



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

LAYS RAFALSCKY

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE 2,4-D E ATRAZINA POR CARVÃO
ATIVADO: UM ESTUDO DA COMPETIÇÃO EM ADSORÇÃO.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**VITÓRIA - ES
2024**

Lays Rafalscky

Avaliação da remoção de 2,4-d e atrazina por carvão ativado: um estudo da competição em adsorção.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dr^a. Edumar Ramos Cabral Coelho, e
coorientador: Gilberto Maia Brito.

**VITÓRIA - ES
2024**

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

R136a Rafalscky, Lays, 1999-
AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE 2,4-D E ATRAZINA POR
CARVÃO ATIVADO: UM ESTUDO DA COMPETIÇÃO EM
ADSORÇÃO. / Lays Rafalscky. - 2024.
114 p. : il.

Orientadora: Edumar Ramos Cabral Coelho.
Coorientador: Gilberto Maia Brito.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) -
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Adsorção. 2. Herbicidas. 3. Água. 4. Modelagem. I. Coelho,
Edumar Ramos Cabral. II. Brito, Gilberto Maia. III.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV.
Título.

CDU: 628



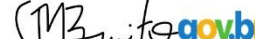
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Ata da Quadringentésima Septuagésima Quarta (474ª) Sessão de Defesa de Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) do Centro Tecnológico (CT) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), da aluna **Lays Rafalscky**, candidata ao grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Às nove horas do dia vinte e quatro de setembro de dois mil e vinte e quatro (24/09/2024), por videoconferência. A Prof.^a Edumar Ramos Cabral Coelho, presidindo a Sessão, deu início aos trabalhos apresentando ao público presente à candidata **Lays Rafalscky** e a banca examinadora da dissertação, composta pelos seguintes membros: Prof. Gilberto Maia Brito – Coorientador – UFES, Prof. Ricardo Franci Gonçalves – Examinador Interno - PPGEA/UFES e Prof. Dr. José Capelo Neto – Examinador Externo – UFC. A Senhora Presidente da Banca Examinadora, Prof.^a Edumar Ramos Cabral Coelho, passou em seguida a palavra ao candidato, que em trinta minutos apresentou a Dissertação de Mestrado intitulada **“AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE 2,4-D E ATRAZINA POR CARVÃO ATIVADO: UM ESTUDO DA COMPETIÇÃO EM ADSORÇÃO”**. Dando prosseguimento aos trabalhos de defesa da dissertação, a Senhora Presidente passou a palavra aos membros da Banca, um a um, iniciando os comentários de arguição da candidata com o examinador externo. Após, a Senhora Presidente teceu comentários sobre o trabalho da candidata e franqueou a palavra ao público presente. Findada a arguição, a Senhora Presidente convidou a Banca Examinadora se reunir em separado, para deliberação. Ao retornar, a Senhora Presidente informou ao público presente a decisão da banca que resultou na APROVAÇÃO da examinada. Por fim, a presidente da sessão alertou que a aprovada somente terá direito ao título de Mestre em Engenharia Ambiental após entrega da versão final de sua dissertação, em meio digital, à Secretária do Programa com as correções apontadas pela banca, cumpridos todos os trâmites exigidos pelo Regimento do PPGEA e da homologação do resultado da defesa pelo Colegiado Acadêmico do PPGEA. Por fim, declarou encerrada a sessão, e eu, Prof.^a Edumar Ramos Cabral Coelho, Professora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, do Centro Tecnológico, lavrei a presente ata, que irá assinada pelos membros da Banca Examinadora e pela mestrand.

Documento assinado digitalmente
 **EDUMAR RAMOS CABRAL COELHO**
Data: 01/10/2024 11:25:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Edumar Ramos Cabral Coelho
Orientadora - PPGEA/CT/UFES

Documento assinado digitalmente
 **GILBERTO MAIA DE BRITO**
Data: 30/09/2024 13:02:56-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Gilberto Maia Brito
Coorientador – UFES

Documento assinado digitalmente
 **RICARDO FRANCI GONÇALVES**
Data: 01/10/2024 11:08:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Ricardo Franci Gonçalves
Examinador Interno – PPGEA/CT/UFES


Prof. José Capelo Neto
Examinador Externo – UFC

Documento assinado digitalmente
 **LAYS RAFALSKY**
Data: 01/10/2024 11:35:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Lays Rafalscky
Mestranda

Vitória/ES, 24 de setembro de 2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE 2,4-D E ATRAZINA POR CARVÃO ATIVADO: UM ESTUDO DA COMPETIÇÃO EM ADSORÇÃO

Lays Rafalscky

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
gov.br EDUMAR RAMOS CABRAL COELHO
Data: 01/10/2024 11:27:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Edumar Ramos Cabral Coelho
Orientadora - PPGEA/CT/UFES

Documento assinado digitalmente
gov.br GILBERTO MAIA DE BRITO
Data: 30/09/2024 13:01:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Gilberto Maia Brito
Coorientador - UFES

Documento assinado digitalmente
gov.br RICARDO FRANCI GONÇALVES
Data: 01/10/2024 11:09:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Ricardo Franci Gonçalves
Examinador Interno – PPGEA/CT/UFES

Prof. José Capelo Neto
Examinador Externo – UFC

ELISA VALENTIM GOULART
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

Vitória/ES, 24 de setembro de 2024

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por sempre me amparar e me conceder esta oportunidade;

À minha família, por todo apoio e compreensão nos momentos em que estive distante, dedicando minha atenção à pesquisa. Em especial, ao meu pai, Joventino Rafalscky, por sempre me apoiar e estar presente quando preciso;

Ao Bruno Castilhos, por ser meu parceiro de vida, meu companheiro, que acredita nos meus sonhos e os transforma em nossos sonhos. Sei que estamos construindo um futuro lindo juntos;

Às minhas amigas Ana, Giovanna, Carol, Bruna, Barbara, Lara e Jhuliana, por sempre estarem presentes, ouvintes de todas as minhas reclamações e alegrias diárias. Ao meu amigo Vinícius, por sempre me incentivar a seguir em frente. A amizade de vocês é essencial para mim;

Ao meu amigo Gabriel Fernandes, por toda ajuda na condução deste trabalho e por todos os conselhos que foram essenciais. À Isabela Mancini, que muito me ajudou na parte experimental, compartilhando todos os sentimentos da pós-graduação. A todos os amigos do CPID, em especial Larissa, Rosane, Tatiana, Thaís, Thalita, Giovanna e Ana, que tornaram a rotina um lugar agradável, mesmo com todas as dificuldades;

A Giovanna pela parceria e ajuda com a modelagem computacional;

Aos meus companheiros do CMVV, em especial aos meus amigos Alan, Bruno, Amanda, Larissa e Nayara, que tornaram o processo de finalização mais leve, com risadas, conselhos e muita troca de ideias;

À Lorena Marsolla, parceira do grupo de pesquisa, pelas dicas e conselhos essenciais para a condução dos testes de adsorção;

Especialmente à professora Dra. Edumar Ramos Cabral Coelho, que acreditou em mim, mesmo sendo de outra área, e que, durante todo o processo, se mostrou um exemplo de orientadora e profissional;

Ao professor Gilberto Maia Brito, por aceitar ser meu coorientador e colaborar com meu trabalho;

Aos professores Sérgio Túlio e Jairo Pinto de Oliveira, por me permitirem utilizar as instalações e equipamentos do CPID, onde realizei todo o preparo e testes de adsorção;

Ao professor Wanderson Romão, por me permitir utilizar o HPLC nas instalações do CMVV para minhas análises;

Ao LabMInst, pela realização das análises de TG-DTG;

Ao LABIOM, pela realização das análises de potencial zeta;

Por fim, um agradecimento especial a todos que não mencionei, mas que fizeram parte do desenvolvimento deste projeto de alguma forma. Todos me ajudaram a compreender que a ciência no Brasil é um processo coletivo e que as colaborações e redes são essenciais para que bons resultados sejam alcançados.

RESUMO

A presença de pesticidas na água potável é preocupante devido a toxicidade e capacidade de bioacumulação desses compostos. Com isso, a adsorção por carvão ativado é uma alternativa que tem despertado atenção para remoção de microcontaminantes no tratamento de água. Algumas variáveis podem influenciar na adsorção, dentre elas destaca-se a competição entre múltiplos contaminantes pelos sítios de adsorção do carvão ativado. Neste trabalho foi feita uma revisão sistemática orientada pela diretriz *PRISMA*, para estabelecer o estado da arte da adsorção competitiva. Os dados da revisão foram obtidos utilizando as palavras-chave “*Competitive adsorption*” e “*Powder Carbon*” or “*Activated Carbon*” e “*Water Treatment*”, nos anos 2000 até 2023. Os artigos obtidos foram categorizados em: competição entre metais, competição entre metais e compostos orgânicos, e competição entre compostos orgânicos. Os resultados da revisão corroboraram para o entendimento das lacunas de pesquisa existentes na área. Nos testes laboratoriais, o carvão ativado foi caracterizado por diversas técnicas para identificação dos grupos funcionais, porosidade, teor de umidade e cinzas entre outros parâmetros. Após, foi testada a remoção isolada e competitiva de dois herbicidas, atrazina e 2,4-D, de elevada comercialização do Brasil, e no estado do espírito santo, e foi avaliada a adsorção em termos da cinética e isoterma de adsorção. O modelo de Freundlich apresentou maior ajuste para ambos os pesticidas em sistemas isolados. A adsorção de 2,4-D foi significativamente afetada pela presença de atrazina, devido a sua natureza hidrofílica na faixa de pH dos estudos (6-7). Um estudo computacional foi realizado para definir uma sugestão de mecanismos. Os resultados indicaram predominância nas interações π - π , o que é coerente com as informações encontradas na literatura. Os resultados encontrados indicaram que o carvão comercial da empresa Bahia Carbon é um forte candidato para remoção de 2,4-D e atrazina em sistemas isolados, porém na presença de atrazina a remoção de 2,4-D pode ser significativamente afetada.

ABSTRACT

The presence of pesticides in drinking water is concerning due to the toxicity and bioaccumulation potential of these compounds. In this context, adsorption by activated carbon has gained attention as an alternative for removing microcontaminants in water treatment. Several variables can influence adsorption, one of the most notable being the competition among multiple contaminants for the adsorption sites on the activated carbon. This work conducted a systematic review guided by the PRISMA guideline to establish the state of the art on competitive adsorption. The review data were obtained using the keywords "Competitive adsorption," "Powder Carbon" "Activated Carbon," and "Water Treatment," covering the years 2000 to 2023. The selected articles were categorized into: competition between metals, competition between metals and organic compounds, and competition between organic compounds. The review results contributed to understanding the existing research gaps in the field. In the laboratory tests, the activated carbon was characterized by several techniques to identify functional groups, porosity, moisture content, and ash content, among other parameters. Then, the isolated and competitive removal of two highly commercialized herbicides in Brazil, atrazine and 2,4-D, was tested in the state of Espírito Santo, with adsorption evaluated in terms of kinetics and isotherms. The Freundlich model showed the best fit for both pesticides in isolated systems. The adsorption of 2,4-D was significantly affected by the presence of atrazine due to its hydrophilic nature in the study's pH range (6-7). A computational study was conducted to suggest potential mechanisms, and the results indicated a predominance of π - π interactions, which is consistent with findings in the literature. The results suggest that the commercial carbon from Bahia Carbon is a strong candidate for removing 2,4-D and atrazine in isolated systems, but the presence of atrazine may significantly affect the removal of 2,4-D.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

2,4-D	2,4-diclorofenoxiacético
1/n	Parâmetro da intensidade de adsorção
ASTM	American Society for Testing e Materials
CA	Carvão Ativado
Ce	Concentração no Equilíbrio
CO	Compostos Orgânicos
MOC	Competição entre metais e compostos orgânicos
CPID	Centro de Pesquisa, Inovação e Desenvolvimento do Espírito Santo
CMVV	Centro Multiusuário para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação de Vila Velha
DRX	Difração de Raios X
DEA	Deetil-Atrazina
DIA	Deetil-Atrazina
DACT	Diaminoclorotriazina
ETA	Estação de Tratamento de Água
EPA	Environmental Protection Agency
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier
GM/MS	Gabinete do Ministro/Ministério da Saúde
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IF	Fator de Impacto
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
LABSAN	Laboratório de Saneamento
LabPetro	Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos da UFES
LQ	Limite de Quantificação
LD	Limite de Detecção
MOC	Metais e Compostos Orgânicos
pka	Constante de Ionização

pH	Potencial Hidrogeniônico
PRISMA	Preferred Reporting Items for Systematic Reviews e Meta-Analyses
q_e	Capacidade máxima adsortiva do modelo de Langmuir
q_{max}	Capacidade máxima adsortiva do modelo de Freundlich
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
UV/Vis	Ultravioleta/Visível
VMP	Valor Máximo Permitido
TG	Termogravimetria
rpm	Rotação por Minuto
R²	Coefficiente de Determinação

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais modelos de isoterma em formato linear e não linear	21
Tabela 2 - Limites máximos permitidos para concentração de alguns metais em água potável	25
Tabela 3 - Artigos selecionados sobre adsorção de metais em sistemas competitivos	26
Tabela 4 - Artigos que envolvem a competição de metais e moléculas orgânicas	30
Tabela 5 - Artigos selecionados sobre competição entre CO	34
Tabela 6 – Relação das concentrações e dos equipamentos utilizados nos trabalhos de acordo com o tipo de contaminante	45
Tabela 7 – Equações competitivas que mais apareceram nos artigos da revisão sistemática	47
Tabela 8 - Equipamentos analíticos utilizados e respectivas concentrações em trabalhos sobre metodologia para quantificação dos contaminantes 2,4-D e Atrazina	52
Tabela 9 - Atividades desenvolvidas de acordo com cada objetivo específico estabelecido	59
Tabela 10 - Ensaio de caracterização utilizados em outros trabalhos disponíveis na literatura e realizados neste estudo para o carvão comercial Bahia Carbon	67
Tabela 11 - Dados da Linearidade das Metodologias Analíticas	74
Tabela 12 - Dados da precisão repetibilidade para cada um dos métodos analíticos testados.	76
Tabela 13 - Valores de LQ e LD obtidos para os métodos de 2,4-D, atrazina, atrazina SMT e 2,4-D	77
Tabela 14 - Resultados encontrados para adequação da metodologia a parâmetros de resolução, seletividade, fator de calda e ptratos teóricos, e valores de referência de acordo com a FDS (1994)	79
Tabela 15 – Valores de área superficial e volume de poros obtidos por Marsolla (2015)	79
Tabela 16 - Resultados do teor de umidade, teor de materiais voláteis, teor de carbono fixo e teor de cinzas do CA	81
Tabela 17 - Composição do CA em termos de teor de nitrogênio, carbono e hidrogênio determinados por técnica de CHNS	82

Tabela 18 - Valores de constante de velocidade K_1 e K_2 obtidos para 2,4-D e atrazina nos ensaios de cinética de adsorção _____ 87

Tabela 19 - Parâmetros obtidos pelo ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich para 2,4-D e atrazina nos sistemas isolados _____ 88

LISTA DE FÍGURAS

Figura 1 - a) Representação da contaminação de corpos da água e da adição de CA em ETAs. b) Nuvem de palavras feita com base nos artigos obtidos. c) Maior produção de artigos sobre o tema, em escala de cor, mais quente indica maior produção. d) Número de publicações por ano do tema com base nos artigos extraídos.	23
Figura 2 - Interações Físicas e Químicas que podem ocorrer entre o Carvão e diferentes contaminantes	41
Figura 3 - Etapas da Revisão Sistemática	62
Figura 4 – Etapas padrão dos testes de adsorção realizados para atrazina e 2,4-D.....	69
Figura 5 – Comprimento de onda de maior intensidade para 2,4-D	73
Figura 6 – Comprimento de onda de maior intensidade para atrazina	73
Figura 7 – Curvas de calibração das metodologias analíticas. Curva 1 (2,4-D). Curva 2 (atrazina). Curva 3 (2,4-D SMT). Curva 4 (atrazina SMT).	74
Figura 8 – Plotagem dos resíduos das curvas analíticas em triplicata e em diferentes dias consecutivos	75
Figura 9 – Cromatogramas plotados no software origin para 2,4-D e atrazina (1 e 2). Cromatograma obtido no equipamento para o método SMT de 2,4-D e atrazina. Cromatogramas obtidos para 100 µg.L ⁻¹ de cada analito nas respectivas metodologias testadas.	78
Figura 10 - Resultados de caracterização do carvão ativado. (a) Espectro de FTIR. (b) Resultado gráfico da análise termogravimétrica. (c) Resultado DRX.	80
Figura 11 – Espectros de FTIR após adsorção das amostras de CA secas a 40 °C. CA puro (Espectro 1). CA na adsorção de 2,4-D (Espectro 2). CA na adsorção de atrazina (Espectro 3). CA na adsorção da mistura (Espectro 4).....	83
Figura 12 - Percentual de remoção do 2,4-D em sistema isolado e competitivo (a) e avaliação da interferência do 2,4-D na remoção por meio de teste t de student e comparação das variâncias (b).....	84
Figura 13 - (a) Percentual de remoção da atrazina em sistema isolado e competitivo utilizeo 25 mg. L ⁻¹ de CA. Avaliação da interferência do 2,4-D na remoção por meio de teste t de student. E comparação das variâncias (b).	85

Figura 14 - Ajustes dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos resultados de adsorção obtidos para o 2,4-D e Atrazina com 25 mg. L ⁻¹ de CA e 100 rpm de agitação, a 25 °C.	86
Figura 15 – Ajuste aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para atrazina (Gráfico 1) e para o 2,4-D (Gráfico 2).	88
Figura 16 – Ajuste dos modelos convencionais de Langmuir e Freundlich para os dados dos experimentos simultâneos de 2,4-D e atrazina.	90
Figura 17 – Isotermas do modelo estendido de Langmuir e do modelo modificado competitivo de Langmuir aplicadas aos dados de 2,4-D em sistema competitivo.	91
Figura 18 - Isotermas do modelo estendido de Langmuir e do modelo modificado competitivo de Langmuir aplicadas aos dados de atrazina em sistema competitivo.	92
Figura 19 – Modelagem computacional das interações entre a) molécula de 2,4-D e atrazina; b) atrazina e superfície do CA; e c) 2,4-D e superfície do CA.	93
Figura 20 – Resultados de afinidade entre CA e adsorvato, e entre adsorvatos em diferentes posições para a) atrazina; b) 2,4-D; e C) entre 2,4-D e atrazina.	94
Figura 21 - Distribuição de espécies da molécula de 2,4-D em diferentes valores de pH.	95
Figura 22 – Diferentes possíveis mecanismos para adsorção isolada de 2,4-D e atrazina, e para o meio competitivo entre 2,4-D e atrazina..	96

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3 REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1 Estado da arte da competição em adsorção por carvão ativado no tratamento de águas: uma revisão sistemática.	19
3.1.1 Adsorção e modelos de isoterma de equilíbrio	20
3.1.1 Competição em adsorção	21
3.1.2 Apresentação do tema na literatura	22
3.1.2.1 Adsorção De Metais por Carvão Ativado em Sistemas Aquosos	24
3.1.2.2 Adsorção em Sistemas Contendo Metais e Moléculas Orgânicas	29
3.1.2.3 Adsorção em sistemas competitivos de moléculas orgânicas	33
3.1.2.4 O efeito da matéria orgânica presente na água bruta na remoção CO	38
3.1.2.5 Competição entre fármacos	39
3.1.2.6 Competição entre Corantes	42
3.1.2.7 Competição entre diferentes classes de compostos	43
3.1.2.8 O desafio do monitoramento de poluentes em baixas concentrações	44
3.1.2.9 Os modelos competitivos de isoterma de adsorção e sua aplicação	46
3.1.2.10 A viabilidade do uso de CA em ETAs	47
3.2 Microcontaminantes emergentes	48
3.2.1 2,4-D e Atrazina	49
3.2.2 Metodologias de quantificação de 2,4-D e atrazina por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	51
3.3 Adsorção	53
3.3.1 Modelos de cinética de adsorção	54
3.3.2 Modelos de Isoterma de adsorção	55
3.3.2.1 Isoterma de Langmuir	55
3.3.2.2 Isoterma de Freundlich	56

3.3.3 Adsorção Competitiva	56
3.4 Carvão Ativado	56
3.4.1 Caracterização do carvão ativado	57
3.4.2 Utilização de modelagem computacional para predição de mecanismos ambientais	58
4 METODOLOGIA	59
4.1 Atividades e etapas da pesquisa	59
4.2 Etapas da Revisão Sistemática	61
4.2.1 Detalhamento da obtenção de Dados	62
4.3 Desenvolvimento e verificação do método analítico	64
4.3.1 Reagentes e Equipamento utilizados	64
4.3.2 Preparo de solução estoque	64
4.4 Verificação dos métodos analíticos e determinação de parâmetros de desempenho	64
4.4.1 Linearidade	64
4.4.2 Sensibilidade	65
4.4.3 Precisão	65
4.4.4 Limites de quantificação e detecção	66
4.4.5 Adequação do método ou parâmetros de avaliação de desempenho	66
4.4.6 Método cromatográfico	66
4.5 Caracterização do Carvão Ativado	67
4.5.1 Análise Termogravimétrica	68
4.5.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	68
4.5.3 Difração de Raio-X (DRX)	68
4.5.4 Análise Elementar	68
4.6 Adsorção de 2,4-D e atrazina por carvão ativado	69
4.6.1 Determinação do tempo de equilíbrio por meio de ensaio de cinética de adsorção	69
4.6.2 Isotermas de adsorção	70
4.6.3 Ensaios competitivos de adsorção	70

4.6.4 Modelagem Computacional da interação entre os adsorvatos e o CA por métodos semiempíricos	71
5 RESULTADOS	72
5.1 Método analítico	72
5.1.1 Linearidade	73
5.1.2 Sensibilidade	75
5.1.3 Precisão Repetibilidade	75
5.1.4 Limite de Quantificação (LQ) e Limite de Detecção (LD)	77
5.1.6 Adequação da metodologia	77
5.2 Caracterização do carvão ativado	79
5.3 Resultados de adsorção	83
5.3.1 Remoção dos pesticidas 2,4-D e Atrazina em sistemas competitivos e não competitivos	83
5.3.2 Cinética de adsorção	86
5.3.3 Isotermas de Adsorção	87
5.3.3.1 Isotermas de Langmuir e Freundlich em sistemas isolados	87
5.3.3.2 Isotermas de adsorção em sistemas competitivos	90
5.4 Proposta de mecanismo por meio de estudos computacionais	92
6 CONCLUSÃO	98
7 RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	100
REFERÊNCIAS	102
APÊNDICE 1 – FLUXOGRAMA PRISMA 2020 COM DADOS DA BIBLIOMETRIA	114

1 INTRODUÇÃO

A intensificação das atividades agrícolas, industriais e tecnológicas levou à criação de novos produtos comerciais, que contêm compostos químicos, sejam eles naturais ou sintéticos. Esses produtos, devido aos resíduos gerados durante e após seu uso, muitas vezes em concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$, são classificados como microcontaminantes emergentes (Cartaxo *et al.*, 2020). Entre esses microcontaminantes, destacam-se os pesticidas, amplamente utilizados na agricultura para aumentar a produtividade. No Brasil, o termo agrotóxicos foi substituído por pesticidas pela PL 6299/02 (Brasil, 2022). O Brasil é o quinto maior consumidor de pesticidas no mundo (Brovini *et al.*, 2021). Embora sejam eficazes em suas funções, estudos demonstram que resíduos de pesticidas podem ser encontrados em diversas matrizes ambientais (Albuquerque *et al.*, 2016).

Um exemplo de contaminação da água por pesticidas foi observado por Galvan *et al.*, (2020), que identificaram a presença de atrazina e 2,4-D na bacia do Rio São Domingos, em Santa Catarina, Brasil. A presença de 2,4-D também foi relatada em outras regiões do mundo, como nos EUA ($0,46 \mu\text{g L}^{-1}$; Winja, Doherty e Safie, 2014), Grécia ($1,115 \mu\text{g L}^{-1}$; Tsaboula *et al.*, 2016) e Brasil ($0,30\text{--}3,40 \mu\text{g L}^{-1}$; Albuquerque *et al.*, 2016). No Brasil, a quantificação de atrazina em águas superficiais também foi documentada, com destaque para regiões próximas a plantações de cana-de-açúcar. Um exemplo é o Córrego Rico (SP), onde a concentração de atrazina já atingiu $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Santos, 2013).

Dois fatores determinantes destacam a necessidade de monitorar contaminantes na água: sua toxicidade e a dificuldade de remoção por métodos convencionais de tratamento. A toxicidade dos pesticidas varia conforme as características de cada composto. Estudos indicam que a atrazina compromete a saúde humana, atueo como disruptor endócrino e contribuindo para o desenvolvimento de problemas cardiovasculares (Friedmann, 2002; Hayes *et al.*, 2011; Nascimento e Naval, 2020; Maclaren, 2023). Já o 2,4-D, além de ser potencialmente carcinogénico, pode causar danos neurológicos e lesões no trato digestório (Diamante *et al.*, 2015; Mariotti, 2021). Essas evidências reforçam a necessidade de evitar o contato e a ingestão desses compostos, sublinhando a importância de sua remoção de águas contaminadas.

Conforme apontado, a remoção de microcontaminantes, como pesticidas, pelo tratamento convencional de água não é eficiente (Cartaxo *et al.*, 2020). A baixa taxa de remoção está relacionada às características químicas dos contaminantes, como afinidade pela água e resistência a processos de degradação, entre outros fatores (Dias, 2018). A atrazina é uma molécula de alta polaridade com afinidade moderada pela água, que pode aumentar na presença de subprodutos de degradação, ainda mais hidrofílicos (Coelho e Bernardo, 2012). O 2,4-D, por outro lado, tem alta afinidade pela água e baixa afinidade pelo solo (Njoku *et al.*, 2015), o que explica a contaminação frequente de águas superficiais e subterrâneas por esse composto.

Uma alternativa para a remoção de microcontaminantes é a adsorção, que é eficiente, fácil de operar em comparação com outras técnicas e permite o uso de diversos materiais como matéria-prima (Cheng *et al.*, 2021; Wang e Guo, 2020). O carvão ativado (CA) é um dos adsorventes mais utilizados, e sua matéria-prima pode ser diversa, incluindo resíduos agrícolas, o que oferece um destino definitivo para esses materiais (Swenson e Stadie, 2019).

A eficácia do CA na remoção de contaminantes é geralmente avaliada por meio de estudos cinéticos e de equilíbrio (François *et al.*, 2016; Machado *et al.*, 2015). A teoria das isotermas de adsorção evoluiu com o tempo, e atualmente há uma variedade de modelos disponíveis na literatura. A escolha e a aplicação adequada desses modelos dependem do entendimento completo dos objetivos e limitações da pesquisa (Wang e Guo, 2020).

Enquanto a evolução dos modelos cinéticos de adsorção tem sido mais lenta, a base da cinética de adsorção é obtida experimentalmente, observando a quantidade adsorvida ao longo do tempo. Um estudo cinético ideal deve, no mínimo: 1) revelar o mecanismo limitante (taxa); e 2) extrapolar para as condições operacionais de interesse (Tan e Hameed, 2017). Esses estudos permitem avaliar a interação entre o carvão ativado e o adsorvato em questão. A literatura apresenta um número significativo de pesquisas sobre a remoção com CA, comprovando sua ampla aplicabilidade e eficiência (Cheng *et al.*, 2021; Farto *et al.*, 2020; Zhou *et al.*, 2015).

Durante os estudos de adsorção, é essencial quantificar antes, durante e após o processo adsorptivo. Isso é necessário para registrar as concentrações e elaborar tabelas de dados utilizados na construção das isotermas. As técnicas comuns para essas análises

incluem espectrofotometria na região do UV (Castro *et al.*, 2009), plasma por acoplamento indutivo (ICP) OES ou MS (Maia, 2021), cromatografia a gás (Nogueira Voltan *et al.*, 2016) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com diferentes detectores (Coelho e Rozário, 2019). A CLAE permite trabalhar com concentrações mais baixas, próximas às encontradas em matrizes ambientais, garantindo metodologias sensíveis com boa repetibilidade e reprodutibilidade (Caldas *et al.*, 2011).

Estudos sobre a remoção de 2,4-D e atrazina separadamente utilizando carvão ativado mostraram bons resultados (Coelho e Rozário, 2019; Levio-Rayman *et al.*, 2021; Psaltou *et al.*, 2022). Atualmente, a concentração máxima permitida pela portaria de potabilidade da água GM/MS nº 888 para 2,4-D e atrazina é de 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 2 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (Brasil, 2021). Concentrações superiores tornam a água não potável. Com o apoio da cromatografia líquida como método de quantificação, é possível verificar se o comportamento da adsorção se mantém semelhante ao observado em concentrações mais altas, uma vez que a maioria das pesquisas usa concentrações iniciais muito superiores ao máximo permitido por legislações.

Além dos parâmetros já mencionados, outras questões devem ser consideradas na avaliação da aplicação do carvão ativado em estações de tratamento de água (ETAs). Alguns estudos destacam a interferência da matéria orgânica natural, que pode competir com os contaminantes e reduzir a eficiência da adsorção (Marsolla *et al.*, 2022; Reis Neto, 2020). Outro ponto ainda pouco discutido é a presença de múltiplos contaminantes e as possíveis interações e interferências que isso pode causar no processo adsorptivo (Onaga Medina *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2011; Moreira e Alleoni, 2010).

Brovini *et al.*, (2021) relatam a probabilidade e os riscos ambientais associados à presença conjunta de 2,4-D, glifosato e atrazina no Brasil. O artigo destaca que esses compostos podem contaminar a água como uma mistura, reforçando a necessidade de discutir a adsorção por carvão ativado em sistemas binários. Onaga Medina *et al.*, (2021) investigaram a remoção de dois fármacos, cafeína e diclofenaco, e concluíram que uma molécula pode interferir na adsorção da outra, refletindo o que pode ocorrer em grande escala em ETAs.

Diante disso, surge a questão de saber se o comportamento do 2,4-D e da atrazina em uma mistura será diferente do seu comportamento isolado. Para explorar a dinâmica da

competição entre 2,4-D e atrazina na adsorção por carvão ativado, foi desenvolvido um estudo que incluiu uma revisão sistemática utilizando a diretriz principais itens para relatar revisões sistemáticas e meta-análises (PRISMA) para determinar um estado da arte. Em seguida, foram empregados estudos de cinética e isotermas de adsorção para avaliar a eficiência do CA comercial para adsorção de 2,4-D e atrazina. Os pesticidas foram quantificados por HPLC, e os mecanismos de adsorção foram sugeridos com base na literatura e em um estudo computacional.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a remoção de 2,4-D e atrazina por carvão ativado comercial em água em sistemas competitivos e não competitivos por meio de isotermas e cinética de adsorção.

2.2 Objetivos Específicos

1. Apresentar um estado da arte sobre competição em adsorção por carvão ativado na remoção de microcontaminantes utilizando o pacote *Bibliometrix* e as etapas do *checklist Preferred Reporting Items for Systematic Reviews e Meta-Analyses* (PRISMA, 2020);
2. Desenvolver e verificar metodologia analítica para quantificação de atrazina e 2,4-D, de forma isolada e simultânea por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC);
3. Utilizar a modelagem computacional para propor um mecanismo de adsorção competitiva dos pesticidas 2,4-D e atrazina por carvão ativado em água, correlacionando com os resultados de cinética e isotermas de adsorção, e os dados de caracterização do carvão ativado.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Estado da arte da competição em adsorção por carvão ativado no tratamento de águas: uma revisão sistemática.

O aparecimento cada vez mais frequente de diferentes contaminantes em águas potáveis tem gerado grande preocupação na comunidade científica. Neste sentido, a adsorção aparece constantemente como uma solução para essa questão (Boehler *et al.*, 2012; Zhai e Zhou-Qing, 2024). Apesar de a história da adsorção no tratamento de água não ser tão recente, até hoje existem desafios significativos na aplicação de adsorventes em larga escala, principalmente em estações de tratamento de água (ETAs) existentes. Esses desafios justificam o alto número de pesquisas destinadas a otimizar o uso da adsorção em escala real aplicada em ETAs (Ashour *et al.*, 2022). Dentre os materiais que são empregados como adsorventes, podemos destacar o uso do carvão ativado (CA), que pode ser obtido a partir de diversas matérias-primas (Contescu *et al.*, 2018; Yahya; Al-Qodah, Z; Ngah C, 2015; Wang *et al.*, 2020).

