

# ADSORÇÃO NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS: TECNOLOGIAS PARA A REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS



<https://doi.org/10.22533/at.ed.200112515046>

*Data de aceite: 27/05/2025*

**Caroline Aparecida Matias Pierezan**

Universidade do Estado de Santa Catarina

**Daniely Neckel Rosini**

Universidade do Estado de Santa Catarina

**Betel Cavalcante Lopes**

Universidade do Estado de Santa Catarina

**RESUMO:** A água é essencial para o desenvolvimento sustentável, mas enfrenta crescente demanda global, projetada para aumentar 20-30% até 2050, devido ao crescimento populacional e mudanças no consumo. O setor agrícola, responsável por 44% do uso hídrico, contribui significativamente para a poluição por agrotóxicos, substâncias tóxicas como organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides, que impactam ecossistemas e a saúde humana. A adsorção destaca-se como uma técnica eficaz, econômica e versátil para remediar águas contaminadas por agrotóxicos, utilizando adsorventes como carvão ativado e biossorventes derivados de resíduos agrícolas. Modelos de isotermas (Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips) e cinéticas (pseudo-primeira e

pseudo-segunda ordem) auxiliam na compreensão e otimização do processo. Apesar de sua eficiência, desafios incluem o desenvolvimento de adsorventes seletivos, gestão de resíduos adsorvidos e escalabilidade para aplicações industriais. A integração de tecnologias, regulamentações ambientais e pesquisa em biossorventes é crucial para mitigar a contaminação hídrica e promover o reuso, garantindo sustentabilidade e segurança hídrica frente à crescente escassez de água.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, agrotóxicos, remediação de águas, biossorventes, sustentabilidade hídrica.

## ADSORPTION IN WATER REMEDIATION: TECHNOLOGIES FOR THE REMOVAL OF PESTICIDES

**ABSTRACT:** Water is essential for sustainable development but faces increasing global demand, projected to rise by 20–30% by 2050 due to population growth and changes in consumption patterns. The agricultural sector, responsible for 44% of water usage, significantly contributes to pollution through pesticides—harmful substances such as organochlorines, organophosphates, carbamates, and pyrethroids—which impact ecosystems and human health. Adsorption stands out as an effective, economical, and versatile technique for remediating pesticide-contaminated water, using adsorbents like activated carbon and biosorbents derived from agricultural waste. Isotherm models (Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips) and kinetic models (pseudo-first and pseudo-second order) help in understanding and optimizing the process. Despite its efficiency, challenges include developing selective adsorbents, managing adsorbed waste, and scaling up for industrial applications. The integration of technologies, environmental regulations, and research on biosorbents is crucial to mitigate water contamination and promote reuse, ensuring sustainability and water security in the face of increasing scarcity.

**KEYWORDS:** Adsorption, pesticides, water remediation, biosorbents, water sustainability.

### INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural renovável finito, essencial e fundamental para todas as formas de vida existentes no planeta. Além das necessidades vinculadas aos processos biológicos, a água constitui-se como um elemento importante para as atividades desenvolvidas pelo homem (UNESCO, 2017). O consumo de água nos setores doméstico, industrial e agrícola aumentou significativamente durante décadas. Isso se deve à expansão populacional, crescimento econômico, melhoria nos padrões de vida e mudanças nos padrões de consumo. Além disso, a demanda por água está associada ao aumento dos parques industriais e da urbanização. Esses fatores têm elevado a carga sobre os recursos hídricos, comprometendo as fontes naturais de água potável, e tornando o declínio da sua qualidade e fornecimento uma questão ambiental global (FRAITURE e WICHELNS, 2010; JAYASWAL *et al.*, 2018). A dependência e consumo dos recursos hídricos por estes setores continuarão crescendo. Estima-se que a retirada de água aumentará de 4.500 bilhões de m<sup>3</sup> por ano em 2009 para 6.900 bilhões de m<sup>3</sup> por ano até 2030 (MCKINSEY, 2009). Assim, os problemas relacionados à escassez de água potável e poluição ambiental serão agravados devido ao aumento expressivo da dependência hídrica, bem como a diminuição da disponibilidade e qualidade da mesma (QUINTEIRO *et al.*, 2018). O setor agrícola deverá expandir 60 % da sua produção atual nas próximas décadas a fim de suprir as exigências decorrentes do aumento populacional mundial. Esse aumento populacional está estimado em 10,2 bilhões de pessoas até o ano de 2050 (COSME, 2017). Concomitante com a expansão da produtividade estará o uso intensivo de agrotóxicos, como fungicidas, inseticidas e herbicidas. Esses produtos deverão estar mais frequentemente no meio

ambiente em cenários futuros a fim de garantir a demanda em alta escala da produção agrícola. O aumento no uso dos agrotóxicos têm desencadeado externalidades negativas e configurado o setor agrícola como principal e potencial causa a degradação hídrica (STEHLER e SCHULZ, 2015; UNESCO, 2017; ZHOU *et al.*, 2018). Os agrotóxicos utilizados na agricultura têm atingindo águas subterrâneas e superficiais devido aos processos de lixiviação ou escoamento, proporcionados pelas suas altas hidrossolubilidades e baixas capacidades de sorção no solo (GONZÁLEZ *et al.*, 2017). Portanto, a qualidade dos rios brasileiros é considerada crítica devido à negligência na utilização de agrotóxicos e a ausência de processos de tratamento adequados para a remoção destes poluentes (CHIARELLO *et al.*, 2017). As suas presenças no meio ambiente têm causado desequilíbrios ambientais, gerando efeitos crônicos e agudos nos organismos vivos (GIAQUINTO *et al.*, 2017). Como resultado, isso tem desencadeando efeitos antagônicos para a saúde em virtude da redução da qualidade da água (UNESCO, 2017). Desta maneira, a remediação da contaminação destes compostos é uma ação necessária com o objetivo de atender os padrões sanitários, ambientais e legais dos corpos hídricos no Brasil e em outros países (SINGH *et al.*, 2017).

