás do Alimento, 2019. Disponível em < <https://apublica.org/especial/por-tras-do-alimento/#:~:text=O%20projeto%20Por%20Tr%C3%A1s%20do,uso%20de%20agrot%C3%B3xicos%20no%20Brasil.>> Acesso em 29 nov. 2022

AGNOL, P. D. Avaliação da capacidade de remoção do herbicida metribuzin em meio aquoso por adsorção em casca de banana comparado a adsorção em carvão ativado comercial. **Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)**, 2021. Disponível em < <http://repositorio.utfpr.edu.br:8080/jspui/bitstream/1/26288/1/avaliacaocapacidadederemocao.pdf> > Acesso em 16 dez. 2022

ALEMU, A. et al. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using vesicular basalt: a potential low-cost wastewater treatment system. **Helyion** **4**, 2018. Disponível em <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2405844017339130?token=0369C5CD70B37E0A35DD40F129298D7963877D46B7F03069AD3172C2524DF1E0F260ED23657212FE5ED057B86CAFFCF3&originRegion=us-east-1&originCreation=20221216150056> Acesso em 16 dez. 2022

AMARANTE JR, O. P. de et al. Validação dos métodos analíticos: uma breve revisão. **Cad. Pesq**, v.12, p. 116-131, 2001.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC Nº 166/17. Guia para validação de métodos analíticos, 2017.

ATKINS, P.; PAULA, J. Físico-Química, v. 1 e 2. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

ARAÚJO, Ana Lucia Pereira de *et al.* Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinada. **Scientia Plena**, Campinas, v. 5, n. 12, p.1-6, dez. 2009.

AUSILI, A. et al. Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: a powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins. **Biomedical Spectroscopy And Imaging**, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 159-170, 2015. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.3233/bsi-150104>> Acesso em 16 dez. 2022

BARBOSA, P. dos R. M. Aplicação de óxidos de ferro peletizados como adsorvente para a remoção de arsênio dissolvido em água. **UFSC-Programa de pós-graduação em engenharia química**, 2013. Disponível em < <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/123129/325859.pdf?sequence=1&isAllowed=y> > Acesso em 12 dez. 2022

BAYER, S. A. Bula Sencor Tide 480 – Registro MAPA nº 01788393: Bayer CropScience LP – 8400 Hawthorn Road, 64120, Kansas City – Missouri – USA, 2017. Disponível em

< [https://www.agrolink.com.br/agrolinkfito/produto/sencor480\\_2983.html](https://www.agrolink.com.br/agrolinkfito/produto/sencor480_2983.html)> Acesso em 07 nov. 2021.

BECKER, R. W. et al. Pesticides in surface water from Brazil and Paraguay cross-border region: Screening using LC-QTOF MS and correlation with land use and occupation through multivariate analysis. **Microchemical Journal**, v.168, 2021. Disponível em < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0026265X21005865> > Acesso em 16 dez. 2022

BEHLING, S. M. Produção de adsorvente carbonoso preparado a partir da ativação química e física de resíduos de casca de banana. 2017. 153 f. **Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis**, 2017. Disponível em < <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/187078/PENQ0733-D.pdf?sequence=-1&isAllowed=y> > Acesso em 16 dez. 2022

BEHLOUL, M. et al. Adsorption study of metribuzin pesticide on fungus pleurotus mutilus. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 119, p. 687-695, 2017. Disponível em < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0964830516302190> > Acesso em 16 dez. 2022

CAMPANALE, C. et al. The monitoring of pesticides in water matrices and the analytical criticalities: a review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 144, 2021. Disponível em < <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0165993621002466?token=713337C2CA6A7A516FEF3E01D72523164EEAABEB2B8CAD4D69C909F2CE90CEAE7D76D5D823186B1E0FA451E7E7E6987E&originRegion=us-east-1&originCreation=20221216150450> > Acesso em 16 dez. 2022

CARNEIRO, F. F. et al. Segurança Alimentar e nutricional e saúde. Parte 1. **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015. Disponível em < <file:///D:/Arquivos/Downloads/Livro%20EPSJV%2013036.pdf>> Acesso em 16 dez. 2022

CONAB. Produção de grãos atinge recorde na safra 2021/22 e chega a 271,2 milhões de toneladas. 2021. Disponível em <<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/4744-producao-de-graos-atinge-recorde-na-safra-2021-22-e-chega-a-271-2-milhoes-de-toneladas>> Acesso em 20 nov. 2022

COSTA, Y. et al. Uso de mesocarpo de maracujá-amarelo como biossorvente para remoção de Cr(VI) de soluções aquosas. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica - Cobeq Ic 2015, [S.L.], p. 381386, jun. 2015. **Editora Edgard Blücher**. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.5151/chemengcobeqic2015-167-32620-266491>> Acesso em 12 nov. 2022

CUNHA, D. A. Da S. et al. Aplicações de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para caracterização de complexos. **ENEPEX - Universidade Federal da Grande Dourados**, 2014. Disponível em <file:///D:/Arquivos/Downloads/mbatarce,+4865-14047-1-CE.pdf> Acesso em 12 nov. 2022.