As principais formas de se obter CA, descritas na literatura, são os tratamentos físicos (pirólise), ou químicos, com o uso de agentes desidrogenantes, tais como, H_3PO_4 e $ZnCl_2$ (Yahya; Al-Qodah, Z; Ngah C, 2015). Estes tratamentos fazem com que o material carbonoso obtido apresente alta porosidade e alta área superficial (Bouhcain *et al.*, 2022; Lee; Kim; Park, 2023; Wang *et al.*, 2020). Tais características garantem a habilidade de adsorver contaminantes por meio de diferentes mecanismos. Além disso, o CA pode apresentar em sua superfície grupos funcionais oxigenados e nitrogenados, que podem interagir fortemente com os adsorvatos (Yahya; Al-Qodah, Z; Ngah C, 2015). Consequentemente, o CA pode ser usado para a remoção de contaminantes inorgânicos e orgânicos em diversas matrizes, principalmente em águas brutas.

Atualmente, as ETAs, em geral, não possuem tecnologias em sua estrutura capazes de remover contaminantes metálicos ou compostos orgânicos, como pesticidas, hormônios e fármacos (Mangla *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2019). O desafio na remoção desses contaminantes está relacionado ao fato de que as ETAs não foram projetadas com o objetivo de eliminar microcontaminantes, além das suas características químicas diversas

(Kennedy *et al.*, 2015; Lee; Kim; Park, 2023). Dessa forma, o CA surge como uma alternativa para a remoção desses contaminantes, podendo ser utilizado antes da etapa de coagulação em estruturas já existentes nas ETAs (Asada *et al.*, 2022; Boehler *et al.*, 2012; Maftouh *et al.*, 2023). Além disso, o CA é uma alternativa simples, de baixo custo e eficaz para a descontaminação de águas em ETAs (Yahya; Al-Qodah; Nghah, 2015).

Ademais, nota-se que na literatura ainda há uma falta de compreensão aprofundada dos mecanismos envolvidos, como o caso da complexidade dos fenômenos moleculares relacionados à remoção de contaminantes empregando o CA (Maftouh *et al.*, 2023; Mangla *et al.*, 2022). Assim, compreender os mecanismos de ação da adsorção permite identificar as condições operacionais ideais para um processo de adsorção, como temperatura, pressão e concentração de adsorvato, maximizando a eficácia do processo e reduzindo custos (Amrutha *et al.*, 2023; Malyuba *et al.*, 2023).

3.1.1 Adsorção e modelos de isoterma de equilíbrio

A adsorção pode ser definida como a interação entre a superfície de um material, denominado adsorvente, e um composto retido, conhecido como adsorvato. Este fenômeno físico ou químico é extensivamente estudado, e a sua dinâmica está ligada às características físico-químicas tanto da superfície do material adsorvente quanto do adsorvato, entre outras propriedades como as características da matriz (Schumann *et al.*, 2023; Velten *et al.*, 2011). A avaliação da eficiência de um processo de adsorção envolve comumente a aplicação de modelos matemáticos de equilíbrio, como as isotermas de adsorção e os modelos cinéticos. Além disso, alguns estudos usam análises termodinâmicas para abordar aspectos como espontaneidade do processo (Wang *et al.*, 2023; Zhai, Qing-Zhou., 2024;).

Diante do desenvolvimento das pesquisas sobre adsorção, diversos modelos matemáticos foram propostos visoe aproximar a compreensão teórica dos fatos empíricos, sendo as mais utilizadas as isotermas de Langmuir (**Equação 1 e 2**), Freundlich (**Equação 3 e 4**), e Temkin (**Equação 5 e 6**) (Lee; Kim; Park, 2023; Maia; Soares; Alves Gurgel, 2021) (**Tabela 1**). O modelo proposto por Langmuir descreve a adsorção em monocamada, considerando sítios de adsorção equivalentes. Por outro lado, o modelo de Freundlich, assume superfícies heterogêneas, com diferentes energias de adsorção. Já, os modelos

mais recentes, como Temkin e a isoterma BET, abordam a adsorção em múltiplas camadas (Wang., 2020).

Tabela 1 - Principais modelos de isoterma em formato linear e não linear

Modelo	Equação na forma linear	Equação não linear	
Langmuir	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_l q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}$	$Q_e = \frac{q_{max} K_l C_e}{1 + K_l C_e}$	Equação 1 e 2
Freundlich	$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f$	$Q_e = \frac{K_f C_e^{\frac{1}{n}}}{n}$	Equação 3 e 4
Tenkim	$Q_e = \frac{RT}{b} \ln C_e + \frac{RT}{b} \ln K_t$	$Q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_t C_e)$	Equação 5 e 6

Fonte: Próprio Autor (2024). **C_e** é a concentração do adsorvato na solução em equilíbrio (mg L⁻¹); **Q_e** é a quantidade de adsorvato adsorvida em equilíbrio (mg g⁻¹); **K_l** é a constante de Langmuir relacionada à afinidade dos sítios de ligação (L mg⁻¹); **q_{max}** é a capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); **K_f** é a constante de Freundlich indicativa da capacidade de adsorção ((mg g⁻¹)(L.mg⁻¹)¹⁻ⁿ); **n** é a constante empírica indicativa da intensidade da adsorção na isoterma de Freundlich; **R** é a constante universal dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹); **T** é a temperatura absoluta (K); **b** é a constante relacionada à energia de adsorção na isoterma de Tenkim (J mol⁻¹); e **K_t** é a constante da isoterma de Tenkim relacionada à capacidade de adsorção.

Os modelos convencionais apresentam bom desempenho quando aplicados em sistemas contendo um único contaminante, como apresentado por diversos estudos recentes (Abhijit *et al.*, 2020; Bouhcaïn *et al.*, 2022; Elbar; Rahaly; Guiedeu, 2022; Rathi; Kumar, 2021; Stjepanović *et al.*, 2023; Tabi *et al.*, 2021; Yönten; Sanyürek; Kivanç *et al.*, 2020). O modelo de Langmuir, é considerado o mais simplificado em relação aos outros, se adequa bem a uma variedade de condições, o que dispensa muitas vezes o uso de modelos mais robustos e complexos (RaWang., 2020). No entanto, na presença de mais de um contaminante, ou de matéria orgânica na água, os modelos convencionais mostram as suas limitações (Amrutha *et al.*, 2023; Aschermann *et al.*, 2019; Schreiber *et al.*, 2005; Velten *et al.*, 2011; Yoon; Zhu; Row, 2012).

3.1.1 Competição em adsorção

Muitas vezes, os modelos usados para compreender o processo adsorptivo são aplicados de forma singular, estudando individualmente um único contaminante. No

entanto, em amostras reais, esses modelos podem não se comportar da mesma maneira, levando a suposições equivocadas sobre o fenômeno (Cheknane *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2024; Pauletto *et al.*, 2021). Com isso, no final do século 20, pesquisadores buscaram responder a um questionamento: “O que acontece quando há múltiplos contaminantes em um processo de adsorção?” (Amrutha *et al.*, 2022; Pauletto *et al.*, 2024). Para responder essa pergunta, é necessário entender que há uma gama de possibilidades, como a interação de compostos metal-metal, metal-orgânico e orgânico-orgânico. Além disso, a matéria orgânica dissolvida, presente na água bruta, também pode exercer competição contra os compostos alvo de remoção (Marsolla *et al.*, 2022). Contudo, as informações acerca da competição em adsorção são recentes, havendo muito o que se explorar. As informações disponíveis estão dispersas na literatura e frequentemente não há um consenso estabelecido. Esse cenário indica que ainda não existe um estado da arte consolidado sobre o tema, apontando para a necessidade de pesquisas adicionais para aprofundar o entendimento e avançar no desenvolvimento de modelos mais precisos.

Trabalhos recentes propõem a adoção de modelos matemáticos mais robustos direcionados a sistemas competitivos (Amrutha., 2023; Cheknane *et al.*, 2021; Malyuba *et al.*, 2023; Pauletto *et al.*, 2024; Singh *et al.*, 2024). Na literatura, o uso desses modelos é amplamente discutido, uma vez que existe certa complexidade prática e no tratamento dos dados, podendo inviabilizar sua aplicação. Além dos modelos de equilíbrio, há diversidade de interações possíveis entre contaminantes, corroborando para a existência de diferentes mecanismos, não muito explorados em artigos encontrados na literatura. Devido a esta limitação, o presente tópico traz uma revisão sistemática, utilizando a declaração Preferred Reporting Items for Systematic Reviews (PRISMA) como guia (Page *et al.*, 2022). Com isso, este trabalho apresenta um estado da arte da competição em adsorção a partir de resultados de testes empíricos encontrados na literatura.

3.1.2 Apresentação do tema na literatura

O tema da competição em adsorção foi explorado na literatura, a metodologia utilizada está descrita no tópico 4.2 deste trabalho. Várias informações foram obtidas, dentre elas destaca-se a produção científica global (**Figura 1**), que permite observar os países, mas interessados no tema em questão, através de uma escala de cores em que os tons mais quentes indicam maior produção, e os mais frios o oposto, uma produção menor. O mapa

Um fator de grande importância na realização de uma revisão sistemática é a relevância do tema, com base no número de publicações recentes. Os dados indicam que, dentro da temática, há um aumento do número de publicações ao longo dos anos (**Figura 1**), com uma maior concentração de publicações nos últimos 5 anos. Essa informação aponta que a competição em adsorção por carvão ativado é um tema em construção, com percentual de crescimento de 6,7% ao ano. Além disso, foi identificado que revistas de alto impacto publicam sobre o tema, como *Water Research* (39 publicações; IF = 11.4) e *Journal of Hazardous Materials* (26 publicações; IF = 12.2).

Com os resultados obtidos na análise bibliométrica, pode-se entender o tema como emergente e em desenvolvimento dentro da literatura. O crescente estudo de meios competitivos demonstra um avanço para sistemas mais complexos do que o estudo da remoção de um único componente. Para além, estudos com contaminantes muito diferentes, como os metais e os compostos orgânicos, são uma lacuna na literatura, com um menor número de artigos se comparados a contaminantes mais semelhantes. A avaliação individual de MC, MOM e CO, permitiu a visualização da adsorção competitiva em diferentes contextos.

3.1.2.1 Adsorção De Metais por Carvão Ativado em Sistemas Aquosos

A contaminação de corpos d'água por metais é uma consequência de diversos fatores, sendo os efluentes industriais uma das principais fontes poluidoras (Kouassi *et al.*, 2023; Zeid; El-Zayat; Abdrabouh, 2022). Atualmente, é amplamente reconhecido que a presença de metais na água está associada a uma variedade de problemas na saúde humana, incluindo falência hepática, danos renais, câncer e efeitos adversos no sistema reprodutivo (Doğan *et al.*, 2023; Singh *et al.*, 2023; Zhang, p. *et al.*, 2023). Devido à toxicidade dos metais, limites são estabelecidos por órgãos reguladores nacionais para garantir um consumo seguro, conforme detalhado na **Tabela 2**.

Tabela 2- Limites máximos permitidos para concentração de alguns metais em água potável.

	Brazil ^{1,2}	EUA (EPA) ^{1,3}	EU ^{1,4}
As	0,01	0,01	0,01
Cd	0,003	0,005	0,005
Cr	0,05	0,1	0,025
Cu	2	1,3	2
Ni	0,07	-	0,02
Hg	0,001	0,002	0,001
Pb	0,01	0,015	0,005

¹Unidades em mg L⁻¹; ² GM/MS N°888 de 2021; ³ EPA (Environmental Protection Agency) - National Primary Drinking Water Regulations.; ⁴ Council Directive 98/83/EC

A adsorção, aparece na literatura como uma alternativa para a remoção dos metais, que além de tóxicos se ingeridos em quantidades superiores ao recomendado, são não permitidos nas ETAs pelo risco da formação de precipitados insolúveis e toxicidade. Na literatura está claro que em um mesmo sistema de adsorção, vários fenômenos são passíveis de ocorrer de forma concomitante (Bohli; Ouederni; Villaescusa, 2017; Xiao *et al.*, 2019). No caso dos metais, devido a formação de íons em meio aquoso, ocorre a preferência por interações eletrostáticas, troca iônica e formações de complexos de superfície (Malyuba *et al.*, 2023). As cargas existentes nas superfícies metálicas permitem que em sistemas competitivos, haja atração ou repulsão entre os adsorvatos, um fenômeno que é mais bem elucidado quando cada sistema é analisado individualmente.

Gree parte dos trabalhos selecionados utilizaram das isotermas convencionais de Langmuir e Freundlich (Eq. 01 e 02), como forma de avaliar a eficiência do carvão ativado. Essa informação, demonstra pouca adesão por parte dos autores do tema, de modelos mais complexos, que considerem em sua equação, a existência de múltiplos adsorvatos. No caso dos autores que utilizaram apenas os modelos de Langmuir e Freundlich, estes em gree parte apontam que o modelo de Freundlich descreve melhor os dados para soluções multicomponentes (Genç-Fuhrman *et al.*, 2007; Mohan; Cheer, 2001; Rahbar *et al.*, 2018; Ulmanu *et al.*, 2003; Van Lieden *et al.*, 2010). Ainda que a equação de Freundlich,

não se ajuste perfeitamente aos dados, pois é limitada frente a sistemas competitivos, a justificativa para melhor adequação do modelo de Freundlich do que o modelo de Langmuir pode ser por considerar fatores como sítios heterogêneos de adsorção (Rahbar *et al.*, 2018).

Tabela 3 - Artigos selecionados sobre adsorção de metais em sistemas competitivos

Autor	Data	Metais	Modelos
Genç-Fuhrman et al.	2007	As, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn	Freundlich
Ulmanu, Mihaela et al.	2003	Cd e Cu	Langmuir e Freundlich
Krishnan Anirudhan	2021	Pb, Hg, Cd e Co	Langmuir e Freundlich
Chen et al.	2000	Cu, Zn e Pb	-
Van Lienden et al.	2010	Zn e Cu	Freundlich
Mohan e Cheer	2001	Fe, Mn e Ca	Langmuir e Freundlich
Bansode et al.	2003	Cu, Zn e Pb	Freundlich
Shaheen et al.	2015	Cd, Pb, Cu e Zn	Freundlich
Shi et al.	2018	Pb e Ca	-
Al-Attas et al.	2018	Fe e NOM	-
Zinicovscaia et al.	2014	Cr, Fe, Cu e Ni	-
Aguayo et al.	2017	Zn, Cd, Ni e Cu	Mass Balance
Jing et al.	2012	As e F	Langmuir
Rahbar et al.	2018	Cd, Cu e Pb	Langmuir e Freundlich
Monte et al.	2019	Fe e Pb	Isoterma Modificada de Langmuir
ALothman et al.	2016	Cu e Pb	-
Sánchez et al.	2015	Ni e Cd	Langmuir e Freundlich
Ni et al.	2019	Pb e Cd	Modelo competitivo de Langmuir, modelo convencional de Lagmuir, e modelo de Langmuir-Freundlich.

Campos et al.	2020	Cu e Ni	Modelo convencional de Langmuir Modelo extendido de Langmuir, modelo extendido de Langmuir, modificado de sips e não modificado sips
Peter et al.	2021	Pb, Cu e Ni	-
Melliti et al.	2023	Pb, e Cu	-
Bayuo et al.	2023	As e Hg	Langmuir, Freundlich, Dubinin- Radushkevich (D-R), e Temkin adsorption isotherm models
Zhang et al.	2021	Pb e Cd	Langmuir e Freundlich
Shahrokhi et al.	2021	Pb, Cu e Zn	Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redyshkevich e temkin
Abu-Daabes et al.	2022	Ni, Mn, Cr e Cd	Langmuir, Freundlich e DRK
Rios et al.	2023	Zn, Cd e Pb	Langmuir e Freundlich

Fonte: Próprio Autor (2024). Artigos de competição entre metais encontrados na revisão sistemática utilizei as palavras-chaves “Competitive adsorption” e “Powder Carbon” or “Activated Carbon” e “Water Treatment” nos anos de 2000 até 2023.

Ao estudar a remoção de Cd e Cu, Ulmanu *et al.*, (2002), demonstram que em um contexto multicomponente, os modelos de Langmuir e Freundlich não se ajustam bem aos dados. Isso se dá pois à medida que a concentração de um dos metais aumenta, surge um fenômeno competitivo, onde o metal em maior concentração, é preferencialmente adsorvido. O valor de K_d na equação de Freundlich representa a capacidade de adsorção do adsorvente. Dados evidenciam que a competição entre metais altera o valor de K_d de forma significativa em relação a sistemas não competitivos. Essa alteração indica que os metais “comumente competem pelos mesmos sítios de adsorção” (Shaheen *et al.*, 2015).

Uma concordância comum aos artigos selecionados é de que a ordem de afinidade do adsorvente pelos metais é compatível com o tamanho do raio atômico dos íons metálicos (Krishnan; Anirudhan, 2002). Van Lienden *et al.*, (2010), ao avaliarem a adsorção simultânea de Zn e Cu, identificaram uma maior remoção do Cu. Resultados equivalentes foram encontrados por Ulmanu *et al.*, (2002), ao avaliar remoção de Cd e Cu, porém o autor identificou uma preferência pelo cobre apenas quando há aumento de concentração em

relação ao Cd, em concentrações equivalentes. A preferência segue pelos metais de maior raio atômico.

Apesar do raio atômico ser um fator relevante já identificado para a seletividade de um adsorvente pelos metais, outros fatores podem ser considerados. Bansode *et al.*, (2003) compararam a eficiência de um adsorvente ativado quimicamente à base de casca de pecã, com o CA comercial, e neste caso a ordem de maior raio atômico ou eletronegatividade do cátion foi seguida para o carvão a base de pecã, enquanto para o CA houve maior adsorção para o íon de Cu. A justificativa é que a superfície do adsorvente, mais heterogênea em carvões comerciais pode causar diferentes tipos de interação, como a formação de complexos. Essas interações não são tão previsíveis como em casos de superfícies mais homogêneas de adsorventes ativados quimicamente.

Os fenômenos envolvidos na adsorção de metais podem ser físicos como as interações eletrostáticas, ou químicos, como a formação de complexos de superfície. O tipo de fenômeno depende de fatores como as características do CA (adsorvente), a exemplo, a existência de grupos funcionais na superfície, que favorece a ocorrência de uma adsorção física a partir de atração eletrostática e forças de íon-dipolo (Yang *et al.*, 2016).

A porosidade e a área superficial do adsorvente são fatores determinantes para a adsorção de metais (Shahrokhi *et al.*, 2021). A existência de poros maiores favorece a migração dos metais para as cavidades mais internas do adsorvente, onde há maior chance de ocorrência de interações de ordem física. Já poros menores podem sofrer bloqueios por átomos ou moléculas maiores, a exemplo a matéria orgânica presente em sistemas naturais (Al-Attas; Narbaitz; Douglas *et al.*, 2018).

Considerar a concentração dos adsorvatos é essencial em estudos de adsorção, e isso independe se os sistemas são multicomponentes ou não. Os dados indicam que em contextos com mais de um metal como adsorvato, é comum que o aumento da concentração indique uma diminuição da capacidade adsortiva do adsorvente, devido a saturação dos sítios de adsorção (Krishnan e Anirudhan Melliti *et al.*, 2023). Porém, resultados diferentes podem ser encontrados, que o o CA possui baixa afinidade pelo metal em concentrações mais baixas, o aumento da concentração pode aumentar a superfície de contato, devido ao número de íons disponíveis. Este fenômeno já foi observado para o Cd (Shaheen *et al.*, 2015).

Além da concentração, o pH é um fator determinante para avaliação da remoção de metais, visto que influencia na formação e solubilidade dos íons (Abu-Daabes *et al.*, 2022; Genç-Fuhrman; Mikkelsen; Ledin, 2007). Em condições naturais, a alteração do pH do sistema é mais imprevisível do que em sistemas controlados, podendo ser resultante da presença de matéria orgânica, minerais e outros fatores antropogênicos. Fuhrman, Mikkelsen e Ledin (2006) consideraram a variação do pH relacionado com a presença de água da chuva, e identificaram a formação de hidróxidos e carbonatos, em pH maior que 7, estes podem interferir diretamente no fenômeno de adsorção. Os sais formados em faixas elevadas de pH (>8) são maiores do que os cátions metálicos e podem bloquear o acesso aos poros mais internos do adsorvente. A formação de sais neutraliza as cargas, diminuindo a chance de interações de ordem eletrostática entre a superfície e o metal.

Conforme demonstrado pelos dados encontrados nesta revisão, os tipos de interação que podem ocorrer entre a superfície do CA e dos metais são variados. Dentro dos fatores que afetam a adsorção de metais podemos enfatizar: as características da superfície do carvão ou outro adsorvente, a concentração, a presença de matéria orgânica ou minerais, pH, tamanho do íon hidratado, e raio iônico. Além disso, a interferência da presença de qualquer contaminante pode ser diferencial na eficiência da adsorção (Shahrokhi-Shahraki *et al.*, 2021). Ao planejar uma pesquisa envolvendo adsorção de metais em termos competitivos, recomenda-se com base na literatura, que estes fatores sejam considerados a fim de prever possíveis resultados, e garantir a remoção esperada. A remoção de metais, pode ser afetada pela presença de outros compostos orgânicos, a partir de diferentes fenômenos encontrados na literatura.

3.1.2.2 Adsorção em Sistemas Contendo Metais e Moléculas Orgânicas (MOC)

A realidade dos corpos da água é muito mais complexa do que se pode reproduzir em simulações de laboratório, mas é sempre válido tentar alcançar uma proximidade significativa da realidade, de forma que eventos não inclusos nos testes sejam irrelevantes dentro do objetivo proposto. Do número total de artigos extraídos, a maior parte avalia a remoção de contaminantes do mesmo tipo, como competição entre metais, e entre compostos orgânicos. Por meio da **Tabela 4**, nota-se que uma pequena quantidade de estudos avaliou o fenômeno com relação à presença de metais e compostos orgânicos.

Tabela 4 - Artigos que envolvem a competição de metais e moléculas orgânicas.

A) Artigos de Metais e Compostos Orgânicos (MOC)			
Autor	Ano	Contaminante	Modelos
Aksu, Z; Akpinar.	2000	Fenol e CR	Langmuir, Freundlich e Competitive non-modified Redlich-Peterson. Modified Freundlich Model for competitive adsorption.
Ai et al.	2020	Tetraciclina e Zinco	Langmuir, Freundlich, Temkin, e Dubinin–Radushkevich
Wen, Zhipan et al.	2021	ácido p-arsanílico e AS (V)	Langmuir e Freundlich
Inam et al.	2016	Chumbo (II) e 3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiazin-5-Cloro	Langmuir e Freundlich
Tovar-Gómez et al.	2015	Acid blue 25 dye - (AB25) e (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+})	-
Ahmed e Hammed	2019	Revisão	-
Visa e Nacu	2011	Azul de Metileno, cadmium, cobre e níquel	Langmuir
B) Artigos Adicionais			
Autor	Ano	Contaminante	Modelos
Sun, Yuanyuan et al.	2014	Ciprofloxacina e Ni(II)	Langmuir e Freundlich
Wei, Xinhui et al.	2018	Atrazina e Cr (III)	Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich
Mahmoudi, E et al.	2020	Vermelho Congo e CD	Langmuir, Freundlich, Temkin, Harkins-Jura e

Fonte: Próprio Autor (2024). A) Artigos de competição entre metais e compostos orgânicos encontrados na revisão sistemática utilizeo as palavras-chaves “*Competitive adsorption*” e ““*Powder Carbon*” or “*Activated Carbon*”” e “*Water Treatment*” nos anos de 2000 até 2023. B) Artigos encontrados na segunda etapa sobre competição de metais e compostos orgânicos utilizeo as palavras-chaves “*Metal e Organic removal*” or “*Metal e Organic adsorption*” e “*Activated Carbon*”.

A adsorção simultânea de metais e compostos orgânicos pode ser antagônica ou sinérgica, assim como a adsorção de metais (Ai *et al.*, 2020). Em situações de adsorção sinérgica, o metal pode formar complexos de superfície, ligando-se tanto ao carvão ativado quanto à molécula, fazendo com que ambos fiquem retidos na superfície do CA e aumentando sua capacidade de adsorção. Um fenômeno sinérgico de adsorção foi observado por Ai *et al.*, (2020), para a Tetraciclina e o Zn. Em contraponto, em situações de adsorção antagônica, o metal e o composto disputam pelos sítios limitados de adsorção, diminuindo a eficiência de remoção do composto ou do metal (Inam *et al.*, 2016). Os mecanismos de adsorção que regulam as interações metais-carvão envolvem comumente interações eletrostáticas e reações de coordenação, enquanto para compostos orgânicos podem ocorrer principalmente, interações π - π , ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas.

Entre os artigos selecionados, os contaminantes orgânicos mais encontrados são os corantes e os fármacos. Quanto aos metais, os mais encontrados são o Cd, Zn, Cr e o Ni. O metal pesado Cr foi encontrado em duas formas distintas na literatura. O Cr IV é uma espécie mais reativa do que o Cr III⁺, sendo comumente encontrado em compostos tóxicos e cancerígenos, e por isso a sua presença é menos desejável em corpos da água. Dois artigos avaliam a participação no Cr na competição com atrazina (Wei, Xinnhui *et al.*, 2018) e com Fenol (Aksu, Z; Akpinar, D *et al.*, 2000). Observa-se que o pH desempenha importante papel na adsorção de compostos orgânicos e metais, principalmente pelo seu efeito na ionização destes contaminantes. Por exemplo, o fenol sofre ionização em meio alcalino, e a presença da carga negativa pode gerar uma repulsão pela superfície do carvão, que é predominantemente carregada negativamente. Já a atrazina é pouco ionizável nas faixas comuns de trabalho de pH (3-9), torneio o pH um fator menos influente

na sua remoção. Wei Xinhi *et al.*, (2021) elucidam que o Cr é mais afetado do que a atrazina quando em competição, devido a estabilidade da sua estrutura e ao seu tamanho, pois a atrazina pode bloquear os sítios de adsorção que seriam acessados pelo Cr, inferindo em uma adsorção antagônica.

Pode-se afirmar que uma adsorção sinérgica só pode ser assim classificada no contexto específico estudado, pois variações no meio podem alterar o sistema, levando a uma adsorção antagônica pontual. O mesmo pode acontecer em sistemas antagônicos. Por exemplo, os resultados encontrados por Inam *et al.*, (2016), em pH ácido, o corante tende a se ligar à superfície do carvão, devido a grupos hidroxila presentes, criando uma região onde o chumbo pode se anexar, resultando uma situação temporariamente sinérgica de adsorção ($\text{AC-OH} \rightarrow \text{AC-O-H}^+ + \text{Pb}^{2+} \rightarrow (\text{AC-O}_2) \text{Pb} + 2\text{H}^+$).

No entanto, a adsorção entre o chumbo e o corante permanece antagônica, pois competem pelos mesmos sítios de adsorção, um critério essencial para definir uma adsorção antagônica (Inam *et al.*, 2016). Os resultados termodinâmicos indicaram um comportamento de adsorção física ($\Delta H \leq 20 \text{ KJ mol}^{-1}$), sugerindo uma predominância das interações eletrostáticas entre a superfície negativa do CA, e os contaminantes carregados positivamente.

Na revisão foram encontrados trabalhos que, além de avaliar a competição entre um metal e um composto orgânico, avaliam a competição entre o composto orgânico e mais três ou quatro metais. Neste caso, Tovar-Gómez *et al.*, (2014) afirmam que os modelos multicomponentes convencionais existentes não abrangem a complexidade desse tipo de sistema. Por isso, propuseram uma análise estatística baseada na relação sinal-ruído de matrizes ortogonais de Taguchi, em um estudo da remoção do corante Azul Ácido 25 e três metais pesados (Zn, Ni e Cd). Os resultados foram analisados utilizando a relação sinal-ruído (S/R), que combina o nível das características de qualidade e da variância. Para avaliar o efeito de adsorção, o autor partiu de duas hipóteses: a) $R_{q,i} > 1$, a presença de outros poluentes melhora a adsorção multicomponente (adsorção sinérgica), ou b) a adsorção do poluente *i* é reduzida pela presença de outros poluentes (antagônica) $R_{q,i} < 1$. Os resultados indicaram uma adsorção sinérgica entre os contaminantes observados, com um ajuste adequado aos dados.

$$R_{q,i} = \frac{q_{e,i}}{q_{0,i}}$$

Equação 7

Considerando os resultados encontrados e avaliando a influência dos metais na remoção dos CO, observa-se um padrão nos artigos encontrados, de que os metais não costumam afetar de forma significativa a remoção dos CO. A principal justificativa para esta constatação pode ser devido ao tamanho relativo dos contaminantes. Os Metais, menores do que os CO, acessam com maior facilidade poros menores do CA, porém não bloqueiam o acesso dos CO aos poros maiores, interferindo muito pouco em situações de adsorção física. Já os CO, podem gerar um impedimento espacial do acesso dos metais aos poros menores, podendo diminuir a eficiência da adsorção de forma significativa (Wei Xinhi *et al.* 2021). Estes fenômenos explicam os relatos de adsorção antagônica entre MOC encontrados. Apesar disso, a revisão apontou que há uma lacuna na literatura referente à competição entre CO e Metais, sendo algo que precisa ser mais bem explorado para sugestão de mecanismos mais descritivos dos fenômenos. Em oposição, artigos que relatam competição CO-CO são mais abundantes, e a diversidade de mecanismos pode ser ainda mais complexa.

3.1.2.3 Adsorção em sistemas competitivos de moléculas orgânicas

Os contaminantes orgânicos são quase sempre de origem antropogênica, exceto quando aparecem em forma de toxinas produzidas por bactérias ou vírus, como as cianotoxinas (Hsu; Acosta Caraballo; Wu *et al.*, 2024). As principais fontes de poluentes orgânicos são esgoto Doméstico, efluentes industriais e agroindústrias, devido ao uso de pesticidas (CW *et al.*, 2023). Os CO de preocupação emergente não são removidos pelos métodos convencionais de tratamento de água (Da Silva *et al.*, 2023), o que é motivo de preocupação, visto que muitos possuem toxicidade para os seres humanos (Cai *et al.*, 2022). Na literatura, é possível encontrar relatos da presença destes contaminantes em água potável (Tröger *et al.*, 2021; WM *et al.*, 2022; Zini e Gutterres *et al.*, 2021). E mesmo queo em baixas concentrações, mediante o consumo crônico de CO, não se sabe bem os riscos à saúde a longo prazo. Muitos CO têm a capacidade de bioacumulação, ou seja, podem se acumular nos tecidos dos organismos até atingirem concentrações prejudiciais.

Mediante aos riscos apresentados por alguns CO, em diversos países, os órgãos responsáveis pelo monitoramento da água potável estabeleceram limites máximos

permitidos (VMP) para concentração de alguns CO. Em maioria, as restrições encontradas são para pesticidas e surfactantes. No entanto, uma preocupação mais recente, e bastante discutida nos artigos encontrados nesta revisão (**Tabela 5**), é a remoção de fármacos. Os fármacos pertencem a uma ampla classe de CO, gerando um desafio regulatório para o estabelecimento de VMP e para o monitoramento no geral (CW *et al.* 2023). Além dos fármacos, a adsorção competitiva de corantes e hormônios também é discutida nos artigos encontrados sobre remoção de CO em sistemas competitivos.

Tabela 5 - Artigos selecionados sobre competição entre CO.

