



UNIVERSIDADE TECNÓLOGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
MULTICAMPI APUCARANA E LONDRINA

FELLIPE JHORDÃ LADEIA JANZ

**REMOÇÃO DO PESTICIDA 2,4-D EM MEIO AQUOSO ATRAVÉS DO PROCESSO
DE COAGULAÇÃO E DO USO DA CASCA DA SEMENTE DA *Moringa oleifera*
COMO BIOSSORVENTE**

LONDRINA

2021

FELLIPE JHORDÃ LADEIA JANZ

REMOÇÃO DO PESTICIDA 2,4-D EM MEIO AQUOSO ATRAVÉS DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO E DO USO DA CASCA DA SEMENTE DA *Moringa oleifera* COMO BIOSORVENTE

REMOVAL OF 2,4-D PESTICE IN AQUEOUS MEDIUM THROUGH THE COAGULATION PROCESS AND THE USE OF THE SEED PEEL OF *Moringa oleifera* AS A BIOSORBENT

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental / multicampi Apucarana e Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Engenharia Ambiental

Linha de Pesquisa: Saneamento Ambiental

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Edilaine Regina Pereira

Coorientador(a): Prof(a). Dr(a). Rosangela Bergamasco

LONDRINA

2021



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

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina



FELLIPE JHORDA LADEIA JANZ

REMOÇÃO DO PESTICIDA 2,4-D EM MEIO AQUOSO ATRAVÉS DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO E DO USO DA CASCA DA MORINGA OLEIFERA COMO BIODSORVENTE

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Data de aprovação: 20 de Agosto de 2021

Prof.a Edilaine Regina Pereira, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Joseane Debora Peruco Theodoro, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Quelen Leticia Shimabuku Biodola, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (Uem)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 20/08/2021.

Dedico esse trabalho aos meus pais Heder e Adilza, por sempre me apoiarem e me darem o suporte necessário para nunca desistir dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus por sempre ter me abençoado, me iluminado e guiado durante a vida inteira, principalmente durante este ciclo que se encerra por aqui, por sempre ter possibilitado que eu pudesse superar todos obstáculos impostos pela vida.

Agradeço meus pais Heder e Adilza, pois em nenhum momento deixaram de acreditar em mim e sempre estiveram ao meu lado apoiando meus sonhos. Ao meu irmão Jhonas que sempre esteve ao meu lado, sempre me apoiando e me escutando nos momentos de dificuldades e turbulências, sempre me dando uma palavra de incentivo e me alegrando.

As minhas orientadoras Prof^a. Dr^a. Edilaine Regina Pereira e Prof^a. Dr^a. Rosângela Bergamasco quero deixar meu agradecimento por guiarem durante esses mais de dois anos de mestrado. Deixo aqui meu muito obrigado pela oportunidade, confiança, conhecimento e o apoio recebido.

Aos meus amigos deixo meu agradecimento, em especial Dandley Vizibelli e Lara da Silva, pois sem o apoio deles essa caminhada seria ainda mais árdua, pois em diversos momentos foram ouvintes e conselheiros. Não poderia deixar de agradecer o conhecimento compartilhado por Luis F. Cusioli durante o estudo, pois a ajuda dele foi de grande importância para esse trabalho.

Ao Programa de Pós Graduação de Engenharia Ambiental – PPGEA e todos os professores envolvidos durante o mestrado deixo meu agradecimento por todo ensinamento compartilhado.

Gostaria de agradecer ao Laboratório Multiusuário do Câmpus Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelas análises realizadas, em especial aos técnicos Talita Kato e Rodolfo Zanin.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná deixo aqui meu agradecimento por toda estrutura disponibilizada e pelo apoio financeiro (bolsa de mestrado) realizado através dos recursos próprios da instituição, e também aos funcionários da instituição que de forma direta ou indireta colaboraram com esse estudo.

Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.

(Charlie Chaplin)

JANZ, F. J. L. **REMOÇÃO DO PESTICIDA 2,4-D EM MEIO AQUOSO ATRAVÉS DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO E DO USO DA CASCA DA SEMENTE DA *Moringa oleifera* COMO BIOSSORVENTE**. 2021. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2021.

RESUMO

O Brasil é um dos maiores consumidores de pesticidas do mundo devido as produções mecanizadas de monocultura que necessitam de produtos químicos para controle de pragas. O herbicida Ácido 2,4- Diclorofenoxiacético (2,4-D ($C_8H_6Cl_2O_3$)) é um dos mais comercializados no Brasil devido a sua boa eficiência, baixo custo e autorização para aplicação em diferentes culturas. Com o constante uso de produtos químicos na agricultura surge a preocupação dos possíveis impactos ao meio ambiente, devido à presença deste produto em solo, águas superficiais e subterrâneas. Com intuito de remover o pesticida da água para minimização dos impactos tem se avaliado a capacidade de diferentes técnicas na remoção dos mesmos. O presente estudo tem como objetivo avaliar a remoção do 2,4-D através do processo de coagulação com o uso dos coagulantes sulfato de alumínio, cloreto férrico, tanino e *Moringa oleifera* e através da adsorção com casca da semente de *Moringa oleifera*. O estudo foi separado em duas etapas, sendo a primeira voltada para o processo de coagulação e a segunda para o processo de adsorção com o biossorvente feito com a casca de semente de *Moringa oleifera*. O estudo da primeira etapa foi realizado em Jar-Test simulando os processos que ocorrem nas estações de tratamento de água, avaliando-se também o efeito da variação na dosagens do coagulante de 0,25 a 10 mg.L⁻¹ e do pH (4, 7 e 10). Os coagulantes orgânicos apresentaram eficiência máxima inferior a 5% de remoção em todas as situações analisadas para a avaliação do pH e da concentração. O uso do coagulante sulfato de alumínio com pH 7 demonstrou eficiência variando de 5% a 11% dependendo da concentração. O cloreto férrico nas menores concentrações apresentou remoção de até 24% em pH 4 e de até 16% em pH 7. Na segunda etapa utilizou-se o adsorvente da casca da semente de *Moringa oleifera* e avaliou-se a capacidade da adsorção. Com o uso do planejamento experimental de Plackett e Burman considerou-se os efeitos do pH, da velocidade de agitação e da quantidade de massa do adsorvente, definindo assim que a melhor condição desses parâmetros sendo 0,02g de adsorvente, velocidade de agitação de 180 rpm e pH 4. Em seguida realizou-se o teste de cinética, obtendo-se um tempo de equilíbrio de reação de 720 minutos. Ao considerar o efeito da variação da concentração do 2,4-D e da temperatura, observou-se que o aumento da temperatura não melhorou a eficiência, indicando que o processo é exotérmico e que a isoterma de Langmuir é qual os dados experimentais melhor se ajustam. Através dos resultados obtidos no estudo concluiu-se que a remoção do 2,4-D através do processo de coagulação quando aplicado coagulantes orgânicos não se demonstrou eficiente, e os coagulantes inorgânicos apresentaram baixa remoção do contaminante. O processo de adsorção com o biossorvente da casca de *Moringa oleifera* se demonstrou eficiente com capacidade máxima de adsorção de 130,79 mg.g⁻¹, sendo uma alternativa para o tratamento da água contaminada com 2,4-D.

Palavras-chave: *Moringa oleifera*; Tratamento de água; Pesticida.

JANZ, F. J. L. **REMOVAL OF 2,4-D PESTICIDE IN AQUEOUS MEDIUM THROUGH THE COAGULATION PROCESS AND THE USE OF THE SEED PEEL OF *Moringa oleifera* AS A BIOSORBENT**. 2021. 87 p. Dissertation (Master in Environmental Engineering) – Federal University of Technology – Paraná, Londrina, 2021.

ABSTRACT

Brazil is one of the largest consumers of pesticides in the world due to mechanized monoculture production that requires chemical products to control pests. The herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D ($C_8H_6Cl_2O_3$)) is one of the most commercialized in Brazil due to its good efficiency, low cost and authorization for application in different crops. With the constant use of chemical products in agriculture, the concern of possible impacts on the environment has arisen, due to the presence of this product in soil, surface and underground waters. In order to remove the herbicide from the water to minimize impacts, the ability of different techniques to remove pesticides from water has been evaluated. This study aims to evaluate the removal of 2,4-D through the coagulation process using the coagulants aluminum sulfate, ferric chloride, tannin and *Moringa oleifera* and through adsorption with *Moringa oleifera* seed shell. The study was separated into two steps, the first one being focused on the coagulation process and the second one on the adsorption process with the biosorbent made with the seed husk of *Moringa oleifera*. The study of the first stage was carried out in Jar-Test simulating the processes that occur in the water treatment plants, also evaluating the effect of the variation in the coagulant dosages from 0.25 to 10 mg.L⁻¹ and with pH (4, 7 and 10). Organic coagulants showed maximum removal efficiency of less than 5% in all situations analyzed for the evaluation of pH and concentration. The use of aluminum sulfate coagulant with pH 7 demonstrated efficiency ranging from 5% to 11% depending on the concentration. The ferric chloride at the lowest concentrations showed removal of up to 24% at pH 4 and up to 16% at pH 7. In the second step, the adsorbent from the seed husk of *Moringa oleifera* was used and the adsorption capacity was evaluated. Using the experimental design of Plackett and Burman, the effects of pH, stirring speed and mass amount of the adsorbent were considered, thus defining the best condition for these parameters as 0.02g of adsorbent, stirring speed of 180 rpm and pH 4. Then, the kinetics test was performed, obtaining a reaction equilibrium time of 720 minutes. When considering the effect of varying the 2,4-D concentration and temperature, it was observed that increasing the temperature did not improve efficiency, indicating that the process is exothermic and that the Langmuir isotherm is the one that best fits the data experimental tests. Through the results obtained in the study, it was concluded that the removal of 2,4-D through the coagulation process when organic coagulants were applied was not efficient, and when inorganic coagulants were used, they presented low contaminant removal. The adsorption process with *Moringa oleifera* bark biosorbent proved to be very efficient with a maximum adsorption capacity of 130.79 mg.g⁻¹, being an alternative for the treatment of water contaminated with 2,4-D.