Neste contexto, é viável o estudo de métodos de tratamentos de águas e efluentes alternativos e eficientes para a remoção desses poluentes a partir de corpos hídricos, objetivando a minimização dos impactos ambientais. O processo de adsorção para a remoção de agrotóxicos a partir de águas e efluentes é uma alternativa eficiente, sendo um processo atrativo devido ao seu baixo custo de operação e instalação, além da facilidade de funcionamento (MUDHOO *et al.*, 2011; RATNAMALA e BRAJESH, 2013). Portanto, a proposta desse estudo apresentar a importância do processo de adsorção para manutenção da qualidade e disponibilidade de água potável e garantindo as exigências futuras de recurso hídrico.

## MATERIA E MÉTODOS

A pesquisa foi estruturada com base em um referencial teórico sólido, obtido por meio da análise de fontes acadêmicas reconhecidas, garantindo rigor metodológico e aprofundamento na temática. Para tanto, realizou-se um levantamento bibliográfico utilizando bases indexadas, seguido de uma análise documental de artigos científicos, dissertações e relatórios técnicos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Demanda hídrica mundial

A água constitui-se como um dos pilares do desenvolvimento sustentável mundial. Os serviços providos por este recurso enaltecem o crescimento econômico, a sustentabilidade ambiental e a redução da pobreza. Isso propicia o progresso no bem-estar social, afetando os meios de subsistência de bilhões de pessoas (UNESCO, 2017). A demanda global hídrica está aumentando a uma taxa de 1% ao ano e continuará crescendo significativamente nas próximas duas décadas em virtude do crescimento populacional, do desenvolvimento econômico e das alterações nos padrões de consumo (UNESCO, 2018). A demanda global por água contemporânea é estimada em 4.600 km<sup>3</sup> por ano para atender uma população de 7,7 bilhões em 2017. Tem sido projetado um crescimento de 20 a 30 % até 2050 para uma demanda de 10,2 bilhões de pessoas (BUREK *et al.*, 2016).

A disponibilidade hídrica configura-se como um recurso finito, sofrendo alterações drásticas a nível mundial e elevando o risco de sua escassez em decorrência das atividades antropogênicas (KOUTROULIS *et al.*, 2019). Isso aumenta a competição entre os setores produtivos (FLORKE *et al.*, 2018). Um grupo de pesquisadores da United Nations Department of Economic and Social Affairs (UNDESA) destacam que em 20 anos a quantidade média de água disponível para cada indivíduo será reduzida a um terço da disponibilidade atual. Estima-se que em 2050 a escassez de água afetará em torno de 3 bilhões de pessoas (UNDESA, 2015). Pelas informações do banco de dados da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), conclui-se que 44 % da demanda hídrica atual são consumidas pelo setor agrícola, seguido pelos consumos industrial e doméstico. Os 56 % restantes são liberados no meio ambiente como efluente derivado de drenagens agrícolas e efluentes industriais em geral como representado na Figura 1 (FAO, 2016).

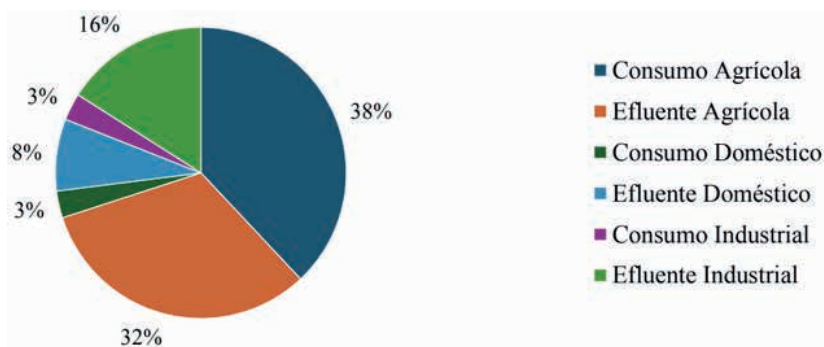


Figura 1 - Consumo global e produção de efluentes pelos principais setores que utilizam água.

Fonte: Adaptado de FAO, 2016.

A prática agrícola tem sido responsável pela maior porcentagem de captação de água em todo o mundo devido aos processos de irrigação (UNESCO, 2018). Por sua vez, a demanda hídrica industrial e doméstica serão as áreas com maior aumento no consumo de água nos próximos anos. Todavia, o consumo hídrico ainda será mantido pelo setor agrícola, visto que até 2050 a agricultura precisará produzir globalmente 60 % a mais de alimentos da produção atual. Assim, será necessário o aprimoramento dos processos de tratamento e processos de reuso da água para aumentar a produtividade das culturas em relação aos recursos hídricos utilizados (UNESCO, 2015).