Autor	Ano	Contaminantes	Modelos
Wang et al.	2022	Carbamazepina, cafeína, sulfametoxazol e MOD (Matéria Orgânica Dissolvida)	Freundlich
Fonseca et al.	2022	Atrazina, 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol	-
Marsolla et al.	2022	2,4-D e MOD	-
Hongsawat et al.	2022	Oxitetraciclina e sulfametoxazol	Langmuir, Freundlich e Sips
Yadav et al.	2023	Tetraciclina e sulfadiazina	Langmuir Competitive Model
Shin et al.	2020	Carbamazepina, 17 α -etinilestradiol e ibuprofeno	Langmuir e Freundlich
Asada et al.	2020	2-Metilisoborneol e MOD	-
Sellaoui et al.	2022	Azul de metileno e violeta de cristal	MAM e DAM
Bentley et al.	2020	2,4-D e sulfametoxazol	Dose-response curves
Militao et al.	2021	Substâncias perfluoroalquil e polifluoroalquil (PFAS)	Review
Munoz et al.	2022	Cafeína, carbamazepina, ácido clofíbrico, naproxeno e os metabólitos 10,11-epoxycarbamazepina, desmetilnaproxeno,	Freundlich e SIPS

		paraxantina e ácido salicílico	
Pivokonsky et al.	2021	Matéria orgânica algal (MOA) e CO	-
Rocha et al.	2021	Diclofenaco e venlafaxina	Langmuir e Freundlich
Niarchos et al.	2023	PFAs	Review
Croll et al.	2022	PFAS	New Model
Taylor et al.	2023	TROC	Review
Kennedy et al.	2021	Azul de metileno e laranja de metila	-
Hossain et al.	2022	Cafeína, carbamazepina e ricobendazol	Langmuir e Freundlich
Diniz et al.	2022	Cloreto de dodecilbenzeno, cloreto de tetradecilbenzeno e cloreto de hexadecilbenzeno	Langmuir, Freundlich, Dubinin e Radushkevich model.
Kim et al.	2022	Fluoroquinolonas, β -lactâmicos, trimetoprima e sulfonamidas	Langmuir e Freundlich
Berges et al.	2021	Paracetamol e nimesulida	Langmuir e Freundlich
Pauletto et al.	2021	Cafeína e diclofenaco	Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson. Modelo de Langmuir alargado, Modelo modified Redlich-Peterson e Análise termodinâmica.
Onaga Medida et al.	2021	Cloridrato de fluoxetina e famotidina (FAM)	Novo modelo - Equação teórica derivada de Langmuir e Langmuir
Farghai et al.	2023	Tolueno e cetano	Langmuir, Freundlich e Sips
Hou et al.	2023	2-Metilisoborneol (MIB) e NOM (Matéria Orgânica Natural)	Langmuir

Nakayama et al.	2020	Sulfametoxazol, trimetoprima e ciprofloxacina	-
Sousa et al.	2023	Ibuprofeno e cafeína	Langmuir e Freundlich
Labuto et al.	2022	Octaltrimetilsiloxano e octadeciltrimetilsiloxano	Langmuir, Langmuir-tipo I e Langmuir-tipo II e Langmuir-Freundlich
Guo et al.	2021	Ibuprofeno-sódio, azul de metileno e hipoclorito de sódio	-
Finn et al.	2021	MIB e NOM	-
Wang et al.	2020	Carbamazepina, diclofenaco, 4-formilaminoantipirina, sulfametoxazol, iomeprol e MOD	EBC (EBCM)
Aschermann et al.	2019	Ácido perfluorooctanoico e ácido perfluoro-2-propoxipropanoico	Freundlich
Wang et al.	2019	Metilparabeno e propilparabeno	Langmuir e Freundlich
Bernal et al.	2019	Verde brilhante e azul de metileno	Multicomponente (IAS)-Freundlich, Langmuir e evich. Langmuir Modificada
Debnath et al.	2017	MIB e atrazina	Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson
Valcarce et al.	2017	E2, EE2, E1, DES, BPA, acetaminofeno, cafeína, carbamazepina, cloxacilina, difenidramina, enrofloxacina, lincomicina, oxacilina, sulfadiazina, sulfametizol, sulfanilamida e sulfatiazol	-
Murray et al.	2017	Atenolol, atrazina, carbamazepina, ciprofloxacina, diclofenaco, diuron, eritromicina,	-

		cetoprofeno, metronidazol, norfloxacin, ofloxacin, propranolol, roxitromicina, sulfametoxazol, trimetoprima e MOD	
Mailler et al.	2016	Azul de metileno e MOM	-
Murray et al.	2018	Carbamazepina, paroxetina e oxazepam	-
Calisto et al.	2017	Cafeína e MOD	Freundlich, Langmuir, e partially Modelo competitivo e modelo não competitivo de Langmuir
Torrelas et al.	2016	Naftaleno (NAP), antraceno (ATC), pireno (PRN) e benzeno (BZ)	-
Bhadra et al.	2018	2,4-D e ácido húmico	-
Kurtoğlu, A.E e Atun, G.	2016	Carbamazepina, cafeína, sulfametoxazol e MOD (Matéria Orgânica Dissolvida)	Langmuir, Freundlich e modelo extendido de Freundlich

Fonte: Próprio Autor (2024). Artigos de competição compostos orgânicos encontrados na revisão sistemática utilizeo as palavras-chaves “Competitive adsorption” e “‘Powder Carbon’ or ‘Activated Carbon’” e “Water Treatment” nos anos de 2000 até 2023.

Dentre os quarenta e cinco artigos considerados para este tópico, dezenove avaliaram a competição em adsorção por CA para fármacos: dezesseis apenas entre fármacos e três entre fármacos e outras espécies. Quatro artigos investigaram a remoção de herbicidas, mas todos em combinação com outras espécies. Cinco artigos avaliaram a remoção de corantes, três artigos avaliaram a competição entre corantes e dois entre corante e outras espécies. Os demais artigos abordam outros contaminantes, como surfactantes, hormônios e conservantes. Com base nisso, a discussão foi categorizada em tópicos para que os diferentes contextos fossem avaliados, considerando a diversidade de resultados. Além da competição entre COs, a presença de matéria orgânica natural (NOM) e matéria orgânica dissolvida (MOD) apareceu como uma questão determinante para adsorção no tratamento de água, tornando necessário discutir os resultados encontrados sobre este tema.

3.1.2.4 O efeito da matéria orgânica presente na água bruta na remoção CO

A matéria orgânica dissolvida (MOD) ou matéria orgânica natural (MON), encontrada em águas superficiais, é composta por uma variedade de compostos de origem natural, como ácidos húmicos (AH) e fúlvicos. Esses compostos são originados a partir da decomposição da matéria orgânica, em especial matéria orgânica vegetal (Asada *et al.*, 2023). A MOD não é completamente removida durante o tratamento convencional de água (Ml Kummel *et al.*, 2023), o que pode ser problemático, visto que contribui para a cor da água, um parâmetro que é comumente monitorado em ETAs.

Nesta revisão, foram obtidos dez trabalhos que discutem o impacto da presença de MOD na remoção de CO. A partir da discussão feita nestes trabalhos, foi identificada uma relação entre o tamanho dos poros dos CAs e a adsorção de MOD (Marsolla *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2022). Isso ocorre porque existem diferentes tipos de MOD, de baixo e de alto peso molecular. Assim como para CO, MOD de baixo peso molecular, consegue migrar mais facilmente para os poros menores em carvões microporosos (Wang *et al.*, 2022). Consequentemente, CAs com maior quantidade de mesoporos têm maior afinidade por MOD de alto peso molecular, como os ácidos húmicos (Kurtoğlu; Atun., 2016). Portanto, a seleção de um CA em sistemas naturais deve considerar as características da MOD existente, a fim de alcançar a maior remoção do composto alvo, e não da MOD, se esse não for o objetivo da técnica.

O 2-metilisoborneol (MIB) está relacionado à presença de sabor e odor em águas (Asada *et al.*, 2023). Dos artigos revisados, três avaliaram a competição entre 2-metilisoborneol e MOD (Asada *et al.*, 2023; Nakayama *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020). Os resultados encontrados por Nakayama *et al.*, (2020), apontam que a competição entre MIB e MOD é direta, o que indica que disputam pelos mesmos sítios de adsorção. Wang *et al.*, (2020) descobriram que a principal fração de NOM a competir com o MIB é a de orgânicos aromáticos. Uma possível justificativa é que, além de competir pelos poros, os orgânicos aromáticos podem realizar interações π - π com a superfície do CA. Isso demonstra que, a eficiência da adsorção pode ser drasticamente influenciada pela presença de MOD (Wang *et al.*, 2022).

No trabalho publicado por Wang *et al.*, (2022) foi avaliado o impacto de diferentes frações e concentrações de MOD, na remoção de diferentes fármacos. Os resultados encontrados apontam que a influência da MOD é dependente da afinidade de cada adsorvato pelo CA. Além disso, a MOD se torna uma concorrente mais fraca, quando há concentrações iniciais mais altas de CO. De forma semelhante, Mailler *et al.*, (2016) demonstra que o tipo e a quantidade de MOD são fatores relevantes. Por exemplo, águas com maiores valores de carbono orgânico dissolvido (COD), tendem a ter menor eficiência na remoção de CO, devido tanto à competição por adsorção, quanto à interação dos poluentes com a MOD não adsorvível (Mailler *et al.*, 2016).

A concentração de MOD e do poluente é um fator determinante na adsorção. Kurtoğlu; Atun (2016) avaliaram a remoção de 2,4-D na presença de ácidos húmicos, identificaram uma adsorção sinérgica em baixas concentrações e antagônica em altas concentrações. Isso demonstra que os resultados nem sempre vão ser reproduzíveis em todas as faixas de concentração estudadas. A presença de MOD ou NOM nem sempre irá afetar a adsorção de forma significativa. Murray Örmeci, *et al.*, (2018) avaliou a remoção de Azul de Metileno em diferentes matrizes, e o impacto da presença de MOD foi insignificante, e em alguns testes houve aumento da capacidade adsorviva do CA.

De acordo com os resultados apresentados por Álvarez-Torrelas *et al.*, (2016), a presença de MOD causou uma significativa deterioração nos parâmetros de adsorção da cafeína. Apesar disso, devido à natureza hidrofóbica da cafeína, sua afinidade pelos microporos do CA era maior do que a afinidade do MOD de alto peso molecular utilizado no estudo, resultando em deslocamento. Observou-se que, por se tratar de um CA microporoso, a interferência teria sido maior se o MOD utilizado fosse de baixo peso molecular. Isso sublinha, mais uma vez, a importância de analisar as características da matriz ao escolher um adsorvente. Os resultados indicam que compreender o tipo de MOD ou NOM presente na água bruta facilita a seleção de um adsorvente com poros de tamanho adequado, de acordo com as características do contaminante a ser removido.

3.1.2.5 Competição entre fármacos

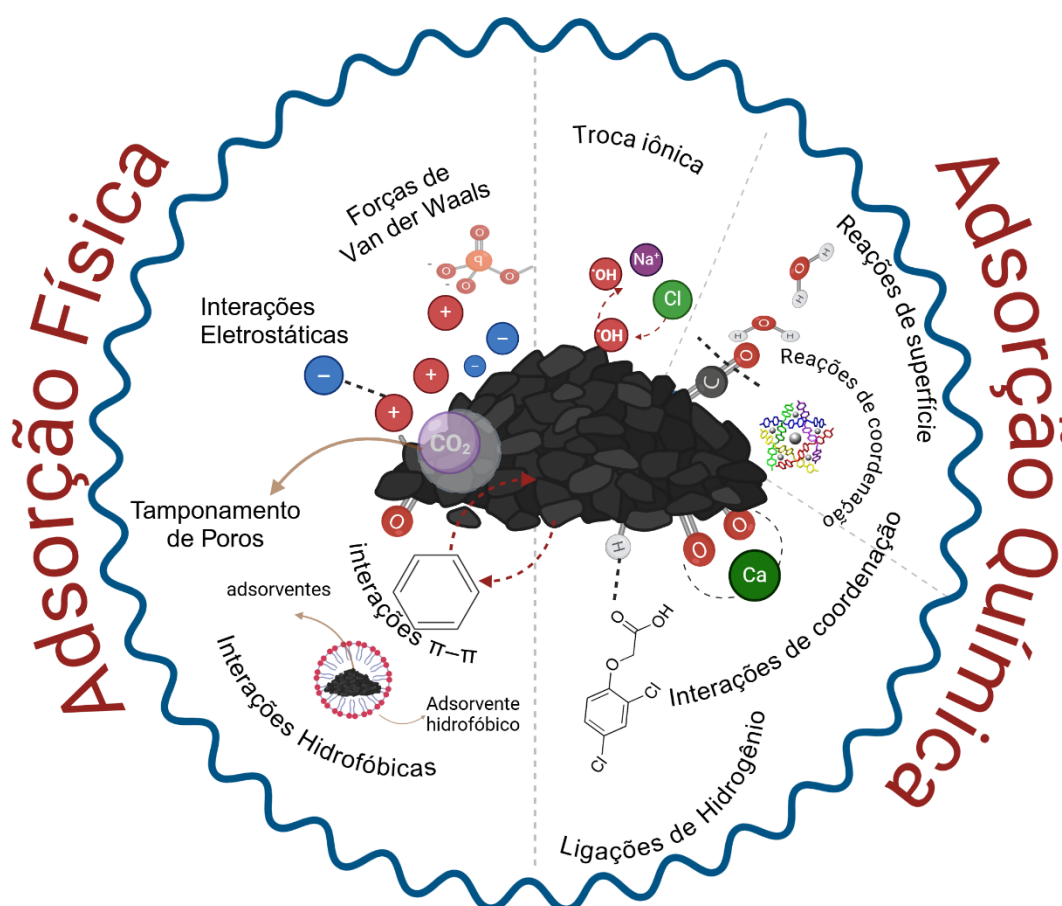
Os fármacos estão presentes em 42% dos artigos considerados nesta revisão. Embora a concentração de fármacos normalmente encontrada em corpos d'água seja considerada baixa ($\geq 1 \text{ mg L}^{-1}$), a bioacumulação devido à exposição crônica é um fator de alerta. Os efeitos endócrinos e a resistência antimicrobiana também são preocupações significativas (CW *et al.*, 2023). Esses fatores justificam o número de pesquisas encontradas com o objetivo de remover fármacos, entre os quais se destaca os antibióticos. Os antibióticos sulfametoxazol, trimetoprima e ciprofloxacina foram os que mais apareceram nesta revisão. A presença de antibióticos em águas superficiais ou em águas de reuso já foi relatada em diferentes partes do mundo, como na África do sul (Magwira *et al.*, 2019), Europa (Carvalho e Santos *et al.*, 2016) e Brasil (Bisognin *et al.*, 2019). Esse resultado indica a emergente necessidade da remoção desses compostos.

Assim como em outros sistemas anteriormente mencionados, como os sistemas MOC e MC, a adsorção competitiva de CO pode ser sinérgica ou antagônica. No caso dos fármacos, uma grande parte dos trabalhos demonstrou adsorção antagônica. Sousa *et al.*, (2023) avaliou a remoção de três antibióticos sulfametoxazol (SMX), trimetoprim (TMP) e ciprofloxacina (CIP). Como esperado, os efeitos variam para cada antibiótico. Enquanto para CIP e para TMP não houve diferença significativa de remoção em sistemas binários, a remoção de SMX foi drasticamente reduzida. Já nos sistemas ternários, todos os antibióticos tiveram sua remoção reduzida.

Um outro fator que impacto na adsorção é a distribuição da espécie (adsorvato) em diferentes valores de pH. Que o ocorre a competição entre moléculas de propriedades semelhantes, pode-se favorecer a adsorção de uma delas simplesmente ao alterar pH do meio para favorecer a formação de uma espécie mais carregada, proporcione maior interação eletrostática com a superfície do carvão. Os tipos de interação entre compostos orgânicos (CO) e carvão ativado (CA) são variados, conforme ilustrado na **Figura 2**. É importante entender os tipos de interação que ocorrem, para justificar a preferência de um adsorvente por um adsorvato, por exemplo. Além disso, a competição em adsorção demonstra ser mais intensa que o os compostos possuem propriedades semelhantes (Nielsen e Beosz, 2016), pois isso favorece que a competição seja pelos mesmos sítios ativos, embora essa condição não seja uma verdade que pode ser aplicada em todos os contextos.

Entre os principais fenômenos relatados nos artigos considerados, e que podem ser observados na **Figura 2**, os fenômenos hidrofóbicos ou a existência de compostos com maior hidrofobicidade aparecem como uma justificativa para a alta remoção de alguns poluentes em relação a outros (Berges *et al.*, 2021; Farghal; Nebesen; El-Sayed, *et al.*, 2023). A característica hidrofóbica refere-se à tendência desses compostos em minimizar o contato com a água, buscando interações mais favoráveis com superfícies sólidas que apresentam caráter hidrofóbico. Berges *et al.*, (2021) demonstraram que os fármacos sulfadiazina e trimetoprim possuem maior afinidade pelo CA do que amoxicilina e enrofloxacino, que são menos hidrofóbicos.

Figura 2 - Interações físicas e químicas que podem ocorrer entre o carvão e diferentes contaminantes



Fonte: Autoria própria (2024), criado com bioRender.com.

Na remoção de sulfadiazina, trimetoprim, amoxicilina e enrofloxacino, o diferencial para cada adsorvato foi a capacidade dos compostos em estabelecer interações π - π . Isso se deve ao maior número de anéis aromáticos na estrutura da molécula, e esse tipo de

interação ocorre como demonstra a **Figura 2** (Berges *et al.*, 2021). Outros fenômenos também foram relatados na remoção de fármacos, como ligações de hidrogênio e interações eletroestáticas (Berges *et al.*, 2021; Pauletto *et al.*, 2021; Yaday *et al.*, 2023).

A presente revisão indica que casos de adsorção sinérgica são mais raramente relatados do que de adsorção antagônica. O estudo desenvolvido por Onaga Medida *et al.*, (2021) para avaliar a remoção de cafeína e diclofenaco, observou o caso em que uma substância favoreceu a remoção da outra. A explicação dos autores indica que as interações laterais podem ser responsáveis por este efeito, sugerindo a formação de um filme em efeito de dupla camada elétrica (Onaga Medida *et al.*, 2021).

3.1.2.6 Competição entre Corantes

Os corantes são um dos principais alvos de estudos de adsorção (Am *et al.*, 2022; Rishabh e Lavanya *et al.*, 2023; YW *et al.*, 2022). Isso porque a sua remoção não é um tema tão recente quanto as outras classes presentes neste estudo, como fármacos e pesticidas. A presença de corantes em corpos d'água é principalmente atribuída ao despejo de efluentes de indústrias têxteis (Rishabh e Lavanya *et al.*, 2023). Os corantes têm impactos significativos na saúde humana; alguns são carcinogênicos (Am *et al.*, 2022), enquanto outros podem causar mutações genéticas (M. Porkodi *et al.*, 2024). Atualmente, muitos corantes são removidos pelo processo de coagulação existentes em ETAs, porém, em regiões de saneamento rural ou estações que utilizam métodos mais simplificados, os corantes podem não ser removidos de forma eficaz. Não há registros de VMP para corantes, por isso não são monitorados em baixas concentrações, e sim em concentrações suficientes para afetar a cor da água, que idealmente deve permanecer incolor.

Os corantes podem ser classificados como aniônicos ou catiônicos com base na carga elétrica em solução aquosa (Lotfi *et al.*, 2023). Os corantes catiônicos possuem carga positiva, com grupos funcionais de amina quaternária ou grupos de peridíneo, enquanto os corantes aniônicos possuem carga negativa, com grupos funcionais sulfonados ou de carboxilato. Entre os artigos analisados, apenas três avaliaram a competição entre corantes: azul de metileno (MB) e violeta de cristal (CV) (Sellaoui *et al.*, 2023); azul de metileno, safranina O (SO) e verde brilhante (BG) (Debnath *et al.*, 2017); e azul de metileno,

azul B (AB), laranja de metila, verde malaquita (MG), marrom bismarck (BB), azul-verde de Johson (JGB) e rodamina B (RB) (Hossain *et al.*, 2022).

Gree parte dos CA da literatura possuem cargas negativas em suas superfícies. Por consequência, corantes catiônicos como o MB e CV, costumam ser facialmente removidos pelos CA. Sellaoui *et al.*, (2023) propuseram um modelo físico de adsorção para MB e CV. Os autores confirmaram que a interação corante-adsorvente é mais favorável do que a interação corante-corante. No estudo de Sellaoui *et al.*, (2023) foi utilizado o modelo de adsorção de camada dupla (DAM) para uma investigação teórica. Os parâmetros do DAM contribuem para o entendimento do fenômeno, e por meio deste modelo, os autores estimaram que os corantes foram removidos por meio de uma orientação não paralela, índice competição pelos mesmos sítios de adsorção. Por fim, o CV foi preferencialmente adsorvido, com uma capacidade de adsorção $Q \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 263,08 \text{ (298 K)}$ para CV, em comparação com $Q \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 201 \text{ (298 K)}$ para MB (Sellaoui *et al.*, 2023).

Por meio de análise termodinâmica, Debnath *et al.*, (2017) determinaram a preferência do adsorvente de pinha modificada com β -ciclodextrina, para remoção simultânea de Mb, SO e BG. Assim como Sellaoui *et al.*, (2023), o fenômeno proposto por Debnath *et al.*, (2017) é de fisissorção (interações físicas). A ordem de adsorção foi $BG > SO > MB$, e a justificativa segundo os autores é de que a preferência foi devido a hidrofobicidade da molécula. Resultados semelhantes foram encontrados na adsorção de fármacos por Berges *et al.*, (2020). Hossain *et al.*, (2022) utilizaram a hidrofobicidade como justificativa. Ao estudar a remoção de sete corantes diferentes, identificaram que os corantes mais hidrofílicos (que possuem maior afinidade pela água) foram menos adsorvidos do que os hidrofóbicos. Os artigos de adsorção competitiva entre corantes apontam que os fatores mais determinantes são: cargas superfícies do CA e dos corantes, para maior possibilidade de interações eletrostáticas, e hidrofobicidade dos adsorvatos. Compostos com propriedades semelhantes da mesma classe tendem a competir pelos mesmos sítios, e isso também pode ocorrer com compostos de diferentes classes.

3.1.2.7 Competição entre diferentes classes de compostos

Como já mencionado, adsorvatos com propriedades semelhantes tendem a ter maior efeito de competição. Porém, devido a dinâmica muitas vezes imprevisível da água, alguns

trabalhos buscam aprofundar, trabalham com compostos de classes diferentes. Nesta revisão, ao todo cinco trabalhos trouxeram essa abordagem. Fonseca *et al.*, (2022) estudou a competição entre Atrazina e dois hormônios esteroides β -estradiol (E2) e 17α -etinilestradiol (EE2). Os resultados indicaram uma afinidade na ordem $E2 > EE2 > Atz$. Esse resultado foi compatível com o demonstrado anteriormente, seguindo a ordem de maior afinidade pelo composto de maior hidrofobicidade.

O estudo conduzido por Finn *et al.*, (2021) para avaliar a remoção de Ibuprofeno na presença de azul de metileno e hipoclorito de sódio concluiu que, apesar das diferenças significativas em suas propriedades, esses compostos podem competir pelos microporos do CA devido aos seus tamanhos semelhantes. Nessa perspectiva, pode ter faltado uma avaliação mais aprofundada com relação as interações de superfícies. Os resultados indicaram que a remoção do ibuprofeno não foi significativamente alterada pela presença de MB ou hipoclorito para dois dos três carvões estudados, porém o CA AC-BI-1 teve sua capacidade de remoção muito reduzida, e os autores justificaram como sendo devido a alterações na sua superfície mediante a presença de hipoclorito. Os resultados obtidos para competição em diferentes classes são escassos, e poucas informações estão disponíveis sobre o mecanismo de adsorção. Um aspecto que complica o estudo de diferentes classes é a variação nas concentrações encontradas nas matrizes ambientais, o que exige o uso de diferentes métodos analíticos e uma série de testes em várias concentrações de trabalho.

3.1.2.8 O desafio do monitoramento de poluentes em baixas concentrações

Uma grande problemática da pesquisa científica na área ambiental, é que os contaminantes orgânicos podem ser encontrados em concentrações inferiores a unidades de mg L^{-1} , sendo alguns encontrados em concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$ e até ng L^{-1} (Kurwadkar *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2015). Esse fator gera a demanda de uma instrumentação analítica robusta, e muitas vezes de equipamentos de alto custo. Além disso, as legislações ambientais apresentam valores baixos de concentração máxima permitida para alguns compostos, como na diretiva Europeia (2018/840/UE) que o valor máximo permitido para pesticidas é de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, para a soma de todos os pesticidas. Muitos estudos são realizados com concentrações superiores, como demonstra a **Tabela 05**. Como visto nos resultados encontrados, a concentração é determinante na adsorção, e na grande maioria dos casos

não é possível extrapolar os resultados encontrados para concentrações muito diferentes das estudadas.

Na tabela 05 são apresentados os resultados dos equipamentos utilizados nos artigos avaliados nos tópicos 3.3 e 3.4 deste trabalho, e as concentrações mínimas utilizadas nos estudos (média e desvio padrão das concentrações), em função da classe avaliada. Além do número de amostras considerado. Os resultados indicam que técnicas como espectroscopia UV-VIS foram utilizados para avaliar fármacos e pesticidas em concentrações muito superiores a 1 mg L^{-1} . Uma questão que precisa ser esclarecida é se os resultados encontrados em altas concentrações podem ou não ser extrapolados para uma escala real, em baixas concentrações.

Tabela 6 – Relação das concentrações e dos equipamentos utilizados nos trabalhos de acordo com o tipo de contaminante.

Equipamento	Parâmetros	Tipo de Contaminante					
		Farmác	Pes tici das	Surfact antes	Mib	Corant es	hormôn ios
HPLC	$\mu (\text{mg L}^{-1})$	4.785	0.007	200.000	0.0005	-	0.349
	s (mg L^{-1})	1.779	0	0	0	-	0.563
	n	9	1	3	1	-	3
GC-MS/MS	$\mu (\text{mg L}^{-1})$	3.071	-	0.0001	0.00008	-	-
	s (mg L^{-1})	2.495	-	0	0	-	-
	n	15	-	12	1	-	-
UV-VIS spectroscopy	$\mu (\text{mg L}^{-1})$	78.857	41.667	-	-	40.918	-
	s (mg L^{-1})	142.785	42.525	-	-	17.335	-
	n	9	3	-	-	-	-
liquid scintillation counting	$\mu (\text{mg L}^{-1})$	0.0002	0.001	-	-	-	-
	s (mg L^{-1})	-	-	-	-	-	-
	n	1	2	-	-	-	-
HPLC- MS/MS	$\mu (\text{mg L}^{-1})$	0.015	-	-	-	-	-
	s (mg L^{-1})	0.018	-	-	-	-	-
	n	16	-	-	-	-	-
	$\mu (\text{mg L}^{-1})$	0.004	-	-	-	-	-

Micellar	s (mg L ⁻¹)	0.00021	-	-	-	-	-
Electrokinetic	n	5	-	-	-	-	-
Chromatography							
3D	μ (mg L ⁻¹)	0.000303	0.00	-	-	-	-
Fluorescence			000				
Spectrometry	s (mg L ⁻¹)	0.000369	-	-	-	-	-
	n	11	2	-	-	-	-

Fonte: Próprio Autor (2024). Os dados da tabela foram retirados dos artigos das Tabelas 3 e 4. GC-MS/MS (Cromatografia a gás acoplada a detector espectrômetro de massas). UV-VIS (Detecção no UV-Visível). HPLC-MS/MS (Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas). HPLC (Cromatografia líquida de alta eficiência). Os símbolos μ, s e n representam respectivamente a média, o desvio padrão e o número de ativos considerados.

Em oposição, trabalhos com técnicas mais robustas como a cromatografia gasosa com detector de massas, a *cromatografia eletrocinética micellar* e a espectroscopia de fluorescência 3D apresentaram metodologias com análises em concentrações equivalentes às ambientais. Estes resultados se aproximam da realidade que pode ser encontrada nas águas que chegam as ETAS. Infelizmente, o alto custo instrumental e as dificuldades de operação dificultam que mais trabalhos em baixa concentração sejam publicados, porém é sempre a melhor alternativa queo possível, para garantir que o fenômeno seja entendido em uma situação mais próxima da realidade esperada.

3.1.2.9 Os modelos competitivos de isoterma de adsorção e sua aplicação

Os modelos de isoterma de adsorção são amplamente utilizados, pois fornecem informações a respeito das interações soluto-adsorvente (MM *et al.*, 2022). Porém, os modelos de adsorção para um único componente não fornecem informações precisas para sistemas com mais de um componente. Mesmo assim, como observado nos tópicos anteriores, grande parte dos trabalhos multicomponentes utiliza dos modelos tradicionais de isotermas, ou a análise dos resultados é feita em outros termos, como análise termodinâmica ou estatística a partir dos dados de remoção. Na tabela 06, os principais modelos de adsorção competitiva são representados. Algumas situações podem contribuir para a baixa adesão por esses modelos: como a complexidade matemática em sua aplicação, os requisitos computacionais e a aplicação limitada, pois não se aplicam a sistemas ternários ou quartenários.

Tabela 7 – Equações competitivas que mais apareceram nos artigos da revisão sistemática.

Modelo	Equação	
Isoterma Multi-componente modificada de Langmuir	$Q_{e,j} = \frac{q_{m,i} K_{L,i} \left(\frac{C_{e,i}}{n_i} \right)}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} \left(\frac{C_{e,j}}{n_j} \right)}$	Equação 8
Isoterm Extendida Multi-componente de Freundlich	$Q_{e,1} = \frac{K_{F,i} C_{e,1}^{(N_1 + X_1)}}{C_{e,1}^{X_1} + y_1 C_{e,2}^{Z_1}}$	Equação 9
Isoterma Modificada muti-componente de Reflich-Peterson	$Q_{e,j} = \frac{A_i \left(\frac{C_{e,1}}{n_i} \right)}{1 + \sum_{j=1}^N b_j \left(\frac{C_{e,1}}{n_j} \right)^{\beta_j}}$	Equação 10
Modelo da Teoria da Solução Adsorvida Ideal	$Q_t = \left(\sum_{i=1}^N \frac{Z_1}{\varphi n_i} \right)^{-1}$	Equação 11

Fonte: Próprio Autor (2024).

Apesar da baixa adesão, o uso de modelos competitivos tem mostrado um bom ajuste aos dados de sistemas binários encontrados na literatura (Bernal *et al.*, 2019; Campos *et al.*, 2020). Isso permitiu a compreensão com mais profundidade dos parâmetros e do fenômeno de adsorção, sendo indicado o uso dos modelos sempre que possível. A revisão mostrou uma lacuna para modelos que abrangem sistemas competitivos ternários e quartenários, um tópico que pode ser aprofundado por pesquisas futuras.

3.1.2.10 A viabilidade do uso de CA em ETAs

Quando se trata de técnicas avançadas de tratamento de água um grande fator é levado em consideração: “como a implementação da técnica será feita?”. Essa pergunta é feita pois as estruturas das ETAs são em maioria projetadas para o tratamento convencional. Sendo assim, qualquer técnica que demanda uma grande alteração pode gerar um elevado custo. Com isso, o uso de CA é bastante defendido, pois não depende de nenhuma alteração estrutural nas ETAs de ciclo completo (Wang, Yx *et al.*, 2022), apresentando uma vantagem mediante outras técnicas como tratamentos eletrolíticos e de degradação fotolítica. O cálculo da viabilidade financeira do CA depende de fatores como a matéria prima a ser utilizada (Banerjee *et al.*, 2024). Sabe-se que outra vantagem do CA é permitir o uso de diferentes produtores orgânicos como material precursor, inclusive

resíduos como a casca de coco e alimentos no geral (Sha *et al.*, 2023). Outro fator a ser levado em consideração, é a remoção do resíduo de CA, que depende também do projeto de cada ETA (Sha *et al.*, 2023).

O uso do carvão ativado como adsorvente ainda é uma das opções destaque na literatura para remoção de contaminantes, podendo remover contaminantes de diferentes classes. Banerjee *et al.*, (2024) demonstraram que os fatores mais impactantes na viabilidade financeira para produção de CA é o custo da matéria-prima e a capacidade da planta. Apesar da grande quantidade de estudos sobre adsorção por CA, poucos estudos estimam os custos envolvidos (Sha *et al.*, 2023), uma lacuna que foi identificada nesta revisão.