DEDAVID, B. A. et al. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparações de amostras. Porto Alegre: **EDIPUCRS**, 2007. 60 p. (ISBN 978-857430-702-2). Disponível em <<https://editora.pucrs.br/edipucrs/acessolivre/livros/microscopia.pdf> > Acesso em 16 dez. 2022

DIAS, R. de C. et al. A Química na Produção Vegetal: métodos de análise e comportamento de herbicidas no solo. 540. **ed. Rio Paranaíba Mg: Dos Autores**, 2017. 399 p. Disponível em < <https://www.posagroprodvegetal.crp.ufv.br/wp-content/uploads/2012/02/Livro-A-Quimica-na-Produ%C3%A7%C3%A3o-Vegetal-2017.compressed.pdf> > Acesso em 16 dez. 2022

DOTTO, G. L. Adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero quitosana. **Universidade Federal do Rio Grande**, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Rio Grande, 2010. 99 p. Disponível em <<http://repositorio.furg.br/bitstream/handle/1/2925/guilherme.pdf?sequence=1>> Acesso em 19 nov. 2021.

DUARTE, L. da C. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**: UFRGS, Porto Alegre, v. 2, p. 3-15, 2003. Disponível em < <https://seer.ufrgs.br/index.php/PesquisasemGeociencias/article/view/19585> > Acesso em 16 dez. 2022

EDI, S. F. et al. Clay Materials for Environmental Remediation. *Green Chemistry for Sustainability*, v. 1, p. 124, 2015. Disponível em < <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-16712-1> > Acesso em 16 dez. 2022

ESAIFAN, M. et al. Synthesis of hydroxysodalite zeolite by alkali-activation of basalt 5 powder rich in calc-plagioclase. **Elsevier-Advanced Powder Technology**, 2016. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2016.11.002>> Acesso em 28 nov. 2022.

FÁVERE, V. T. et al. Cloreto de n-(2hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, [S.L.], v. 33, n. 7, p. 1476-1481, 2010. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000700010>> Acesso em 20 nov. 2022.

FERNANDES, F. L. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl<sub>2</sub> e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto. 2008. **Tese (Doutorado em química) – Universidade Federal da Paraíba**, João Pessoa, 2008. Disponível em <

[https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/5547?locale=pt\\_BR](https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/5547?locale=pt_BR) > Acesso em 16 dez. 2022

HU, Q. et al. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: a theoretical analysis. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 277, p. 646-648, mar. 2019. Elsevier BV. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005>> Acesso em 18 nov. 2022

HWANG, K. et al. Synthesis of zeolitic material from basalt rock and its adsorption properties for carbon dioxide. **Royal Society of Chemistry**, 2018. Disponível em <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ra/c8ra00788h> > Acesso em 16 dez. 2022

JUNIOR, A. C. da S. Quantidade de chuva e lixiviação do herbicida metribuzin através de planta bioindicadora. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, PB, UAEA/UFCG, 2015. Disponível em <<https://www.scielo.br/j/rbeaa/a/zvVsBDdg89kSJ6XhcRrtjjw/?lang=pt> > Acesso em 16 dez. 2022

KWON, J. S. et al. Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic (III) from aqueous solutions using scoria: kinetics and equilibria of sorption, **J. Hazard Mater**, 2010. Disponível em <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19828237/> > Acesso em 16 dez. 2022

KYZIOL-KOMOSINSKA, J. et al. Removal of Cr (III) ions from water and wastewater by sorption onto peats and clays occurring in an overburden of lignite beds in Central Poland, **Environ. Protect. Eng**, 2014. Disponível em <[https://www.researchgate.net/publication/278173446\\_Removal\\_of\\_CrIII\\_ions\\_from\\_water\\_and\\_wastewater\\_by\\_sorption\\_onto\\_peats\\_and\\_clays\\_occurring\\_in\\_an\\_overburden\\_of\\_lignite\\_beds\\_in\\_central\\_Poland](https://www.researchgate.net/publication/278173446_Removal_of_CrIII_ions_from_water_and_wastewater_by_sorption_onto_peats_and_clays_occurring_in_an_overburden_of_lignite_beds_in_central_Poland) > Acesso em 16 dez. 2022