Keywords: *Moringa oleifera*; Water treatment; Pesticide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição da água presente no planeta Terra.....	18
Figura 2 – Demonstração da concentração dos recursos hídricos e da população no Brasil.....	29
Figura 3 – Consumo da água no Brasil no ano de 2018.	20
Figura 4 – Consumo de agrotóxicos e afins entre os anos de 2000 e 2018 no Brasil.	23
Figura 5 – Registro de produtos agrotóxicos no Brasil entre os anos de 2000 e 2020.	23
Figura 6 – Representação do ácido 2,4-Diclorofenoxiacético.	24
Figura 7 – Fluxograma dos experimentos realizados.....	39
Figura 8 – Reagentes utilizados para o preparo da solução extraída da semente de <i>Moringa oleifera</i>	41
Figura 9 – Aparelho de Jar Test.....	42
Figura 10 – Demonstração da mudança visual da casca de semente de <i>Moringa oleifera</i> ao longo do processo para obtenção do biossorvente.....	44
Figura 11 – Valores da capacidade de adsorção ao longo do tempo.....	69
Figura 12 – Ajuste dos modelos cinéticos de PPO e PSO aos dados experimentais.....	70
Figura 13 – Ajuste dos modelos de Freundlich e Langmuir aos dados experimentais.....	74
Figura 14 – Valores da capacidade de adsorção durante os ensaios de reutilização.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos produtos agrotóxicos conforme sua toxicidade.	22
Tabela 2 – Culturas autorizadas para o uso de 2,4-D e suas respectivas modalidades de aplicação e seus limites máximos de resíduos (LMR)	25
Tabela 3 – Características da adsorção física e da adsorção química	30
Tabela 4 – Fatores que influenciam no processo de adsorção.....	30
Tabela 5 – Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental Plackett e Burman	46
Tabela 6 – Ensaio do planejamento experimental Plackett e Burman	46
Tabela 7 – Porcentagem de remoção do 2,4-D utilizando o coagulante da <i>Moringa oleifera</i>	49
Tabela 8 – Resultado da ANOVA para os ensaios com <i>Moringa oleifera</i>	50
Tabela 9 – Resultado estatístico do teste de Tukey para pH em cada concentração.....	50
Tabela 10 – Resultado estatístico do teste de Tukey para concentração em cada pH.....	51
Tabela 11 – Valores médios de pH após a realização dos ensaios com <i>Moringa oleifera</i>	52
Tabela 12 – Porcentagem de remoção do 2,4-D utilizando o coagulante tanino.....	53
Tabela 13 – Resultado da ANOVA para os ensaios com tanino.....	54
Tabela 14 – Resultado estatístico do teste de Tukey para pH em cada concentração.....	55
Tabela 15 – Resultado estatístico do teste de Tukey para concentração em cada pH.....	55
Tabela 16 – Valores médio de pH após a realização do ensaio com tanino	56
Tabela 17 – Porcentagem de remoção do 2,4-D utilizando o coagulante cloreto férrico	57
Tabela 18 – Resultado da ANOVA para os ensaios com cloreto férrico	58
Tabela 19 – Resultado estatístico do teste de Tukey para concentração em cada pH.....	59
Tabela 20 – Resultado estatístico do teste de Tukey para pH em cada concentração.....	60

Tabela 21 – Valores médio de pH após a realização do ensaio com cloreto férrico	61
Tabela 22 – Porcentagem de remoção do 2,4-D utilizando o coagulante sulfato de alumínio.....	62
Tabela 23 – Resultado da ANOVA para os ensaios com sulfato de alumínio.....	63
Tabela 24 – Resultado estatístico do teste de Tukey para pH em cada concentração.....	63
Tabela 25 – Valores médio de pH após a realização dos ensaios com sulfato de alumínio.....	64
Tabela 26 – Resultado da análise da massa de adsorvente	66
Tabela 27 – Resultado do ensaio de adsorção.....	67
Tabela 28 – Dados dos valores dos modelos cinéticos	71
Tabela 29 – Capacidade de adsorção (mg.L^{-1}) em diferentes concentrações e temperatura.....	72
Tabela 30 – Parâmetros dos modelos de isotermas de equilíbrio	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1/n	Constante relacionada à heterogeneidade da superfície (mg.g^{-1});
2,4-D	Ácido 2,4- Diclorofenoxiacético ($\text{C}_8\text{H}_6\text{CL}_2\text{O}_3$)
ANA	Agencia Nacional de Águas
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
C_E	Concentração de equilíbrio do adsorbato na solução (mg.L^{-1})
C_0	Concentração inicial (mg.L^{-1})
$DL_{50\%}$	Dose letal capaz de matar 50% de uma população em teste
EUA	Estados Unidos da América
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente
INCA	Instituto Nacional de Câncer
K_1	Constante de velocidade de adsorção de Pseudo Primeira Ordem (min^{-1})
K_2	Constante de velocidade de adsorção de Pseudo Segunda Ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
K_F	Constante de Freundlich (L.mg^{-1});
K_L	Constante de Langmuir (L.mg^{-1})
LMR	Limite Máximo de Resíduos
m	Massa do adsorvente em (g)
OMS	Organização Mundial da Saúde
pH	Potencial Hidrogeniônico
PPO	Pseudo Primeira Ordem
PSO	Pseudo Segunda Ordem
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1})
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção ($\text{mg de adsorbato / g de biossorvente}$)
q_t	Capacidade de adsorção no tempo t (mg.g^{-1})
RPM	Rotação por minuto
t	Tempo de reação (min)
US EPA	United States Environmental Protection Agency
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
V	Volume de solução (L)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1.1 Objetivo geral	17
2.1.2 Objetivos específicos	17
3 REVISÃO DE LITERATURA	18
3.1 RECURSO HÍDRICO	18
3.2 POLUIÇÃO DOS CORPOS HÍDRICOS	20
3.3 PESTICIDAS	21
3.4 ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO	24
3.5 LEGISLAÇÃO	26
3.6 TRATAMENTO CONVECIONAL	26
3.6.1 Coagulação	27
3.6.2 Floculação	28
3.6.3 Decantação	29
3.7 ADSORÇÃO	29
3.7.1 Biossorção	31
3.7.1.1 <i>Moringa oleifera</i>	32
3.8 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	33
3.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	34
3.9.1 Isoterma de Langmuir	34
3.9.2 Isoterma de Freundlich	35
3.10 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	36
3.10.1 Modelo de Pseudo Primeira Ordem (PPO)	36
3.10.2 Modelo de Pseudo Segunda Ordem (PSO)	37
4 MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1 PREPARO DA SOLUÇÃO DE 2,4-D	39
4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES COAGULANTES	40
4.2.1 <i>Moringa oleifera</i>	40
4.2.2 Tanino	41
4.2.3 Sulfato de Alumínio	41
4.2.4 Cloreto férrico	41

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA OS ENSAIOS DE COAGULAÇÃO EM JAR TEST	41
4.4 PREPARO DO BIOSORVENTE	43
4.5 ENSAIO DE ADSORÇÃO	44
4.5.1 Ensaio de Massa	44
4.5.2 Planejamento experimental para os ensaios de adsorção	45
4.5.3 Cinética	47
4.5.4 Equilíbrio.....	47
4.5.5 Reutilização.....	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 ETAPA 1 – PROCESSO DE COAGULAÇÃO EM ENSAIO JAR TEST.....	49
5.1.1 Coagulante: <i>Moringa oleifera</i>	49
5.1.2 Coagulante: Tanino	53
5.1.3 Coagulante: Cloreto férrico.....	57
5.1.4 Coagulante: Sulfato de Alumínio	62
5.2 ETAPA 2 – ENSAIOS DE ADSORÇÃO	65
5.2.1 Análise de massa de biosorvente	65
5.2.2 Planejamento experimental de Plackett e Burman	66
5.2.3 Estudo de cinética	69
5.2.4 Estudo de equilíbrio.....	71
5.2.5 Estudo de reutilização	75
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	77
REFERÊNCIAS.....	78

1 INTRODUÇÃO

O consumo dos pesticidas vem aumentando no Brasil nas últimas duas décadas, chegando a superar o consumo de 500 mil toneladas por ano. Dentre os produtos mais consumidos se destacam os herbicidas, aqueles utilizados na agricultura para o controle de ervas classificadas como daninhas, sendo a classe responsável por mais da metade dos pesticidas consumidos no Brasil (IBAMA, 2018).

Conforme Zhang (2011) uma das problemáticas dos pesticidas é o fato que apenas uma parcela do produto aplicado atingir o organismo-alvo, sendo que o restante do produto aplicado fica disponível no solo, na água e na atmosfera, podendo ser facilmente transportado. O transporte em sua maioria das vezes ocorre através da lixiviação, assim ocorrendo a contaminação de águas superficiais e subterrâneas (DE CASTRO LIMA et al., 2020).

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) vem se destacando entre os três mais consumidos no Brasil. O 2,4-D foi um dos primeiros pesticidas sintéticos a chegar ao mercado na década de 1940 e atualmente é o ingrediente principal de mais de 1500 produtos disponíveis comercialmente no mundo (MARTINS et al. 2021). O elevado consumo desde ocorre principalmente pelo seu custo e eficiência no controle de ervas daninhas de folhas largas (PETERSON et al., 2016; NJOKU et al., 2015).

A presença do 2,4-D em recursos hídricos é uma preocupação ambiental, uma vez que ele apresenta boa mobilidade devido sua alta solubilidade em água, assim favorecendo o seu transporte (SALAMÓN et al., 2021).

Alguns estudos já demonstram que é possível encontrar a presença do 2,4-D em águas subterrâneas e superficiais em diferentes países do mundo (KAMARAJ, 2014; DING, 2012; CARLES et al., 2021). No Brasil, a presença do 2,4-D em águas superficiais também ocorreu quando monitorado o rio Guaporé (DE CASTRO LIMA et al., 2020).

A presença de traços de contaminantes na água de abastecimento tem sido uma causa crescente de preocupação para os governos e autoridades de recursos hídricos, uma vez que o método empregado no abastecimento para consumo se dá através do reuso indireto da água (ALEXANDER et al.; 2012).

Segundo Souza et al. (2020), um detalhe muito questionado é sobre a

eficiência dos tratamentos convencionais na remoção dos pesticidas da água, uma vez que os tratamentos foram projetados para remoção de nutrientes e partículas suspensas presente na água, sendo assim necessário uma avaliação do processo e se preciso a adição de novos tratamentos auxiliares. Existindo também a possibilidade de otimizar o processo de coagulação, selecionando os coagulantes mais apropriados para remoção de contaminantes ou criando sistemas hídricos de tratamento (ALEXANDER et al., 2012).

Os coagulantes inorgânicos são os mais comumente utilizados como agente coagulante, se destacando principalmente o uso do sulfato de alumínio e o do cloreto férrico por apresentarem elevada eficiência e baixo custo, porém o uso destes tem sido associado a alguns problemas de saúde humana, como por exemplo o Alzheimer e falhas no sistema nervoso central (KURNIAWAN et al., 2020). Com isso o uso de coagulantes orgânicos vem sendo considerado uma alternativa para evitar as desvantagens apresentadas pelos coagulantes inorgânicos (SALLEM; BACHMANN, 2019).

Conforme Choy et al. (2014) existem mais de vinte e um tipos de coagulantes orgânicos estudados, sendo que a maioria deles são feitos à base de planta. Os mesmos autores chamam a atenção para *Moringa oleifera* por ser um dos coagulantes mais pesquisados e para o tanino por ser o primeiro coagulante orgânico a ser comercializados e usado de forma extensiva no tratamento de água.

Dentre as alternativas para o tratamento de água contaminadas com pesticidas, a adsorção tem se tornado destaque por apresentar fácil aplicação e custo relativamente baixo (SALOMÓN et al., 2021). No processo de adsorção, a separação dos contaminantes dissolvidos é realizado por um material adsorvente que captura esses compostos em sua superfície (NASCIMENTO et al., 2014). Conforme Ali et al. (2012) e Cionek (2013) o material adsorvente mais conhecido é o carvão ativado, porém o desenvolvimento de produtos alternativos com baixo custo e com alta capacidade de adsorção tem sido pesquisado.

Desta forma, o presente estudo teve como objetivo avaliar o uso do processo de coagulação na remoção do 2,4-D com aplicação de diferentes coagulantes, e além disso, verificar também a capacidade de adsorção da casca da semente de *Moringa oleifera* como bioadsorvente.

2 OBJETIVOS

2.1.1 Objetivo geral

O estudo possui como objetivo geral verificar a remoção do pesticida 2,4-D em meio aquoso por meio da avaliação do desempenho dos diferentes coagulantes sulfato de alumínio, cloreto férrico, tanino e *Moringa oleifera* e do bioissorvente produzido através da casca da semente da *Moringa oleifera*.

2.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar a capacidade de remoção do contaminante 2,4-D da água através do processo de coagulação com ação de diferentes coagulantes orgânicos (*Moringa oleifera* e tanino) e inorgânicos (cloreto férrico e sulfato de alumínio);
- Verificar a variação do pH com aplicação de diferentes coagulantes e dosagens;
- Avaliar os parâmetros pH, velocidade da agitação e quantidade de massa de adsorvente na capacidade de bioissorção da casca da semente de *Moringa oleifera* para remoção do 2,4-D em águas contaminadas;
- Determinar as curvas cinéticas e as isotermas de equilíbrios para o bioissorvente.