3.2 Microcontaminantes emergentes

Microcontaminantes emergentes são contaminantes de origem química ou biológica, identificados em matrizes ambientais em escalas de concentração de $\mu\text{g. L}^{-1}$ (Cartaxo *et al.*, 2020). Sua presença em águas, subterrâneas ou superficiais, agrega riscos à manutenção dos ecossistemas aquáticos (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Registros apontam os efeitos desses contaminantes na saúde de peixes, afetando o seu sistema reprodutivo e neurológico (NASCIMENTO; NAVAL, 2020). Esses efeitos adversos também se estendem para a saúde humana, e a consequência da ingestão pode variar de acordo com o contaminante em questão. Sabe-se que os microcontaminantes emergentes podem apresentar potencial carcinogênico, afetar o sistema digestório e também serem disruptores endócrinos (LIMA *et al.*, 2017; HAYES *et al.*, 2011; Friedmann, 2002).

Com o surgimento de pesquisas relatos os efeitos do consumo de microcontaminantes, a preocupação a nível mundial sobre a presença desses compostos em águas foi estabelecida (CUNHA *et al.*, 2016). Diversos países, assim como o Brasil, passaram a legislar sobre o monitoramento de microcontaminantes emergentes. Na Europa, a legislação sobre a presença de pesticidas na água é a mais restrita, a diretiva 2015/1787 de 06 de outubro de 2015 determina que a soma de todos os resíduos de pesticidas não pode ser superior a $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$. No Brasil os limites são estabelecidos considerando cada composto, pela portaria GM/MSº888 de 2021, a exemplo o 2,4-D e a

Atrazina, com concentração máxima permitida (VMP) de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ e de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente (BRASIL, 2021).

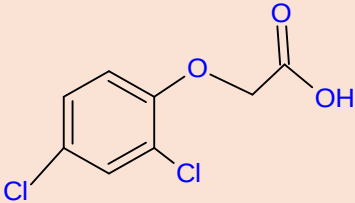
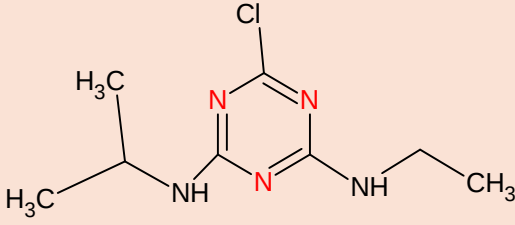
3.2.1 2,4-D e Atrazina

A comercialização do 2,4-D ou 2,4-diclorofenoxiacético foi iniciada na década de 1940, como alternativa de herbicida sintética de aplicação na pré e pós-emergência, visando a diminuição de ervas daninhas indesejáveis (Song, 2014). Até hoje o 2,4-D é um dos herbicidas mais vendidos do mundo (Queiroz; Vidal, 2014) e do Brasil (IBAMA, 2021). Os efeitos adversos na manutenção dos ecossistemas aquáticos oriundos da contaminação por 2,4-D são amplamente relatados na literatura (Plinto et al., 2021; Peterson et al., 2016; Moreira et al., 2020). Martínez-Ruiz et al., (2020) afirmou que a presença de 2,4-D em ambientes onde ocorre existência de cianobactérias aumenta o risco da produção das cianotoxinas, que além de tóxicas para consumo humano, são de difícil remoção pelo tratamento convencional de água.

No Brasil, estudos identificaram a presença de 2,4-D em corpos da água, principalmente quando próximos a áreas agrícolas (Galvan et al., 2020; Marchesan et al., 2010). A exemplo, Ávila, A. P. (2020) relata a presença de 2,4-D (concentração de $1,19 \mu\text{g L}^{-1}$) e outros pesticidas em águas para consumo humano. Apesar da concentração ser inferior ao imposto pela legislação de potabilidade brasileira ($30 \mu\text{g L}^{-1}$), os efeitos crônicos do consumo da água contaminada nessas concentrações ainda não são totalmente claros. Devido a isso é importante a sua remoção a fim da prevenção e valorização da saúde no geral (Codd et al., 2020).

A estrutura química do 2,4-D é composta pelas funções orgânicas: ácido carboxílico e éter, além da presença de dois cloros ligados a um anel aromático (**Tabela 8**). As ligações duplas e os oxigênios existentes na molécula permitem que os elétrons migrem, realizando um processo chamado de ressonância, que garante maior estabilidade para estrutura (Vollhardt; Schore, 2013). Esse fenômeno contribui dificultando a degradação da molécula, que demora de alta quantidade de energia para que suas ligações sejam quebradas. Outro fator significativo para a permanência do 2,4-D em corpos da água, é a sua alta solubilidade de $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Pubchem, 2023). Tratando-se de uma molécula de alta polaridade, a sua interação com a água é favorecida, e da mesma forma a sua retenção pelo solo é considerada fraca.

Tabela 8 - Propriedades Físico-Químicas 2,4-D e atrazina

2,4-D		Atrazina	
			
Solubilidade (25 °C):	600 mg. L ⁻¹	Solubilidade (25 °C):	33 mg. L ⁻¹
pka:	2,8	pka:	1,68
Log Kow	2,81	Kow (Coeficiente de	2,61
(Coeficiente de		partição	
partição		octanol/água):	
octanol/água):			
Massa molar:	221,04 g. mol ⁻¹	Peso Molecular:	215,68 g. mol ⁻¹

Fonte: Próprio Autor (2024). Fonte: Pubchem (2024).

De forma semelhante ao 2,4-D, a Atrazina é um dos herbicidas com maior taxa de comercialização do Brasil (IBAMA, 2021) e do mundo. Muller (2008) afirma que o desenvolvimento da Atrazina é um grande exemplo de cooperação entre cientistas, e considera que sua expansão como herbicida de aplicação pré e pós-emergência foi altamente significativa para a produtividade agrícola (Takeshita et al., 2018). A Atrazina aparece pela primeira vez na legislação de potabilidade brasileira na portaria N. °1469, de 29 de dezembro de 2000 (BRASIL, 2000). Na portaria de 2000, o limite máximo permitido para suas concentrações na água potável era de 2 µg. L⁻¹, hoje permanece o mesmo valor, porém considerando também a soma das concentrações de três de seus subprodutos de degradação: *Desetil-Atrazina – DEA*, *Diisopropil-Atrazina - DIA* e *Diamino Clorotriazina - DACT* (BRASIL, 2021).

Artigos recentes alertam a respeito da comum detecção de Atrazina em águas, sejam elas superficiais, subterrâneas ou potáveis (Kronbauer et al., 2021; Dias et al., 2018; Azevedo; Moura; Santos, 2016). A grande preocupação com relação a esses relatos, advém das descobertas acerca da toxicidade da atrazina, principalmente a sua capacidade de impactar a saúde atuando como disruptor endócrino (Mac Loughlin et al., 2016^a; Hayes et al., 2011). Em um estudo publicado em 2010, Hayes e colaboradores demonstraram o

impacto agregado da contaminação aguda por Atrazina na reprodução de anfíbios, relatando o seu processo de castração química, o que naturalmente pode promover o declínio da população geral com o passar do tempo. Existem evidências estatísticas da correlação entre a exposição à Atrazina pela água potável e as chances de nascimento de crianças prematuras ou abaixo do peso esperado (Almberg, K.B. *et al.*, 2018). Este estudo foi realizado no estado de Ohio, Estados Unidos, onde o teor máximo de Atrazina é de $3 \mu\text{g L}^{-1}$, próximo ao VMP estabelecido pela legislação de potabilidade brasileira (BRASIL, 2021).

A estabilidade de uma estrutura é inversamente proporcional ao seu potencial para a formação de subprodutos de degradação, observando a estrutura da Atrazina (figura 2) e comparando a estrutura molecular do 2,4-D (figura 2), podemos identificar um menor número de híbridos de ressonância, o que conforme, anteriormente afirmado, garante menor estabilidade para a molécula (Bruice, 2017). Esse é um dos fatores que justificam o fato do monitoramento da Atrazina em águas ser feito também em função dos seus chamados subprodutos. Além dessas características, a Atrazina é uma molécula polar com solubilidade em água moderada (33 mg. L^{-1}) nas condições normais de temperatura e pressão (Azevedo; Moura; Santos, 2016). Sua afinidade pela água é um dos fatores que intensifica sua dificuldade de remoção. Dias (2018) concluiu que a eficiência de remoção da Atrazina pelo tratamento convencional e/ou de ciclo completo é comumente inferior a 20%.

3.2.2 Metodologias de quantificação de 2,4-D e atrazina por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

O monitoramento de pesticidas é, além de obrigatório pelos órgãos brasileiros responsáveis pela legislação de potabilidade da água, essencial para obter informações acerca dos compostos presentes e da existência de misturas. Os dados obtidos por meio do monitoramento permitem identificar as concentrações que estes compostos estão presentes, sendo essencial para a tomada de decisão em relação a técnicas de remoção de contaminantes emergentes.

Um grande desafio para as ETAs, mediante a presença de microcontaminantes emergentes na água, é a de quantificar estes compostos nas concentrações impostas pela

legislação. Uma relação entre o equipamento utilizado, o método de extração, a concentração de trabalho e o pesticida (2,4-D ou Atrazina) é apresentada na **Tabela 9**. A quantificação em baixas concentrações é um obstáculo, pois os equipamentos com a sensibilidade necessária são de alto custo, e muitas vezes não são adquiridos pelos laboratórios das ETA. Boa parte dos trabalhos utilizam da cromatografia líquida acoplada em detector UV ou UV-DAD para quantificação de Atrazina e 2,4-D. Uma justificativa para este resultado é que ambos compostos são bons cromóforos (absorvem no UV). Porém, como é possível observar, devido ao tipo de detecção, utiliza-se metodologias de extração para concentrar o analito.

Tabela 9 - Equipamentos analíticos utilizados e respectivas concentrações em trabalhos sobre metodologia para quantificação dos contaminantes 2,4-D e Atrazina.

Contaminante	Autor e Ano	Equipamento	Extração	Concentração (LQ)
2,4-D	(James <i>et al.</i> , 2022)	HPLC-UV	-	25 mg L ⁻¹
	(Coelho <i>et al.</i> , 2018)	HPLC-UV	SPE	20 µg L ⁻¹
	(Heydari; Feyzianpour, 2021)	HPLC-UV	SALLE	1 mg L ⁻¹
	(Elizarragaz-de La Rosa <i>et al.</i> , 2022)	GC-MS	SPME	0,1 µg L ⁻¹
	(Freitas <i>et al.</i> , 2020)	HPLC-UV	LLE-LTP; QuEChER S	2 µg L ⁻¹
	(Santilio; Girolimetti; Picardo, 2022)	HPLC-UV	-	10 mg L ⁻¹
	(Ahmed; Gumus; Soylak, 2024)	HPLC-UV	µSPE	2,2 µg L ⁻¹
Atrazina	(Fu <i>et al.</i> , 2024)	UPLC-MS/MS	SPE	0.5 µg L ⁻¹
	(Huang <i>et al.</i> , 2024)	HPLC-MS	-	1 mg L ⁻¹
	(Gabardo <i>et al.</i> , 2021)	HPLC-UV-DAD	QuEChER S	10 µg L ⁻¹
	(Ding <i>et al.</i> , 2023)	Raman-SERS	-	6,642 µg L ⁻¹

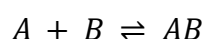
(Alimzhanova <i>et al.</i> , GC-MS 2022)	μ SPE	20 $\mu\text{g L}^{-1}$
---	-----------	-------------------------

Fonte: Elaboração Própria (2024).

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector de arranjo de diodos (DAD) é um dos métodos mais utilizados no que tange a quantificação de pesticidas. Os benefícios da cromatografia líquida são variados, permitindo o desenvolvimento de métodos com alta sensibilidade, reprodutibilidade e repetibilidade.

3.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno caracterizado pela ocorrência de interações entre a superfície de um material adsorvente e uma molécula que se acumula na superfície, denominado adsorvato (Wang; Guo, 2020). Compreende-se que a adsorção pode ser admitida como sendo física, caracterizada por um nível baixo de energia envolvida, e ocorrência de interações mais fracas (Wang; Guo, 2020; Swenson; Stadie, 2019). Ou como adsorção química, onde a energia é similar ao liberado na ocorrência da formação de ligações químicas, por consequência, as interações existentes são mais difíceis de romper (Sharma; Vyas; Singh, 2012). O fenômeno da adsorção pode ser representado em termos de A (Adsorvente) e B (Adsorvato).



Equação 8

A adsorção pode ser reversível, em linhas diretas, isso significa que a acumulação ocorre de forma progressiva até que um equilíbrio seja alcançado onde se igualam às velocidades do processo adsorativo e do processo de dessorção (Sharma; Vyas; Singh, 2012). Quanto à utilização da adsorção para remoção de contaminantes no tratamento de água, para fins de estudo, assume-se que ocorre a predominância de um fenômeno físico, onde há tanto interações do adsorvato com a superfície do adsorvente, quanto tamponamento dos poros do adsorvente por questão de tamanho (Al-Ghouti; Daana, 2020).

Em um contexto atual, considera-se que há uma quantidade abundante de registros na literatura, que se trata da eficiência da adsorção como método alternativo para remoção de contaminantes no tratamento de água (Brigitte; Pasquier, 2016). Muitos artigos apontam resultados considerados positivos, no que diz respeito ao assunto (Coelho; Rozário, 2019; Levio-Rayman *et al.*, 2021; Psaltou *et al.*, 2022). Apesar disso, alguns fatores contribuem

para que a técnica ainda não esteja amplamente aplicada em ETAPAS, tais como a escassez de estudos envolvendo a sua viabilidade econômica (Pimentel *et al.*, 2022).

3.3.1 Modelos de cinética de adsorção

Com o objetivo de obter informações acerca dos mecanismos envolvidos em processos adsorptivos, utiliza-se o estudo da cinética de adsorção, onde são gerados resultados a respeito do tempo (taxa) de remoção do contaminante estudado até a obtenção do equilíbrio. No equilíbrio, não há variação da concentração residual do adsorvato em solução, assim um comportamento constante é mantido. Os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo-segunda ordem são comumente usados na literatura para estudos cinéticos, e são considerados eficientes, com resultados satisfatórios para a maioria dos casos aplicados (QIU *et al.*, 2009). Apresentado por Langergren no século 19, o modelo cinético de primeira-ordem compreende o entendimento da adsorção com base na capacidade sólida. Já o modelo de pseudo-segunda ordem, proposto por volta da década de 80, objetiva um estudo da capacidade de absorção, apresentando historicamente maiores coeficientes de correlação a partir de dados empíricos (Simonin, 2016). As equações abaixo representam respectivamente, o modelo de pseudo primeira ordem na forma diferencial (8) e sua linearização (9), o modelo de pseudo-segunda ordem na forma diferencial (10) e sua forma linearizada (11):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q - q_t) \quad \text{Equação 9}$$

$$\ln(q - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Equação 10}$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q - q_t)^2 \quad \text{Equação 11}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Equação 12}$$

A respeito das equações 8 e 9, k_1 corresponde a taxa de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1}); já para 10 e 11, k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q e q_t são as quantidades absorvidas por grama no equilíbrio e no tempo.

3.3.2 Modelos de Isoterma de adsorção

A avaliação da eficiência de um carvão ativado pode ser feita a partir da sua capacidade adsorvativa encontrada em isotermas de adsorção (Brigitte; Pasquier, 2016). Historicamente, buscava-se avaliar essa eficiência considerando apenas a concentração do adsorvato antes e após o contato com o adsorvente, em condições estabelecidas. Hoje, a partir de uma longa construção de conhecimento e considerações acerca do equilíbrio adsorvato-adsorvente, utiliza-se de uma ou mais isotermas de adsorção. O objetivo das isotermas é compreender de forma gráfica o fenômeno, utilizando a relação das quantidades adsorvidas considerando a concentração inicial do adsorvato (Wang; Guo, 2020).

3.3.2.1 Isoterma de Langmuir

Langmuir foi responsável por um dos modelos matemáticos mais utilizados para inferir sobre o desempenho de diversos adsorventes. Isso pois a isoterma de Langmuir possui baixa complexidade, e tem demonstrado eficiência em alcançar resultados almejados (Islam *et al.*, 2015). Alguns pressupostos apontados pela isoterma de Langmuir são: a adsorção ocorre de forma homogênea em monocamada, atingindo sítios específicos equivalentes, e sem a ocorrência de interações laterais entre as moléculas (Langmuir, 1916; Rangabhashiyam *et al.*, 2014). A equação em que se baseia o modelo de Langmuir é descrita pela **Equação 1** deste documento.

Para observação dos dados, é feita a plotagem do gráfico a partir dos dados empíricos, utilizando a equação 3, de forma em que os eixos são: C_e/q_e versus C_e (Crittenden *et al.*, 2012). Algumas informações são obtidas a partir da observação dos dados encontrados: em geral, altos valores de K_L estão relacionados a adsorventes mais eficientes. A partir dos dados, também se calcula o fator de separação (R_L). Como resultados dos dados obtidos na equação de Langmuir, é possível fazer as seguintes considerações: $R_L \geq 1$ está relacionada a uma adsorção de natureza não favorável, já entre 0 e 1 considera-se favorável, e igual a 0 afirma-se ser uma situação de adsorção irreversível (Qureshi; Hameed; Ahmed, 2020; Islam *et al.*, 2015).

3.3.2.2 Isoterma de Freundlich

Em contraponto ao modelo de Langmuir, a isoterma de Freundlich descreve o processo adsorptivo em uma perspectiva não ideal, reversível e não necessariamente em monocamada (Freundlich, 1909). Alguns pressupostos previstos pela equação de Freundlich são: 1- A equação é puramente empírica, 2- A equação é somente válida para as concentrações trabalhadas; e 3- A constante K muda com a temperatura. Observa-se a equação de Freundlich na **Equação 2** deste documento.

Na equação de Freundlich, o fator K_f está relacionado à capacidade do adsorvente pelo adsorvato em questão. Quanto maior o K_f maior eficiência do adsorvente nas condições estudadas. Alguns outros apontamentos são inferidos a partir dos valores encontrados, a exemplo, quando o valor de $1/n$ for igual a 1, conclui-se que a adsorção ocorre de forma linear (Nascimento *et al.*, 2020).

3.3.3 Adsorção Competitiva

Assim como para sistemas onde há um único alvo, também se avalia a adsorção multialvo por meio de isotermas de adsorção e estudos cinéticos (WANG *et al.*, 2019). Contudo, os modelos que se enquadram nessa situação ainda são recentes e constantemente adaptados e validados. McKay *et al.*, (1987) propuseram um modelo estendido da isoterma de Langmuir, que ainda é utilizado devido a sua simplicidade e facilidade de aplicação, e resultados satisfatórios do seu uso são apresentados em estudos recentes (Onaga Medina *et al.*, 2021; Vijayaraghavan; Balasubramanian, 2010). Em geral, em soluções binárias, três comportamentos podem ser esperados: não interação, repulsão ou atração entre os adsorvatos (WU *et al.*, 2013). O modelo estendido de Langmuir considera apenas a competição pelos sítios, e não as interações laterais.

3.4 Carvão Ativado

Uma alternativa de material adsorvente, considerado economicamente viável devido às diversas possibilidades de matéria-prima é o carvão ativado (CA). O CA possui por características alta porosidade e alta área superficial específica (Brigitte; Pasquier, 2016). A produção de CA pode ser por um viés físico ou químico. A ativação física, é a mais

comum, ocorre através da combustão da matéria-prima em temperaturas elevadas (Bressan; Geremias; Souza, 2020; Moraes *et al.*, 2019). A ativação química, ocorre por meio da utilização de reagentes que auxiliam na degradação da matéria orgânica, o que permite o uso de temperaturas mais baixas durante o processo (De Aguiar Linhares; Romeu Marcílio; Juarez Melo, 2016; Zabaniotou *et al.*, 2004).

Apesar da ativação química ser comumente retratada como o melhor caminho para obtenção de adsorventes com maior área superficial, seu uso acarreta a geração de resíduos químicos ocasionando danos ambientais. O CA comercial é produzido a partir da casca de coco por meio de ativação física, um resíduo produzido em alta quantidade no Brasil (Mazzuchetti *et al.*, 2020). Essa quantidade é ainda maior no verão, o que viabiliza o seu uso como material precursor para produção de carvão ativado (Brainer, Ximenes, 2020).

3.4.1 Caracterização do carvão ativado

Diversos fatores afetam o desempenho de um material empregado na remoção de contaminantes em fase aquosa. Na literatura, os parâmetros mais utilizados para caracterização de adsorvente são porosidade, avaliação do tamanho dos poros e a espectroscopia no infravermelho. É possível interpretar o desempenho de um adsorvente em relação a outro, considerando as características obtidas por meio das etapas de caracterização. A capacidade de adsorção de um material costuma aumentar com altos valores de área superficial, porosidade e volume de poros (Tseng; Sheng; Wu, 2006). Um adsorvente pode ser classificado em microporoso, mesoporoso e macroporoso a partir dos resultados obtidos pela metodologia *Quenched Solid Density Functional Theory* (QSDFT).

A termogravimetria é realizada para avaliar a perda de massa em função do aumento de temperatura em um determinado intervalo de tempo. Dessa forma, é possível determinar a decomposição térmica do material e estimar parâmetros como teor de umidade e teor de cinzas.

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) possibilita a determinação dos grupos funcionais presentes na superfície do material estudado (Brum *et al.*, 2008), o que permite aprofundar a discussão acerca das possibilidades de interações adsorvente-adsorbato. Inclusive, a técnica FTIR é muito utilizada após os testes de

adsorção, para identificar o surgimento de grupos funcionais que podem ser oriundos dos adsorvatos utilizados.

3.4.2 Utilização de modelagem computacional para predição de mecanismos ambientais

A modelagem computacional permite prever possíveis resultados para um experimento sem a necessidade de ensaios laboratoriais. Afinal, os ensaios de adsorção são por vezes laboriosos, demandando de atenção, tempo e equipamentos de alto custo. No campo dos estudos de adsorção, existem trabalhos em que a modelagem computacional serviu tanto para prever um possível resultado, por exemplo, se a adsorção seria favorável, quanto para corroborar com a elucidação do fenômeno e das interações.

Atualmente entende-se que os estudos computacionais em adsorção ainda são limitados na aproximação da realidade, e a maior dificuldade encontrada é em relação à simulação do material adsorvente. O CA pode possuir diferentes sítios de adsorção, em poros e cavidades, o que torna uma matriz complexa de se simular por modelagem. Dessa forma, ainda existem lacunas que precisam ser preenchidas, avanços na temática, para que se possa um dia substituir alguns ensaios laboratoriais por estudos computacionais. Entretanto, a modelagem tem auxiliado pesquisas em adsorção, principalmente para colaborar com o entendimento das interações existentes entre adsorvato e adsorvente.

4 METODOLOGIA

4.1 Atividades e etapas da pesquisa

A presente pesquisa foi desenvolvida de acordo com as atividades da **Tabela 9**, alinhada com os objetivos específicos estabelecidos.

Tabela 10 - Atividades desenvolvidas de acordo com cada objetivo específico estabelecido

Objetivo Geral	
Avaliar a remoção de 2,4-D e atrazina por carvão ativado comercial em sistemas competitivos e não competitivos por meio de isotermas e cinética de adsorção.	
Objetivos Específicos	Atividades Desenvolvidas
1. Apresentar um estado da arte sobre competição em adsorção por carvão ativado na remoção de microcontaminantes utilizando o pacote <i>Bibliometrix</i> , e as etapas do <i>checklist Preferred Reporting Items for Systematic Reviews e Meta-Analyses</i> (PRISMA, 2020).	• Determinação das palavras-chaves ideais; • Obtenção dos dados por meio dos bancos de dados <i>Web of Science</i> e <i>Scopus</i>; • Remoção de duplicatas e seleção de artigos; • Categorização dos artigos em metais e metais, metais e CO, CO e CO; • Construção do Artigo 1;
2. Desenvolver e verificar metodologia analítica para quantificação de atrazine e 2,4-D, de forma isolada e simultânea por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).	• Testes iniciais com base em artigos da literatura; • Adequação das metodologias isoladas e simultâneas de acordo com a norma <i>Reviewer Guidance, Validation of Chromatographic Methods</i> (FDA, 1994);

3. Utilizar a modelagem computacional para propor um mecanismo de adsorção competitiva dos pesticidas 2,4-D e atrazina por carvão ativado, correlacionando com os resultados de cinética e isothermas de adsorção, e os dados de caracterização do carvão ativado.

- Verificação analítica em termos de linearidade, sensibilidade, precisão, LQ e LD. De acordo com o documento DOQ-CGCRE-008, 2020;
- Análise dos dados e aprovação de acordo com tratamentos estatísticos;
- Identificação de dados de caracterização presentes na literatura para o mesmo CA utilizado;
- Testes de FTIR, análise termogravimétrica, DRX e análise elementar;
- Discussão dos resultados.;
- Ensaio de cinética de adsorção para estabelecer o tempo de equilíbrio;
- Ensaio de isoterma de adsorção isolados;
- Ensaio de isoterma de adsorção competitivos.
- Tratamento dos dados e adequação aos modelos;
- Discussão dos resultados e proposição de mecanismo com base na literatura e modelagem computacional.

4.2 Etapas da Revisão Sistemática

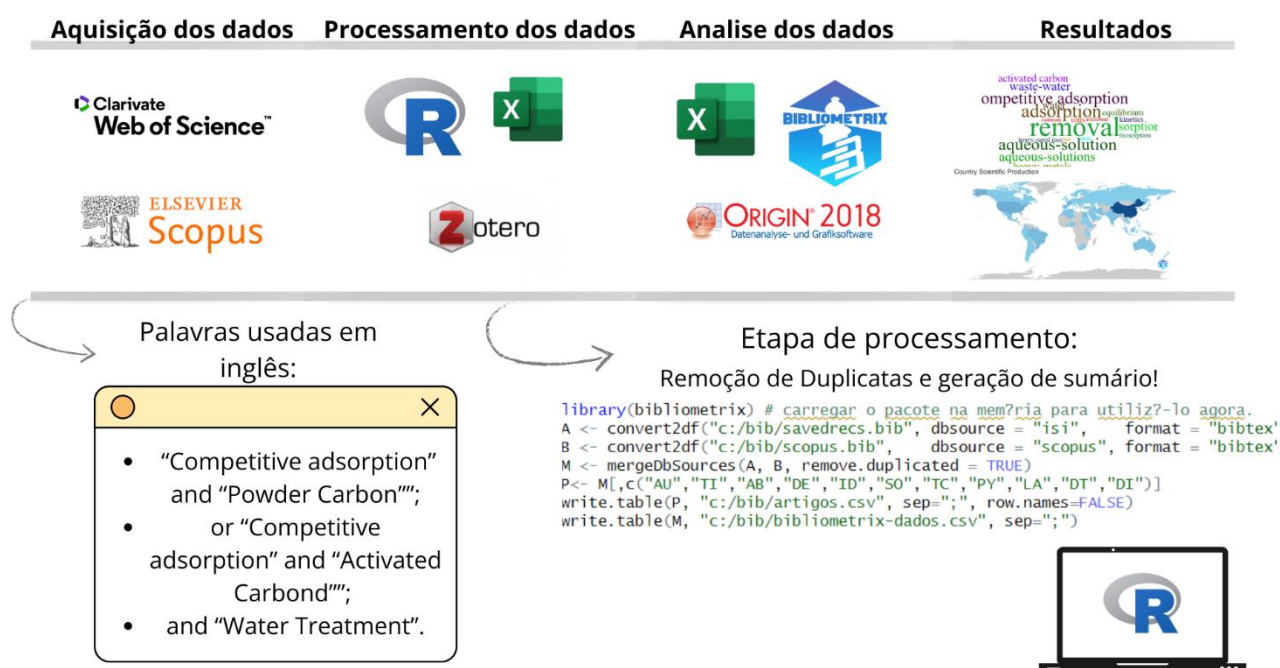
A realização de uma revisão sistemática sobre o tema da adsorção competitiva em carvão ativado é de suma importância para consolidar o conhecimento disperso na literatura científica. Embora diversos estudos tenham investigado a adsorção de diferentes contaminantes em carvão ativado, essas pesquisas frequentemente estão fragmentadas em artigos, dificultando uma compreensão abrangente e coesa do tema. A revisão sistemática permite identificar, avaliar e sintetizar os resultados dessas pesquisas, proporcionando uma visão clara e crítica dos avanços e lacunas existentes. Além disso, ao integrar os achados de estudos primários, a revisão sistemática oferece uma base sólida de dados e interpretações, facilitando a tomada de decisões informadas por parte de formuladores de políticas e pesquisadores. Dessa forma, este tipo de artigo não apenas organiza e apresenta fatos de maneira equilibrada e abrangente, mas também direciona futuras pesquisas, destacando áreas que necessitam de maior investigação.

Neste estudo, foi conduzido um processo de revisão sistemática seguindo as etapas do Preferred Reporting Items for Systematic Reviews e Meta-Analyses (PRISMA). O PRISMA é uma referência amplamente utilizada para orientar revisões sistemáticas em diversas áreas do conhecimento (Adiyarta *et al.*, 2020; Hamash; Ghreir; Tiernan., 2024). Esse protocolo de diretrizes foi desenvolvido para otimizar a apresentação dessas revisões. A Figura 1 mostra um esquema ilustrativo das etapas seguidas para esta revisão (Adiyarta *et al.*, 2020; Hamash *et al.*, 2024; Urrutia *et al.*, 2023). As informações usadas na construção desta revisão foram adquiridas nos bancos de dados Web of Science e Scopus, e as palavras-chaves utilizadas podem ser observadas na **Figura 3**. Foram selecionados artigos publicados entre os anos de 2000 e 2023. Para eliminar duplicatas, foi utilizada a linguagem de programação R (*R Studio*®, versão 4.3.2), por meio de um código apresentado na Figura 1. Em seguida os dados foram exportados para o pacote de tratamento de dados Excel (*Microsoft*®). Os arquivos exportados das bases foram armazenados no software gerenciador de referências *Zotero*.

A seleção dos artigos foi feita a partir de critérios estabelecidos de acordo com o interesse dessa pesquisa. Foram excluídos artigos que: 1- não utilizam matriz aquosa; 2- não citam competição em adsorção; e 3 - não utilizam carvão ativado. Em seguida, os artigos selecionados foram divididos em grupos temáticos: Grupo 1: Adsorção Competitiva

entre metais (MC); Grupo 2: Adsorção competitiva entre metais e moléculas orgânicas (MOC); e Grupo 3: Adsorção competitiva entre moléculas orgânicas (OC). No Grupo MOC, poucos artigos foram encontrados, por isso a pesquisa foi refeita com outras palavras-chaves: “Metal e Organic removal” or “Metal e Organic adsorption” e “Activated Carbon”, utilizeo as bases web of Science e Scopus, novamente. Isso foi feito para garantir que as informações sobre relevantes sobre o tema foram encontradas e estão presentes na revisão. No grupo 3 (OC), obteve-se uma quantidade grande de dados, e foi necessário reduzir para os artigos publicados nos últimos 5 anos. Por fim, os dados foram exportados para o pacote Bibliometrix onde foi feita a análise bibliométrica e cienciométrica. Também foram utilizados os softwares Origin (2018 64 bits) e GraphPad (Prism 6) para construção de tabelas e gráficos.

Figura 3 - Etapas da Revisão Sistemática



Fonte: Próprio Autor (2024)

4.2.1 Detalhamento da obtenção de Dados

Foram obtidos um total de 117 artigos por meio da plataforma Web of Science e 284 artigos na plataforma Scopus da Elsevier, totalizando 401 artigos, entre estes 27 artigos

duplicados. Os artigos duplicados foram removidos utilizando o código (Figura 01), e um resumo dos dados foi gerado. Os dados foram exportados para o software Excel devido à facilidade de manipulação dos dados. Posteriormente, esses dados foram agrupados conforme descrito. O *Prisma Flow* (**Apêndice 01**) trata de um fluxograma elaborado de acordo com *check-list* PRISMA, com o objetivo de auxiliar na demonstração dos dados da bibliometria e dos critérios utilizados.

Dos 374 artigos inicialmente selecionados, apenas 7 abordam a competição MOC (Tabela 03). A escassez de artigos sobre esse tema levantou duas hipóteses: 1 – As palavras-chaves utilizadas podem não ter sido suficientes para encontrar artigos relevantes sobre o assunto; 2 – Pode haver realmente um número reduzido de artigos que discutem a presença de MOC na água. A segunda alternativa sugere que o tema não possui tanto interesse da comunidade científica como os demais tópicos presentes nesta revisão. Uma das justificativas pode ser a necessidade de um alto investimento instrumental para se trabalhar com contaminantes de natureza tão distinta, devido a necessidade de equipamentos robustos, que alcancem valores baixos de limite de quantificação (LQ) e detecção (LD).