## AGROTÓXICOS

Os agrotóxicos são todas as substâncias tóxicas sintéticas ou naturais, de origem química ou biológica. Elas são normalmente liberadas no meio ambiente de forma gradativa para combater doenças, pragas e plantas invasoras no cultivo agrícola (SARWAR, 2015). Essas substâncias atuam inibindo o ciclo biológico e desencadeia a morte das pragas (KIM *et al.*, 2017), melhorando os índices de produção agrícola (WANG *et al.*, 2017; VELA *et al.*, 2019). Mundialmente, os agrotóxicos são utilizados para o controle de aproximadamente 50.000 espécies de patógenos de plantas, 9.000 espécies de insetos e ácaros e 8.000 espécies de plantas invasoras (ZHANG *et al.*, 2011). O uso dos agrotóxicos como parte integrante do manejo agrícola não deve gerar riscos à saúde humana e ao meio ambiente. No entanto, têm-se observado impactos nocivos em espécies não alvo, na cadeia alimentar e nas funções dos ecossistemas, desencadeando a redução da biodiversidade e aumentando a poluição de solos e águas (CEDERBERG *et al.*, 2019).

As dessemelhanças físicas e químicas classificam os agrotóxicos em organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides, embasando-se na sua estrutura química e modo de ação (YADAV e DEVI, 2017; HASSAAN e NEMR, 2020; AHAMAD; KUMAR, 2023). Os organoclorados são moléculas orgânicas ligadas covalentemente por átomos de cloro, caracterizam-se quanto à persistência no meio ambiente e em razão da sua natureza lipofílica acumulam-se no tecido adiposo (SILVA e GARRIDO, 2021; SULTAN *et al.*, 2023). A comercialização, uso e distribuição de agrotóxicos organoclorados são proibidos em território nacional, consoante exposto na Portaria nº 329, de 02 de setembro de 1985 (BRASIL, 1985). Por sua vez, os organofosforados são ésteres derivados do ácido fosfórico (HASSAAN e NEMR, 2020; MALI *et al.*, 2023), apresentam amplo espectro de ação e interferem negativamente no sistema nervoso, interrompendo a ação do sítio ativo da enzima acetilcolinesterase (AChE) e ocasionando, conseqüentemente, a contração muscular contínua, paralisia do diafragma e asfixia (ALLEY; CUNNEEN; PRIETO-CENTURION, 2021). O sítio ativo-AChE é igualmente afetado por carbamatos, os quais são compostos de éster derivados do ácido carbâmico. Ainda, podem acumular-se nos órgãos envolvidos em suas biotransformações, como o fígado (KLEIN *et al.*, 2018). Por último, os piretróides

são formados por esterificação do ácido ciclopropilcarboxílico e ciclopentenona (ZHU *et al.*, 2020), são compostos tóxicos para organismos não alvo, ocasionando comportamento agressivo, ataxia e hipersensibilidade ao lesionarem o sistema nervoso (CHRUSTEK *et al.*, 2018).

A classificação dos agrotóxicos também se dá por seu organismo alvo, podendo ser diferenciados em diversas classes de uso como, por exemplo, inseticidas, herbicidas e fungicidas, os quais controlam insetos, plantas daninhas e fungos, respectivamente (RICHARDSON *et al.*, 2019).

### TOXICIDADE E PERICULOSIDADE AMBIENTAL

A classificação dos agrotóxicos é também realizada pelo enquadramento em diferentes categorias de toxicidade como apresentado na Tabela 1.

Classe	Toxicidade	Cor indicativa
I	Extremamente tóxico	Vermelha
II	Altamente tóxico	Vermelha
III	Moderadamente tóxico	Amarela
IV	Pouco tóxico	Azul
V	Improvável de causar dano agudo	Azul
VI	Não classificado	Verde

Tabela 1 – Classificação da toxicidade dos agrotóxicos.

Fonte: Adaptado de ANVISA, 2016.

Consoante ao exposto no decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, compete a comissão ambiental da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) avaliar e classificar toxicologicamente os agrotóxicos. Para isso, deve-se levar em consideração o grau de risco para a contaminação humana, contaminação animal (BRASIL, 2002) e os efeitos tóxicos em sistemas ecológicos (GERBA, 2019).

A toxicidade dos agrotóxicos é expressa em valores referentes à dose média letal ( $DL_{50}$ ). Essa é a dose de substância, em  $mg\ kg^{-1}$  de peso vivo, necessária para desencadear a morte de no mínimo 50 % da população em estudo. A partir da  $DL_{50}$  são estabelecidas medidas de segurança para reduzir os riscos que o produto pode apresentar à saúde humana (WHO, 2009). Neste contexto, produtos enquadrados nas classes I e II devem ser utilizados em situação de real necessidade, ou seja, na ausência de produtos das classes III ou IV para a mesma praga ou doença e na ineficiência de outros métodos de controle (ANVISA, 2016). Na classificação da periculosidade ambiental pode ser indicado o potencial impacto ambiental do agrotóxico como apresentado na Tabela 2. Essa avaliação

é realizada pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) com aporte da portaria normativa IBAMA nº 84, de 15 de outubro de 1996. O IBAMA classifica os agrotóxicos com base nos seus potenciais de bioacumulação, persistência e transporte, além do potencial mutagênico, teratogênico e carcinogênico. Para isso, é avaliada a capacidade de contaminação e prejuízos aos fatores abióticos e bióticos do ecossistema (BRASIL, 1996).

Classe	Periculosidade
I	Altamente perigoso
II	Muito perigoso
III	Perigoso
IV	Pouco perigoso

Tabela 2 – Classificação do potencial de periculosidade dos agrotóxicos.

Fonte: Adaptado do BRASIL, 1996.