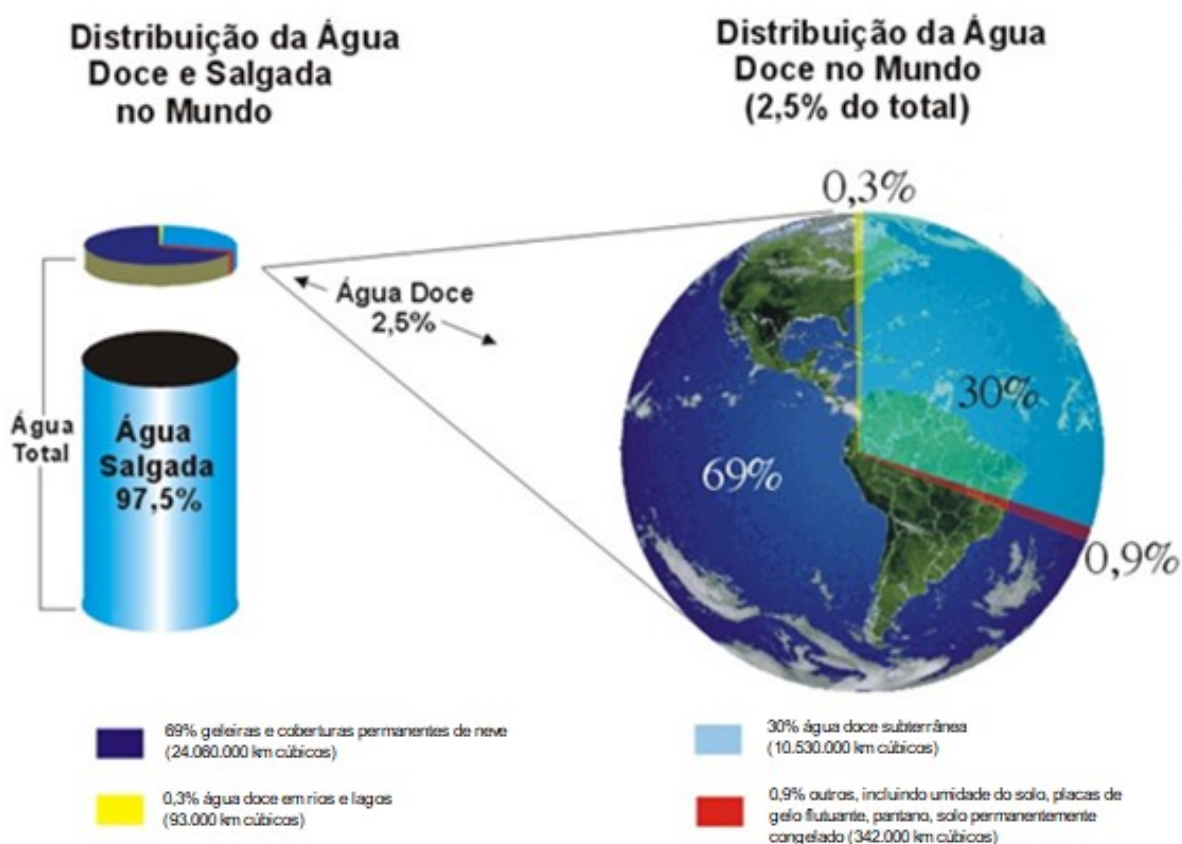
3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 RECURSO HÍDRICO

A água é um elemento essencial para a vida, sendo indispensável para sobrevivência e desenvolvimento das espécies animais, vegetais e humana. Sendo o homem totalmente dependente desse recurso, pois sem água, não há vida (TUNDISI, 2005).

A grande maioria da água presente no planeta se enquadra como água salgada (97,5%) e a pequena parcela restante é água doce (2,5%) conforme apresentado na Figura 1. Aproximadamente 70% da água doce se encontra em sua forma sólida e somente 30% dessa fração está disponível em reservatório superficiais e subterrâneos (lençóis e aquíferos) (MACÊDO,2007).

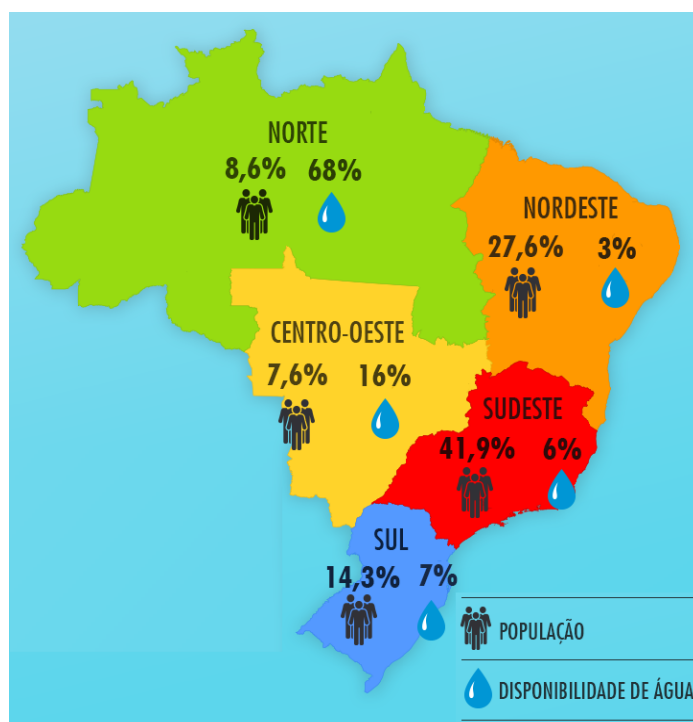
FIGURA 1 – Distribuição da água presente no planeta Terra.



FONTE: SHIKLOMANOV (1993)

O Brasil é considerado um país privilegiado devido sua disponibilidade de água doce, tendo 12% da água superficial existente no planeta Terra. A maioria do recurso hídrico disponível no país se concentra na região norte, aonde se tem a menor densidade demográfica do país como pode ser vista na Figura 2, e nas regiões sul e sudeste que apresentam a maior densidade apresentam apenas 6% da água do Brasil em cada região (SILVA, 2014).

FIGURA 2 – Demonstração da concentração dos recursos hídricos e da população no Brasil.

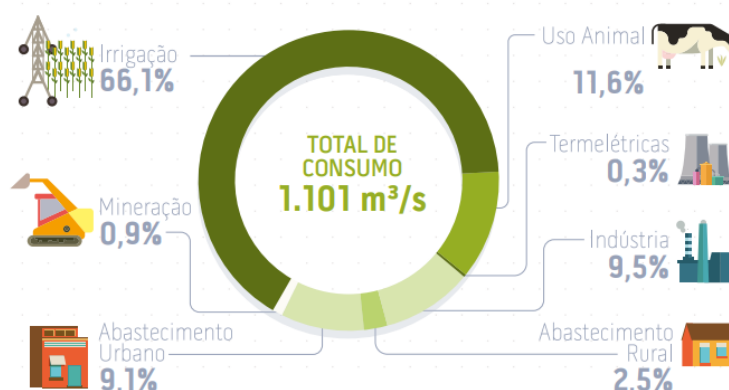


FONTE: Agência Nacional de Águas – ANA (2017).

A água possui diversos usos possíveis, sendo considerado de extrema importância para o desenvolvimento humano, industrial e agrícola de uma sociedade. No Brasil a água é utilizada principalmente para irrigação, abastecimento humano e animal, indústria, geração de energia, mineração, aquicultura, navegação, recreação e lazer (ANA, 2019).

Conforme a Agência Nacional de Águas – ANA o maior consumo de água no Brasil ocorre na irrigação, sendo ela responsável pela maioria do consumo com 66,1% do total de água consumida no ano de 2018, seguida pelo uso animal (11,6%), abastecimento humano (11,6%) e uso nas indústrias (9,5%) (ANA, 2019).

FIGURA 3 – Consumo da água no Brasil no ano de 2018.



FONTE: Agência Nacional de Águas – ANA (2019).

O uso da água na agricultura apresenta grande importância, pois o seu uso na irrigação é essencial nas regiões onde se tem elevado déficit hídrico ao longo do ano. A irrigação é um dos principais mecanismos para obtenção do cultivo em larga escala de diferentes culturas (PONTES, 2010).

Um ponto importante é levantado por Tundisi (2005), que apesar da água ser considerada um bem renovável, deve-se ter a preocupação de assegurar a quantidade e qualidade das águas para as atuais e futuras gerações, uma vez que o recurso é um bem natural e finito.

3.2 POLUIÇÃO DOS CORPOS HÍDRICOS

A poluição é um conceito que reflete o tipo e a quantidade do contaminante presente na água, sendo que a perda na qualidade da água é uma ameaça constante para a vida do ser humano (KAMARAJ, 2014).

A qualidade da água está diretamente relacionada ao seu uso e da ocupação do solo na proximidade da sua localização, sendo que essas alterações na qualidade da água podem ser devido a ações naturais ou antrópicas (PAGLIARI, 2016). As ações antrópicas têm gerado presença de quantidades elevadas de contaminantes orgânicos e sintéticos na água, sendo provenientes dos produtos químicos das indústrias, agrotóxicos, fármacos, tinturas, produtos de higiene e outros (KAMARAJ, 2014).

Lapworth et al. (2012) destacam em seu estudo que os contaminantes orgânicos emergentes são uma ameaça para as águas superficiais e subterrâneas,

uma vez que a presença deste contaminantes já tem sido detectado em águas subterrâneas.

Um dos maiores problemas atuais relacionado ao tratamento da água é na presença de produtos químicos provenientes da agricultura, pois o uso destes produtos tem resultado na contaminação das águas superficiais e subterrâneas (DELMONICO et al. 2014).

Conforme Steffens et al. (2011) o uso de produtos agrotóxicos causa problemas à saúde humana e dos outros seres vivos, uma vez que o uso destes produtos pode gerar impactos ao meio ambiente através da contaminação do ar, do solo, das águas superficiais e subterrâneas.

O constante crescimento populacional, industrial e agrícola no mundo tem levantando uma grande preocupação na busca de alternativas para minimização da poluição ambiental.

3.3 PESTICIDAS

Conforme Pagliari (2016) os agrotóxicos também são conhecidos como pesticidas, agroquímicos e defensivos fitossanitários ou agrícolas, porém adverte que nos meios científicos o termo mais utilizado para agrotóxico tem sido pesticida.

Conforme a Lei Federal nº 7.802 de 11/07/89 considera-se agrotóxico e afins como:

- a) os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos;
- b) substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 1989).

Os pesticidas possuem duas classificações principais segundo o INCA – Instituto Nacional de Câncer, sendo quanto a sua ação e quanto o seu poder toxicológico. Entretanto ele também pode ser classificado conforme sua finalidade, origem, estrutura química, persistência e deslocamento (PAGLIARI, 2016).

A primeira classificação elencada pelo INCA é o tipo de ação do produto que pode ser:

- Inseticida: possuem ação de combate a insetos, larvas e formigas.
- Fungicida: possuem ação de combate a fungos.
- Herbicida: possuem ação de combate a ervas daninhas.
- Raticida: possuem ação de combate a roedores;
- Acaricidas: possuem ação de combate a ácaros diversos.
- Nematicidas: possuem ação de combate a nematóides.
- Molusquicidas: possuem ação de combate a moluscos.
- Fumigantes: possuem ação de combate a insetos e bactérias.

A segunda classificação é grau de toxicidade (Tabela 1), sendo considerado nesse caso a dosagem letal (DL50%), o valor dessa dosagem é obtido em laboratório em teste com animais, onde se mede a capacidade toxicológica dos agrotóxicos em matar 50% dos indivíduos quando submetidos a ingestão oral.

TABELA 1 – Classificação dos produtos pesticidas conforme sua toxicidade.