A fim de enriquecer a discussão acerca da remoção de MOC, foi necessário realizar uma busca adicional de artigos para ampliar os resultados e avaliar qual das hipóteses se aproxima mais da realidade. Os artigos adicionados foram obtidos através dos seguintes métodos: 1 – Nova pesquisa na Scopus e na *Web of Science* e *Scopus* utilizeo palavras-chave diferentes. Foram utilizadas: “*Metal e Organic removal*” or “*Metal e Organic adsorption*” e “*Activated Carbon*”, 2 – Busca por artigos citados pelos autores dos artigos selecionados na revisão inicial. Durante este processo, foram selecionados 4 novos artigos. A nova pesquisa sugere que a hipótese 2 é mais próxima da realidade. Observa-se que em comparação a outros tópicos abordados nesta revisão, o estudo da competição entre metais e moléculas orgânicas é menos frequente, indicando a necessidade de mais pesquisas que explorem essa discussão, o que aponta uma lacuna a ser preenchida pelos próximos anos. Ao contrário do MOC, o tópico OC apresentou uma grande quantidade de artigos produzidos no período selecionado. Com isso, para uma síntese aprofundada dentro do contexto desenvolvido nesta revisão, limitou-se a seleção dos artigos publicados nos

últimos 8 anos. Ao todo, 64 artigos foram selecionados, e após leitura, 42 artigos foram considerados para construção do estado da arte de competição entre compostos orgânicos.

4.3 Desenvolvimento e verificação do método analítico

4.3.1 Reagentes e Equipamento utilizados

Os padrões de atrazina e 2,4-D utilizados são da marca Sigma Aldrich, com pureza superior a 98% e grau HPLC. Os reagentes utilizados foram acetonitrila grau LC-MS (Merck) e Ácido acético (Neon 99,8%) grau HPLC. A água ultrapura foi obtida pelo purificador de água DIRECT-Q UV. O equipamento utilizado para análise foi o Cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) com detector de arranjo de diodos (DAD) *Agilent 1200 infinity II*. A coluna utilizada em todas as análises foi a coluna Xterra C18 15 cm x 3,5 μm . O HPLC utilizado se encontra nas instalações do IFES-Campus Vila Velha.

4.3.2 Preparo de solução estoque

As soluções de 2,4-D e Atrazina utilizadas nesta pesquisa foram preparadas a partir de padrões da marca *Sigma-Aldrich*, com 99% de pureza. O padrão de 2,4-D foi preparado em acetonitrila grau HPLC (*Merck*). A solução estoque de 2,4-D foi preparada na concentração de 480 mg L⁻¹ em acetonitrila grau HPLC, e a solução estoque de atrazina foi preparada na concentração de 180 mg L⁻¹. O padrão de atrazina foi preparado em metanol grau HPLC (*Merck*). Ambas as soluções foram armazenadas em frasco âmbar em geladeira (4 °C). A partir dessas soluções foram preparadas todas as amostras e curvas utilizadas neste estudo, em diferentes concentrações, em água ultrapura.

4.4 Verificação dos métodos analíticos e determinação de parâmetros de desempenho

4.4.1 Linearidade

Para avaliar a linearidade das metodologias, foram feitas curvas de calibração com adição de padrão externo. As curvas para as metodologias de análise dos herbicidas isolados e em método simultâneo foram construídas nas concentrações de 20,60,100,160

e 240 µg L⁻¹, em água ultrapura. As soluções da curva de calibração foram feitas em triplicatas.

Antes da avaliação gráfica, foi feita a análise da homogeneidade dos dados por meio do teste de Cochran, conforme recomendado pelo documento orientação sobre validação de métodos analíticos (DOQ-CGCRE-008, 2020). O teste de Cochran avalia a variância dos dados da curva, se são iguais nos diferentes níveis de concentração. Logo após, foi realizada a construção da representação gráfica da curva, utilizando a concentração (eixo x) e a área encontrada no cromatograma (eixo y). O gráfico permitiu calcular o coeficiente de correlação (r), o coeficiente de determinação (r²), e a equação linear simples, para obter informações relevantes ao método sobre cada um dos métodos. Por fim, foi realizada uma análise gráfica dos resíduos gerados, para garantia de que não há nenhuma tendência entre os dados.

4.4.2 Sensibilidade

A sensibilidade de um método é representada pelo valor de *a* (*coeficiente angular*) encontrado por meio do gráfico de regressão linear. E tem relação com a mudança na resposta do instrumento, que deve corresponder a mudança na quantidade medida, e quanto mais isso se segue, mais sensível é o método (DOQ-CGCRE-008).

4.4.3 Precisão

A precisão é normalmente avaliada por meio de três formas: repetibilidade, precisão intermediária e da reprodutibilidade. Em todas, a avaliação é feita por meio do desvio padrão e coeficiente de variação. Neste trabalho, foi avaliada a precisão repetibilidade dos três métodos verificados. Foram feitas as análises de três níveis de concentração de cada analito, em 6 medidas (DOQ-CGCRE-008). O modo de avaliação da repetibilidade foi por meio do coeficiente de variação ou desvio padrão relativo.

$$CV = \left(\frac{\sigma}{\mu} \right) \times 100$$

Equação 13

O termo σ representa o desvio padrão dos dados, e a média é representada por μ .

4.4.4 Limites de quantificação e detecção

O limite de quantificação (LQ) de um método está relacionado a menor quantidade que pode ser quantificada com precisão e exatidão nas condições conhecidas. Por outro lado, o limite de detecção (LD) é a menor quantidade que pode ser identificada nas mesmas condições. Neste trabalho, a metodologia para identificação do LQ foi por meio da estimativa a partir da curva analítica (DOQ-CGCRE-008), utilizei a equação 2 e 3:

$$LQ = \frac{10.S}{a} \quad \text{Equação 14}$$

$$LQ = 3,3 \text{ LD} \quad \text{Equação 15}$$

4.4.5 Adequação do método ou parâmetros de avaliação de desempenho

A adequação de sistema é utilizada de forma prévia aos parâmetros acima, anterior à verificação ou validação analítica. Seu uso permite avaliar quantitativamente as características de um cromatograma, o que te garante uma perspectiva não somente visual. A metodologia utilizada foi baseada nas *Reviewer Guidance, Validation of Chromatographic Methods* (FDA, 1994). Dentre os parâmetros utilizados estão: Número de pratos teóricos (N), fator de cauda (T), Resolução e fator de capacidade (K'). O cálculo destes parâmetros pode ser feito por meio de equações matemáticas, utilizei os resultados do cromatograma, porém nesta pesquisa o software *OpenLab* ©Agilent Technologies utilizou de informações fornecidas (dados da coluna, do cromatograma e dos picos) e forneceu os resultados correspondentes.

4.4.6 Método cromatográfico

A metodologia para análise de 2,4-D em água foi adaptada do método de Coelho *et al.*, (2018). Foi utilizado um volume de 80 µL de injeção. O comprimento de onda selecionado foi de 200 nm. A fase móvel foi água acidificada com ácido acético (A) e acetonitrila (B). O tempo de corrida foi de oito minutos. Para a atrazina foi utilizada a fase móvel água (A) e acetonitrila (B). Volume de injeção de 80 µL, e comprimento de onda de 220 nm. O tempo de corrida foi de 12 minutos. Para a metodologia de análise simultânea foi utilizada a metodologia do 2,4-D como base. Volume de injeção de 80 µL. Foram

utilizados dois comprimentos de onda com o DAD, 200 para 2,4-D e 220 para a atrazina. E a fase móvel foi água com ácido acético 0,1%, e acetonitrila.

4.5 Caracterização do Carvão Ativado

Para compreensão das características do CA comercial produzido a partir da casca de coco, foram utilizados dados obtidos através de outros trabalhos encontrados na literatura, os quais utilizaram o mesmo adsorvente (Maú, 2022; Marsolla, L. D., 2015). Além disso, alguns estudos foram realizados neste trabalho para obter informações atuais, conforme pode ser observado na **Tabela 11**.

Tabela 11 - Ensaios de caracterização utilizados em outros trabalhos disponíveis na literatura e realizados neste estudo para o carvão comercial Bahia Carbon.

Parâmetro	Método	Autor	Ano do estudo
Umidade (%)	Termogravimetria	Este estudo	2024
Cinzas (%)	Termogravimetria	Este estudo	2024
Carbono fixo (%)	Termogravimetria	Este estudo	2024
Materiais Voláteis (%)	Termogravimetria	Este estudo	2024
Área superficial específica (m²· g⁻¹)	BET-N ₂ 77 K	Maú	2022
Estrutura orgânica	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	Maú	2022
Volume de poros	BET-N ₂ 77 K.	Marssola	2015
Estrutura Cristalina	Difração de raio x (DRX)	Este estudo	2024
Grupos funcionais	Espectroscopia FTIR	Este estudo	2024
Composição Elementar	CHNS	Este estudo	2024

Fonte: Próprio Autor (2024)

4.5.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) realizada utilizou aproximadamente 2.893 mg de CA foi submetida a aquecimento. O processo de pirólise foi realizado em taxa de aquecimento de 10 °C por minuto até a temperatura de 1000 °C. Utilizando os dados obtidos foram possíveis realizar a determinação dos parâmetros: umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas. O equipamento utilizado foi da marca *Shimadzu* modelo DTG-60H.

4.5.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica FTIR foi utilizada neste trabalho para identificação dos grupos funcionais presentes na superfície do CA antes e após adsorção. As análises de FTIR foram realizadas no equipamento *Agilent Cary 630 FTIR*, localizado nas instalações do laboratório centro multiusuário para o desenvolvimento tecnológico e inovação Vila Velha (CMVV). A faixa espectral utilizada foi de 400-4000 cm^{-1} . Para os testes após a adsorção, foram feitas duas análises: as amostras foram centrifugadas para que o CA fosse separado, e então a água foi removida, e as amostras ficaram em dessecador por 48h para que a umidade reduzisse naturalmente. Para remover o aspecto da banda de água, porém com cuidado para evitar a degradação térmica, as amostras foram secas a 40 °C em estufa e então analisadas por FTIR.

4.5.3 Difração de Raio-X (DRX)

A técnica de difração de raios-x (DRX) permite identificar estruturas na superfície do CA. A DRX também pode identificar e quantificar minerais não carbonosos presentes no carvão, como calcita, quartzo, argilas e outros minerais. Esses minerais podem influenciar as propriedades adsorventes do carvão.

4.5.4 Análise Elementar

A análise elementar foi utilizada para determinar o teor de nitrogênio, carbono e hidrogênio presente no CA. A análise elementar foi realizada no equipamento CHNS *Flash*

Smart da marca Thermo, localizado no centro de pesquisa e desenvolvimento do Espírito Santo (CPID). Para condução do experimento foram pesadas entre 3 e 4 mg de amostras secas em uma cápsula de estanho, em triplicata. E as amostras foram analisadas pelo equipamento.

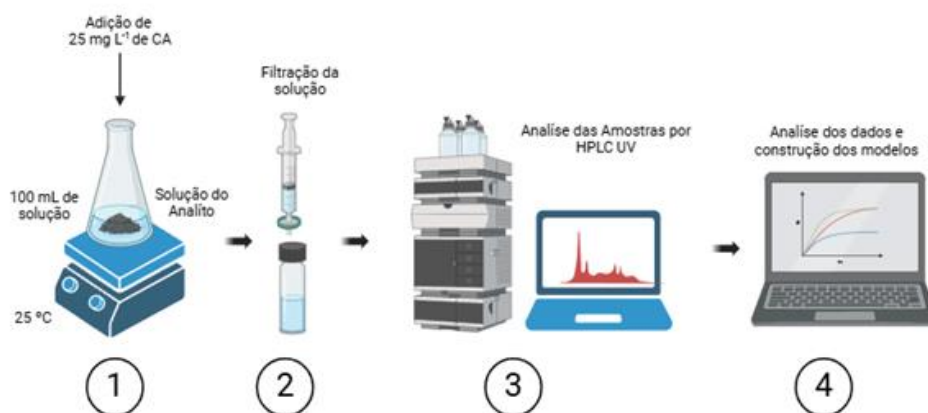
4.6 Adsorção de 2,4-D e atrazina por carvão ativado

Os ensaios de adsorção foram realizados no Centro de Inovação, Pesquisa e Desenvolvimento (CPID), concentrado na região de Cariacica – ES, e foram baseados na norma 3860-98 (ASTM 2008), com algumas adaptações necessárias. As amostras de CA foram secas em estufa a temperatura de 130 °C por 3 horas e depois resfriadas até temperatura ambiente em um dessecador.

4.6.1 Determinação do tempo de equilíbrio por meio de ensaio de cinética de adsorção

Com o objetivo de determinar o tempo de equilíbrio na remoção de 2,4-D e atrazina, foi realizado o estudo de cinética de adsorção. Para os ensaios de cinética de adsorção foram preparadas soluções de 100 mL de cada pesticida nas concentrações de $60 \mu\text{g L}^{-1}$, a partir das soluções estoque. Foi retirada uma alíquota de 2 mL de cada solução, para contabilizar o tempo 0 da cinética. Em cada Erlenmeyer contendo as soluções de pesticida, foi adicionado cerca de 2,5 mg de CA (25 mg L^{-1}) (**Figura 4**).

Figura 4 – Etapas padrão dos testes de adsorção realizados para atrazina e 2,4-D



Fonte: Próprio Autor (2024), criado com BioRender.com.

As soluções foram submetidas a agitação constante de 100 *rpm*, em temperatura de 25 °C, em equipamento incubadora SHAKER SL – 222, marca SOLAB. Foram feitas coletas de alíquotas nos tempos: 0, 10, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 390 e 420 minutos. Todas as alíquotas foram filtradas utilizando seringa e filtro PTFE (0,22 µm). As amostras foram armazenadas em geladeira de 4 °C e analisadas por HPLC Agilent 1200 *infinity* II em prazo máximo de 20h posteriores à filtração. Os resultados foram analisados no software *Origin* (2018 64 bits), no qual os modelos cinéticos de pseudo primeira e segunda ordem foram aplicados aos dados para observação do ajuste e discussão dos resultados.

4.6.2 Isotermas de adsorção

Para avaliar a performance do CA, foram realizados os estudos de isoterma de adsorção. Os ensaios foram conduzidos de forma semelhante aos estudos de cinética, utilizando uma quantidade constante de CA, de 2,5 mg em 100 ml de solução. Os ensaios de isoterma foram realizados variando a concentração de ambos adsorvatos (2,4-D e atrazina). As concentrações utilizadas foram: 40, 60, 80, 100, 140, 180 e 200 µg L⁻¹. O tempo de contato foi estabelecido de acordo com a cinética. Dessa forma, optou-se por utilizar o tempo de contato de 5 horas (2 horas a mais que do que o tempo de equilíbrio estabelecido), para fins de garantir de que a concentração residual estava constante. Ao fim do tempo estabelecido, as amostras foram filtradas e analisadas por HPLC. Os dados foram tratados no software *Origin* (2018 64 bits), e os modelos de Freundlich e Langmuir foram aplicados. Durante os experimentos, o pH foi monitorado para garantia de que as soluções de trabalho se encontravam na faixa de 6-7,5.

4.6.3 Ensaios competitivos de adsorção

Os ensaios competitivos de adsorção foram realizados com o objetivo de inferir sobre o quanto a presença de um dos pesticidas afeta a remoção do outro. Dessa forma, para a atrazina seguiu-se exatamente o mesmo procedimento do tópico isotermas de adsorção, e foi feita a adição de uma concentração constante de 2,4-D em cada ponto da isoterma (60 µg L⁻¹). A mesma coisa foi realizada para o 2,4-D, com adição de uma concentração constante de atrazina (60 µg L⁻¹). O experimento para cada um dos sistemas (atrazina com

adição de 2,4-D, e 2,4-D com adição de atrazina) foi conduzido por 5 horas. As amostras foram filtradas em filtro PTFE (0,22 µm) e quantificadas pelo método simultâneo em HPLC.

Os dados foram tratados no software estatístico Excel e no software *Origin* (2018 64 bits). A interferência de cada um dos pesticidas na remoção do outro foi avaliada como significativa ou não significativa por meio do teste *t de student*, com 95% de significância. Os dados também foram discutidos em termos de remoção e comparados com informações presentes na literatura. Após, os modelos tradicionais de Langmuir e Freundlich foram aplicados para avaliar se houve mudança nos parâmetros de adsorção. Por fim, foram aplicados o modelo competitivo modificado estendido de Langmuir (**equação 05**) e o modelo estendido de Langmuir (**equação 16**) para aferir se há um melhor ajuste aos dados do que os modelos convencionais.

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e^{1-n}}{1 + C_e^{1-n}}$$

Equação 16

Os parâmetros q_m , C_e e K_L possuem os mesmos significados do modelo convencional de Langmuir. O parâmetro n está relacionado à superfície do adsorvente. Quando $n=0$, o modelo se comporta como o modelo clássico de Langmuir, que assume uma superfície homogênea. Se $n \neq 0$, isso pode indicar que o modelo está ajustando a equação para lidar com superfícies heterogêneas, onde a energia de adsorção varia.

4.6.4 Modelagem Computacional da interação entre os adsorvatos e o CA por métodos semiempíricos

O (CA) foi modelado no Marvin v.24.1.3 (Chemaxon) seguindo a estrutura molecular proposta por Suyatno & Riupassa (2023). Sua geometria foi inicialmente otimizada no Avogadro com os parâmetros padrões (campo de força UFF e o algoritmo de steepest descent com 500 steps, sendo 4 por update, e convergência de 10^{-7}) (Avogadro, 2024; Hanwell *et al.*, 2012) e posteriormente otimizada no Orca, também seguindo o procedimento padrão (ORCA, 2022a, 2022b).

O arquivo mol do ligante 2,4-D foi modelado no Marvin v. 24.1.3 (Chemaxon; <https://download.chemaxon.com/marvin>), visto que o PubChem disponibiliza apenas a forma molecular e, neste caso, o 2,4-D encontra-se disperso em pH 7.4, estando, portanto, dissociado. O arquivo mol modelado terá sua geometria otimizada no Avogadro seguindo protocolo padrão com o campo de força MMFF94s, adequado para compostos orgânicos, e com o algoritmo de steepest descent com 500 steps (4 steps por update) e convergência de 10^{-7} (Avogadro, 2022).

O arquivo sdf do ligante Atrazina foi obtido do PubChem (CID: 2256) (França *et al.*, 2022; Chaudhuri *et al.*, 2020). Sua geometria foi otimizada também seguindo procedimento padrão do Avogadro, utilizando o campo de força MMFF94, o algoritmo de steepest descent com 500 steps (4 steps por update) e convergência de 10^{-7} (Avogadro, 2022). Todos os arquivos mol obtidos foram convertidos no próprio Avogadro para pdb (Hanwell *et al.*, 2012). A preparação do receptor e dos ligantes seguiu a metodologia descrita em Costa Araújo *et al.*, (2021): adicionou-se hidrogênios polares e cargas parciais de Kollman para todos; o receptor foi tratado como rígido e os ligantes, como flexíveis. As três moléculas foram salvas como. pdbqt.

As configurações do AutoDock Vina (Eberhardt *et al.*, 2021; Nguyen *et al.*, 2020; Trott; Olson, 2010) para docking dos ligantes (2,4-D e atrazina) no carvão foram as seguintes: coordenadas x, y e z do sítio de ligação iguais a -0.812, -4.005 e -0.759, respectivamente; tamanho x, y e z do sítio de ligação iguais a 50, 50 e 50, respectivamente; número de poses ou modos iguais a 100 e exaustividade igual a 8. Os resultados das simulações foram renderizados no AutoDock Tools v. 1.5.7 (Bitencourt-Ferreira; Pinto; De Azevedo, 2019; Huey; Morris; Forli, 2012; Morris *et al.*, 2014), PyMOL (Yuan *et al.*, 2016; Yuan; Chan; Hu, 2017) e R (R Core team, 2023).

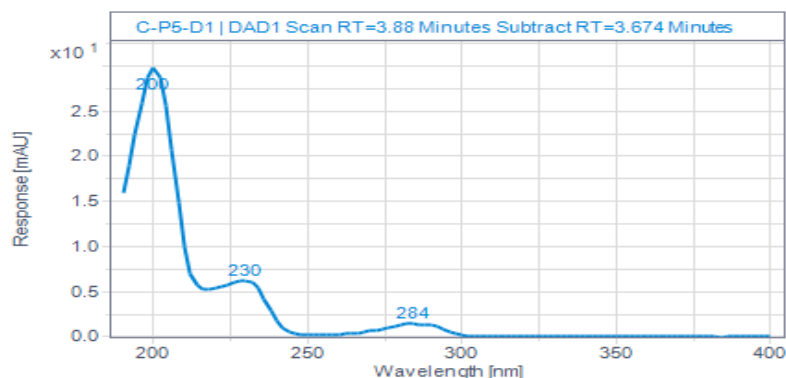
5 RESULTADOS

5.1 Método analítico

A determinação do comprimento de onda ideal foi feita através da observação do comprimento de maior intensidade. Foi observado que os comprimentos de 200 e 222 foram adequados para 2,4-D e Atrazina respectivamente (**Figura 5 e 6**). Porém, com base na literatura optou-se pelo comprimento de onda de 222 nm para atrazina, que também

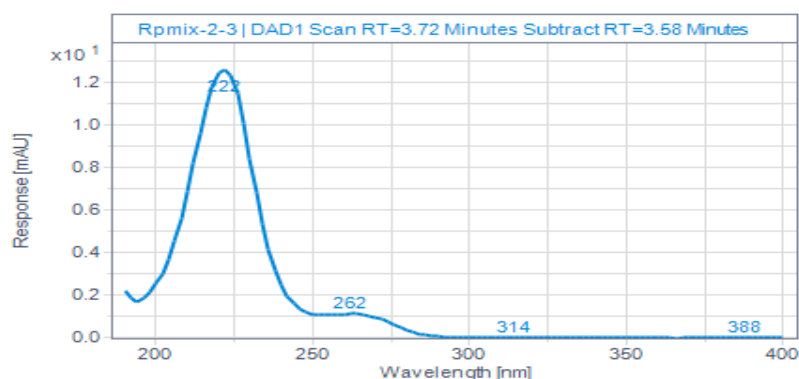
apresentou boa resposta no equipamento utilizado. Apesar de o maior sinal para a atrazina ter sido observado em 220 nm, durante o desenvolvimento melhores parâmetros foram obtidos em 220 nm.

Figura 5 – Comprimento de onda de maior intensidade para 2,4-D



Fonte: Próprio Autor (2024)

Figura 6 – Comprimento de onda de maior intensidade para atrazina



Fonte: Próprio Autor (2024)

5.1.1 Linearidade

A linearidade foi determinada em água ultrapura, nas concentrações de 20 até 240 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para todos os métodos. O Teste de Cochran foi aplicado, e os resultados encontrados sugerem que as variâncias são homocedásticas, visto que o valor do Ccal foi superior ao Ctab de 0,684 para todos os métodos, como observado na **Tabela 12**. Após essa constatação, foram elaboradas curvas de calibração do método do 2,4-D, da atrazina, da

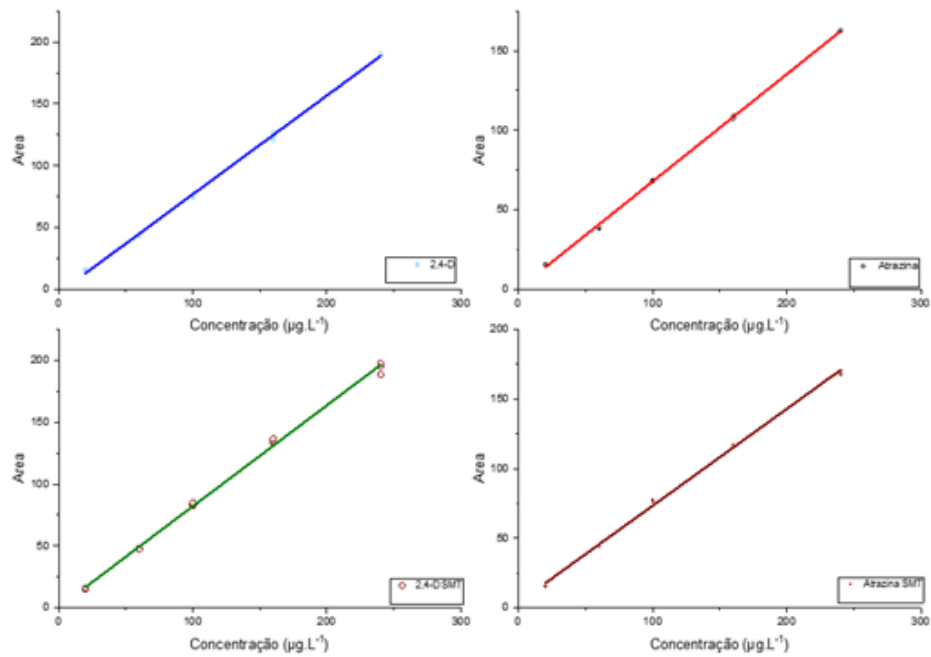
atrazina no método simultâneo (SMT) e 2,4-D no método simultâneo. As curvas podem ser observadas na **Figura 7**.

Tabela 12 - Dados da Linearidade das Metodologias Analíticas

	C _{calc} Teste de Cochran	Equação de regressão	R ²	Tempo de Retenção médio (min)
2,4-D	0,795	Y= 0,7982x – 2,8967	0,9988	3,983
Atrazina	0,740	Y= 0,6742x + 0,4848	0,9994	8,948
Atrazina SMT	0,757	Y= 0,6809 + 3,0818	0,9971	3,736
2,4-D SMT	0,827	Y= 0,8163 + 0,4104	0,9978	3,923

Fonte: Próprio Autor (2024)

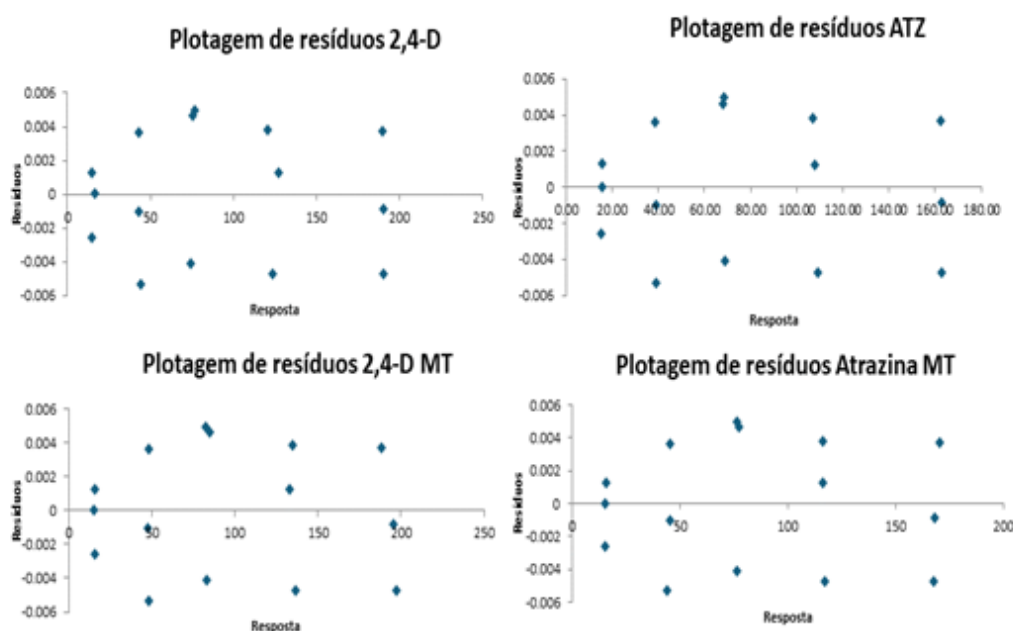
Figura 7 – Curvas de calibração das metodologias analíticas. Curva 1 (2,4-D). Curva 2 (atrazina). Curva 3 (2,4-D SMT). Curva 4 (atrazina SMT).



Fonte: Próprio Autor.

A partir do coeficiente de determinação (R^2) (**Tabela 12**), superior a 0,99, é possível determinar que os dados se ajustam bem ao modelo linear, de acordo com os parâmetros necessários. Além disso, os gráficos de resíduo dos dados (**Figura 8**) não apresentam nenhum comportamento que sugere alguma tendência, trazendo mais confiabilidade para as metodologias.

Figura 8 – Plotagem dos resíduos das curvas analíticas em triplicata e em diferentes dias consecutivos



Fonte: Próprio Autor (2024).

5.1.2 Sensibilidade

A sensibilidade é parâmetro que é representado pela inclinação da curva analítica pelo coeficiente angular (a). Neste trabalho, os valores de coeficiente angular podem ser encontrados na **tabela 03**. Observa-se que esses valores são bem próximos entre si. Quanto maior o coeficiente angular mais sensível o método, considere os valores encontrados, as curvas do 2,4-D se mostram mais sensíveis do que para Atrazina.

5.1.3 Precisão Repetibilidade

A precisão do método foi determinada a partir da precisão repetibilidade. Na precisão repetibilidade, é avaliado os resultados nas condições de mesmos operadores, mesmo sistema, mesmo equipamento e mesmas condições no geral, em várias repetições. Foram realizadas seis medidas, em três diferentes níveis de concentração, para cada um dos pesticidas em cada uma das metodologias analíticas testadas (**Tabela 13**). Os níveis de concentração foram 20, 100 e 240 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 13 - Dados da precisão repetibilidade para cada um dos métodos analíticos testados.

Precisão - Repetibilidade				
	Concentração Testada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Média das Concentrações Obtidas ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Desvio Padrão	CV (%)
2,4-D	20,00	20,787	0,128	0.56
	100,00	101,448	0,95	0.67
	240,00	240,129	0,99	0.41
Atrazina	20,00	20,719	0.397	1.91
	100,00	101,2	0.23	0.23
	240,00	238,43	1.17	0.49
2,4-D Método SMT	20,00	19,068	0,650	3.41
	100,00	105,662	1,10	1.04
	240,00	241,496	1,00	0.41
Atrazina Método SMT	20,00	20,430	0,760	3.72
	100,00	108,310	1,10	1.01
	240,00	244,159	1,22	0.50

Fonte: Próprio Autor (2024)

Os resultados foram avaliados por meio do coeficiente de variância com base no DOQ-CGCRE-008 que indica que o CV (%) não pode ser superior a 15 para concentrações inferiores a 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e superiores a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Dessa forma, os métodos foram aprovados. Entretanto, foi observado que nas metodologias simultâneas, em concentração mais baixa, o valor do CV (%) foi superior aos sistemas isolados, indiceo uma perda de precisão nessa faixa de concentração.

5.1.4 Limite de Quantificação (LQ) e Limite de Detecção (LD)

O LQ para as metodologias isoladas foi estimado a partir da metodologia de estimativa a partir da curva analítica, conforme orientado no DOQ-CGCRE-008, considerando o desvio do primeiro ponto da curva analítica e o coeficiente angular da curva. Já o LD foi determinado pela **equação 15**. Os valores encontrados para LQ e LD estão presentes na **Tabela 14**.