LEBARON, H. et al. The triazine herbicides: 50 years revolutionizing agriculture. **Elsevier**, Holanda, v. 1, 2008. 601p. Disponível em <<https://www.elsevier.com/books/the-triazine-herbicides/mc-farland-ph-d/978-0-444-51167-6> > Acesso em 16 dez. 2022

LIU, Yu; LIU, Ya-juan. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 61, n. 3, p.229242, 15 jul. 2008. Elsevier BV. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.002>>. Acesso em: 11 nov. 2022

LOPES, J. D. A. Remoção de compostos persistentes com biorreator de membrana e adsorção em carvão ativado. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental)** - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017. Disponível em <[https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/12811?locale=pt\\_BR](https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/12811?locale=pt_BR) > Acesso em 16 dez. 2022

MANFRIN, J. Desenvolvimento de carvão ativado a partir de tabaco visando remediação de águas contaminadas por metais tóxicos. 2019. 209 f. **Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia**, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2019. Disponível em < <https://tratamentodeagua.com.br/artigo/carvao-ativado-tabaco-metais-toxicos/> > Acesso em 16 dez. 2022

MANGUEIRA, E. S. V. Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (Cocos nucifera) aplicado ao processo de adsorção do herbicida Metribuzin. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental)** – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014. Disponível em < <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/tede/5539/1/arquivototal.pdf> > Acesso em 16 dez. 2022

MARCHI, G. et al. Herbicidas: mecanismos de ação e uso. **EMBRAPA**, 2008. Disponível em < <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPAC-2010/30295/1/doc-227.pdf> > Acesso em 16 dez. 2022

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. Unit Operations of Chemical Engineering. 5. ed. United States: **McGraw-Hill**, Inc, 1993. 1130 p. Disponível em < <https://evsujpiche.files.wordpress.com/2014/06/unit-operations-of-chemical-engineering-5th-ed-mccabe-and-smith.pdf> > Acesso em 16 dez. 2022

MEZOHEGYI, G. et al. Towards advanced aqueous dye removal processes: a short review on the versatile role of activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 148-164, 2012. Disponível em < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479712000904> > Acesso em 16 dez. 2022

MORAES, R. F. Agrotóxicos no Brasil: Padrões de uso, política de regulação e prevenção da captura regulatória. **Instituto de pesquisa econômica aplicada**, 2019. Disponível em < <https://repositorio.ipea.gov.br/handle/11058/9371#:~:text=Reposit%C3%B3rio%20do%20Conhecimento%20do%20Ipea,e%20preven%C3%A7%C3%A3o%20da%20captura%20regulat%C3%B3ria&text=Abstract%3A,devem%20ser%20regulados%20pelo%20Estado.> > Acesso em 16 dez. 2022

MORAIS, E. D. Produção de carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (cocosnuciferalinn) utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COONa e KOH como ativantes. 2014. **Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, Natal, 2014. Disponível em < <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/22732> > Acesso em 16 dez. 2022

MOREIRA, S. de A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. 133 f. **Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará**, Fortaleza, 2008. Disponível em < <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/17229> > Acesso em 16 dez. 2022

MORGAN-SAGASTUME, J. M. et al. Evaluation of an aerobic submerged filter packed with volcanic scoria, *Bioresour. Technol*, 2008. Disponível em < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852407004063> > Acesso em 16 dez. 2022

MOTOKI, A. et al. Basalto da serra gaúcha e sua relação com o desenvolvimento regional. **Universidade do Estado do Rio de Janeiro**, 2º Congresso Brasileiro de Extensão Universitária, Belo Horizonte, 2004. 8 p. Disponível em < <https://www.ufmg.br/congrent/Desen/Desen5.pdf> > Acesso em 16 dez. 2022

MOVASAGHI, Z. et al. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, [S.L.], v. 43, n. 2, p. 134-179, fev. 2008. Informa UK Limited. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1080/05704920701829043>> Acesso em 13 nov. 2022.