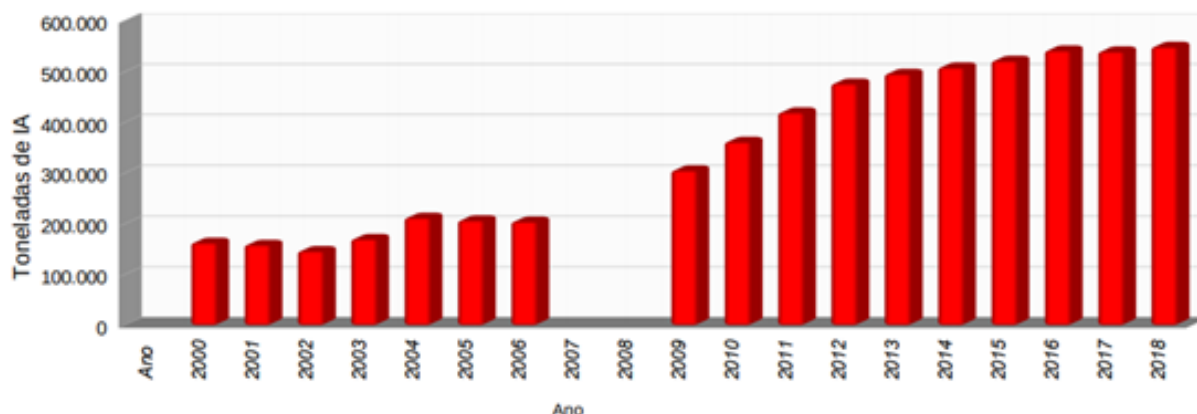
Categoria	Toxicidade	DL₅₀ (mg.Kg⁻¹)	Cor da Faixa
Categoria 1	Extremamente	Menos de 5	Vermelho
Categoria 2	Altamente	De 5 a 50	Vermelho
Categoria 3	Moderadamente	De 50 a 500	Amarelo
Categoria 4	Pouco	De 500 a 5000	Azul
Categoria 5	Improvável	Maior que 5000	Azul
Não Classificado	Não avaliado	-	Verde

FONTE: Adaptado de INCA (2019).

O constante crescimento populacional é uma das justificativas para o aumento do consumo mundial de pesticidas, isso devido elevada demanda na produção de alimentos, a partir disso ocorrendo a expansão consideravelmente do uso de solo disponível e do consumo de produtos para aumento da produção (SHARMA et al., 2019).

O consumo de pesticidas no Brasil entre 2000 e 2018 apresentou expressivo crescimento conforme os dados dos IBAMA apresentado na Figura 4, tendo praticamente dobrado a quantidade em um período de 10 anos.

FIGURA 4 – Consumo de pesticidas e afins entre os anos de 2000 e 2018 no Brasil.

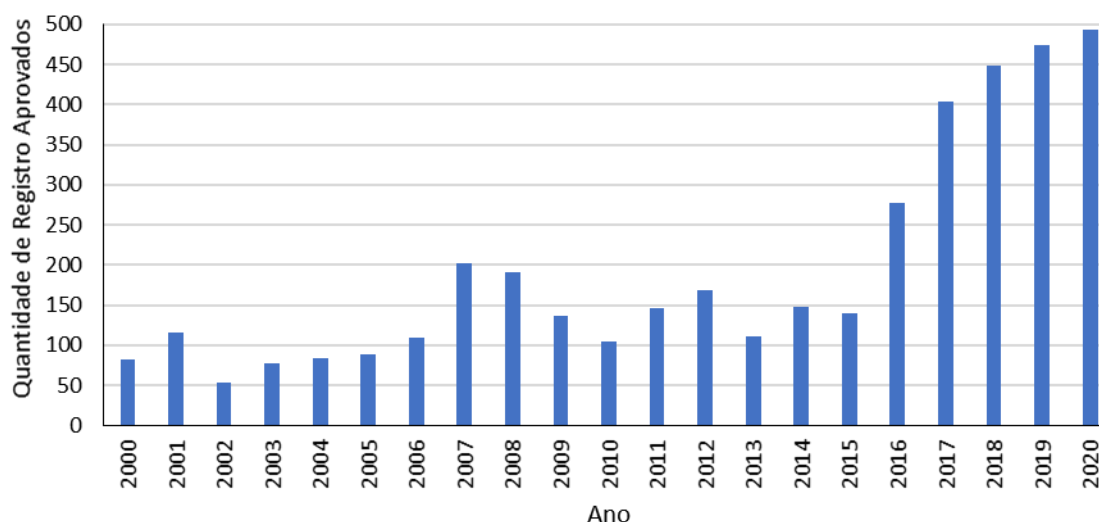


FONTE: IBAMA (2019).

O consumo destes produtos vem crescendo ao longo dos anos no Brasil, se tornando um dos maiores consumidores do mundo é sua utilização é realizado principalmente na região sul e sudeste do país, sendo que as duas regiões juntas são responsáveis por quase 69% do uso de pesticidas no Brasil. (SPADOTTO e GOMES, 2015).

Um fator que tem contribuído para o aumento na comercialização de produtos pesticidas no Brasil é a crescente quantidade de registro liberado para uso no país, conforme apresentado na Figura 5.

FIGURA 5 – Registro de produtos pesticidas no Brasil entre os anos de 2000 e 2020.



FONTE: Adaptado de MAPA (2021).

Observa-se que a quantidade de produtos liberados entre os anos de 2017 e 2020 superaram a marcada de 400 produtos por ano, sendo que o ano de 2020 foi o que apresentou o maior registro em toda a série histórica com 493 produtos.

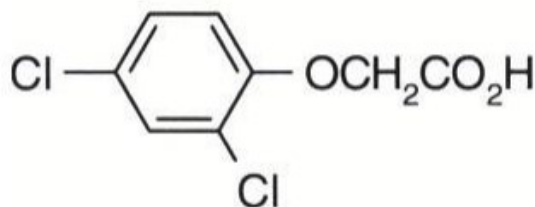
Conforme os dados do IBAMA (2019) dentre os produtos pesticidas mais vendidos no Brasil, os herbicidas são os que apresentam maior comercialização no país sendo que entre os três princípios ativos mais vendidos, os dois primeiros são herbicidas, sendo o Glifosato e o 2,4-D.

3.4 ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético, mais conhecido popularmente como 2,4-D, tem se destacado na agricultura desde a sua sintetização em 1941, sendo considerado um herbicida orgânico seletivo a ser usado na agricultura (MARTINS et al. 2021).

Quimicamente o 2,4-D é considerado um ácido orgânico forte com fórmula molecular $C_8H_6Cl_2O_3$ e estrutural conforma a Figura 6.

FIGURA 6 – Representação do ácido 2,4-Diclorofenoxiacético.



FONTE: NJOKU et al. (2015).

O 2,4-D se tornou um herbicida amplamente utilizado em todo o mundo por ser letal apenas para espécies que possuem folhas largas (latifoliadas), como por exemplo a corda-de-viola e a trapoeraba que são ervas daninhas de difícil controle (NJOKU et al., 2015).

Seu mecanismo de ação ocorre através da mimetização da auxina, ou seja, ele atua como uma auxina sintética no lugar da auxina natural. A auxina natural tem como principal função o crescimento da planta, enquanto a auxina sintética (agrotóxico) tem função oposta. A substituição das auxinas naturais pelas sintéticas

geram desordem nos sistemas reguladores e na divisão celular, assim ocorrendo danos ao tecido vascular das plantas e conseqüentemente sua morte (SONG, 2014).

O uso do 2,4-D no Brasil é aprovado para diferentes culturas, pode ser usado na pré e pós-emergência das plantas infectantes. As culturas nos quais o 2,4-D pode ser utilizado são arroz, aveia, café, cana de açúcar, cevada milho, pastagem, soja, sorgo e trigo, sendo que em cada caso ela possui um intervalo de segurança e um limite máximo (ANVISA, 2015). Na Tabela 2 é apresentado o Limite Máximo de Resíduos (LMR).

TABELA 2 – Culturas autorizadas para o uso de 2,4-D e suas respectivas modalidades de aplicação e seus limites máximos de resíduos (LMR).

Cultura	Aplicação	LMR(mg.kg⁻¹)
Arroz	Pré/Pós-emergência	0,2
Aveia	Pré/Pós-emergência	0,2
Café	Pré/Pós-emergência	0,1
Cana de Açúcar	Pré/Pós-emergência	0,1
Centeio	Pré/Pós-emergência	0,2
Cevada	Pré/Pós-emergência	0,2
Eucalipto	Erradicação da cultura	Não se aplica
Milheto	Pré/Pós-emergência	0,2
Milho	Pré/Pós-emergência	0,2
Pastagem	Pré/Pós-emergência	Não se aplica
Soja	Pré/Pós-emergência	0,1
Sorgo	Pré/Pós-emergência	0,2
Trigo	Pré/Pós-emergência	0,2

FONTE: Adaptado de Anvisa (2015).

A presença de herbicidas clorofenoxiácidos em águas superficiais e subterrâneas já foram encontrados em níveis relativamente altos nos Estados Unidos (EUA), Canadá, Hungria, Rússia, Alemanha, Índia e Polônia (KAMARAJ, 2014; DING, 2012).

Conforme dados da CETESB (2018) A ocorrência do 2,4-D já foi detectada em concentrações entre 175,1 e 366,6 µg.L⁻¹ em ambientes aquáticos no estado de São Paulo em regiões de predomínio da cultura da cana-de-açúcar. No estudo de Islam et al. (2018) são demonstrados que a detecção do 2,4-D já ocorreu em diferentes países com concentrações variando 0,062 a 12 µg.L⁻¹ em água para consumo e em águas superficiais.

Dados da WHO (2017) diz que geralmente o nível das concentrações geralmente encontradas nas águas para consumo humano são abaixo de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$, porém ela diz que concentrações maiores do que $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ já foram detectadas.

3.5 LEGISLAÇÃO

O Ministério da Saúde define os padrões de potabilidade de água no Brasil através da Portaria GM/MS N°888 de 04 de maio de 2021, dentro desta portaria no anexo 9 é estabelecido concentrações máximas permitidas dos produtos químicos nas águas destinadas ao consumo humano, sendo que para o 2,4-D o valor máximo permitido do agrotóxico é de $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ (BRASIL, 2021).

Ao comparar o valor máximo permitido de 2,4-D na água potável no Brasil com a legislação da União Europeia, observa-se que o valor descrito na Portaria GM/MS N°888 é 300 vezes maior, pois a concentração máxima permitida para um único produto agrotóxico pela União Europeia é de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (BOMBARDI, 2017)

Os valores aprovados pela USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (2009) estabelece como nível máximo do contaminante 2,4-D de $70 \mu\text{g.L}^{-1}$ de 2,4 - na água potável (ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA, 2017).

3.6 TRATAMENTO CONVENCIONAL

O tratamento de águas para abastecimento e consumo humano no Brasil é composto principalmente por estações de tratamento convencional de água (ciclo completo e tratamento físico-químico) e a minoria das são dos tipos de tratamentos não convencionais (dessalinização, clarificação por contato, filtração direta e outros), e a parcela restante do tratamento são apenas estações de desinfecção.

A metodologia do tratamento de água denominado convencional apresenta diversas etapas, sendo elas: coagulação, floculação, decantação ou sedimentação, filtração e desinfecção, sendo que as três primeiras operações do tratamento de água convencional compõem o denominado processo de clarificação da água e serão abordados na parte experimental desta pesquisa.

3.6.1 Coagulação

O processo de coagulação comumente utilizado nas estações de tratamento envolve a aplicação de produtos que provoquem a precipitação das partículas suspensas e desestabilização das partículas coloidais presentes, possibilitando assim que essas impurezas possam ser removidas nas etapas posteriores do tratamento (RICHTER, 2009).