Tabela 14 - Valores de LQ e LD obtidos para os métodos de 2,4-D, atrazina, atrazina SMT e 2,4-D

	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
2,4-D	9,52	2,88
Atrazina	2,088	0,63
Atrazina SMT	19,8	6,0
2,4-D SMT	19,8	6,0

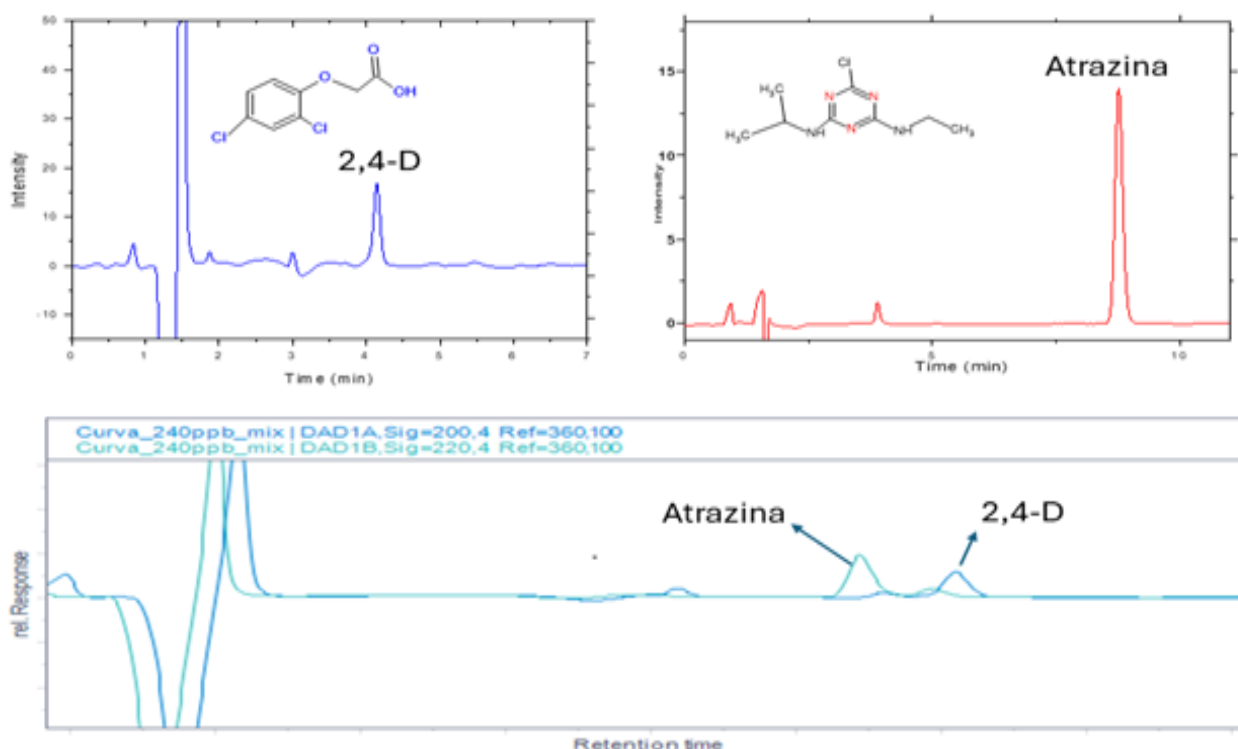
Fonte: Próprio Autor (2024)

Para as metodologias simultâneas, o LD previsto pela metodologia da curva analítica não se mostrou adequado, pois em concentrações inferiores a $6 \mu\text{g L}^{-1}$, observa-se uma coeluição dos picos, onde não há boa separação. Dessa forma, optou-se por utilizar a metodologia do sinal/ruído, onde por observação de várias injeções determinou-se que a menor quantidade a ser identificada de cada composto é em $6 \mu\text{g L}^{-1}$. E para a estimativa do LQ, foi utilizada a **equação 3**.

5.1.6 Adequação da metodologia

A adequação de sistema é feita para avaliar a eficiência instrumental frente a resposta obtida na cromatografia. Neste trabalho, foram avaliados os parâmetros: resolução, seletividade, fator de calda e número de pratos teóricos. A resolução tem relação com a separação dos picos em um cromatograma. No caso dos métodos estudados, os cromatogramas possuem picos referentes a fase móvel, sinais que não estão relacionados a nenhuma matriz, e sim ao próprio método. Dessa forma, a resolução é importante para avaliar a separação desses picos. No método simulâneo, a resolução é essencial para avaliar a separação dos picos de ambos analitos. Os cromatogramas dos métodos podem ser observados na **Figura 9**.

Figura 9 – Cromatogramas plotados no software *origin* para 2,4-D e atrazina (1 e 2). Cromatograma obtido no equipamento para o método SMT de 2,4-D e atrazina. Cromatogramas obtidos para 100 µg.L⁻¹ de cada analito nas respectivas metodologias testadas.



Fonte: Próprio Autor (2024).

Dentre os outros parâmetros, a seletividade possui relação com a não interferência de impurezas ou efeitos de matriz, na quantificação e detecção do analito. O fator de calda (T) se relaciona ao aumento do alargamento no pico, pois isso interfere diretamente na precisão do método. E por fim, o número de pratos teóricos é um dos fatores mais considerados para adequação de um método, isso pois avaliar a eficiência da coluna para o analito de interesse na metodologia testada. Os valores encontrados e os valores de referência de acordo com a FDA (1994) estão disponíveis na Tabela 14.

Tabela 15 - Resultados encontrados para adequação da metodologia a parâmetros de resolução, seletividade, fator de calda e pratos teóricos, e valores de referência de acordo com a FDS (1994).

	Resolução	Seletividade	Fator de calda (T)	Pratos Teóricos (N)
2,4-D	5.67643	1.34736	1.02597	9481.7
ATRAZINA	21.38709	6.86157	0.97148	14415.2
ATRAZINA A SMT	5.07270	1.27454	1.23658	13080.1
2,4-D SMT	2.66979	1.06869	1.30535	9175.8
RECOMENDADO (FDA, 1994)	>2.0	>1,0	<2	>2000

Fonte: Próprio Autor (2024). Resultados encontrados para resolução, seletividade, fator de calda e pratos teóricos. Comparado ao valor recomendado pela FDA (1994).

Como observado na **Tabela 15** todos os métodos estão adequados considerando os parâmetros testados. Entretanto, é possível notar que há uma queda em quase todos os parâmetros se comparar o analito no método individual para o método simultâneo. Isso é esperado, pois a presença de um pico próximo perturba o sistema e diminui a eficiência na separação. Apesar disso, os métodos simultâneos se mostraram adequados nas condições estudadas.

5.2 Caracterização do carvão ativado

O CA comercial de coco já foi utilizado em diferentes estudos de adsorção na literatura. Informações de área superficial e volume dos poros foram obtidas por Marsolla (2015) (**Tabela 16**).

Tabela 16 – Valores de área superficial e volume de poros obtidos por Marsolla (2015).

Área Superficial BET ($m^2 g^{-1}$)	Volume de poros ($m^3 g^{-1}$)		
630	Microporos	Mesoporos	Volume Acumulado
	0.290	0.095	0.385

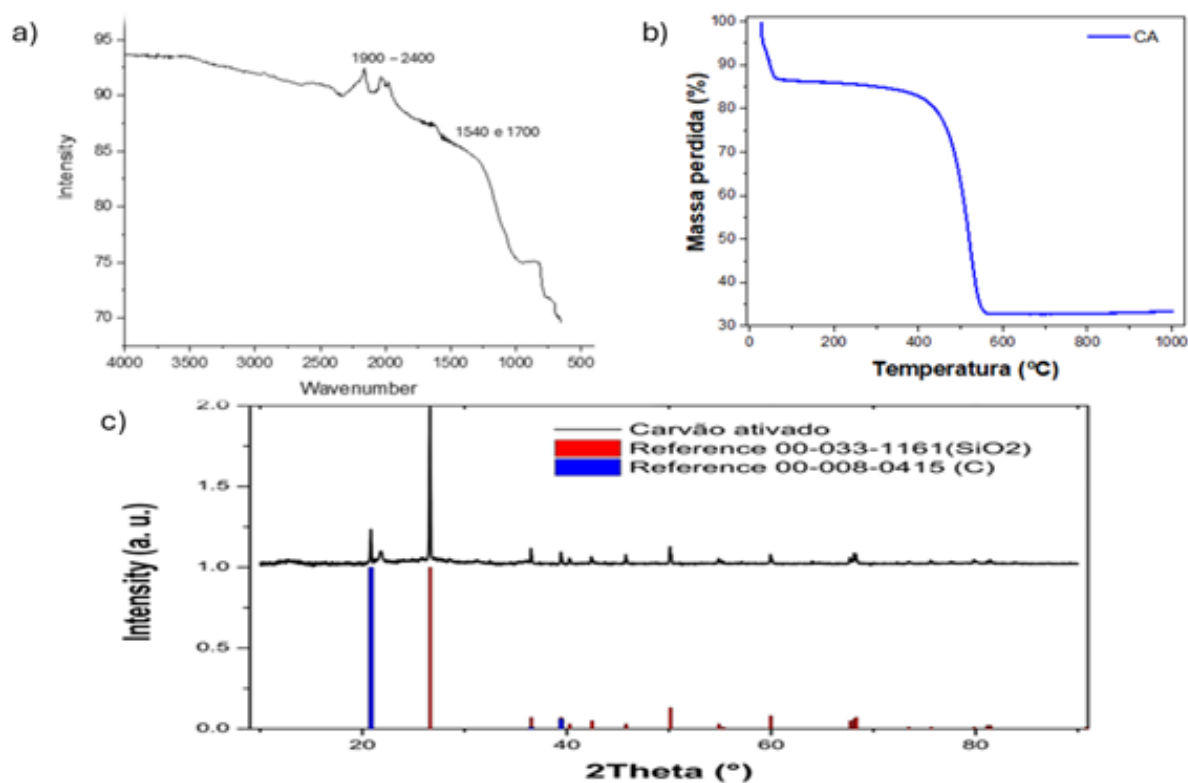
Fonte: Marsolla (2015).

Os resultados encontrados por Marsolla (2015) indicam que o CA estudado é predominantemente microporoso. Essa característica é muito relevante pois grande parte dos contaminantes orgânicos e metais são pequenos (inferior a 10 Å). Um CA com maior

quantidade de microporos possui maior seletividade, ao exemplo em relação a matéria orgânica dissolvida que é mais adsorvida por carvões mesoporosos, dessa forma entender a distribuição dos poros é essencial para a seleção de um CA compatível com o adsorvato. Além disso, o CA estudado possui uma área superficial relativamente alta, que está relacionada diretamente a sua característica microporosa. CAs microporosos tendem a ter uma maior área superficial, e conseqüentemente um alto número de sítios de adsorção, que podem ser alcançados pelos contaminantes.

O espectro de infravermelho obtido para o carvão ativado utilizado (**Figura 10 (a)**) foi comparado com os espectros obtidos por Brito (2019) e Maú (2022), e os resultados foram equivalentes com estiramentos nos comprimentos de onda de 1540 e 1700 cm^{-1} correspondentes à dupla ligação entre carbonos ($\text{C}=\text{C}$) e estiramentos em torno de 995 cm^{-1} , 1900 cm^{-1} e 1300-1500 cm^{-1} , que correspondem respectivamente a grupos oxigenados como C-O, grupos fenólicos e C=O.

Figura 10 - Resultados de caracterização do carvão ativado. (a) Espectro de FTIR. (b) Resultado gráfico da análise termogravimétrica. (c) Resultado DRX.



Fonte: Próprio Autor (2024)

O resultado encontrado para difração de raio-x (**Figura 10 (c)**) indicou a presença de sílica no material. O padrão encontrado, principalmente em relação ao pico em 26°C, foi comparado com o padrão conhecido para óxido de silício (SiO₂) e pode-se observar alta semelhança. Essa relação também foi identificada por Maú (2022). A presença de sílica na superfície do CA está associada a impurezas, as quais podem interferir diretamente na capacidade adsortiva do adsorvente.

A partir do gráfico obtido pela análise termogravimetria (TG) (**Figura 10 (b)**), foi possível estabelecer os teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo (**Tabela 17**). Na TG cada intervalo de decaimento representa um parâmetro. A umidade, relacionada a presença de água, é avaliada a partir da perda de massa até 105°C. A perda de massa gerada pela volatilização de materiais voláteis ocorre até 650 °C, e pode ser observada claramente no gráfico da TG. O carbono fixo representa a parte do material que não se volatiliza facilmente e que não é cinza. O teor de cinzas foi determinado pela massa residual no cadinho.

Tabela 17 - Resultados do teor de umidade, teor de materiais voláteis, teor de carbono fixo e teor de cinzas do CA

Umidade (%)	Materiais Voláteis (%)	Carbono Fixo (%)	Cinzas (%)
10	24	32	34

Fonte: Próprio Autor (2024).

Neste estudo. Foi observado que o teor de umidade para o CA foi superior ao recomendado pela *American Water Works Association*, que determina o valor ideal menor que 8% para umidade do adsorvente. A presença de água no CA pode interferir na adsorção de compostos mais hidrofóbicos, o que pode dificultar o acesso aos poros de outros compostos, não sendo então o teor ideal esperado.

A análise elementar realizada levou a um teor médio de quase 50 % de carbono, como esperado para um material carbonoso (**Tabela 18**). Teor de 0.26 % de nitrogênio, que pode estar relacionado a presença de grupos nitrogenados na estrutura do CA. E teor de 1.17 % para hidrogênio. A presença de grupos nitrogenados na superfície pode estar relacionada a diferentes interações na adsorção, assim como a presença de grupos oxigenados. Esses fatores demonstram a importância da caracterização do CA, para

entendimento dos dados empíricos.

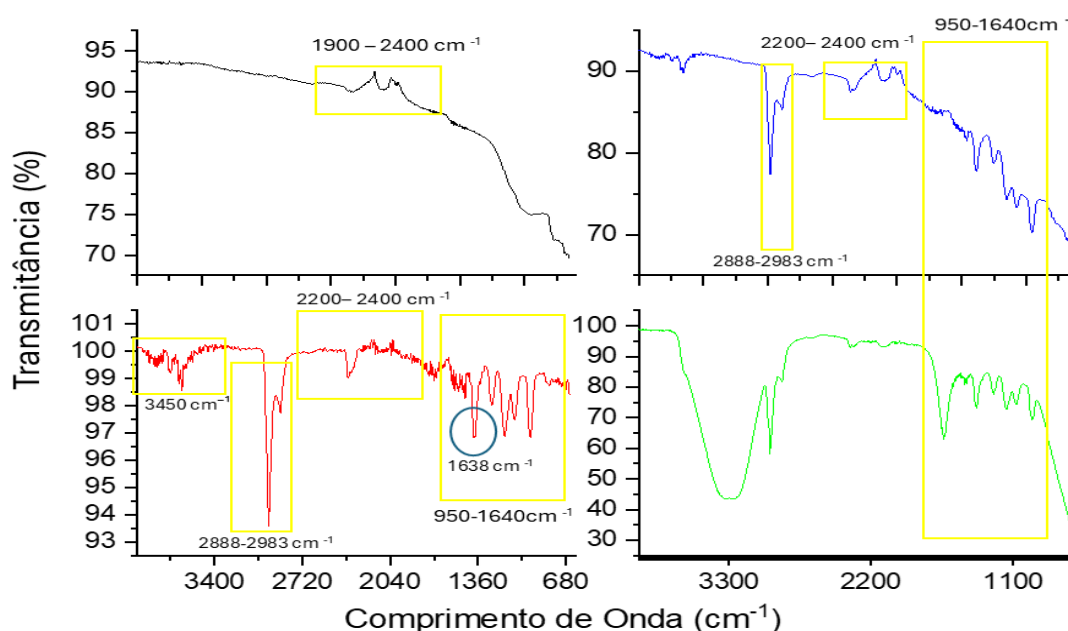
Tabela 18 - Composição do CA em termos de teor de nitrogênio, carbono e hidrogênio determinados por técnica de CHNS.

COMPONENTE	% MÉDIO	DESVIO PADRÃO	VARIÂNCIA
NITROGÊNIO	0.265912394	0.01749934	0.0003
CARBONO	49.65407817	0.7165697	0.5135
HIDROGÊNIO	1.172473431	0.1426885	0.0204

Fonte: Próprio Autor (2024).

Após os testes de adsorção, as amostras de CA foram secas em 40 °C e armazenadas em dessecador e então analisadas por FTIR para observação de grupos funcionais pertencentes aos adsorvatos, que podem ter ficado aderidos a superfície do CA (**Figura 11**). Os resultados de FTIR pós-adsorção indicam o aparecimento de novas bandas, por exemplo, as bandas em 2200 – 2400 cm^{-1} , que estão relacionadas a presença de grupos C=O. Destaca-se a banda 1638 cm^{-1} no espectro 3, que representa grupos nitrogenados que podem pertencer a atrazina adsorvida. No espectro 4, uma banda intensa em 3300 representa água residual, indicando que a amostra não estava completamente seca. Ainda assim, é possível visualizar uma intensa banda em 2888-2983 cm^{-1} que estão relacionadas a presença de grupos CH_2 , que podem ser oriundos dos adsorvatos.

Figura 11 – Espectros de FTIR após adsorção das amostras de CA secas a 40 °C. CA puro (Espectro 1). CA na adsorção de 2,4-D (Espectro 2). CA na adsorção de atrazina (Espectro 3). CA na adsorção da mistura (Espectro 4).



Fonte: Próprio Autor (2024).

5.3 Resultados de adsorção

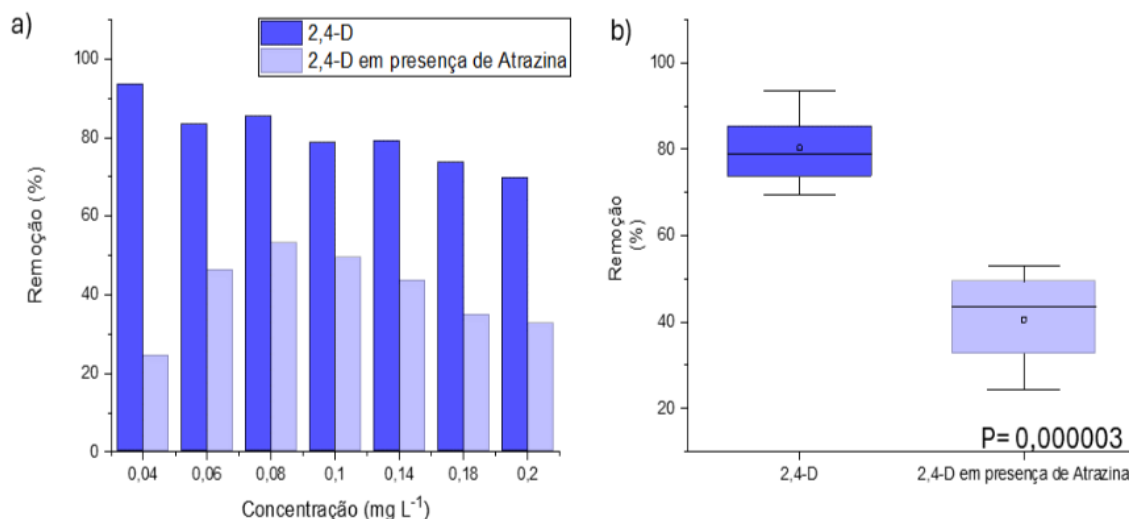
5.3.1 Remoção dos pesticidas 2,4-D e Atrazina em sistemas competitivos e não competitivos

Atualmente a concentração máxima permitida para os pesticidas avaliados neste trabalho, em água potável, é de 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o 2,4-D e de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para atrazina. Neste trabalho devido as limitações de tempo e equipamento, os parâmetros de remoção foram avaliados em relação ao VMP do 2,4-D, de maior concentração. A adição de 2,5 mg de CA em 100 ml de solução foi adotada com base no teste de cinética anterior.

Os resultados para remoção de 2,4-D por CA em forma isolada foram suficientes para garantir adequação da água a legislação, ou seja, houve remoção até valores inferiores a 30 $\mu\text{g L}^{-1}$. A remoção (%) obtida pode ser observada na Figura 12 (a). Os resultados encontrados neste trabalho para remoção de 2,4-D foram semelhantes a outros

estudos encontrados na literatura, que trabalharam na mesma faixa de concentração (Máu, Bisi, 2022; Brito, 2019).

Figura 12 - Percentual de remoção do 2,4-D em sistema isolado e competitivo (a) e avaliação da interferência do 2,4-D na remoção por meio de teste t de *student* e comparação das variâncias (b).



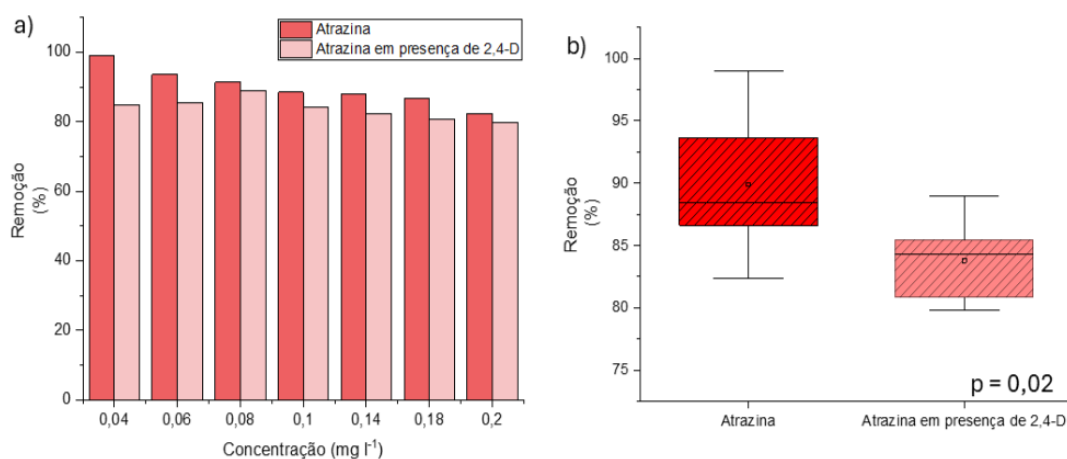
Fonte: Próprio Autor (2024).

Pode ser observado que a remoção de 2,4-D até o valor desejado (inferior ao VMP), só foi obtida até a concentração inicial de 140 µg L⁻¹. Para concentrações maiores, pode ser que uma quantidade maior de CA seja necessária para que a remoção desejada seja alcançada. Apesar disso, a maior parte de estudos que apontaram contaminação por 2,4-D em águas na literatura, apresenta valores inferiores a 140 µg L⁻¹.

Em oposição aos resultados encontrados para o sistema isolado, no sistema competitivo com adição fixa de 60 µg L⁻¹ de atrazina, os resultados foram afetados, ocasionando em uma queda na remoção (**Figura 12 (b)**). No sistema isolado, a remoção média do 2,4-D foi de 84 %, enquanto no sistema competitivo a remoção média foi de 40 %. Logo, conclui-se que a adição do atrazina impactou severamente na remoção do 2,4-D. Para confirmar o quão significativo foi esse evento, foi realizado um teste t de *student* (**Figura 12 (b)**). No teste t de *student*, um p inferior ao nível de significância utilizado de 0,05 indica que os dados são completamente diferentes entre si. O resultado obtido para o 2,4-D (p=0,0000003) indica que a interferência foi altamente significativa.

Para a atrazina os resultados de remoção em sistema isolado também foram satisfatórios considerando a referência de VMP de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ para o 2,4-D (**Figura 13 (a)**). Para a concentração inicial de $40 \mu\text{g L}^{-1}$ foi possível observar uma remoção superior a 97%, dessa forma pode ser que tenha sido possível chegar à concentração inferiores a $2 \mu\text{g L}^{-1}$, que é o VMP da atrazina. Não é possível afirmar esse resultado com garantia, pois o valor de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ se encontra fora do limite de quantificação da metodologia utilizada nas análises.

Figura 13 - (a) Percentual de remoção da atrazina em sistema isolado e competitivo utilizando 25 mg. L^{-1} de CA. Avaliação da interferência do 2,4-D na remoção por meio de teste t de student. E comparação das variâncias (b).



Fonte: Próprio Autor (2024).

Diferente do que foi encontrado como resultado para o 2,4-D, a adição de 2,4-D na concentração fixa de $60 \mu\text{g L}^{-1}$ não gerou uma variação tão intensa para remoção da atrazina (**Figura 13 (a)**). Este resultado demonstrou uma preferência do CA pela atrazina do que pelas moléculas de 2,4-D. Além disso, o volume da molécula de atrazina, superior ao 2,4-D, pode ter colaborado para um bloqueio do acesso aos sítios de adsorção pelo 2,4-D. A significância desse resultado também foi avaliada por meio do teste t (**Figura 13 (b)**).

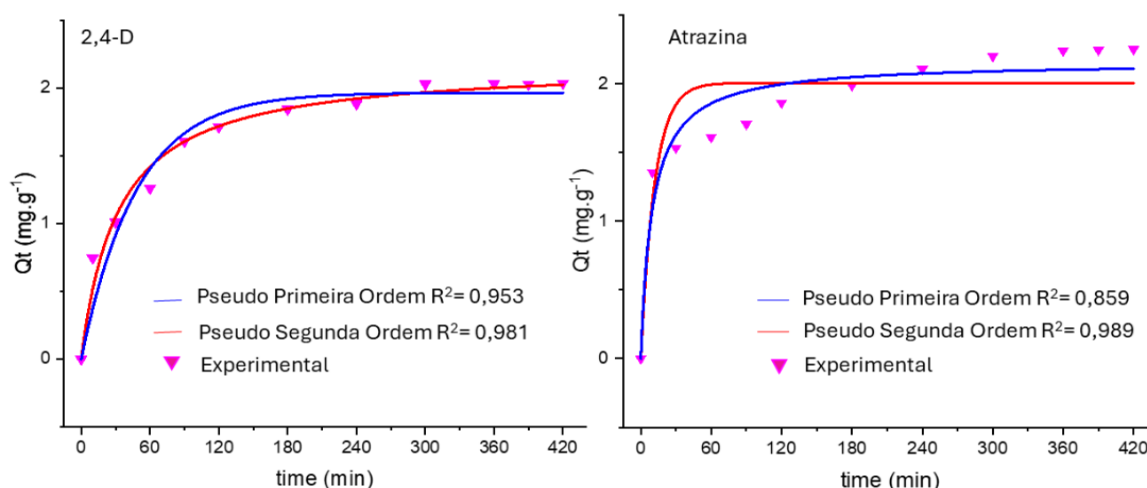
Por definição estatística, o resultado encontrado de $p \geq 0,05$ demonstrou que há significância na variação de remoção gerada. Porém, em termos de remoção, onde o objetivo é remover a maior quantidade possível do contaminante, até atender ao critério de concentração encontrada inferior a $30 \mu\text{g L}^{-1}$, a interferência do 2,4-D não foi significativa na adsorção da atrazina para todas as concentrações. Observa-se que a interferência do 2,4-D foi maior em concentrações inferiores ou iguais às de atrazina, demonstrando o

impacto da concentração inicial na adsorção. Esse resultado reforça a importância de considerar as interações entre diferentes compostos em processos de tratamento de água, uma vez que a presença de um composto pode afetar negativamente a remoção de outro.

5.3.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi utilizada neste trabalho com o objetivo de estimar o tempo necessário para que o equilíbrio seja alcançado na remoção de atrazina e 2,4-D. Para ambos pesticidas, o comportamento esperado para o equilíbrio, onde a concentração residual permaneceu constante foi observado a partir de 4h de contato (**Figura 14**).

Figura 14 - Ajustes dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos resultados de adsorção obtidos para o 2,4-D e Atrazina com 25 mg L⁻¹ de CA e 100 rpm de agitação, a 25 °C.



Fonte: Próprio Autor (2024).

Os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados utilizando o software *origin*. O modelo de pseudo primeira ordem considera que a taxa de adsorção depende da quantidade de adsorvato disponível, enquanto o modelo de pseudo-segunda ordem considera as interações que podem ocorrer, sendo mais complexo. Observa-se que para ambos pesticidas, o modelo de pseudo-segunda ordem obteve um melhor ajuste, de acordo com o valor do R² encontrado (**Figura 14**). Esse resultado indica que as interações entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente são significativas e desempenham um papel importante no processo de adsorção. Os valores das constantes de velocidade k_1 e k_2 obtidos podem ser encontrados na **Tabela 19**.

Tabela 19 - Valores de constante de velocidade K1 e K2 obtidos para 2,4-D e atrazina nos ensaios de cinética de adsorção.

<i>Pesticida</i>	<i>Constante Cinética</i>	
	Pseudo Primeira Ordem k1 (h⁻¹)	Pseudo-Segunda Ordem k2 (g.mg⁻¹.h⁻¹)
<i>Atrazina</i>	0,0847 ± 0,0267	0,0474 ± 2,691 × 10 ⁻¹⁸
<i>2,4-D</i>	0,02091 ± 2,9 × 10 ⁻⁴	0,01423 ± 0,002228

Fonte: Próprio Autor (2024).

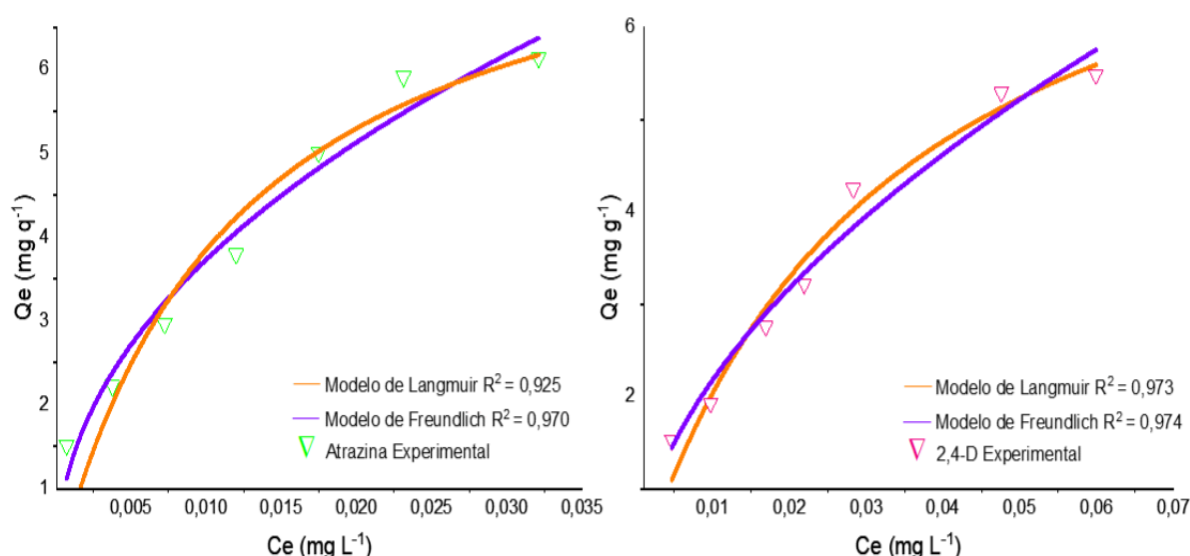
Os valores de K1 e K2 foram superiores para atrazina em comparação ao obtido para o 2,4-D (**Tabela 18**). Isso indica que a adsorção da atrazina pelo adsorvente (CA) é mais rápida do que pelo 2,4-D, um reflexo da afinidade do adsorvato pelo adsorvente. Este resultado é coerente com os outros resultados de adsorção obtidos neste estudo, que indicaram maior interação entre CA-atrazina do que CA-2,4-D. Os fatores responsáveis por maior afinidade do CA pela atrazina podem estar relacionados a fenômenos de ordem física como tamanho da molécula, ou a interações intermoleculares mais fortes.

5.3.3 Isotermas de Adsorção

5.3.3.1 Isotermas de Langmuir e Freundlich em sistemas isolados

Os modelos de isoterma de adsorção aplicados foram os modelos de Langmuir e Freundlich, por serem os mais comuns e utilizados na literatura (**Figura 15**). O modelo de Freundlich (linha roxa) ajusta-se melhor aos dados experimentais (pontos verdes) com um coeficiente de determinação maior, de 0,970, em comparação ao modelo de Langmuir ($R^2=0,925$). Isso indica que o modelo de Freundlich é mais adequado para descrever a adsorção da atrazina no sistema estudado neste caso.

Figura 15 – Ajuste aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para atrazina (Gráfico 1) e para o 2,4-D (Gráfico 2).



Fonte: Próprio Autor (2024)

Quando o modelo de Freundlich se ajusta melhor aos dados, isso sugere uma superfície de adsorção heterogênea com sítios variados e um processo de adsorção que não é uniforme (CITAR). Estudos anteriores também identificaram melhor ajuste ao modelo de Freundlich para adsorção do 2,4-D (Maú, 2022) e atrazina (Coelho *et al.*, (2013)). Os parâmetros associados aos modelos podem ser observados na **Tabela 20**. O estudo desenvolvido por Brito (2018) por meio do método de Scatchard comprovou a existência de pelo menos dois tipos diferentes de sítios de adsorção, o que corrobora com a teoria por trás do modelo de melhor ajuste, o de Freundlich.