NASCIMENTO, R. F. do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa Universitária**, Universidade Federal do Ceará – UFC, 2014. 258 p. Disponível em < <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267> > Acesso em 16 dez. 2022

NETO, J. B. et al. **Aproveitamento do pó de rocha basáltica proveniente da atividade mineral na forma de resíduo para a aplicação na técnica de rochagem**. Anais III CONAPESC, Campina Grande: **Realize Editora**, 2018. Disponível em <<https://www.editorarealize.com.br/index.php/artigo/visualizar/42937>> Acesso em 19 nov. 2021

OHLIN, L. et al. Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub>O in Zeolite ZSM-5 studied using in situ ATR-FTIR spectroscopy, **J. Phys. Chem**, 2013. Disponível em < <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp4037183> > Acesso em 16 dez. 2022

OLIVEIRA, F. M. et al. Avaliação de processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. *Revista Matéria*, v. 23, n. 4, e12223, 2018. Disponível em <<https://www.scielo.br/j/rmat/a/sr77vD85GPLKfByS5vhFFjk/?lang=pt> > Acesso em 16 dez. 2022

PEREIRA, P. M. et al. Adsorção de molibdato em minerais de argilas naturais e modificadas com ácido sulfúrico, ácido húmico e uréia. **Universidade Federal do Pará**, 2013. Disponível em < <https://www.scielo.br/j/ce/a/S43Tf4F8QtqRRDxQsdnHVCz/?lang=pt&format=pdf> > Acesso em 12 dez. 2022

PIMENTEL, P. M. Caracterização do uso de xisto para a adsorção de chumbo (III) em solução. **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, 2006. Disponível em < <https://www.scielo.br/j/ce/a/Vpk9n7cSgXyMKzhgXfbbP5q/?format=pdf&lang=pt> > Acesso em 13 dez. 2022

PRENTISS. **Metribuzin Tide 480 SC**. 2022. Disponível em < <https://grupotide.com.br/prentiss/herbicidas/metribuzin/>> Acesso em 19 nov. 2022.

PUBCHEM. National center for biotechnology information, **U.S. National Library of Medicine**, USA. COMPOUND SUMMARY, METRIBUZIN, 2021. Disponível em < <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Metribuzin>> Acesso em 19 nov. 2022

ROMAN, E. S. et al. Como funcionam os herbicidas. **Embrapa**, 2005. 152 p. Disponível em < <https://www.embrapa.br/documents/1355291/12492345/Como+funcionam+os+herbicidas/954b0416-031d-4764-a703-14d9b28b178e?version=1.0#:~:text=COMO%20OS%20HERBICIDAS%20MATAM%20AS%20PLANTAS&text=A%20morte%20das%20plantas%20tratadas,assim%2C%20a%20planta%20%C3%A0%20morte.> > Acesso em 16 dez. 2022

ROSSI, C.V.S et al. Dinâmica do herbicida metribuzin aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccarum officinarum*). *Planta Daninha* [online]. 2013, v. 31, n. 1, pp. 223-230. Disponível em <<https://doi.org/10.1590/S0100-83582013000100024>> Acesso em 6 nov. 2022.

SANTANA, G. M. et al. Development of activated carbon from bamboo (*bambusa vulgaris*) for pesticide removal from aqueous solutions. **Cerne**, v. 23, p. 123-132, 2017. Disponível em < <https://www.scielo.br/j/cerne/a/pjLry8hj5fkFT9959krRqMd/?lang=en> > Acesso em 16 dez. 2022

SANTOS, I. C. dos. Síntese de hidrocarvão a partir de resíduo de erva-mate aplicado a adsorção do herbicida metribuzin. **Universidade Tecnológica Federal do Paraná**, 2022. Disponível em < <http://riut.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/29877/1/hidrocarvaervoamateadsorcao.pdf>> Acesso em 16 dez. 2022

SANTOS, R. Dos. Estudo do equilíbrio e da termodinâmica da adsorção do corante têxtil RB5 em TiO<sub>2</sub>-G5 imobilizado em placas de PET de reuso. **SBCat (Sociedade Brasileira de Catálise)**, 2019. Disponível em <<http://sisconeuv.com.br/uploads/CBCat2019/20190624191934000002194.pdf>> Acesso em: 19 nov. 2021.

SEETHA, D. et al. Characterization and chemometric analysis of ancient pot shards trenched from Arpakkam Tamil Nadu, India, *J. Appl. Res. Technol*, 2016. Disponível em < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S166564231630075X> > Acesso em 16 dez. 2022

SEKAR, M. et al. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Colloid and Interface Science*, v. 279, p. 307-313, 15 nov. 2004. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704005612>> Acesso em 7 nov. 2022

SILVA, F. A. T. da. Remoção do violeta cristal por adsorção utilizando carvão ativado. 2015. 24 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 2015. Disponível em <[https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/211613/001114920.pdf?sequence=1#:~:text=Efeito%20do%20pH%20na%20adsor%C3%A7%C3%A3o&text=Os%20valores%20de%20pH%20foram,\(2018\).](https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/211613/001114920.pdf?sequence=1#:~:text=Efeito%20do%20pH%20na%20adsor%C3%A7%C3%A3o&text=Os%20valores%20de%20pH%20foram,(2018).)> Acesso em 16 dez. 2022