O processo de coagulação pode ser realizado através de quatro mecanismos sendo estes a varredura e adsorção, a formação de ponte, a compressão da dupla camada elétrica e a adsorção e neutralização de cargas (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Os mecanismos podem ser descritos das seguintes formas:

- I. Varredura de adsorção: Neste mecanismo poderá ocorrer a formação de precipitados, porém essa formação depende da quantidade de coagulante, da faixa de pH do meio e da concentração de íons presentes. Esse mecanismo é o mais comum em estações de tratamento de água em que se tem as etapas de floculação e sedimentação antes da filtração. Esse mecanismo ocorre por exemplo quando utilizados os coagulantes inorgânicos sulfato de alumínio e cloreto férrico;
- II. Formação de ponte: Este mecanismo ocorre quando há o uso de composto orgânicos (polímeros) sintéticos ou naturais como coagulantes ou auxiliares, pois esses polímeros apresentam grandes cadeias moleculares. A interação entre os polímeros e as partículas presentes no meio ocorrem através da formação de pontes, minimizando a ocorrência do efeito repulsivo da dupla camada.
- III. Compressão de dupla camada elétrica: Se trata da desestabilização eletrostática das partículas coloidais através do aumento da densidade de cargas na camada difusa e redução do raio de influência das partículas. Este mecanismo de coagulação ocorre quando adicionado íons positivos e negativos na camada difusa de modo que as forças de Van Der Waals sejam predominantes;
- IV. Adsorção e neutralização das cargas: Neste mecanismo ocorre a desestabilização das partículas coloidais presentes através das interações entre coagulante-colóide, coagulante-solvente e colóide-solvente. Esse processo ocorre imediatamente após o uso do coagulante na massa líquida

devido a formação de diversas espécies hidrolisadas de carga positiva que podem ser adsorvidas na superfície das partículas, desestabilizando-as.

Richter (2009) destaca que coagulante pode ser qualquer agente que produza o processo de coagulação, podendo ser orgânico ou inorgânico. Sendo que os coagulantes inorgânicos em geral são sais com capacidade de gerar hidróxido na reação e os orgânicos são aquelas com cadeias longas.

3.6.2 Floculação

A floculação é descrita por Souza (2007) como o processo unitário de agrupamento das partículas desestabilizadas, chamadas de coágulos, assim formando partículas maiores e mais densas, denominadas flocos que poderão ser removidas nas etapas subsequentes do tratamento, pode ser através da decantação, flotação e filtração.

Conforme descrito por Libânio (2010) para que ocorra o processo de floculação é necessário que a água seja agitada de modo mais lento, ao contrário do que ocorre durante o processo de coagulação, pois a agitação lenta favorece a colisão entre as partículas menores ocasionando assim a formação de partículas maiores, que chamamos de flocos.

A formação dos flocos pode ocorrer através de três mecanismos diferentes, sendo: floculação por interação pericinética (movimento browniano), floculação por interação ortocinética (movimento do fluido) e sedimentação diferencial (sedimentação dos flocos). Conforme descrito por Voltan (2007) os mecanismos podem ser descritos da seguinte forma: floculação por interação pericinética é o movimento errático das partículas causados pela energia térmica; floculação por interação ortocinética é o processo de encontro das partículas através da diferença de gradiente de velocidade das partículas e sedimentação diferencial é o choque das partículas através das diferentes velocidades de sedimentação.

Segundo Ramos (2005), a eficiência da etapa de floculação etapa ligada diretamente ao tempo de detenção e a velocidade de gradiente, esses fatores são determinantes no tamanho e na densidade dos flocos formados.

3.6.3 Decantação

Conforme Heller e Pádua (2006) o processo de decantação ou também conhecido de sedimentação é considerada a terceira e última etapa do processo de clarificação da água.

O processo em si é uma operação física de separação das partículas ocasionada pela diferença de densidade dos flocos formados e do meio, desta forma as partículas com densidade maiores do que o meio é arrastado gravitacionalmente para o fundo, propiciando a clarificação da água (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; VON SPERLING, 1996; FERREIRA FILHO, 2017).

Segundo Carvalho (2008) a decantação é um dos processos mais utilizados para a remoção das partículas sólidas em suspensão no tratamento de águas, porém algumas partículas ainda continuam presente na água devido ao pequeno tamanho de algumas partículas ou pela sua densidade ser próxima a do meio líquido, estas não conseguem sedimentar, sendo necessário o uso do processo de filtração para a remoção dessas partículas de impurezas.

3.7 ADSORÇÃO

Segundo Ruthven (1984) e Nascimento et al. (2014) o processo de adsorção é um fenômeno físico-químico entre uma substância líquida ou gasosa e uma substância sólida, sendo avaliada a capacidade do sólido de concentrar em sua superfície determinada substância.

A procura pelos estudos de adsorção se fizeram necessário a partir do aumento da contaminação química das águas por diferentes poluentes químicos e orgânicos, tais como agrotóxicos e metais pesados, assim o processo se tornou cada vez mais popular (NASCIMENTO et al., 2014).

O uso da adsorção no tratamento de águas se destaca dos demais devido a elevada eficiência na remoção dos compostos indesejados no meio ambiente, sendo bastante utilizado nas indústrias e em diversos setores (MOREIRA, 2008).

A natureza da reação pode ser física (fisiosorção) ou química (quimiosorção), podendo ela receber nomes diferentes dependendo da intensidade das forças envolvidas na reação. A ocorrência de adsorção física ocorre quando se tem uma interação fraca entre adsorvato e adsorvente que são ligadas através de

forças de Van de Walls, podendo ocorrer em toda superfície do adsorvente. O processo químico por sua vez é um processo que ocorre de forma mais localizada, ocorrendo apenas nos sítios ativos, neste caso tem troca ou compartilhamento de elétron entre o adsorvente e adsorvato (RUTHVEN, 1984, ATKINS; PAULA, 2012).

Além do tipo da reação existem outras diferenças entre os processos de adsorção química e física, conforme a Tabela 3.

TABELA 3 – Características da adsorção física e da adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Ligação de Van der Walls	Ligação eletrostáticas e covalentes
Não há transferência de elétrons	Ocorre transferência de elétrons
Calor de adsorção baixo	Calor de adsorção elevado
Formação de multicamada	Formação de monocamada
Energia de ativação baixa	Energia de ativação elevada
Ocorre de forma lenta ou rápida	Ocorre de forma instantânea
Adsorvente não é modificado	Adsorvente é modificado

FONTE: Adaptado de Ruthven (1984).

O processo de adsorção física é um processo que pode ser reversível, apresentando velocidade de reação iguais no sentido da reação direta (adsorção) e na reação inversa (dessorção) (BANSAL e GOYAL, 2005; DI BERNADO E DANTAS, 2005).

Segundo Nascimento et al. (2014) e Cooney (1999) o processo de adsorção pode ser influenciado por diferentes fatores, sendo principalmente associados ao tipo de adsorvato, as características do adsorvente e as condições operacionais da reação, conforme apresentado na Tabela 4.

TABELA 4 – Fatores que influenciam no processo de adsorção.

Adsorvente	Adsorvato	Condição Operacional
Área superficial	Polaridade	Temperatura
Tamanho dos poros	Tamanho da Molécula	pH
Densidade dos poros	Solubilidade	Agitação/Interação
Hidrofobicidade do material	Acidez	
Grupos Funcionais Presentes		

FONTE Autoria Própria (2021).

Apesar da quantidade de fatores que podem influenciar o processo, o uso do processo de adsorção se torna bastante atraente devido as vantagens apresentadas, sendo destaque o uso de produtos alternativos, o baixo custo, a fácil operação e alta eficiência na remoção dos contaminantes, sendo possível obter remoção superior a 99% (ALI et al, 2012).

Alguns autores vêm obtendo sucesso na remoção do 2,4-D com diferentes materiais adsorventes, como por exemplo, Salman e Hameed (2010) utilizando carvão ativado comercial, Evy e Chidambaram (2016) utilizando biocarvão, Alberti (2019) com uso carvão ativado feito das escamas de peixe, Raszl (2021) com carvão ativado granular.

3.7.1 Biossorção

O processo de biossorção segundo apontado por Souza (2016) é considerado como uma subcategoria da adsorção, uma vez que os processos são semelhantes, apresentando apenas diferença em relação ao tipo de material adsorvente utilizado.

Lesmanas et al. (2009) destacam que o processo de adsorção com o uso de biossorventes ou chamados adsorventes alternativos vem apresentando alta capacidade de adsorção, sendo que em algumas pesquisas apresentaram resultados iguais ou melhores aos produtos comercialmente disponíveis.

O processo de biossorção é altamente eficaz para remoção de substância orgânica e inorgânicas do meio aquoso através da utilização de adsorvente orgânico (REDDY et al, 2010).

Conforme Rajeswari et al. (2021) o processo de biossorção tem se destacado principalmente devido sua simplicidade, baixo custo e elevada capacidade de remoção de contaminantes. O emprego de subprodutos da indústrias agrícolas, alimentícias e farmacêuticas como biossorventes tem tornado o método economicamente interessante, uma vez que isso gera um excelente custo-benefício para o tratamento (REDDY et al., 2011).

Karnitz et al. (2007) destaca que alguns produtos utilizados como biossorvente podem apresentar baixa capacidade de adsorção em sua forma crua (*in natura*), porém o uso de tratamentos químicos ou físicos otimizam a capacidade

de adsorção destes bioissorventes, possibilitando maior troca iônica e estabilidade das ligações durante o processo de adsorção.

A possibilidade de subprodutos e fibras naturais que podem ser utilizadas como bioissorventes são inúmeras, um exemplo é dado pelo levantamento feito por Lesmanas et al. (2009) que demonstra o uso de casca de amêndoa, palha, fibra de coco, casca de amendoim, casca de toranja, casca de limão, bagaço de azeitona, casca de laranja, caca de romã, farelo de arroz, casca de arroz, palha de arroz, farelo de trigo e diferentes partes da *Moringa oleifera* em diferentes estudos como adsorvente alternativo no tratamento de metais pesados por exemplo.

3.7.1.1 *Moringa oleifera*

Conforme Reddy et al. (2010) historicamente a *Moringa oleifera* é uma planta nativa da Índia, resistente a diversas mudanças climáticas e de crescimento rápido, assim possibilitando o seu cultivo em países tropicais e subtropicais ao redor do mundo por causa de suas características adaptativas resilientes, como capacidade de rápido crescimento, longevidade e sobrevivência em condições de seca.

Conforme descrito por Zhao e Zhang (2013) a planta quando adulta pode apresentar uma altura máxima de 10m em ambiente favorável, sendo mais comumente encontrada na altura média de 5m. A planta tem como característica um caule cinzento esbranquiçado, folhas de cor esverdeada crescendo principalmente nas pontas dos ramos, e em determinadas épocas pode apresentar flores de pétalas brancas e amareladas.

O uso da planta *Moringa oleifera* tem apresentado diversas aplicações na indústria alimentícia, farmacêutica, cosmética e de nutrição alimentar devido às suas propriedades. Além dos usos citados, diversas pesquisas tem avaliado o uso de diferentes partes da *Moringa oleifera* no tratamento de água através de processos de coagulação usando a semente e do processo de adsorção usando a casca, a vagem e a semente como bioissorvente (YAMAGUCHI et al., 2021).

Dentre as partes utilizadas no processo de adsorção, tem se chamado atenção para pesquisas o uso da casca da semente de *Moringa oleifera*, pois em diversos momentos elas são consideradas subprodutos e descartadas sem o aproveitamento de seu potencial (NOGUEIRA, 2010).

Uma das formas estudadas para o uso da casca da semente de *Moringa oleifera* é a forma modificada através de tratamentos térmicos e químicos, pois conforme Akhtar et al. (2007) o tratamento da casca permite o aumento da área superficial do bioissorvente, possibilitando maior interação do adsorvente com o adsorvato, além da remoção de impurezas da superfície.