Tabela 20 - Parâmetros obtidos pelo ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich para 2,4-D e atrazina nos sistemas isolados.

Pesticida	Langmuir		Freundlich	
	$q_m(\text{mg. g}^{-1})$	K_L	K_f	$1/n$
2,4-D	$8,49 \pm 0,91$	$31,01 \pm 6,73$	$26,52 \pm 26,52$	$0,54 \pm 0,046$
Atrazina	$8,60 \pm 1,34$	$82,80 \pm 31,6$	$30,90 \pm 5,884$	$0,45 \pm 0,469$

Fonte: Próprio Autor (2024)

O valor de q_m da isoterma de Langmuir obtido neste estudo foi relativamente inferior ao obtido por outros trabalhos com o mesmo CA, e 2,4-D na mesma faixa de concentração.

Marsolla (2015) obteve um q_m de 22,88 para o mesmo CA na adsorção de 2,4-D, valor quase 3 vezes superior ao observado neste estudo. Buscou-se identificar uma justificativa para este resultado discrepante.

A diferença dos resultados obtidos pode ser resultante da diferença na metodologia aplicada, tanto para os ensaios empíricos quanto para o tratamento dos dados e ajustes das isotermas. Durante os seus experimentos Marsolla (2015) optou por preparar uma solução de CA e utilizar um sistema a vácuo para desgaseificação dos poros. Essa etapa pode ter garantido que mais sítios de adsorção estivessem disponíveis para o contaminante, obtendo assim maior remoção. Além disso, o estudo de Marsolla foi conduzido em um período de 7 dias, enquanto no presente trabalho, a agitação foi por 6 horas.

Em oposição, também existem outros estudos na mesma faixa de concentração que obtiveram valor de Q_{max} semelhante ao que foi observado neste estudo. Como é o caso do estudo conduzido por Chingombe, Sasha e Wakeman (2006), em que o adsorvente utilizado (CAG F400) obteve q_m de 8,13, trabalhando na mesma faixa de concentração. Neste estudo foi utilizado um carvão ativado comercial à base de carvão mineral. Este carvão também foi identificado como contendo uma quantidade predominante de microporos, assim como o CA utilizado no presente trabalho.

Para atrazina o valor observado de q_m foi superior ao 2,4-D, porém relativamente próximo, isso pois ambos tiveram uma remoção aproximada. O estudo realizado por Coelho *et al.*, (2013) utilizou de concentrações maiores de atrazina (faixa de $800 \mu\text{g L}^{-1}$) e identificou valores muito maiores de q_m e K_f . É importante enfatizar que a concentração inicial é determinante para o valor de q_m , concentrações iniciais baixas podem não chegar a atingir a saturação dos sítios de adsorção. Porém, o trabalho realizado por Chingombe *et al.*, (2006), ocorreu na mesma faixa de concentração e obteve um q_m próximo ao observado neste estudo de $8,5 \text{ mg g}^{-1}$.

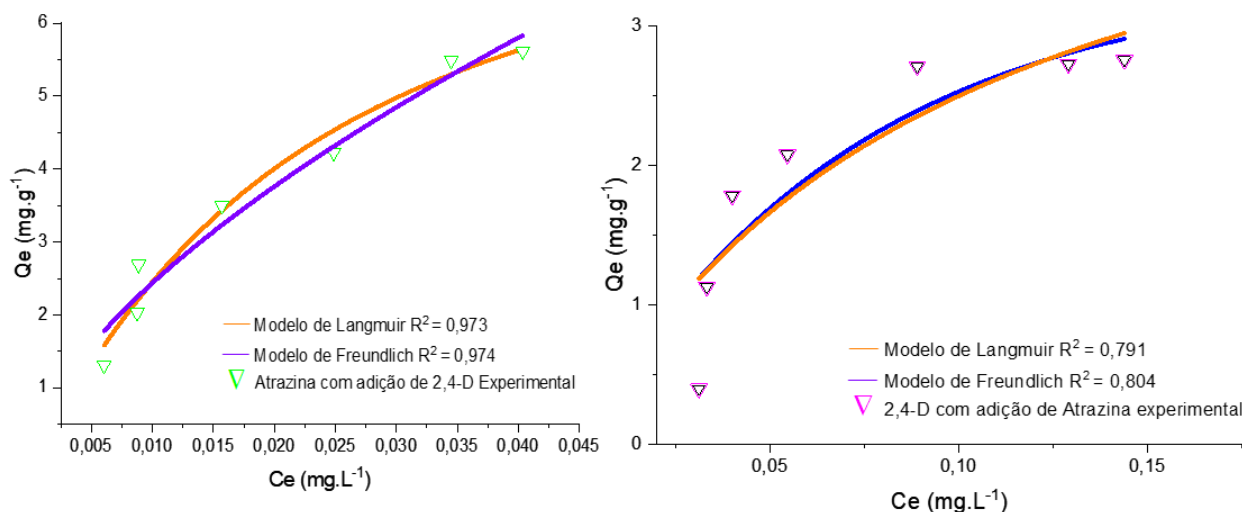
Em relação aos parâmetros da isoterma de Freundlich, a qual se deu o melhor ajuste para ambos os pesticidas, os resultados foram bem próximos a outros disponíveis. O valor de K_f foi de 26,52 para 2,4-D; foi bem aproximado do encontrado por Maú (2022) de 23,18, e por Brito (2020) de 23,88. O valor de K_f possui relação com a magnitude da adsorção, sendo considerada de maior intensidade conforme o valor de K_f aumenta. O parâmetro é

muito utilizado na comparação de diferentes tipos de CA na remoção de um mesmo adsorvato. O valor de K_f para atrazina foi superior ao do 2,4-D, comprovando uma maior intensidade da adsorção.

5.3.3.2 Isotermas de adsorção em sistemas competitivos

De forma semelhante aos sistemas isolados, os modelos de isotermas convencionais também foram aplicados aos dados obtidos nos sistemas competitivos (**Figura 16**). Como demonstrado no item 5.3.1 deste trabalho, o 2,4-D não afetou significativamente a remoção de atrazina. Dessa forma, em sistema competitivo, considerando o coeficiente de determinação (R^2), a atrazina continuou tendo um melhor ajuste aos dados pelo modelo de Freundlich. Em oposição, a presença de atrazina reduziu a remoção do 2,4-D, gerando uma perda de ajuste extremamente significativa, com mais de 10 % de variação em relação ao 2,4-D isolado.

Figura 16 – Ajuste dos modelos convencionais de Langmuir e Freundlich para os dados dos experimentos simultâneos de 2,4-D e atrazina.



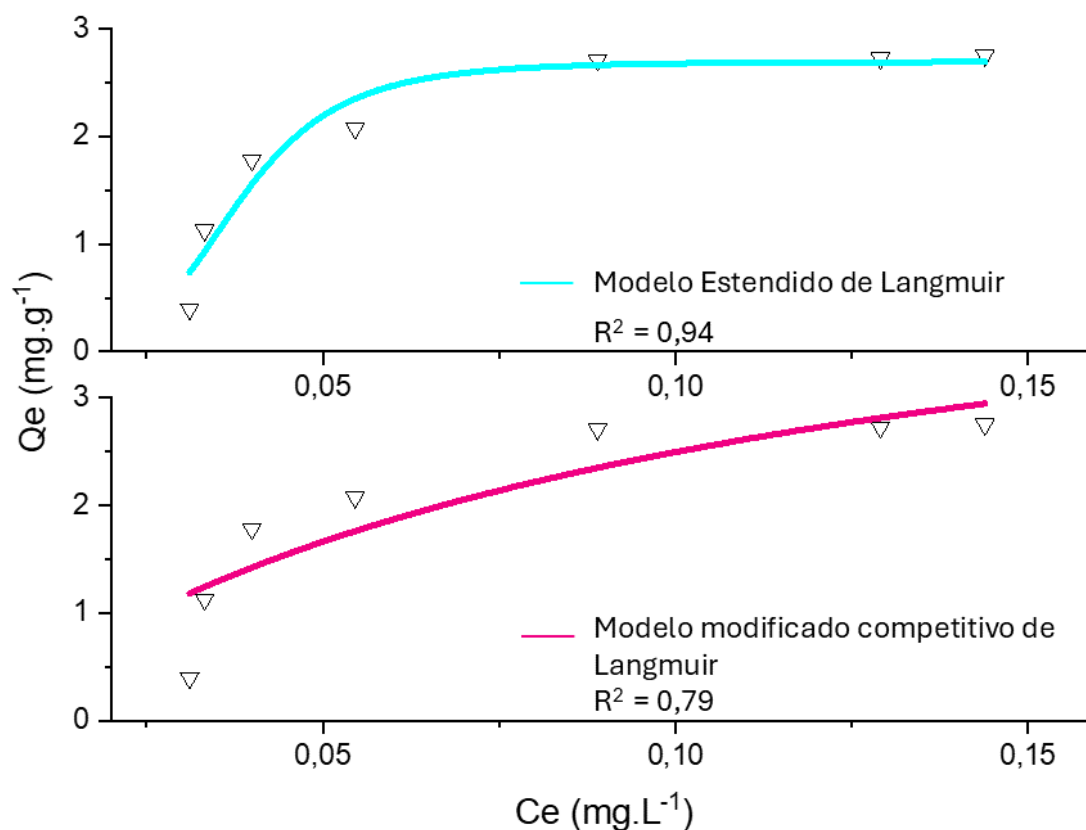
Fonte: Próprio Autor (2024).

Neste caso, temos dois resultados diferentes, um em que o ajuste não foi alterado, e outro em que os modelos convencionais de isoterma não se ajustam aos dados, e por isso as informações obtidas como q_{max} , K_f e $1/n$ perdem sua confiabilidade. Afinal, com um ajuste ruim, não é possível garantir que há explicação do fenômeno empírico por parte do modelo. Considerando essa informação, optou-se por aplicar um modelo competitivo de

isoterma. Estes modelos são desenvolvidos propriamente para sistemas em que há mais de um contaminante em solução, e estes podem competir pelos mesmos sítios de adsorção.

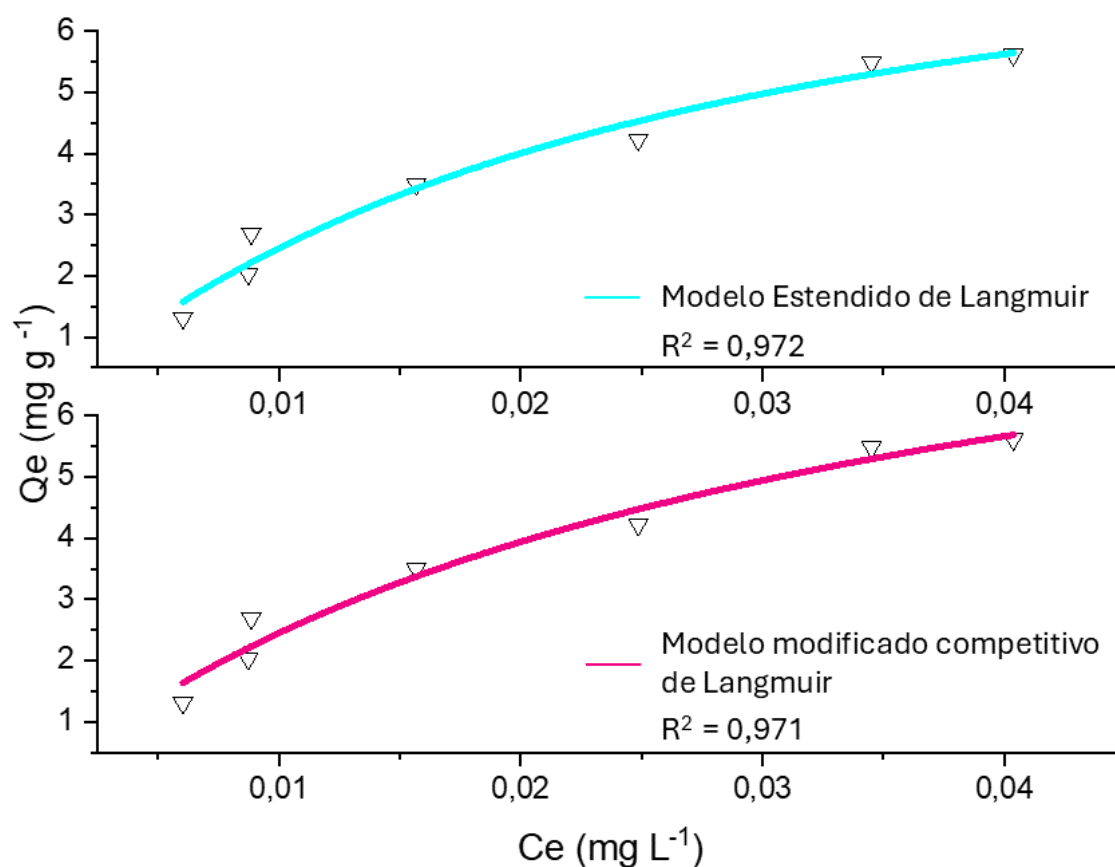
Foram aplicados dois modelos competitivos: o modelo estendido de Langmuir e o modelo modificado competitivo de Langmuir (**Figura 17 e Figura 18**). Como observado anteriormente, o 2,4-D sofreu maior efeito da presença de atrazina, do que atrazina na presença de 2,4-D. Os resultados encontrados com aplicação dos modelos competitivos reforçam essa hipótese. Para o 2,4-D o modelo estendido de Langmuir apresentou melhor ajuste do que o modelo modificado competitivo, que não apresentou um bom ajuste ($R^2 = 0,79$). Enquanto para o ajuste da atrazina, a qual não sofreu tanto impacto, ambas isotermas apresentaram um bom ajuste.

Figura 17 – Isotermas do modelo estendido de Langmuir e do modelo modificado competitivo de Langmuir aplicadas aos dados de 2,4-D em sistema competitivo.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 18 - Isotermas do modelo estendido de Langmuir e do modelo modificado competitivo de Langmuir aplicadas aos dados de atrazina em sistema competitivo.



Fonte: Próprio Autor.

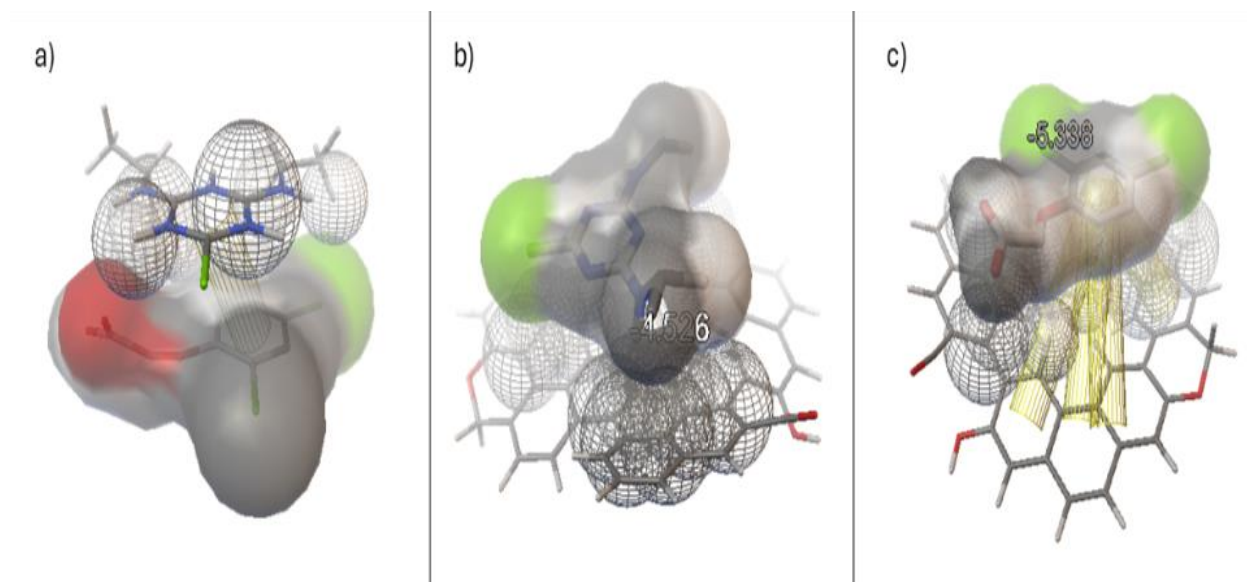
Segundo Medina *et al.*, (2021) quando a equação modificada competitiva de Langmuir se ajusta bem aos dados, significa que existe uma competição pura pelos sítios de adsorção. Esse comportamento pode ser observado para atrazina. Em oposição, quando não há bom ajuste, como ocorreu para o 2,4-D, é constatado uma adsorção influenciada, ou seja, a atrazina influencia na interação carvão e 2,4-D. O tipo de influência pode ser estimado por meio de mecanismos, sugeridos com base na literatura e outras técnicas disponíveis.

5.4 Proposta de mecanismo por meio de estudos computacionais

Neste trabalho, para estimar as possíveis interações entre adsorvente e adsorvato, foi realizado um estudo computacional (EC) para três sistemas diferentes (**Figura 19**).

Carvão ativado e atrazina, carvão ativado e 2,4-D, e 2,4-D e atrazina. O último com o objetivo de estimar a possibilidade de interações entre os adsorvatos.

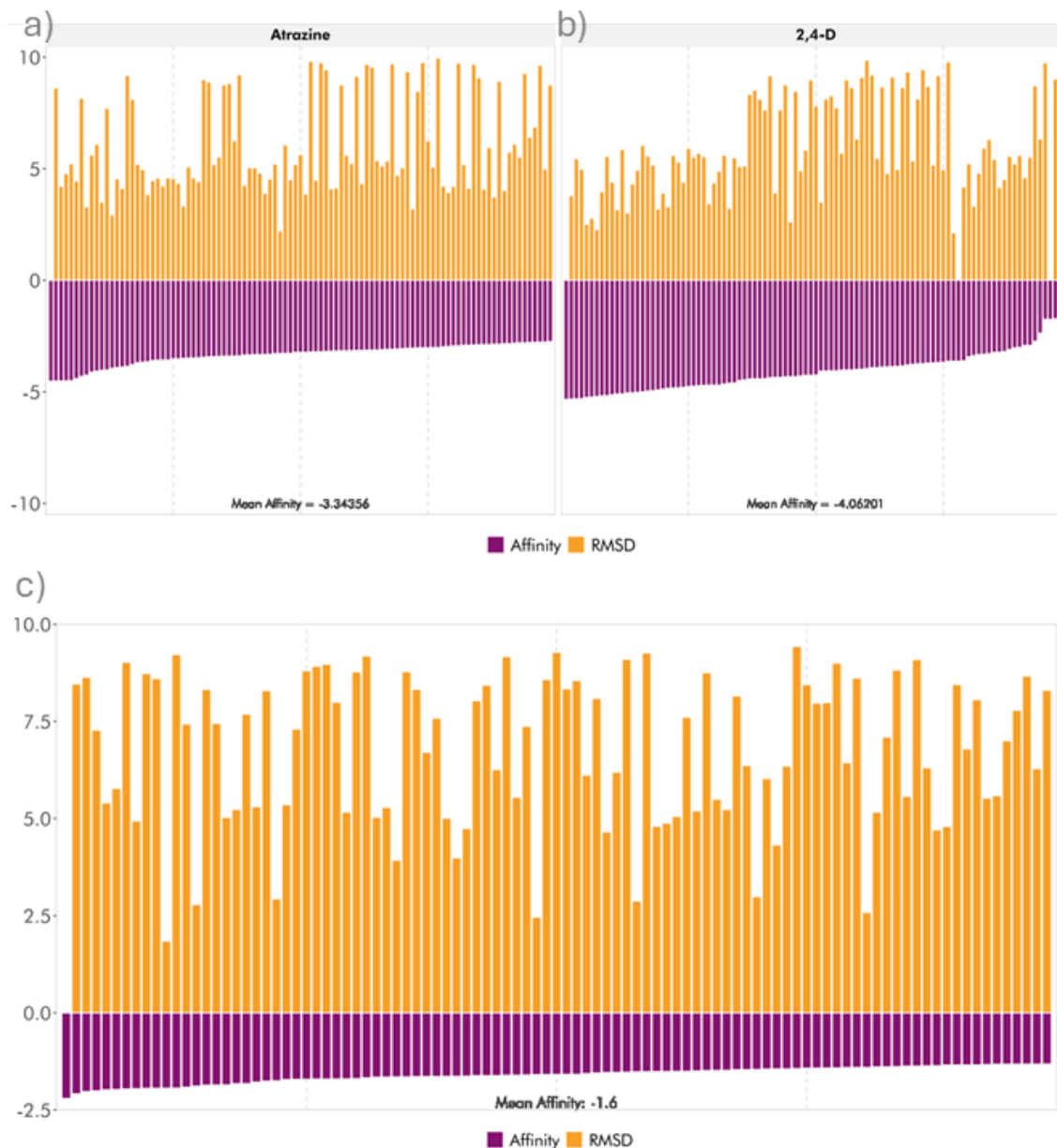
Figura 19 – Modelagem computacional das interações entre a) molécula de 2,4-D e atrazina; b) atrazina e superfície do CA; e c) 2,4-D e superfície do CA.



Fonte: Próprio Autor (2024).

Na simulação, a molécula é submetida a um processo em que a molécula é rotacionada em cem diferentes posições, e a sua afinidade é avaliada em cada uma dessas. O resultado relativo pode ser observado na **Figura 20**. Observa-se que a simulação sugere uma afinidade maior do 2,4-D pelo CA (ordem de - 4) do que da atrazina pelo CA (ordem de -3,3), porém o 2,4-D possui uma maior variação da afinidade dependendo da posição, enquanto a atrazina permanece mais constante. Quanto mais próximo de zero, menor a afinidade. Dessa forma, observa-se que por meio da simulação, as duas moléculas não devem interagir.

Figura 20 – Resultados de afinidade entre CA e adsorvato, e entre adsorvatos em diferentes posições para a) atrazina; b) 2,4-D; e c) entre 2,4-D e atrazina.

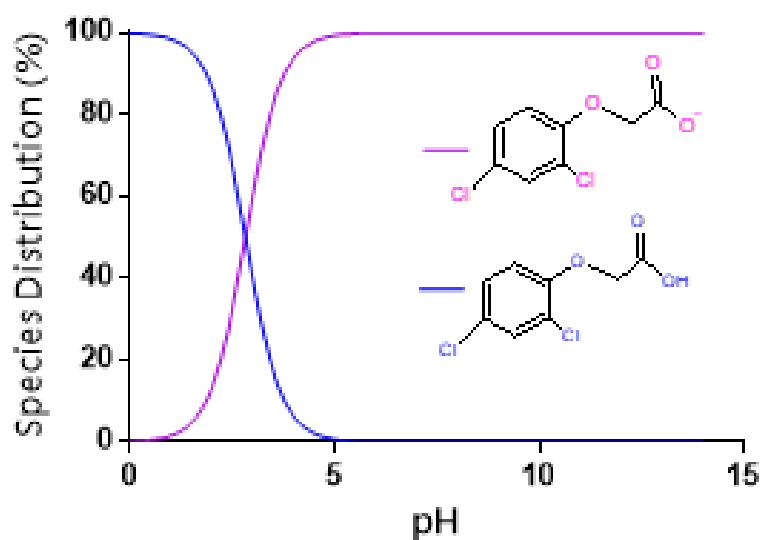


Fonte: Próprio Autor (2024).

Quanto ao tipo de interação, os resultados encontrados sugerem interações parecidas com o esperado segundo a literatura (Chingombe *et al.*, 2006), como forças de Van Der Waals e interações π - π (entre anéis aromáticos). Apesar dos resultados condizentes, nos testes empíricos o CA demonstrou maior capacidade de adsorção para

atrazina do que para o 2,4-D. Uma das justificativas que mais apareceram em artigos de competição entre compostos orgânicos, obtidos na revisão sistemática, foi em relação a maior afinidade do CA por compostos hidrofóbicos. O CA possui uma natureza apolar, interagindo mais fortemente com moléculas apolares. O 2,4-D (TPSA = $46.5\text{\AA}^2$) é relativamente mais hidrofóbico do que a atrazina (TPSA = $62.7\text{\AA}^2$), entretanto, esse cenário é diferente em faixas de pH acima de 5, quando o 2,4-D se encontra completamente em sua forma ionizada, tornando-se mais hidrofílico que a atrazina (**Figura 21**).

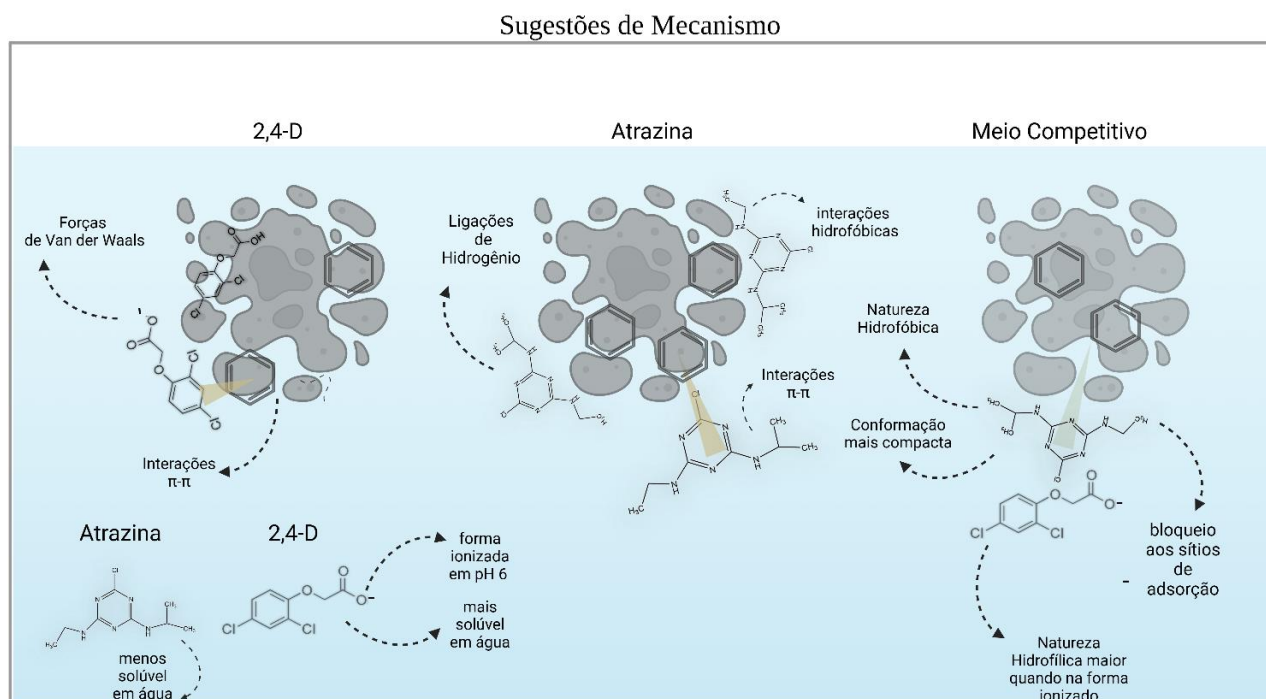
Figura 21- Distribuição de espécies da molécula de 2,4-D em diferentes valores de pH.



Fonte: Próprio Autor (2024)

Dessa forma, o mecanismo para a adsorção competitiva do 2,4-D e atrazina sugere que o 2,4-D está em sua conformação mais hidrofílica devido a ionização do grupo carboxílico, e devido a isso teve mais afinidade pela água do que pelo CA. Já a atrazina, que na faixa de pH estudada, se encontra em sua conformação neutra, e mais hidrofóbica, obteve maior afinidade pelo CA (**Figura 22**). Além da hidrofobicidade, o volume das moléculas pode ter contribuído para o resultado, a atrazina, devido aos grupos nitrogenados, ocupa um volume maior do que o 2,4-D, e por isso pode ter bloqueado moléculas de 2,4-D de acessar os microporos do carvão, diminuindo mais ainda a sua adsorção. Pode se observar os mecanismos sugeridos por meio da **Figura 22**.

Figura 22 – Diferentes possíveis mecanismos para adsorção isolada de 2,4-D e atrazina, e para o meio competitivo entre 2,4-D e atrazina..



Fonte: Próprio Autor.

Em sistemas isolados, o mecanismo sugerido indica que tanto a atrazina quanto o CA podem realizar ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals com a superfície do carvão. Entretanto, o mecanismo mais difundido nos artigos estudados é o das interações entre os grupos aromáticos (π - π) (Chingombe *et al.*, 2006). Com a menor remoção do 2,4-D pode ser visto que em pH 6, que é maior que o pKa de 2,8 do 2,4-D, a substância está predominantemente na forma ionizada (como o íon carboxilato, $R-COO^-$). A forma ionizada é menos hidrofóbica e tem menor afinidade pelo carvão ativado, resultando em menor adsorção.

Apesar do resultado do EC não ter previsto maior interação do CA com atrazina, outros estudos na literatura envolvendo simulação computacional e adsorção obtiveram resultados realmente próximos aos empíricos (Brito, 2020). Algumas limitações dos estudos computacionais se encontram na dificuldade de modelar uma estrutura sólida com poros, como é o caso do CA, o que dificulta a aproximação com a realidade (CITAR). Entretanto, os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que o potencial dos EC para contribuir

com a elucidação de mecanismos, e outros possível fenômenos na adsorção e em outros estudos ambientais.

6 CONCLUSÃO

- Este trabalho utilizou a metodologia PRISMA para obter um estado da arte sobre a competição em adsorção. Com isso, foi possível avaliar o conhecimento atual da adsorção em diferentes fenômenos, categorizados em: competição entre metais, competição entre metais e compostos orgânicos, e competição entre compostos orgânicos.
- A revisão sistemática identificou uma lacuna no número de artigos publicados a respeito da competição entre metais e compostos orgânicos, em comparação com outros sistemas.
- Os artigos avaliados apontam que, na competição entre metais e compostos orgânicos, é possível que haja predominância na formação de complexos de superfície e adsorção sinérgica, dependendo do metal e do contaminante orgânico envolvido.
- Foi possível desenvolver uma metodologia de quantificação de atrazina, 2,4-D e ambos em meio simultâneo. A metodologia desenvolvida apresentou bons parâmetros de linearidade, sensibilidade e precisão (DOC-CGCRE-008). Além disso, as metodologias foram aprovadas segundo parâmetros de desempenho como pratos teóricos e resolução.
- O CA comercial obteve desempenho suficiente para remoção de 2,4-D e atrazina. Apesar disso, os valores de capacidade de adsorção foram relativamente baixos se comparado a outros trabalhos encontrados na literatura. Algumas justificativas podem ser devido a metodologia, falta de conservação ideal da amostra de CA e alta umidade do CA.
- O estudo cinético demonstrou melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem para ambos os herbicidas demonstrando que as interações entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente são significativas e desempenham um papel importante no processo de adsorção.
- O modelo de Freundlich obteve bom ajuste aos dados de isoterma de adsorção para os dois pesticidas estudados, indicando que as interações laterais são significativas nos fenômenos estudados.
- Em sistemas competitivos, o modelo estendido de Langmuir obteve melhor ajuste aos dados do que o modelo competitivo modificado de Langmuir, para o 2,4-D em

presença de atrazina. Já para atrazina, ambos modelos obtiveram bom ajuste. Esse resultado indicou que as interações são mais significativas para adsorção de 2,4-D.

- A modelagem computacional permitiu estimar possíveis mecanismos para justificar os resultados empíricos, demonstrando a aplicabilidade desses estudos em adsorção. Com base no EC e na literatura, sugere-se que a hidrofobicidade da atrazina e o volume da molécula são justificativas para a sua capacidade de diminuir a adsorção de 2,4-D.

7 RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Com base na revisão sistemática feita para encontrar o estado da arte da adsorção competitiva, observa-se algumas lacunas interessantes para pesquisas futuras. Dentre estes, destaca-se a competição entre metais e compostos orgânicos.

Em relação aos estudos laboratoriais, sugere-se que alguns parâmetros como pH, velocidade da agitação e temperatura sejam variados para avaliar a influência na adsorção competitiva. Seria interessante avaliar se, por exemplo, em valores de pH inferiores a 5, em que a molécula de 2,4-D não se encontra 100% ionizada, a interferência da atrazina seria diferente.