## PROCESSO DE ADSORÇÃO

Agrotóxicos são comumente encontrado em águas superficiais (WIJNJA *et al.*, 2014; CARDENAS *et al.*, 2016) na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ , o que pode desencadear efeitos adversos à saúde humana e ao ecossistema (TANG *et al.*, 2015). A poluição hídrica é o principal fator na redução da qualidade e quantidade de água potável, tornando inevitável o seu tratamento para reutilização e reuso (INAM *et al.*, 2018).

Vários processos de tratamentos de água têm sido estudados para a remoção de poluentes orgânicos e/ou inorgânicos, incluindo as técnicas combinadas de foto-feton e oxidação biológica (CHEN *et al.*, 2015; CONTE *et al.*, 2016), degradação fotocatalítica (LÓPEZ-AYALA *et al.*, 2015), técnicas eletroquímicas (SANTOS *et al.*, 2015; ALMAZÁN-SÁNCHEZ *et al.*, 2017), processos oxidativos avançados, membranas de nanofiltração, osmose inversa e adsorção (PIRSAHEB *et al.*, 2014; KUŚMIEREK *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2017). O processo de adsorção é considerado uma técnica versátil, econômica e eficaz no tratamento de águas e efluentes em virtude do seu baixo custo operacional, alta eficiência e simplicidade de operação (ERIS e AZIZIAN, 2017; OLU-OWOLABI *et al.*, 2017; OLU-OWOLABI *et al.*, 2018).

A adsorção é um fenômeno espontâneo de transferência de massa que ocorre devido à afinidade entre os constituintes da fase fluida (adsorvato) e a fase sólida (adsorvente). O fenômeno é regido pela existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (RUSSO *et al.*, 2017) que permitem que moléculas do adsorvato liguem-se às superfícies internas e externas do adsorvente (CRINI *et al.*, 2018). O processo de adsorção é representado pelo esquema da Figura 5.

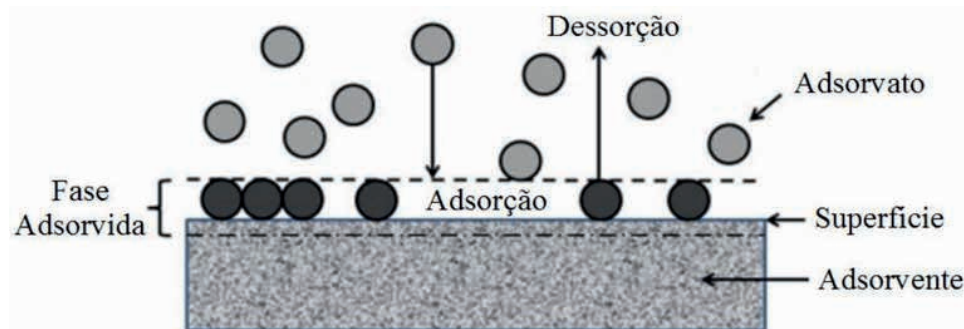


Figura 5 – Representação esquemática do processo de adsorção entre adsorvente e adsorvato.

Fonte: Adaptado de JIULONG, 2014.

No processo de adsorção as moléculas do adsorvato migram da fase líquida para a superfície do adsorvente sólido até que concentração da solução mantenha-se constante, sendo o fenômeno inverso denominado de dessorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Os tipos de interações que ocorrem entre adsorvato e adsorvente determinam se as reações de adsorção são químicas ou físicas. A adsorção física é um processo reversível, no qual a ligação entre adsorvato e adsorvente é decorrente de forças intermoleculares como as ligações fracas de Van der Waals e interações eletrostáticas. As forças intermoleculares entre os constituintes da fase fluida são inferiores a atração das moléculas/íons do meio aquoso para a superfície do adsorvente (COELHO *et al.*, 2014; BURAKOV *et al.*, 2018). Por sua vez, a adsorção química ocorre por interações fortes e irreversíveis devido às formações de complexos entre adsorvato e adsorvente. Nesse caso, alguns radicais e átomos originados em processos de quimiossorção mantêm-se aderidos ao adsorvente em função da dissociação do adsorvato em fragmentos independentes (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Em geral, o fenômeno de adsorção é influenciado por condições operacionais durante o processo tais como a variação do pH da solução, da concentração inicial da solução,  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  sobre a superfície do adsorvente, da massa de adsorvente, da temperatura, da velocidade de agitação e do tempo de adsorção (BURAKOV *et al.*, 2018; JAYARATHNE *et al.*, 2017). Outros parâmetros que influenciam o processo de adsorção incluem as propriedades físico-químicas do adsorvente como a área superficial específica, o tamanho do poro e os grupos funcionais na superfície. Além disso, as propriedades físico-químicas do adsorvato como solubilidade, tamanho da molécula, acidez e alcalinidade também são importantes nos estudos de adsorção (KYZAS e KOSTOGLU, 2014; CRINI *et al.*, 2018).

A escolha do adsorvente é muito importante para a eficiência do processo de adsorção, pois suas propriedades físico-químicas afetam a capacidade de remoção de poluentes a partir de águas e efluentes (PAULINO *et al.*, 2006; OLU-OWOLABI *et al.*, 2016). O carvão ativado é um dos principais adsorventes utilizados em processos de adsorção, todavia têm sido estudados muitos outros adsorventes alternativos (SUROVKA e PERTILE,

2017) como os coprodutos agrícolas e industriais, materiais poliméricos, biomassa, entre outros. Estes adsorventes alternativos, denominados como biossorventes são constituídos predominantemente por macromoléculas como lignina, celulose e hemicelulose, as quais apresentam sítios de adsorção capazes de interagir com diversos grupos químicos (ASIM *et al.*, 2015; FEIZI e JALILI, 2015; FURLAN *et al.*, 2018). Todavia, a viabilidade destes novos materiais depende da ampla disponibilidade, da alta capacidade de adsorção, do baixo custo, da pequena necessidade de modificação e da facilidade de operação (SUROVKA e PERTILE, 2017).

## ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são utilizadas para estudar a quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente ( $q_e$ ) em função da concentração inicial de adsorvato ( $C_e$ ) sob temperatura constante (KAMAN *et al.*, 2016). Os modelos de isoterma de dois parâmetros de Langmuir e Freundlich, e os modelos de isoterma de três parâmetros de Redlich-Peterson e Sips são aqueles mais comumente utilizados para explicar alguns fenômenos de adsorção (LIMA *et al.*, 2015). Um gráfico de  $q_e$  versus  $C_e$  é utilizado para obter informações importantes sobre o mecanismo de adsorção entre adsorvato e adsorvente, sendo possível prever a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (PAGLIARI, 2016).

## MODELO DE ISOTERMA DE LANGMUIR

O modelo de isoterma não linear de Langmuir é aplicado para explicar um mecanismo de adsorção ideal e simples, em que as moléculas ou íons são adsorvidos sobre uma superfície homogênea de determinado adsorvente com subsequente formação de monocamada. Nesse caso, o adsorvente deve conter um número finito de sítios ativos definidos sobre sua superfície. Cada sítio ativo energético adsorve apenas uma molécula ou íon sem haver interação entre as moléculas ou íons vizinhos após a adsorção. Considera-se também nessa situação que a energia de adsorção é idêntica em todos os sítios ativos vizinhos (LANGMUIR, 1916; PATHANIA *et al.*, 2017; ARAÚJO *et al.*, 2018). Pela Equação 1 pode ser calculado os parâmetros da isoterma não linear de Langmuir:

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

em que,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção em um tempo específico;  $C_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a concentração de adsorvato em equilíbrio;  $Q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção e  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de Langmuir.

As características da isoterma não linear de Langmuir podem ser explicadas pela obtenção do fator de separação ( $R_L$ ) conforme apresentado na Equação 2. As informações obtidas pelos valores de  $R_L$  para a discussão de resultados experimentais estão apresentadas na Tabela 3 (AL-QODAH *et al.*, 2017; CONSTANTINO *et al.*, 2018).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (2)$$

em que,  $R_L$  (adimensional) é o fator de separação;  $K_L$  (L mg<sup>-1</sup>) é a constante de Langmuir e  $C_0$  (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração inicial da solução.

Fator de Separação ( $R_L$ )	Forma de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Tabela 3 – Fator de separação.

Fonte: CONSTANTINO *et al.*, 2018.

## MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH

O modelo de isoterma não linear de Freundlich é aplicada para explicar o processo de adsorção não ideal que ocorre em adsorventes com superfície heterogênea, formando multicamadas de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. Os sítios ativos são energeticamente diferentes e favorecem as interações entre moléculas ou íons adsorvidos vizinhos. Assim, considera-se por esse modelo a ocorrência de interações multissítios (FREUNDLICH, 1906; ALI *et al.*, 2018; ARAUJO *et al.*, 2018). Os parâmetros da isoterma não linear de Freundlich são determinados utilizando a Equação 3:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

em que,  $n$  e  $K_F$  (mg g<sup>-1</sup>) são as constantes de Freundlich.

## MODELO DE ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON

O modelo de isoterma não linear de Redlich-Peterson é aplicado para descrever uma combinação das propriedades dos modelos de Langmuir e Freundlich, incorporando três parâmetros numa equação empírica (CHOUDHARY e PAUL, 2018). Esse modelo pode ser utilizado para representar equilíbrios de adsorção sobre superfícies heterogêneas ou homogêneas em um amplo intervalo de concentrações (FOO e HAMEED, 2010). Nesse caso, assume-se que a adsorção ocorre com formação de monocamada e multicamadas simultaneamente. O fenômeno aproxima-se do modelo de Freundlich para estudos de adsorção em altas concentrações de adsorvato, e aproxima-se do modelo de Langmuir para

estudos de adsorção em baixas concentrações de adsorvato (REDLICH e PETERSON, 1959; REGTI *et al.*, 2017). O modelo de isoterma não linear de Redlich-Peterson é apresentado na Equação 4:

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + \alpha_R \cdot C_e^\beta} \quad (4)$$

em que,  $\alpha_R$  ( $\text{mg}^{-1}$ ) e  $K_R$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) são as constantes de Redlich-Peterson e  $\beta$  é um expoente que varia de 0 a 1.

Quando o mecanismo de adsorção aproxima-se daquele descrito por Langmuir os valores de  $\beta$  tendem a 1, e quando o mecanismo de adsorção aproxima-se daquele descrito por Freundlich os valores de  $\beta$  tendem a zero (FOO e HAMEED, 2010).

## MODELO DE ISOTERMA DE SIPS

O modelo de isoterma não linear de Sips é aplicado para descrever uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich com o objetivo de explicar o fenômeno de adsorção em superfícies heterogêneas (FOO e HAMEED, 2010; RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014). De acordo com esse modelo, ocorre formação de monocamada para estudos de adsorção em altas concentrações de adsorvato. Por outro lado, ocorrem interações de multissítios para estudos de adsorção em baixas concentrações de adsorvato (SIPS, 1948; BOUABIDI *et al.*, 2018). O modelo de isoterma não linear de Sips é apresentada na Equação 5:

$$q_e = \frac{Q_{ms} \cdot K_S \cdot C_e^{\beta_s}}{1 + K_S \cdot C_e^{\beta_s}} \quad (5)$$

em que,  $K_S$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de Sips;  $Q_{ms}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção e  $\beta_s$  é o expoente de heterogeneidade/homogeneidade da superfície do adsorvente que varia de 0 a 1.

## CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

As cinéticas de adsorção são importantes para a compreensão da eficiência e comportamento do processo de adsorção entre adsorvato e adsorvente. Os resultados cinéticos são utilizados para explicar o mecanismo de adsorção e a taxa de remoção de adsorvato em função do tempo de adsorção (MATOUQ *et al.*, 2015; BATOOL *et al.*, 2018). A taxa de adsorção é definida pela difusão externa, difusão intrapartícula e difusão na superfície do adsorvente. Na difusão externa, as moléculas ou íons de determinado adsorvato são transportados para a superfície externa do adsorvente. Subsequentemente, na difusão intrapartícula ou difusão pelos poros, as moléculas ou íons presentes na superfície do adsorvente são transportados para o interior dos poros. Finalmente, na

difusão superficial ocorre a fixação das moléculas ou íons adsorvidos na superfície interna do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014; TAN e HAMEED, 2017). Para compreender o mecanismo cinético de adsorção são aplicados vários modelos matemáticos, entre eles, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (RIAH *et al.*, 2013).

## MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi primeiramente proposto por Lagergren em 1898 com o objetivo de compreender a adsorção de líquidos em superfícies sólidas (LAGERGREN, 1898; TAN e HAMEED, 2017). O modelo é aplicado para explicar o mecanismo de adsorção controlado pela ação das forças motrizes (VILELA *et al.*, 2018). O modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem é apresentado na Equação 6:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (6)$$

em que,  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) é a capacidade de adsorção;  $q_t$  (mg g<sup>-1</sup>) é a capacidade de adsorção em um tempo definido e  $K_1$  (min<sup>-1</sup>) é a constante de velocidade.

## MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM

O modelo cinético não linear de pseudo-segunda-ordem é utilizado para explicar a ocorrência de quimiossorção entre adsorvato e adsorvente, sendo o mecanismo controlado pelo número de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente (BEDIN *et al.*, 2016; TAN e HAMEED, 2017; NOROUZI *et al.*, 2018) é apresentado na Equação 7:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t) \quad (7)$$

em que,  $K_2$  (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) é a constante de velocidade.

## DESAFIOS E PERSPECTIVAS

A crescente demanda hídrica global, impulsionada pelo aumento populacional, desenvolvimento econômico e mudanças nos padrões de consumo, torna a remediação de águas contaminadas por agrotóxicos uma prioridade para garantir a sustentabilidade ambiental e a segurança hídrica. A adsorção destaca-se como uma tecnologia eficaz, econômica e versátil para a remoção de agrotóxicos, com potencial para ser integrada a outras técnicas de tratamento e otimizada por meio de novos materiais e modelagem avançada. Contudo, desafios como o desenvolvimento de adsorventes de baixo custo, a gestão de resíduos adsorvidos e a escalabilidade dos processos precisam ser superados para maximizar sua aplicabilidade.

A pesquisa contínua no desenvolvimento de bioissorventes e na compreensão dos mecanismos de adsorção, por meio de modelos de isotermas e cinéticas, é essencial para enfrentar os impactos negativos dos agrotóxicos nos ecossistemas e na saúde humana. A integração de políticas públicas, regulamentações ambientais e inovações tecnológicas será crucial para promover o uso sustentável da água e mitigar os efeitos da contaminação por agrotóxicos, contribuindo para o alcance dos objetivos de desenvolvimento sustentável.

## REFERÊNCIAS

ALMAZÁN-SÁNCHEZ, P. T. *et al.* Removal of pendimethalin from soil washing effluents using electrolytic and electro-irradiated technologies based on diamond anodes, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 213, p. 190-197, 2017.

AL-QODAH, Z.; YAHYA, M. A.; AL-SHANNAG, M. On the performance of bioadsorption processes for heavy metal ions removal by low-cost agricultural and natural by-products bioadsorbent: a review. **Desalination and Water Treatment**, v. 85, p. 339-357, 2017.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Consulta Pública nº 262**, de 10 de outubro de 2016.

ARAUJO, C. S.T. *et al.* Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 348-357, 2018.

ASIM, N. *et al.* Agricultural solid wastes for green desiccant applications: an overview of research achievements, opportunities and perspectives. **Journal of Cleaner Production**, v. 91, p. 26-35, 2015.

BATOOL, F. *et al.* Study of isothermal, kinetic, and thermodynamic parameters for adsorption of cadmium: an overview of linear and nonlinear approach and error analysis. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2018, p.1-11, 2018.

BEDIN, K. C. *et al.* KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 476-484, 2016.

BOUABIDI, Z. B. *et al.* Steel-Making dust as a potential adsorbent for the removal of lead (II) from an aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 837-844, 2018.

BRASIL. **Portaria nº 84**, de 15 de outubro de 1996. Estabelece procedimentos a serem adotados junto ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA, para efeito do registro e avaliação do potencial de periculosidade ambiental – (ppa) de agrotóxicos, seus componentes e afins.

BURAKOV, A. E. *et al.* Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 702-712, 2018.

BUREK, P. *et al.* **Water Futures and Solution: Fast Track Initiative (Final Report)**. Laxenburg: IIASA. 115 p., 2016.