No estudo de Akhtar et al. (2007) utilizaram cascas da semente de *Moringa oleifera* modificada com tratamento térmico e químico para 4 diferentes poluentes orgânicos, obtendo uma capacidade máxima de adsorção de 624,88 mg.g⁻¹ para benzeno, 829,26 mg.g⁻¹ para tolueno, 1061,67 mg.g⁻¹ etilbenzeno e 1081,71 mg.g⁻¹ para cumeno.

O uso da casca de *Moringa oleifera* modificada também foi utilizado por Cusioli et al. (2019) onde se avaliou o remoção da atrazina através do uso do bioissorvente e obtiveram valores de capacidade de adsorção de até 10,32 mg.g⁻¹, sendo que os autores afirmam que tais valores superam outros encontrados na literatura.

O estudo de Bezerra et al. (2018) também avaliaram o uso da casca modificada, porém neste estudo o contaminante a ser removido foi o diuron. Os resultados obtidos pelos autores indicaram que a capacidade máxima de adsorção foi de 14,74 mg.g⁻¹ em pH 5 e temperatura de 45°C.

3.8 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O ponto de equilíbrio da reação de adsorção é um dos pontos mais relevantes para o entendimento dos estudos que envolvem o processo de separação por adsorção, pois é a partir dele que é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) (NASCIMENTO et al., 2014).

Segundo este mesmo autor, para obtenção do equilíbrio da reação é necessário que o adsorvato seja colocado em contato com o adsorvente para que ocorra a interação entre eles, assim ocorrendo a movimentação das moléculas ou íons. A partir do momento que a concentração do soluto na fase líquida permanecer constante é dito que se chegou ao estado de equilíbrio.

Os dados do estado de equilíbrio de determinada reação podem ser apresentados através do uso de isotermas de adsorção, possibilitando avaliar a

quantidade de adsorvato que pode ser removido por um adsorvente a uma temperatura constante.

3.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Conforme destacado por Nascimento et al (2014) diversos modelos de equações de isotermas foram propostos com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais, sendo os mais conhecidos as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich.

Os modelos mais utilizados e que serão abordados nessa pesquisa são as equações de Langmuir e Freundlich por utilizarem apenas dois parâmetros e terem alta capacidade de demonstrar a capacidade máxima da adsorção do material e o comportamento dos experimentos.

3.9.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma proposto por Irving Langmuir (1918) é um modelo de equação matemática relativamente simples e que descreve todo o processo de adsorção, porém para isso considerou-se alguns pressupostos conforme Ruthven (1984) e Nascimento et al. (2014), sendo:

- O número de sítios ativos de adsorção na superfície apresenta um valor fixo;
- O processo ocorre apenas em monocamada;
- Ocorre adsorção de modo reversível;
- A energia dos sítios ativos e das moléculas adsorvidas são equivalentes;
- As moléculas adsorvidas não interagem entre si, apenas com o adsorvente.

A partir das considerações feita por Langmuir foi proposto a Equação 1:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo que as variáveis são:

q_e = quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_{max} = quantidade máxima de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_L = Constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);

C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (mg.L^{-1}).

A equação de Langmuir pode ser rearranjada em formas lineares em ao menos 4 modos diferentes com intuito de determinar os valores da constante de Langmuir (K_L) e da capacidade máxima de adsorção (q_{max}) (FEBRIANTO et al., 2009).

O uso da sua forma linear não é tão recomendado, pois sua linearização provoca discordância entre os parâmetros envolvidos na equação, gerando uma interpretação inadequada. Desta forma recomenda-se a utilização da forma não linear associado ao uso de programas computacionais para regressão das equações, a fim de estimar os valores de K_L e q_{max} (NASCIMENTO et al., 2014).

3.9.2 Isoterma de Freundlich

A equação proposta por Freundlich (1907) se trata de um modelo empírico, onde se considera uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Ao contrário do que dita Langmuir, essa equação matemática considera que o processo de adsorção pode ocorrer em várias camadas, sendo bastante aplicada para descrever os processos que ocorrem em superfícies heterogêneas (FEBRIANTO et al, 2009; NASCIMENTO et al, 2014). Deste modo, considera-se que existe um número de sítios ativados quase que infinitos

A equação da isoterma de Freundlich é descrita conforme a Equação 2:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

q_e = quantidade do soluto adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1});

$1/n$ = constante relacionada à heterogeneidade da superfície (mg.g^{-1});

K_F = Constante de Freundlich (L.mg^{-1});

C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (mg.L^{-1}).

Sendo que a Equação 2 pode ser expressa também na forma linearizada através do uso da log conforme a Equação 3:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \cdot \text{Log } C_e \quad \text{Equação 3}$$

3.10 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Conforme Nascimento et al. (2014) a cinética de adsorção é expressa como sendo a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo, sendo que nesse processo ocorre a transferência de massa de um ou mais componentes da fase líquida externa para a superfície interna do adsorvente.

A cinética da adsorção pode ser afetada por diferentes motivos, sendo que os principais são temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros.

Diversos modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de Pseudo Primeira Ordem e de Pseudo Segunda Ordem (ROCHA et al., 2012).

3.10.1 Modelo de Pseudo Primeira Ordem (PPO)

A Pseudo Primeira Ordem indica que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos de sólido.

Uma análise simples da cinética de adsorção, realizada pela equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898), de Pseudo Primeira Ordem, baseada na capacidade dos sólidos, é dada pela Equação 4:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

K_1 : constante da taxa de adsorção de Pseudo Primeira Ordem (min^{-1});

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1}).

Após a integração da Equação 4 e aplicando-se condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_t$, $t = t$ obtém-se a Equação 5.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t. \quad \text{Equação 5}$$

O valor de K_1 e q_e pode ser determinado através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

3.10.2 Modelo de Pseudo Segunda Ordem (PSO)

Conforme Ho e Mckay, 1999 o modelo de Pseudo Segunda Ordem considera que a velocidade de reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio, desta forma o modelo pode ser expresso de acordo com a Equação 6:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

K_2 : constante da taxa de adsorção de Pseudo Segunda Ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1}).

Integrando a Equação 6 obtém-se a Equação 7.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + K_2 \cdot t \quad \text{Equação 7}$$

Linearizando a Equação 7, tem-se a Equação 8:

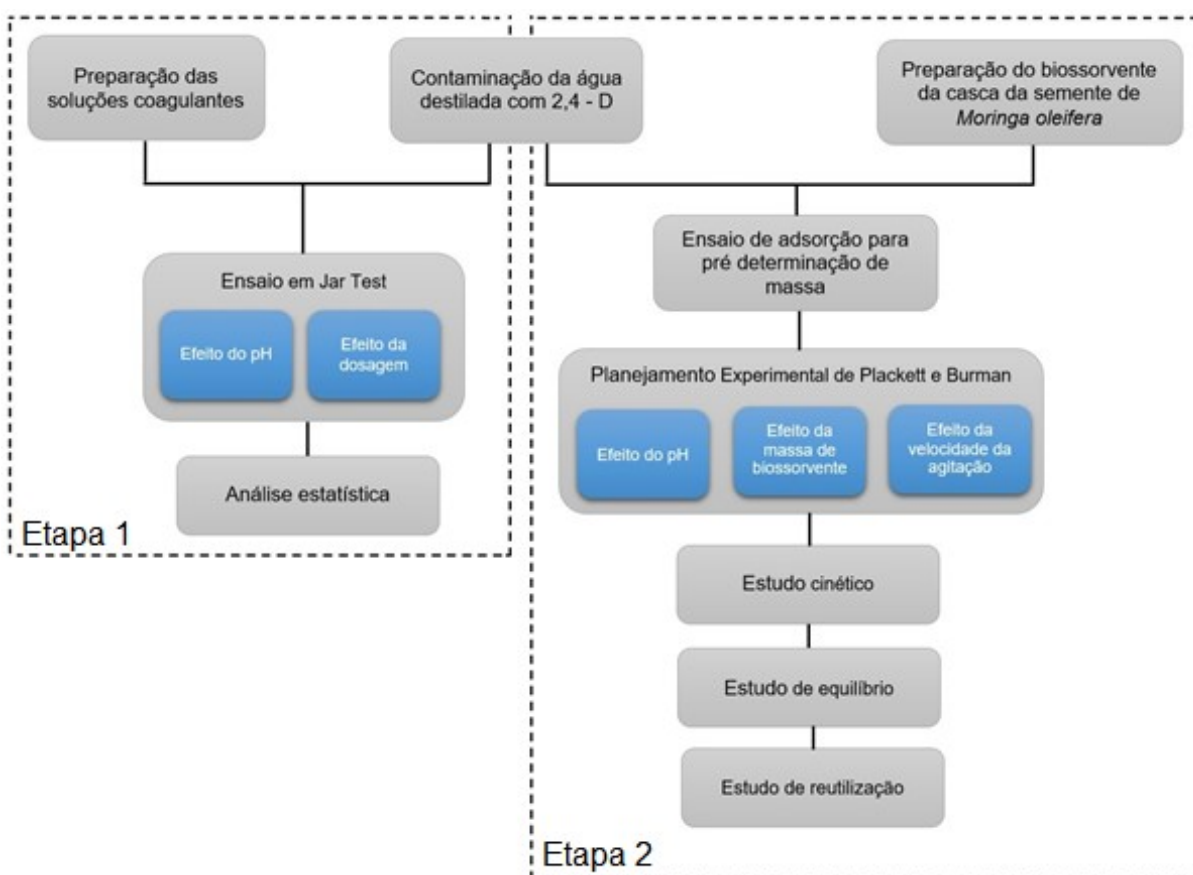
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Equação 8}$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Se o modelo cinético de Pseudo Segunda Ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Conforme demonstrado no fluxograma da Figura 7 os experimentos foram realizados em duas etapas, onde na primeira etapa foram realizados os ensaios de remoção do contaminante através do processo de coagulação, enquanto que na segunda etapa o enfoque foi dado ao processo de remoção do contaminante 2,4-D através do uso do biossorbente produzido da casca da *Moringa oleifera*.

FIGURA 7 – Fluxograma dos experimentos realizados.



FONTE: Autoria própria (2021).

4.1 PREPARO DA SOLUÇÃO DE 2,4-D

A solução de água contaminada com 2,4-D foi preparada utilizando-se um produto comercial sendo este misturado em água destilada. As soluções foram preparadas em diferentes concentrações.

Para os ensaios realizados em Jar-Test foi necessário o preparo de um grande volume de água contaminada, deste modo o preparado foi feito diariamente e sempre tomando-se o cuidado de ser produzido o mesmo volume de 25 L com concentração final aproximada de 10mg.L^{-1} . Após o preparo das soluções realizava-se a correção do pH conforme necessário com a utilização de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl).

Para o estudo de adsorção o volume de preparo foi menor, porém com maior variação de concentração, sendo esta de 5 a 320 mg.L^{-1} de 2,4-D. Os preparados das soluções para este caso foram realizadas em balões volumétrico de 2 L e posteriormente corrigido o pH.

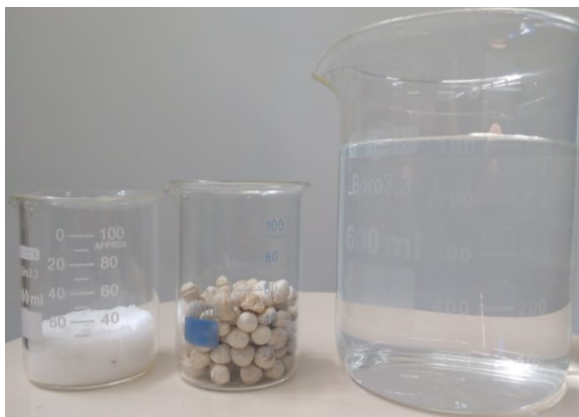
4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES COAGULANTES

Para o estudo considerou-se o uso de quatro coagulantes diferentes, sendo considerado como coagulantes orgânicos a *Moringa oleifera* e o tanino e como inorgânicos o sulfato de alumínio e o cloreto férrico, sendo que todas as soluções foram preparadas diariamente, conforme demonstrado em detalhamento nos itens de 4.2.1 a 4.2.4.