Outra sugestão é a de aplicar o método analítico desenvolvido em amostras de água bruta, incrementando etapas de filtração para minimizar interferências. Além disso, testar a aplicação de SPE (extração em fase sólida) para a atrazina em concentrações inferiores a $2 \mu\text{g L}^{-1}$, no método desenvolvido neste trabalho. Por fim, testar a competição entre atrazina e 2,4-D em seus respectivos VMPs, de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ e $30 \mu\text{g L}^{-1}$ para avaliar o efeito da concentração na competição e nas isotermas competitivas.

REFERÊNCIAS

- ABU-DAABES, M. A.; ABU ZEITOUN, E.; MAZI, W. Competitive Adsorption of Quaternary Metal Ions, Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{6+} , e Cd^{2+} , on Acid-Treated Activated Carbon. **Water**, v. 15, n. 6, p. 1070, 10 mar. 2023.
- ADIYARTA, K. et al. Analysis of smart city indicators based on prisma: systematic review. **IOP Conference Series: Materials Science e Engineering**, v. 725, n. 1, p. 012113, 1 jan. 2020.
- AGARWALA, R.; MULKY, L. Adsorption of Dyes from Wastewater: A Comprehensive Review. **ChemBioEng Reviews**, v. 10, n. 3, p. 326–335, jun. 2023.
- AGUAYO-VILLARREAL, I. A.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MUÑIZ-VALENCIA, R. Preparation of activated carbons from pecan nutshell e their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 686–695, mar. 2017.
- AHMED, H. E. H.; GUMUS, Z. P.; SOYLAK, M. Determination of Atrazine in Food, Water, e Synthetic Urine by Activated Carbon Cloth (ACC) Micro-Solid-Phase Extraction (μSPE) with High-Performance Liquid Chromatography – Diode Array Detection (HPLC-DAD). **Analytical Letters**, p. 1–13, 9 jun. 2023.
- AI, T. et al. Single-component e competitive adsorption of tetracycline e $\text{Zn}(\text{II})$ on an NH_4Cl -induced magnetic ultra-fine buckwheat peel powder biochar from water: studies on the kinetics, isotherms, e mechanism. **RSC Advances**, v. 10, n. 35, p. 20427–20437, 2020.
- AJIEN, A. et al. Coconut shell e husk biochar: A review of production e activation technology, economic, financial aspect e application. **Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy**, v. 41, n. 1, p. 37–51, jan. 2023.
- AKSU, Z.; AKPINAR, D. Simultaneous adsorption of phenol e chromium (VI) from binary mixtures onto powdered activated carbon. **Journal of Environmental Science e Health, Part A**, v. 35, n. 3, p. 379–405, mar. 2000.
- AL-ATTAS, O. G.; NARBAITZ, R. M.; DOUGLAS, I. Iron e NOM interactions in GAC groundwater treatment. **Water Quality Research Journal**, v. 53, n. 3, p. 105–117, 1 ago. 2018.
- ALBUQUERQUE, A. F. et al. Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 18, n. 7, p. 779–787, 2016.
- ALOTHMAN, Z. A. et al. Adsorptive removal of $\text{Cu}(\text{II})$ e $\text{Pb}(\text{II})$ onto mixed-waste activated carbon: kinetic, thermodynamic, e competitive studies e application to real wastewater samples. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 9, n. 4, p. 315, abr. 2016.
- AL-TOHAMY, R. et al. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological e health concerns of textile dyes e possible remediation approaches for

environmental safety. **Ecotoxicology e Environmental Safety**, v. 231, p. 113160, fev. 2022.

ASADA, Y. et al. Effects of raw water quality on the adsorptive removal of 2-methylisoborneol by powdered activated carbon under non-equilibrium conditions. **AQUA — Water Infrastructure, Ecosystems e Society**, v. 72, n. 6, p. 1084–1095, 1 jun. 2023.

ASCHERMANN, G. et al. Impact of different DOM size fractions on the desorption of organic micropollutants from activated carbon. **Water Research**, v. 161, p. 161–170, set. 2019.

ASHOUR, M. et al. Equilibrium e Kinetic Modeling of Crystal Violet Dye Adsorption by a Marine Diatom, *Skeletonema costatum*. **Materials**, v. 15, n. 18, p. 6375, 14 set. 2022.

AVILA, M. C. et al. Adsorption of an anionic dye from aqueous solution on a treated clay. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 15, p. 100688, nov. 2021.

BANERJEE, T. et al. Process design e techno-economic analysis of activated carbon derived from anthracite coal. **Journal of Environmental Management**, v. 355, p. 120525, mar. 2024.

BANSODE, R. R. et al. Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons. **Bioresource Technology**, v. 89, n. 2, p. 115–119, set. 2003.

BAYUO, J.; RWIZA, M. J.; MTEI, K. M. Adsorption e desorption ability of divalent mercury from an interactive bicomponent sorption system using hybrid granular activated carbon. **Environmental Monitoring e Assessment**, v. 195, n. 8, p. 935, ago. 2023.

BENTLEY, M. J.; SUMMERS, R. S. Ash pretreatment of pine e biosolids produces biochars with enhanced capacity for organic micropollutant removal from surface water, wastewater, e stormwater. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 6, n. 3, p. 635–644, 2020.

BERNAL-ROMERO DEL HOMBRE BUENO, M. D. L. Á.; BOLUDA-BOTELLA, N.; PRATS RICO, D. Removal of emerging pollutants in water treatment plants: adsorption of methyl e propylparaben onto powdered activated carbon. **Adsorption**, v. 25, n. 5, p. 983–999, jul. 2019.

BHADRA, B. N. et al. Adsorptive removal of aromatic hydrocarbons from water over metal azolate framework-6-derived carbons. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 1069–1077, fev. 2018.

BISOGNIN, R. P. et al. Occurrence e fate of pharmaceuticals in effluent e sludge from a wastewater treatment plant in Brazil. **Environmental Technology**, v. 42, n. 15, p. 2292–2303, 3 jul. 2021.

- BOEHLER, M. et al. Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. **Water Science e Technology**, v. 66, n. 10, p. 2115–2121, 1 nov. 2012.
- BOHLI, T.; OUEDERNI, A.; VILLAESCUSA, I. Simultaneous adsorption behavior of heavy metals onto microporous olive stones activated carbon: analysis of metal interactions. **Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration**, v. 2, n. 1, p. 19, out. 2017.
- BOUHCAIN, B. et al. Removal of Emerging Contaminants as Diclofenac e Caffeine Using Activated Carbon Obtained from Argan Fruit Shells. **Applied Sciences**, v. 12, n. 6, p. 2922, 12 mar. 2022.
- BRITO, G. M. et al. High-performance of activated biocarbon based on agricultural biomass waste applied for 2,4-D herbicide removing from water: adsorption, kinetic e thermodynamic assessments. **Journal of Environmental Science e Health, Part B**, v. 55, n. 9, p. 767–782, 1 set. 2020.
- BROVINI, E. M. et al. Three-best-seller pesticides in Brazil: Freshwater concentrations e potential environmental risks. **Science of The Total Environment**, v. 771, p. 144754, jun. 2021a.
- BROVINI, E. M. et al. Three-best-seller pesticides in Brazil: Freshwater concentrations e potential environmental risks. **Science of The Total Environment**, v. 771, p. 144754, jun. 2021b.
- CAI, J. et al. Accurate Removal of Toxic Organic Pollutants from Complex Water Matrices. **Environmental Science & Technology**, v. 56, n. 5, p. 2917–2935, 1 mar. 2022.
- CALISTO, V. et al. Single e multi-component adsorption of psychiatric pharmaceuticals onto alternative e commercial carbons. **Journal of Environmental Management**, v. 192, p. 15–24, maio 2017.
- CAMPOS, N. F. et al. Competitive adsorption between Cu^{2+} e Ni^{2+} on corn cob activated carbon e the difference of thermal effects on mono e bicomponent systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104232, out. 2020.
- CARTAXO, A. D. S. B. et al. Contaminantes emergentes presentes em águas destinadas ao consumo humano: ocorrência, implicações e tecnologias de tratamento. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 61814–61827, 2020.
- CARVALHO, I. T.; SANTOS, L. Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario. **Environment International**, v. 94, p. 736–757, set. 2016.
- CASTRO, C. S. et al. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H_2O_2 . **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1561–1565, 2009.

- CHEKNANE, B. et al. Modeling of binary e ternary batch adsorption systems via multidimensional logistic distribution e statistical physics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105664, ago. 2021.
- CHEN, B.; CHEN, Z.; LV, S. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants e phosphate. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 716–723, jan. 2011.
- CHENG, N. et al. Adsorption of emerging contaminants from water e wastewater by modified biochar: A review. **Environmental Pollution**, v. 273, p. 116448, mar. 2021.
- COELHO, E. R. C. et al. Desenvolvimento e validação de método analítico para análise de 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T para monitoramento em água de abastecimento público. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 6, p. 1043–1051, dez. 2018.
- COELHO, E. R. C.; ROZÁRIO, A. D. Remoção do 2,4-D em amostras de águas pela adsorção em leitos fixos de carvão ativado granular em escala reduzida. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 3, p. 453–462, maio 2019.
- CONTESCU, C. I. et al. Activated Carbons Derived from High-Temperature Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. **C**, v. 4, n. 3, p. 51, 12 set. 2018.
- CROLL, H. C. et al. Adaptation of selected models for describing competitive per- e polyfluoroalkyl substances breakthrough curves in groundwater treated by granular activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 433, p. 128804, jul. 2022.
- DA SILVA, V. D. et al. Covalent organic frameworks as promising materials for the removal of metal e organic pollutants from water. **Materials Today Sustainability**, v. 21, p. 100279, mar. 2023.
- DEBNATH, S. et al. Competitive adsorption of ternary dye mixture using pine cone powder modified with β -cyclodextrin. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 679–688, jan. 2017.
- DIAMANTE, N. A. et al. INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DO ÁCIDO 2,4 DICLOROFENOXIACÉTICO SOBRE DIFERENTES POPULAÇÕES DE NEURÔNIOS MIOENTÉRICOS DO DUODENO DE RATOS. **Arquivos de Ciências Veterinárias e Zoologia da UNIPAR**, v. 17, n. 2, 19 mar. 2015.
- DIAS, A. C. L. et al. OCORRÊNCIA DE ATRAZINA EM ÁGUAS NO BRASIL E REMOÇÃO NO TRATAMENTO DA ÁGUA: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA. **Revista Internacional de Ciências**, v. 8, n. 2, p. 149–168, 4 dez. 2018.
- DINIZ, V. et al. Competitive kinetics of adsorption onto activated carbon for emerging contaminants with contrasting physicochemical properties. **Environmental Science e Pollution Research**, v. 29, n. 28, p. 42185–42200, jun. 2022.

DOĞAN, S. et al. INVESTIGATION OF METAL TOXICITY RESPONSE E HEALTH RISK ASSESSMENT OF COMMONLY CONSUMED MARINE FISH SPECIES ALONG THE TURKISH COAST. **NWSA Academic Journals**, v. 18, n. 1, p. 8–29, 26 jan. 2023.

ELBAR, D.; RAHALY, H.; GUIEDEUI, A. Kinetics of Experimental Adsorption of Nickel Metal by Activated Carbon. **Journal of Mining Science**, v. 58, n. 1, p. 144–150, jan. 2022.

FARGHAL, H. H.; NEBSEN, M.; EL-SAYED, M. M. H. Eco-friendly Biopolymer/Activated Charcoal Magnetic Nanocomposites with Enhanced Stability e Adsorption Properties for Water Treatment Applications. **Journal of Polymers e the Environment**, v. 31, n. 12, p. 5338–5354, dez. 2023.

FARTO, C. et al. Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 - Parte II: tecnologias de tratamento e eficiências de remoção em ETES e ETAS. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, v. 18, n. 1, p. 7–0, 19 maio 2020.

FINN, M. et al. Activated Carbon for Pharmaceutical Removal at Point-of-Entry. **Processes**, v. 9, n. 7, p. 1091, 23 jun. 2021.

FONSECA, C. G. M. et al. Contaminants of emerging concern (CECs) adsorption on superfine activated carbon. **Water Supply**, v. 22, n. 4, p. 4334–4345, 1 abr. 2022.

FRIEDMANN, A. S. Atrazine inhibition of testosterone production in rat males following peripubertal exposure. **Reproductive Toxicology**, v. 16, n. 3, p. 275–279, maio 2002.

GENÇ-FUHRMAN, H.; MIKKELSEN, P. S.; LEDIN, A. Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents. **Water Research**, v. 41, n. 3, p. 591–602, fev. 2007.

GUO, X. et al. Functionalized Activated Carbon for Competing Adsorption of Volatile Organic Compounds e Water. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 47, p. 56510–56518, 1 dez. 2021.

HAMASH, M.; GHREIR, H.; TIERNAN, P. Breaking through Barriers: A Systematic Review of Extended Reality in Education for the Visually Impaired. **Education Sciences**, v. 14, n. 4, p. 365, 29 mar. 2024.

HAYES, T. B. et al. Demasculinization e feminization of male gonads by atrazine: Consistent effects across vertebrate classes. **The Journal of Steroid Biochemistry e Molecular Biology**, v. 127, n. 1–2, p. 64–73, out. 2011.

HONGSAWAT, P.; PRARAT, P. Comparative adsorption performance of oxytetracycline e sulfamethoxazole antibiotic on powder activated carbon e graphene oxide. **Chemical Papers**, v. 76, n. 4, p. 2293–2305, abr. 2022.

HOSSAIN, MD. A.; MONDOL, MD. M. H.; JHUNG, S. H. Functionalized metal-organic framework-derived carbon: Effective adsorbent to eliminate methylene blue, a small cationic dye from water. **Chemosphere**, v. 303, p. 134890, set. 2022.

HOU, Z. et al. Revealing the Pore Size-Dependent Sorption Mechanism of Toluene e Cetane in Porous Carbon by Nuclear Magnetic Resonance. **Environmental Science & Technology**, v. 57, n. 12, p. 5003–5012, 28 mar. 2023.

HSU, T.-T. D.; ACOSTA CARABALLO, Y.; WU, M. An investigation of cyanobacteria, cyanotoxins e environmental variables in selected drinking water treatment plants in New Jersey. **Heliyon**, v. 10, n. 11, p. e31350, jun. 2024.

INAM, E. I. et al. Simultaneous adsorption of lead (II) e 3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiazin-5-ium chloride from aqueous solution by activated carbon prepared from plantain peels. **Desalination e Water Treatment**, v. 57, n. 14, p. 6540–6553, 21 mar. 2016.

JING, C. et al. Fabrication, Characterization, e Application of a Composite Adsorbent for Simultaneous Removal of Arsenic e Fluoride. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 2, p. 714–720, 22 fev. 2012.

KENNEDY, A. et al. DOM removal is more important than the specific DOM removal pretreatment process for GAC adsorption of TrOCs. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 7, n. 10, p. 1707–1713, 2021.

KIM, T.-K. et al. Adsorption of benzalkonium chlorides onto powdered activated carbon: mechanisms e detoxification. **Environmental Engineering Research**, v. 27, n. 6, p. 210496– 0, 5 dez. 2021.

KURTOĞLU, A. E.; ATUN, G. Competitive adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide e humic acid onto activated carbon for agricultural water management. **Desalination e Water Treatment**, v. 57, n. 53, p. 25653–25666, 13 nov. 2016.

KURWADKAR, S. et al. Per- e polyfluoroalkyl substances in water e wastewater: A critical review of their global occurrence e distribution. **Science of The Total Environment**, v. 809, p. 151003, fev. 2022.

LABUTO, G. et al. Individual e competitive adsorption of ibuprofen e caffeine from primary sewage effluent by yeast-based activated carbon e magnetic carbon nanocomposite. **Sustainable Chemistry e Pharmacy**, v. 28, p. 100703, set. 2022.

LEE, S.-H.; KIM, N.; PARK, D. Insights into the Adsorption Performance of Emerging Contaminants on Granular Activated Carbon. **Separations**, v. 10, n. 9, p. 501, 13 set. 2023.

LIU, B. et al. Statistical physics investigation on the simultaneous adsorption mechanism of Cd²⁺ e Pb²⁺ on amino functionalized activated carbon derived from coal gasification fine slag. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 3, p. 112635, jun. 2024.

MACLAREN, R. D. Environmentally Realistic Waterborne Atrazine Exposure Affects Behavior in *Poecilia latipinna*. **Water**, v. 15, n. 2, p. 306, 11 jan. 2023.

MAGWIRA, C. A.; ANECK-HAHN, N.; TAYLOR, M. B. Fate, occurrence e potential adverse effects of antimicrobials used for treatment of tuberculosis in the aquatic environment in South Africa. **Environmental Pollution**, v. 254, p. 112990, nov. 2019.

MAHMOUDI, E. et al. Simultaneous removal of Congo red e cadmium(II) from aqueous solutions using graphene oxide–silica composite as a multifunctional adsorbent. **Journal of Environmental Sciences**, v. 98, p. 151–160, dez. 2020.

MAIA, Fábio Fernees. Minerais sintéticos e carvão ativado para remoção de arsênio de águas contaminadas. 2021. 84 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2021.

MAIA, L. C.; SOARES, L. C.; ALVES GURGEL, L. V. A review on the use of lignocellulosic materials for arsenic adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 288, p. 112397, jun. 2021.

MAILLER, R. et al. Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons e factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1102–1109, mar. 2016.

MANGLA, D. et al. Critical review on adsorptive removal of antibiotics: Present situation, challenges e future perspective. **Journal of Hazardous Materials**, v. 425, p. 127946, mar. 2022.

MARIOTTI, Vanessa Carolina Barros Silva. Toxicidade ao trato digestório associada à exposição ao herbicida ácido diclorofenóxiacético (2,4-D) em ratos. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde) - Universidade do Oeste Paulista, Presidente Prudente, SP, 2021.

MARSOLLA, L. D. Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó utilizado água com diferentes qualidades. 2015. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, Vitória, 2015.

MAÚ, Laís Bisi. Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D por carvão ativado em pó e quitosana. 2022. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, Vitória, 2012.

MELLITI, A. et al. Low-cost date palm fiber activated carbon for effective e fast heavy metal adsorption from water: Characterization, equilibrium, e kinetics studies. **Colloids e Surfaces A: Physicochemical e Engineering Aspects**, v. 672, p. 131775, set. 2023.

- MILITAO, I. M. et al. Removing PFAS from aquatic systems using natural e renewable material-based adsorbents: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105271, ago. 2021.
- MOHAN, D.; CHEER, S. Single component e multi-component adsorption of metal ions by activated carbons. **Colloids e Surfaces A: Physicochemical e Engineering Aspects**, v. 177, n. 2–3, p. 183–196, fev. 2001.
- MOHAN, R.; DUTTA, R. K. Continuous fixed-bed column assessment for defluoridation of water using HAp-coated-limestone. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103840, ago. 2020.
- MONTE BLANCO, S. P. D. et al. Adsorption study of heavy metals in aqueous solutions aiming at the treatment of contaminated groundwater. **Journal of Environmental Science e Health, Part A**, v. 54, n. 14, p. 1400–1411, 6 dez. 2019.
- MOREIRA, R. A. et al. Exposure to environmental concentrations of fipronil e 2,4-D mixtures causes physiological, morphological e biochemical changes in *Raphidocelis subcapitata*. **Ecotoxicology e Environmental Safety**, v. 206, p. 111180, dez. 2020.
- MUÑOZ-SENMACHE, J. C. et al. Confined space synthesis of chromium–based metal–organic frameworks in activated carbon: Synergistic effect on the adsorption of contaminants of emerging concern from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 2, p. 107282, abr. 2022.
- MURPHY, O. P. et al. A Review on the Adsorption Isotherms e Design Calculations for the Optimization of Adsorbent Mass e Contact Time. **ACS Omega**, v. 8, n. 20, p. 17407–17430, 23 maio 2023.
- MURRAY, A.; ÖRMECI, B. Competitive effects of humic acid e wastewater on adsorption of Methylene Blue dye by activated carbon e non-imprinted polymers. **Journal of Environmental Sciences**, v. 66, p. 310–317, abr. 2018.
- MURRAY, A.; ÖRMECI, B.; LAI, E. P. C. Use of sub-micron sized resin particles for removal of endocrine disrupting compounds e pharmaceuticals from water e wastewater. **Journal of Environmental Sciences**, v. 51, p. 256–264, jan. 2017.
- NAKAYAMA, A. et al. Effects of pre, post, e simultaneous loading of natural organic matter on 2-methylisoborneol adsorption on superfine powdered activated carbon: Reversibility e external pore-blocking. **Water Research**, v. 182, p. 115992, set. 2020.
- NASCIMENTO, L. D. C.; NAVAL, L. P. TOXICIDADE DETERMINADA PELO USO DOS AGROTÓXICOS EM ORGANISMOS INDICADORES DE QUALIDADE DA ÁGUA. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 53, p. 69–80, 30 dez. 2019.

NI, B.-J. et al. Competitive adsorption of heavy metals in aqueous solution onto biochar derived from anaerobically digested sludge. **Chemosphere**, v. 219, p. 351–357, mar. 2019.

NIARCHOS, G. et al. A systematic study of the competitive sorption of per- e polyfluoroalkyl substances (PFAS) on colloidal activated carbon. **Ecotoxicology e Environmental Safety**, v. 264, p. 115408, out. 2023.

NIELSEN, L.; BEOSZ, T. J. Analysis of the competitive adsorption of pharmaceuticals on waste derived materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 139–147, mar. 2016.

NJOKU, V. O. et al. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H₃PO₄-activated langsat empty fruit bunch. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 138–144, maio 2015.

ONAGA MEDINA, F. M. et al. Insights of competitive adsorption on activated carbon of binary caffeine e diclofenac solutions. **Journal of Environmental Management**, v. 278, p. 111523, jan. 2021.

PAGE, M. J. et al. A declaração PRISMA 2020: diretriz atualizada para relatar revisões sistemáticas. **Revista Panamericana de Salud Pública**, v. 46, p. 1, 30 dez. 2022.

PAULETTO, P. S. et al. Adsorption mechanisms of single e simultaneous removal of pharmaceutical compounds onto activated carbon: Isotherm e thermodynamic modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 336, p. 116203, ago. 2021.

PETER, A.; CHABOT, B.; LORANGER, E. Enhanced activation of ultrasonic pre-treated softwood biochar for efficient heavy metal removal from water. **Journal of Environmental Management**, v. 290, p. 112569, jul. 2021.

PSALTOU, S. et al. Investigation of the Removal of Several Micropollutants Presenting Different Ozone Reactivities from Natural Potable Water Matrix by the Application of Ozonation with the Use of SiO₂ e Al₂O₃ as Catalysts. **Separations**, v. 9, n. 7, p. 173, 12 jul. 2022.

RAHBAR, N. et al. Comparative e competitive adsorption of Cu(II), Cd(II) e Pb(II) onto *Sepia pharaonis* endoskeleton biomass from aqueous solutions. **Water e Environment Journal**, v. 32, n. 2, p. 209–216, maio 2018.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water e wastewater. **Environmental Pollution**, v. 280, p. 116995, jul. 2021.

RIOS, R. D. F. et al. Influence of the surface modification of granular-activated carbon synthesized from macauba on heavy metal sorption. **Environmental Science e Pollution Research**, v. 30, n. 11, p. 31881–31894, 2 dez. 2022.

ROCHA, L. S. et al. Sustainable e recoverable waste-based magnetic nanocomposites used for the removal of pharmaceuticals from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 426, p. 129974, dez. 2021.

SÁNCHEZ, M. A. et al. Ni(II) e Cd(II) Simple e Competitive Adsorption on Activated Carbon Oxidized. Influence of the Oxidant Agents HO e NaClO. **The Open Materials Science Journal**, v. 9, n. 1, p. 20–27, 12 jun. 2015.

SANTOS, Edson Aparecido dos. Contaminação por herbicidas em corpos hídricos da microbacia do Córrego Rico (SP) e aspectos toxicológicos de atrazine a juvenis de *Piaractus mesopotamicus*. 2013. iv, 82 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal, 2013.

SCHUMANN, P. et al. Is adsorption onto activated carbon a feasible drinking water treatment option for persistent e mobile substances? **Water Research**, v. 235, p. 119861, maio 2023.

SELLAOUI, L. et al. Exploitation of Bauhinia forficata residual fruit powder for the adsorption of cationic dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 456, p. 141033, jan. 2023.

SHAH, A. et al. A review of physicochemical e biological contaminants in drinking water e their impacts on human health. **Water Science e Engineering**, v. 16, n. 4, p. 333–344, dez. 2023.

SHAHEEN, S. M. et al. Metal Ion Removal from Wastewaters by Sorption on Activated Carbon, Cement Kiln Dust, e Sawdust. **Water Environment Research**, v. 87, n. 6, p. 506–515, jun. 2015.

SHAHROKHI-SHAHRAKI, R. et al. High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated carbon: Insights into the adsorption mechanisms. **Chemosphere**, v. 264, p. 128455, fev. 2021.

SHI, Q. et al. Mechanistic Study of Lead Adsorption on Activated Carbon. **Langmuir**, v. 34, n. 45, p. 13565–13573, 13 nov. 2018.

SHIN, J. et al. Single e competitive adsorptions of micropollutants using pristine e alkali-modified biochars from spent coffee grounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 123102, dez. 2020.

SINGH, V. et al. Adsorption Studies of Pb(II) e Cd(II) Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using a Magnetic Biochar Composite Material. **Separations**, v. 10, n. 7, p. 389, 2 jul. 2023.

SOUSA, É. M. L. et al. Insights into matrix e competitive effects on antibiotics removal from wastewater by activated carbon produced from brewery residues. **Environmental Technology & Innovation**, v. 30, p. 103074, maio 2023.

STJEPANOVIĆ, M. et al. Adsorption of Diclofenac onto Activated Carbons. **Kemija u industriji**, n. 9–10, 17 set. 2023.

SUN, Y. et al. Adsorption e cosorption of ciprofloxacin e Ni(II) on activated carbon-mechanism study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 681–688, mar. 2014.

SWENSON, H.; STADIE, N. P. Langmuir's Theory of Adsorption: A Centennial Review. **Langmuir**, v. 35, n. 16, p. 5409–5426, 23 abr. 2019.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25–48, maio 2017.

TAYLOR, J. H.; MASOUDI SOLTANI, S. Carbonaceous adsorbents in the removal of aquaculture pollutants: A technical review of methods e mechanisms. **Ecotoxicology e Environmental Safety**, v. 266, p. 115552, nov. 2023.

TORRELLAS, S. Á. et al. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 788–798, nov. 2015.

TOVAR-GÓMEZ, R. et al. Analysis of synergistic e antagonistic adsorption of heavy metals e acid blue 25 on activated carbon from ternary systems. **Chemical Engineering Research e Design**, v. 93, p. 755–772, jan. 2015.

TSABOULA, A. et al. Environmental e human risk hierarchy of pesticides: A prioritization method, based on monitoring, hazard assessment e environmental fate. **Environment International**, v. 91, p. 78–93, maio 2016.

ULMANU, M. et al. [No title found]. **Water, Air, e Soil Pollution**, v. 142, n. 1/4, p. 357–373, 2003.

VALCARCE, C. O.; GONZAGA, E. W.; MAZYCK, D. W. Evaluating the Efficacy of PAC e Water Parameters to Remove Trace Organics. **Journal AWWA**, v. 109, n. 3, mar. 2017.

VAN LIENDEN, C. et al. Metals Removal from Stormwater by Commercial e Non-Commercial Granular Activated Carbons. **Water Environment Research**, v. 82, n. 4, p. 351–356, abr. 2010.

VELTEN, S. et al. Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers. **Water Research**, v. 45, n. 13, p. 3951–3959, jul. 2011.

VISA, M.; NACU, M. COMPARATIVE HEAVY METALS E DYES REMOVAL EFFICIENCY ON FLY ASH E WOOD ASH. **Environmental Engineering e Management Journal**, v. 10, n. 9, p. 1407–1413, 2011.

- WANG, F. et al. Fabrication of nitrogen-doped graphene quantum dots hybrid membranes e its sorption for Cu(II), Co(II) e Pb(II) in mixed polymetallic solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 362, p. 119690, set. 2022a.
- WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application e solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, nov. 2020.
- WANG, M.; XUE, Y.; DU, J. Adsorption thermodynamics e kinetics of nanomaterials: theory e experimental insight into nano-effect. **The Journal of Chemical Physics**, v. 159, n. 23, p. 234106, 21 dez. 2023.
- WANG, Q. et al. Projecting competition between 2-methylisoborneol e natural organic matter in adsorption onto activated carbon from ozonated source waters. **Water Research**, v. 173, p. 115574, abr. 2020.
- WANG, W. et al. Adsorption behavior e mechanism of emerging perfluoro-2-propoxypropanoic acid (GenX) on activated carbons e resins. **Chemical Engineering Journal**, v. 364, p. 132–138, maio 2019.
- WANG, X. et al. Microbial metabolic limitation e carbon use feedback in lead contaminated agricultural soils. **Chemosphere**, v. 308, p. 136311, dez. 2022b.
- WEI, X. et al. Adsorption behaviors of atrazine e Cr(III) onto different activated carbons in single e co-solute systems. **Powder Technology**, v. 329, p. 207–216, abr. 2018.
- WEN, Z. et al. Porous biochar-supported MnFe₂O₄ magnetic nanocomposite as an excellent adsorbent for simultaneous e effective removal of organic/inorganic arsenic from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 411, p. 124909, jun. 2021.
- WIJNJA, H.; DOHERTY, J. J.; SAFIE, S. A. Changes in Pesticide Occurrence in Suburban Surface Waters in Massachusetts, USA, 1999–2010. **Bulletin of Environmental Contamination e Toxicology**, v. 93, n. 2, p. 228–232, ago. 2014.
- WU, C. et al. Experimental study on the competitive adsorption characteristics of N₂, CO₂ e O₂ with various CO₂/N₂ blend ratios in coal. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 59, p. 924–936, mar. 2024.
- XIAO, F.-Z. et al. Fabrication of magnetic functionalised calix[4]arene composite for highly efficient e selective adsorption towards uranium(VI). **Environmental Chemistry**, v. 16, n. 8, p. 577, 2019.
- YADAV, M. S. P. et al. Competitive adsorption analysis of antibiotics removal from multi-component systems using chemically activated spent tea waste: effect of operational parameters, kinetics, e equilibrium study. **Environmental Science e Pollution Research**, v. 30, n. 15, p. 42697–42712, 8 ago. 2022.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review.

Renewable e Sustainable Energy Reviews, v. 46, p. 218–235, jun. 2015.

YANG, C. et al. Study on simultaneous adsorption of Zn(II) e methylene blue on waste-derived activated carbon for efficient applications in wastewater treatment. **Cogent Environmental Science**, v. 2, n. 1, p. 1151983, 31 dez. 2016.

YÖNTEN, V.; SANYÜREK, N. K.; KIVANÇ, M. R. A thermodynamic e kinetic approach to adsorption of methyl orange from aqueous solution using a low cost activated carbon prepared from *Vitis vinifera* L. **Surfaces e Interfaces**, v. 20, p. 100529, set. 2020.

YOON, C. H.; ZHU, T.; ROW, K. H. Competitive adsorption of protocatechuic acid e caffeic acid on C18 particles. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 2, p. 135–138, fev. 2012.

ZHAI, Q.-Z. Study on adsorption of methylene blue by modified peanut shell: adsorption kinetics, thermodynamics, isotherm properties. **Chemical Engineering Communications**, p. 1–14, 19 set. 2023.

ZHANG, X. et al. Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water. **Journal of Environmental Management**, v. 172, p. 193–200, maio 2016.

ZINI, L. B.; GUTTERRES, M. Chemical contaminants in Brazilian drinking water: a systematic review. **Journal of Water e Health**, v. 19, n. 3, p. 351–369, 1 jun. 2021.

ZINICOVSCAIA, I. et al. Study of Chromium Adsorption onto Activated Carbon. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 3, p. 1889, mar. 2014.

APÊNDICE 1 – FLUXOGRAMA PRISMA 2020 COM DADOS DA BIBLIOMETRIA