- CARDENAS, M. A. R. *et al.* Removal of micropollutants through a biological wastewater treatment plant in a subtropical climate, Queensland-Australia. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 14, p. 14-24, 2016.
- CEDERBERG, C. *et al.* Beyond the borders – burdens of Swedish food consumption due to agrochemicals, greenhouse gases and land-use change. **Journal of Cleaner Production**, v. 214, p.644-652, 2019.
- CHEN, D. *et al.* Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. **Energy Conversion and Management**, v. 169, p. 228–237, 2015.
- CHIARELLO, M. *et al.* Determinação de agrotóxicos na água e sedimentos por HPLC-HRMS e sua relação com o uso e a ocupação do solo. **Química Nova**, v. 40, p. 158-165, 2017.
- CHOUDHARY, B.; PAUL, D. Isotherms, kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium removal using biochar. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 2335-2343, 2018.
- COELHO, G. F. *et al.* Use of adsorption techniques utilizing agroindustrial waste in the removal of contaminants in waters. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, p. 291-317, 2014.
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Resolução nº 20**, de 18 de junho de 1986. O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, no uso das atribuições que lhe confere o art. 7º, inciso IX, do Decreto 88.351, de 1º de junho de 1983, e o que estabelece a RESOLUÇÃO CONAMA Nº 003, de 5 de junho de 1984.
- CONSTANTINO, L. V. *et al.* Sorption–desorption of antimony species onto calcined hydrotalcite: Surface structure and control of competitive anions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 649-656, 2018.
- CONTE, L. O.; SCHENONE, A. V.; ALFANO, O. M. Photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4-D in aqueous medium at pH conditions close to neutrality. **Journal of Environmental Management**, v. 170, p. 60-69, 2016.
- COSME, R. **Reducing food-related greenhouse gas emissions through modification of human diet**. Washington: Climate Institute, 2017.
- CRINI, G. *et al.* Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, p.195-213, 2018.
- ERIS, S.; AZIZIAN, S. Analysis of adsorption kinetics at solid/solution interface using a hyperbolic tangent model. **Journal of Molecular Liquids**, v. 231, p. 523-527, 2017.
- FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). **Water withdrawal by sector, around 2010**. 2016.
- FEIZI, M.; JALILI, M. Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 54, p. 125-136, 2015.
- FLORKE, M.; SCHNEIDER, C.; MCDONALD, R.I. Water competition between cities and agriculture driven by climate change and urban growth. **Nature Sustainability**, v. 1, p. 51-58, 2018.

- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm system. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.
- FRAITURE. C.; WICHELNS, D. Satisfying future water demands for agriculture. **Agricultural Water Management**, v. 97, p. 502–511, 2010.
- FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-471, 1906.
- FURLAN, F. L. *et al.* Use of agricultural and agroindustrial residues as alternative adsorbents of manganese and iron in aqueous solution. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 13, p. 1-12, 2018.
- GERBA, C. P. Environmental Toxicology. **Environmental and Pollution Science**, p., 511–540, 2019.
- GONZÁLEZ, A. J. *et al.* Simultaneous Biodegradation and Detoxification of the Herbicides 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid and 4-Chloro-2-Methylphenoxyacetic Acid in a Continuous Biofilm Reactor. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, p. 296-300, 2017.
- HAMEED, B. H.; SALMAN, J. M.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 121-126, 2010.
- INAM, E. *et al.* Adsorption of methylene blue from aqueous solution by humic acid extracted from freshwater river humus. **Journal of Materials and Environmental Sciences**, v. 9, p. 1324-1334, 2018.
- JAYASWAL K.; SAHU V.; GURJAR B. R. **Water pollution, human health and remediation**. In: Bhattacharya S., Gupta A., Gupta A., Pandey A. (eds) Water Remediation. Energy, Environment, and Sustainability. Springer, Singapore, 2018.
- JIULONG, S. **Development of inorganic-organic hybrid materials for waste water treatment**. 2014. 264 f. Tese (Doutorado) - Curso de Philosophy, Department Of Chemistry, National University Of Singapore, Singapore, 2014.
- KAMAN, S. P. D.; TAN, I. A. W.; LIM, L. L. P. Palm oil mill effluent treatment using coconut shell – based activated carbon: Adsorption equilibrium and isotherm. **Matec Web of Conferences**, v. 87, p. 1-6, 2016.
- KYZAS, G.; KOSTOGLU, M. Green adsorbents for wastewaters: a critical review. **Materials**, v. 7, p. 333–364, 2014.
- KOUTROULIS, A. G. *et al.* Global water availability under high-end climate change: A vulnerability based assessment. **Global and Planetary Change**, v. 175, p. 52-63, 2019.
- LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical**, v. 38, p. 1145-1156, 1916.
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. K. **Sven. Vetenskapsakad. Handl.**, v. 24, p. 1-39, 1898.