4.2.1 *Moringa oleifera*

O preparado da solução coagulante de *Moringa oleifera* foi realizado através da extração dos componentes ativos usando solução salina com concentração de 1M. Na Figura 8 é apresentado os reagentes utilizados para a preparação da solução de *Moringa oleifera*, onde o primeiro passo para preparar a solução salina foi a diluição de 1M de NaCl em 1 L de água destilada, posteriormente triturou-se 10g da semente de *Moringa oleifera* descascada junto à solução salina com o uso de um liquidificador, após a trituração fez-se um processo de filtração da solução coagulante com um coador de pano para remoção das partículas mais grosseiras (FORMENTINI-SCHMITR et al., 2014; MADRONA et al., 2010).

FIGURA 8 – Reagentes utilizados para o preparo da solução extraída da semente de *Moringa oleifera*.



FONTE: Autoria própria (2021).

4.2.2 Tanino

A solução coagulante de tanino foi preparada através da homogeneização de 1mL do produto comercial em 1L de água destilada.

4.2.3 Sulfato de Alumínio

A solução coagulante de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) foi preparada através homogeneização da solução da de 1g de sulfato de alumínio P.A em 1L de água destilada, com concentração 1g.L^{-1} .

4.2.4 Cloreto férrico

A solução coagulante de cloreto férrico (FeCl_3) foi preparada através da homogeneização solução da de 1g de Cloreto de Ferro III P.A em 1L de água destilada com concentração 1g.L^{-1} .

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA OS ENSAIOS DE COAGULAÇÃO EM JAR TEST

Os ensaios de coagulação foram realizados no Laboratório de Saneamento da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR campus Londrina com o uso do equipamento Jar test. O modelo de fabricação do equipamento foi o 218/06 LDB de marca Nova Ética tendo este com capacidade para 6 jarros graduados em 2 litros cada conforme demonstrado na Figura 9.

FIGURA 9 – Aparelho de Jar Test.



FONTE: Autoria própria (2021).

A realização do ensaio de coagulação seguiu adaptações da metodologia de Theodoro (2012), sendo dessa forma o aparelho programado para que após a adição do coagulante o houvesse uma agitação rápida na água simulando o processo de coagulação durante 3 minutos com uma rotação de 150 rpm, seguido por 10 minutos de agitação lenta para o processo de floculação, operando na rotação de 15 rpm, e por fim, ocorrendo o processo de sedimentação por um período de 60 minutos com o equipamento em repouso.

Após o tempo de ensaio finalizar foi realizado a coleta de 30mL de amostra, posteriormente elas foram filtradas em membranas de 0,45 μ m. As amostras filtradas foram levadas até o Laboratório Multiusuário da UTFPR campus Londrina para serem analisadas em espectrofotômetro UV-VIS (Marca Biochrom Modelo S60 Libra) no comprimento de onda 229nm para verificação das concentrações finais.

Para a realização dos ensaios com água ultrapura contaminada com 2,4-D utilizou-se uma concentração do contaminante de 10mg.L⁻¹ e com a variação de dois parâmetros, sendo eles o pH e a concentração de coagulante, além da variação do coagulante em si.

Foram realizados 36 ensaios em duplicata para cada coagulante, uma vez que foram estipulados 12 concentrações diferentes de coagulante que variaram de 0,25 a 10 mg.L⁻¹ e os valores de pH variando entre 4 (ácido), 7 (neutro) e 10 (básico).

Os valores obtidos foram analisados posteriormente através da análise de variância (ANOVA) com 2 fatores (Concentração de coagulante e pH) e quando necessário realizou-se o teste de Tukey com nível de critério de 5% para avaliar se ocorreu diferença significativa.

4.4 PREPARO DO BIOSORVENTE

Para a realização do trabalho foi utilizado sementes da *Moringa oleifera* colhidas das árvores presente no bosque da Universidade Federal Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Londrina. As vagens colhidas foram devidamente selecionadas, reservando as saudáveis para serem usadas, posteriormente as vagens foram abertas para obtenção das sementes com casca, em seguida as sementes foram descascadas, sendo que as sementes descascadas foram utilizadas para produção da solução coagulante, enquanto que as cascas da semente foram separadas para a preparação do biossorvente. As cascas anteriormente separadas foram trituradas com o auxílio de um liquidificador.

As cascas trituradas foram lavadas em seguida com intuito de remover impurezas grosseiras presentes, para isso se utilizou água deionizada com temperatura de 60 ± 5 °C, o procedimento foi realizado em triplicata, em seguida o material triturado e lavado foi levado para estufa de secagem (Marca ZenithLab, Modelo DHG-9140A) onde permaneceu por um período de 12h numa temperatura a 105°C.

Após o processo de secagem as cascas passaram por um tratamento químico com intuito de remover as matérias orgânicas e inorgânicas que ainda estivessem presentes nas cascas. O processo químico ocorreu inicialmente com a interação das cascas trituradas em uma solução de álcool metílico 0,1M por um período de 4 h na relação massa/volume de 1:5 sob constante agitação. Em seguida foi realizado a lavagem das cascas com água destilada em triplicata. Após lavadas, as cascas foram colocadas em contato com ácido nítrico 0,1M por um período de 1 h em constante agitação, isso com uma proporção de 1:5 de massa/volume. As cascas

tratadas quimicamente foram lavadas com água destilada novamente, e em seguida foram colocadas em estufa a 105°C para secagem por 12h (AKHTAR et al., 2007).

Para se obter uma área superficial maior, as cascas tratadas quimicamente foram submetidas ao tratamento térmico. Para serem tratadas termicamente as cascas foram submetidas a um forno mufla (Marca Marconi, Modelo MA385) com temperatura programada a 300°C por 1h. Por fim, as cascas das sementes foram lavadas novamente em triplicata com água destilada e submetida a secagem em estufa por 12h a 105°C (AKHTAR et al., 2007).

Na Figura 10 é apresentado a evolução do processo da obtenção do biossorvente feito da casca da semente de *Moringa oleifera*, onde na placa A é apresentado a semente com a casca, na placa B está representado a casca da semente após ser descascada, na placa C é a casca da semente triturada e quimicamente tratada e na placa D é o resultado final após a realização do tratamento térmico desta.

FIGURA 10 – Demonstração da mudança visual da casca de semente de *Moringa oleifera* ao longo do processo para obtenção do biossorvente.



FONTE: Autoria própria (2021).

4.5 ENSAIO DE ADSORÇÃO

4.5.1 Ensaio de Massa

Ensaio preliminares foram realizados em batelada utilizando a metodologia de Akhtal et al. (2007). Para isso utilizou-se concentração inicial de 2,4-D de 10 mg.L⁻¹ e variou-se a massas de biossorvente em 20, 40, 50, 100, 200, 300 e 500 mg.

Os ensaios foram realizados em duplicada e os demais parâmetros foram fixados para que somente a massa fosse um parâmetro variável, desta forma as condições dos ensaios foram:

- Velocidade de agitação: 120 rpm;
- Temperatura: 30 ± 1 °C;
- pH da amostra: $6,0 \pm 0,2$ °C;
- Volume da amostra: 25 mL;
- Concentração da amostra: 10 mg.L^{-1} ;
- Tempo de agitação: 24 h.

As amostras foram preparadas em frasco de polipropileno transparente de 50 mL, sendo utilizado uma balança analítica (Marca Shimadzu, Modelo AUY220) para medir a quantidade exata de biossorvente em cada frasco e posteriormente adicionado à solução de 2,4-D com o auxílio de uma pipeta volumétrica de 25 mL. Em seguida as amostras foram colocadas numa incubadora orbital (Marca Quimis, Modelo 0816M20) para permanecer em agitação e após o tempo de contato encerrar-se, em seguida as amostras foram retiradas e filtradas em membranas de $0,45 \mu\text{m}$. Logo após esta etapa as soluções filtradas foram analisadas em espectrofotômetro UV-VIS (Marca Biochrom Modelo S60 Libra) no comprimento de onda 229 nm para verificar as concentrações finais das soluções.

A partir dos resultados de concentração final de 2,4-D realizou-se o cálculo da capacidade de adsorção do biossorvente – q_e através da Equação 9:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{m} \quad \text{Equação 9}$$

onde C_o é a concentração inicial da solução de 2,4-D (mg.L^{-1}), C_e é a concentração de final da solução de 2,4-D (mg.L^{-1}), V o volume de solução (L) e m a massa do adsorvente em (g).

4.5.2 Planejamento experimental para os ensaios de adsorção

Para avaliar as melhores condições da capacidade de adsorção do 2,4-D no biossorvente foi utilizado o modelo experimental proposto por Plackett e Burman (1946). O experimento realizado em triplicata considerou que existem três parâmetros experimentais, sendo: velocidade de agitação, massa de biossorvente e pH.

Para cada variável foram considerados três níveis sendo um ponto central (0), um ponto de nível menor do que o ponto central (-1) e um ponto de nível maior do que o ponto central (+1) conforme apresentado na Tabela 5.

TABELA 5 – Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental Plackett e Burman.

Variável	Níveis		
	(-1)	0	(+1)
Velocidade de agitação (rpm)	120	150	180
Massa de biossorvente (g)	0,02	0,04	0,05
pH	4	7	10

FONTE: Autoria própria (2021).

Ao desdobrar todos os parâmetros os ensaios necessários para avaliar todas as combinações possíveis foram necessários a realização de 27 ensaios conforme apresentado na Tabela 6.

TABELA 6 – Ensaios do planejamento experimental Plackett e Burman.

Ensaio	pH		Velocidade de agitação (rpm)		Massa de biossorvente (g)	
	Valor	Nível	Valor	Nível	Valor	Nível
1	4	(-1)	120	(-1)	0,02	(-1)
2	4	(-1)	120	(-1)	0,04	(0)
3	4	(-1)	120	(-1)	0,05	(+1)
4	4	(-1)	150	(0)	0,02	(-1)
5	4	(-1)	150	(0)	0,04	(0)
6	4	(-1)	150	(0)	0,05	(+1)
7	4	(-1)	180	(+1)	0,02	(-1)
8	4	(-1)	180	(+1)	0,04	(0)
9	4	(-1)	180	(+1)	0,05	(+1)
10	7	(0)	120	(-1)	0,02	(-1)
11	7	(0)	120	(-1)	0,04	(0)
12	7	(0)	120	(-1)	0,05	(+1)
13	7	(0)	150	(0)	0,02	(-1)
14	7	(0)	150	(0)	0,04	(0)
15	7	(0)	150	(0)	0,05	(+1)
16	7	(0)	180	(+1)	0,02	(-1)
17	7	(0)	180	(+1)	0,04	(0)
18	7	(0)	180	(+1)	0,05	(+1)
19	10	(+1)	120	(-1)	0,02	(-1)
20	10	(+1)	120	(-1)	0,04	(0)
21	10	(+1)	120	(-1)	0,05	(+1)

22	10	(+1)	150	(0)	0,02	(-1)
23	10	(+1)	150	(0)	0,04	(0)
24	10	(+1)	150	(0)	0,05	(+1)
25	10	(+1)	180	(+1)	0,02	(-1)
26	10	(+1)	180	(+1)	0,04	(0)
27	10	(+1)	180	(+1)	0,05	(+1)

FONTE: Autoria própria (2021).

Posteriormente realizou-se análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey para avaliar quais os parâmetros influenciaram na capacidade de adsorção do 2,4-D, assim determinando a melhor condição experimental.