SILVA, F. N. Da. Investigação da seletividade e da termodinâmica de adsorção de Cr (VI) de águas residuárias por nanoadsorventes magnéticos do tipo  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . **Universidade de Brasília – Programa de pós-graduação em ciência dos materiais**, Planaltina, 2018. Disponível em <<https://repositorio.unb.br/handle/10482/32228>> Acesso em 16 dez. 2022

SILVA, J. E. Da et al. Estudo de cinética e equilíbrio de adsorção empregando a casca do coco modificada quimicamente para a remoção de Pb(II) de banho sintético. **Revista Virtual de Química**, v.10, 2018. 15 p. Disponível em <<http://static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/VicenteNoPrelo.pdf>> Acesso em 19 nov. 2021.

SILVERSTEIN, R.M. et al. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 460pp, 2000. Disponível em <<https://www.grupogen.com.br/identificacao-espectrometrica-de-compostos-organicos>> Acesso em 16 dez. 2022

SIQUEIRA, G. H. C. S. Mecanismo de ação dos herbicidas. **GEAGRA - Universidade Federal de Goiás**, 2022. Disponível em <<https://pt.slideshare.net/GeagraUFG/mecanismo-de-acao-dos-herbicidas>> Acesso em 16 dez. 2022

SIQUEIRA-MOURA, Marigilson Pontes de; LIRA, Mariane Cajubá Britto; SANTOSMAGALHÃES, Nereide Stela. Validação de método analítico espectrofotométrico UV para determinação de ácido úsnico em lipossomas. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, [s.l.], v. 44, n. 4, p.621-628, dez. 2008. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1590/s1516-93322008000400008>> Acesso em 16 dez. 2022

TADINI, Carmen Cecilia *et al.* Operações unitárias na indústria de alimentos, v. 2, Rio de Janeiro: LTC, 2016. Disponível em <<https://ppgcta.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/documentos/Opera%C3%A7%C3%B5es%20unit%C3%A1rias%20no%20processamento%20de%20alimentos.pdf>> Acesso em 16 dez. 2022

TANIGUCHI, N. Contaminação da água potável por agrotóxico no Brasil é tema de audiência pública na Câmara dos Deputados. **FIOCRUZ**, Brasília, 2019. Disponível em <<https://www.fiocruzbrasil.fiocruz.br/contaminacao-da-agua-potavel-por-agrotoxico-no-brasil-e-tema-de-audiencia-publica-na-camara-dos->

deputados/#:~:text=O%20valor%20equivale%20a%202.706,com%20a%20%C3%A1gua%20do%20Brasil.&text=Para%20Marcella%2C%20os%20agrot%C3%B3xicos%20s%C3%A3o%20extremamente%20regulados%20no%20Brasil. > Acesso em 07 nov. 2021

TRAN, H. N. et al. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 3, p. 2671–2682, 2016. Disponível em < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343716301786> > Acesso em 16 dez. 2022

TUCUREANU, V. et al. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. **Critical Reviews In Analytical Chemistry**, v. 46, p. 502-520, 2016. Disponível em < <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408347.2016.1157013> > Acesso em 16 dez. 2022

VENEU, Diego Macedo; YOKOYAMA, Lidia; CUNHA, Osvaldo Galvão Caldas da; SCHNEIDER, Claudio Luiz; MONTE, Marisa Bezerra de Mello. ESTUDOS DE EQUILÍBRIO NA SORÇÃO DE Cr(III) POR GRANULADOS BIOCLÁSTICOS. **Holos**, [S.L.], v. 7, p. 62-77, 12 nov. 2016. Instituto Federal de Educacao, Ciencia e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN). Disponível em <<http://dx.doi.org/10.15628/holos.2016.5098>> Acesso em 7 nov. 2022

WORCH, E. Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling. **Berlin: De Gruyter**, 2012. Disponível em < <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=nlebk&AN=494122&lang=p> > Acesso em 07 nov. 2021

YAHIAOUI, O. et al. Evaluating removal of metribuzin pesticide from contaminated groundwater using an electrochemical reactor combined with ultraviolet oxidation. **RG**. v. 270. p. 84-89, 2011. Disponível em < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916410008349> > Acesso em 16 dez. 2022

ZANONI, E. T. et al. Avaliação da atividade microbiana e adsorvidade de nanopartículas de sílica dopadas com CuO. **Revista Matéria**, 2018. Disponível em < <https://www.scielo.br/j/rmat/a/TDRh6VyJjBC5PzpqjNCMmWJ/?lang=pt&format=pdf> > Acesso em 15 dez. 2022