- LIMA, É. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. Kinetic and equilibrium models of adsorption. In: BERGMANN, C.; MACHADO, F. (eds) **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. Springer, p. 33–69, 2015, Chapter 13.
- LÓPEZ-AYALA, S. *et al.* Nanocrystalline titania xerogels doped by metal precursors in the photocatalytic degradation of 2,4-D sodium salts. **Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 311, p. 166–175, 2015.
- MATOUQ, M. *et al.* The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by *Moringa* pods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 775-784, 2015.
- MCKINSEY. **Charting our water future**: economic frameworks to inform decision-making. Munich: Water Resource Group, McKinsey Company, 2009.
- MOUBARAK, F. *et al.* Adsorption of methylene blue in solution on activated carbon based of banana peels residue. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 9, p. 1:7, 2018.
- MUDHOO, A.; GARG, V. K.; WANG, S. Removal of heavy metals by biosorption. **Environmental Chemistry Letters**, v. 10, p. 109-117, 2011.
- NASCIMENTO, R. F. *et al.* Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza, Brasil, 2014.
- NOROUZI, S. *et al.* Preparation, characterization and Cr(VI) adsorption evaluation of NaOH-activated carbon produced from Date Press Cake; an agro-industrial waste. **Bioresource Technology**, v. 258, p. 48-56, 2018.
- OLU-OWOLABI, B. I. *et al.* Calcined biomass-modified bentonite clay for removal of aqueous metal ions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 1376-1382, 2016.
- OLU-OWOLABI, B. I. *et al.* Adsorptive removal of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solution using calcined kaolinite biomass composites. **Journal of Environmental Management**, v. 192, p. 94-99, 2017.
- OLU-OWOLABI, B. I. *et al.* Fractal-like concepts for evaluation of toxic metals adsorption efficiency of feldspar-biomass composites. **Journal Of Cleaner Production**, v. 171, p. 884-891, 2018.
- PAGLIARI, B. G. **Remoção de pesticidas em soluções aquosas utilizando os processos de adsorção em carvão ativado e ozonização**. 2016. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
- PATHANIA, D.; SHARMA, S.; SINGH, P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 1445-1451, 2017.
- PAULINO, A. T. *et al.* Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 301, p. 479-487, 2006.
- PIRSAHEB, M. *et al.* Removal of diazinon and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous solutions by granular-activated carbon. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, p. 4350-4355, 2013.
- QUINTEIRO, P. *et al.* Identification of methodological challenges remaining in the assessment of a water scarcity footprint: a review. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 23, p. 164-180, 2018.

RANGABHASHIYAM, S. *et al.* Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 398-414, 2014.

RATNAMALA, G., BRAJESH, K. Biosorption of remazol navy blue dye from an aqueous solution using *pseudomonas putida*. **International Journal of Science, Environment and Technology**, v.1, p. 80–89, 2013.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1024-1026, 1959.

REGTI, A. *et al.* The potential use of activated carbon prepared from *Ziziphus* species for removing dyes from waste waters. **Applied Water Science**, v. 7, p. 4099-4108, 2017.

RIABI, K.; CHAABANE, S.; THAYER, B. B. A kinetic modeling study of phosphate adsorption onto *Phoenix dactylifera* L. date palm fibers in batch mode. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, p. 1-10, 2013.

RUSSO, V. *et al.* Fluid-solid adsorption in batch and continuous processing: A review and insights into modeling. **Chemical Engineering & Technology**, v. 40, p. 799-820, 2017.

SANTOS, E. V. *et al.* Combined soil washing and CDEO for the removal of atrazine from soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 129-134, 2015.

SARWAR, M. The dangers of pesticides associated with public health and preventing of the risks. **International Journal of Bioinformatics and Biomedical Engineering**, v. 1, p. 130-136, 2015.

SINGH, N. S. *et al.* Pesticide contamination and human health risk factor. **Modern Age Environmental Problems and Their Remediation**, [s.l.], p. 49-68, 2017.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490-495, 1948.

SOUZA, F. S. *et al.* Comparison of different advanced oxidation processes for the removal of amoxicillin in aqueous solution, **Environmental technology**, v. 39, n. 5, p. 549-557, 2017.

STEHLE, S.; SCHULZ, R. Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, p. 5750-5755, 2015.

SUROVKA, D.; PERTILE, E. Sorption of iron, manganese, and copper from aqueous solution using orange peel: optimization, isothermic, kinetic, and thermodynamic studies. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 26, p. 795-800, 2017.

TANG, L. *et al.* Rapid adsorption of 2,4- dichlorophenoxyacetic acid by iron oxide nanoparticles-doped carboxylic ordered mesoporous carbon. **Journal Colloid Interface Science**, v. 445, p. 1– 8, 2015.

UNDESA - United Nations Department of Economic and Social Affairs. **World Urbanization Prospects: The 2014 Revision**. New York: UNDESA, 517 p., 2015.

UNESCO - WWDR (The United Nations World Water Development Report). **Water for a sustainable world**. Paris: UNESCO, 139 p., 2015.

UNESCO - WWDR (The United Nations World Water Development Report). **Wastewater: The untapped resource**. Paris: UNESCO, 198 p., 2017.

UNESCO - WWDR (The United Nations World Water Development Report). **Nature-based solutions for water**. Paris: UNESCO, 154 p., 2018.

VELA, N. *et al.* Reclamation of agro-wastewater polluted with pesticide residues using sunlight activated persulfate for agricultural reuse. **Science of the Total Environment**, v. 660, p. 923–930, 2019.

VILELA, P. B. *et al.* Adsorption and removal of chromium (VI) contained in aqueous solutions using a chitosan-based hydrogel. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 1, 2018.

WANG, W. *et al.* Gender differences in pesticide use knowledge, risk awareness and practices in Chinese farmers. **Science of the Total Environment**, v. 590, p. 22–28, 2017.

WHO (World Health Organization). **The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2009**. Geneva: IPCS, 81 p., 2009.

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 and Toxicology**, v. 93, p. 228–232, 2014.

ZHANG, W.; JIANG, F.; OU J. Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus. **Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences**, v. 1, p. 125–144, 2011.

ZHOU, C.; ELSHKAKI, A.; GRAEDEL, T. E. Global human appropriation of net primary production and associated resource decoupling: 2010–2050. **Environmental Science & Technology**, v. 52, p. 1208–1215, 2018.