4.5.3 Cinética

A partir dos parâmetros encontrados nos ensaios anteriores, determinou-se que estes seriam realizados em bateladas nas seguintes condições: massa de 0,02g de biossorvente em contato com 25 mL de 2,4-D a 10 mg.L⁻¹ com velocidade de 180 rpm, pH 4 e temperatura controlada em 25°C. O tempo total do estudo foi de 1800 min, sendo que as coletas foram realizadas a partir dos 15 até 1800 min, sendo esse tempo suficiente para encontrar o ponto de equilíbrio da reação. Após as coletas, as amostras foram filtradas em membrana de 0,45 µm e o filtrado foi analisado em espectrofotômetro UV-VIS (Marca Biochrom Modelo S60 Libra) no comprimento de onda de 229nm para avaliar a concentração presente na amostra.

Posteriormente os dados experimentais foram comparados com os mecanismos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para verificar qual dos modelos melhor representava os dados.

4.5.4 Equilíbrio

Para avaliar o efeito da temperatura e o equilíbrio do processo de adsorção realizou-se ensaios variando a concentração de 2,4-D na solução inicial de 5, 10, 20, 40, 60, 80, 120, 180, 240 e 320 mg.L⁻¹ e a temperaturas em três valores distintos sendo 25, 35 e 45°C.

Os demais parâmetros foram fixados através dos ensaios anteriores, sendo assim: pH em 4, a velocidade de agitação em 180 rpm, o bioissorvente em 0,02g e o tempo de contato de 24 horas.

A partir dos valores obtidos aplicou-se os cálculos para avaliar qual modelo de isoterma mais se adequava aos resultados dos ensaios.

4.5.5 Reutilização

Para avaliar o potencial de reutilização do bioissorvente foi realizado o ensaio de dessorção utilizando quatro eluentes diferentes, sendo eles: água destilada, solução de hidróxido de sódio, solução de ácido clorídrico e álcool etílico 50%. Os ensaios de adsorção e dessorção foram realizados considerando as melhores condições encontradas nos ensaios anteriores e após cada processo as amostras foram filtradas em membranas de 0,45 μm e o material retido foi mantido em estufa de secagem (Marca ZenithLab, Modelo DHG-9140A) por 12 h a 105 °C entre cada etapa do ciclo.

O material filtrado foi avaliado através de leituras realizadas em espectrofotômetro UV-VIS (Marca Biochrom Modelo S60 Libra) no comprimento de onda de 229 nm para avaliar a quantidade do contaminante presente na amostra. Os ensaios foram realizados em ciclos de adsorção/dessorção até que o valor da capacidade de adsorção (q_e) chegasse em 50% da sua capacidade inicial.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ETAPA 1 – PROCESSO DE COAGULAÇÃO EM ENSAIO JAR TEST

5.1.1 Coagulante: *Moringa oleifera*

Na Tabela 7 é apresentado os dados médios de porcentagem de remoção do 2,4-D através da aplicação do coagulante salino extraído da semente da *Moringa oleifera*.

TABELA 7 – Porcentagem de remoção do 2,4-D utilizando o coagulante da *Moringa oleifera*.

Concentração de coagulante (mg.L ⁻¹)	Porcentagem de remoção de 2,4-D		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0,25	-13,60	0,14	-0,69
0,50	-7,07	-3,91	-0,81
1,00	-8,27	-5,66	0,58
2,00	-15,60	-4,04	-7,85
3,00	-17,87	-12,00	-8,31
4,00	-28,13	-18,33	-11,89
5,00	-16,67	-8,63	-23,67
6,00	-27,47	-16,44	-28,29
7,00	-31,60	-23,45	-32,68
8,00	-34,53	-29,38	-34,07
9,00	-39,33	-29,78	-41,11
10,00	-44,00	-35,71	-45,06

FONTE: Autoria própria (2021).

Observa-se que os resultados obtidos com a utilização do coagulante extraído da *Moringa oleifera* apresentou predominantemente valores negativos com apenas dois casos com resultados positivos.

Ao analisar os valores encontrados nos ensaios com pH ácido, observou-se que em nenhuma concentração de coagulante foi obtido remoção do herbicida, apresentando um aumento no parâmetro de 7% a 44% no valor encontrado após o tratamento.

Para melhor avaliação da diferença significativa dos dados coletados realizou-se a Análise de Variância (ANOVA) considerando dois fatores, sendo eles a concentração do coagulante e o pH inicial, como observado na Tabela 8.

TABELA 8 – Resultado da ANOVA para os ensaios com *Moringa oleifera*.

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Concentração	11544,51	11	1049,501	109,7911	2,87E-24	2,066608
pH	783,4308	2	391,7154	40,97837	5,28E-10	3,259446
Concentração x pH	863,6609	22	39,25731	4,10681	8,81E-05	1,845105
Dentro	344,1268	36	9,559077			
Total	13535,73	71				

FONTE: Autoria própria (2021).

Conforme apresentado na Tabela 8, observa-se que os resultados da análise de variância apresentaram diferenças significativas quando avaliado a concentração, o pH e a interação dos dois parâmetros, uma vez que em todos os casos o valor-P foi menor do que 0,05. Sendo assim, foi necessário a realização do teste de Tukey.

O resumo do teste de Tukey é apresentado na Tabela 9 e 10, sendo que a Tabela 9 abrange os resultados para diferença significativa para pH dentro das concentrações e a Tabela 10 referentes aos resultados da concentração dentro dos pH.

TABELA 9 – Resultado estatístico do teste de Tukey para pH em cada concentração.

	pH 4	pH 7	pH 10
0,25	b	a	a
0,50	a	a	a
1,00	b	a b	a
2,00	b	a	a
3,00	b	a b	a
4,00	b	a	a
5,00	b	a	b
6,00	b	a	b
7,00	b	a	b
8,00	a	a	a
9,00	b	a	b
10,00	b	a	b

FONTE: Autoria própria (2021).

TABELA 10 – Resultado estatístico do teste de Tukey para concentração em cada pH.

	Concentração de coagulante (mg.L ⁻¹)											
	0,25	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
pH 4	a		a				a					
	b	b	b	b	b		b					
					c	c		c				
						d		d	d	d		
									e	e	e	
										f	f	f
pH 7	a	a	a	a			a					
		b	b	b	b		b					
			c		c		c	c				
					d	d	d	d				
						e		e	e			
									f	f	f	
pH 10	a	a	a	a	a							
				b	b	b						
							c	c	c	c		
									d	d	d	
											e	e

FONTE: Autoria própria (2021).

Ao avaliar os resultados encontrados na Tabela 9 é possível confirmar que o valor de pH é um parâmetro importante na decisão de escolha do ensaio, uma vez que na maioria dos casos apresentaram diferença significativa dos resultados. Os únicos casos que não ocorreram diferença significativa entre os pH foram quando aplicado 0,50 mg.L⁻¹ e 8,00 mg.L⁻¹.

Nos casos com menores concentrações de coagulante, aquele com aplicação de 0,25 mg.L⁻¹ até 4,00 mg.L⁻¹ os valores de pH 7 e pH 10 foram semelhantes estatisticamente, demonstrando que nestas situações a diferença entre esses pH não afetaram os resultados significativamente, porém em concentrações maiores de 5,00 mg.L⁻¹ o pH interferiu no resultado final, gerando diferença significativa nos resultados.

Diante dos resultados obtidos, o pH mais recomendado foi o pH neutro, pois em todos os casos ele apresentava os melhores resultados estatísticos e isso pode ser observado pela representação da letra (a) que indicativo das melhores médias.

Conforme apresentado na Tabela 10 observa-se que em todos os valores de pH ocorreram diferença estatística na concentração, sendo que os melhores resultados dentro de cada pH para os valores de concentrações estatisticamente iguais foram representados por letras iguais (a), sendo que fica nítido que as menores interferências estão concentrados nas menores concentrações de coagulante, assim demonstrando que o aumento de coagulante interfere nos resultados finais.

Ao analisar os resultados obtidos no valor de pH neutro, aquele mais indicado através da análise da Tabela 9, observa-se na Tabela 10 que os resultados das concentrações de 0,25 mg.L⁻¹ a 2,00 mg.L⁻¹ são estaticamente iguais ao valor encontrado com 5,00 mg.L⁻¹, indicando que a variação entre essas concentrações de coagulante não interferem significativamente no resultado final.

Durante os ensaios com coagulante extraído da semente de *Moringa oleifera* também foi analisado o comportamento do pH, sendo que na Tabela 11 é demonstrado os valores de pH médios medidos ao final de cada ensaio de coagulação para remoção do 2,4-D.

TABELA 11 – Valores médios de pH após a realização dos ensaios com *Moringa oleifera*.

Concentração de coagulante (mg.L ⁻¹)	pH		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0,25	4,07	6,98	10,08
0,50	4,10	7,04	10,09
1,00	4,06	7,08	9,97
2,00	4,00	7,08	9,98
3,00	3,97	7,04	10,02
4,00	4,04	7,09	10,02
5,00	4,00	7,05	9,98
6,00	4,09	7,06	9,91
7,00	4,01	7,04	9,94
8,00	3,95	6,99	9,95
9,00	4,07	7,04	9,98
10,00	4,08	7,08	9,96

FONTE: Autoria própria (2021).

Através da análise dos dados da Tabela 11 é demonstrado que a variação do pH com o uso do coagulante extraído da semente de *Moringa oleifera* é pequena,

variando menos de um décimo de unidade de pH nas diferentes concentrações e pH iniciais, assim demonstrando que o uso deste coagulante não influenciou no pH.

Segundo Balbinoti et al. (2018), o emprego da solução coagulante de *Moringa oleifera* no tratamento não gera mudanças na relação H^+ e OH^- da solução, não influenciando no pH final do líquido tratado.

Camacho et al. (2017) destaca o fato do coagulante não influenciar o pH independente da concentração utilizada como um benefício importante, uma vez que isso reduz o custo com possível correção posterior do pH no tratamento de água.

O comportamento do pH quando associado a *Moringa oleifera* como coagulante tem apresentado pouca ou nenhuma variação do parâmetro em estudos de tratamento de água para abastecimento, isso devido ao fato que os coagulantes orgânicos causam a neutralização das moléculas e não consomem alcalinidade (FORMENTINI-SCHMITT, 2014; GANDIWA et al., 2020)

5.1.2 Coagulante: Tanino

Na Tabela 12 é apresentado os dados médios de porcentagem de remoção do 2,4-D através da aplicação do coagulante tanino.

TABELA 12 – Porcentagem de remoção do 2,4-D utilizando o coagulante tanino.

Concentração de coagulante (mg.L ⁻¹)	pH		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0,25	-1,57	4,00	-1,98
0,50	0,61	2,94	-3,57
1,00	-2,18	4,24	-5,03
2,00	-5,21	2,12	-7,54
3,00	-9,32	0,71	-13,49
4,00	-12,35	-3,06	-16,01
5,00	-14,77	-9,41	-17,46
6,00	-16,10	-14,59	-21,69
7,00	-17,55	-21,06	-24,60
8,00	-19,73	-18,70	-27,38
9,00	-21,79	-23,88	-30,82
10,00	-24,82	-26,12	-35,85

FONTE: Autoria própria (2021).

Observa-se ao analisar os dados da Tabela 12 que o comportamento dos resultados demonstrou que os valores de porcentagem de eficiência de remoção do 2,4-D se tornaram menores com o aumento da quantidade de coagulante tanino aplicado.

Em condição de pH ácido a remoção máxima obtida foi menor do que 1% quando utilizado a concentração de 0,50 mg.L⁻¹ de tanino, sendo que nas demais concentrações de coagulante foi observado que não ocorreu eficiência de remoção, como no caso da dosagem de 10mg.L⁻¹ que teve um aumento de 24,8% no parâmetro.

Nos ensaios com pH neutro os resultados apresentaram eficiência de remoção nas concentrações variando de 0,25 mg.L⁻¹ a 3,00 mg.L⁻¹ e acima desses valores não foi obtido remoção do 2,4-D. Os dois maiores valores de remoção obtidos foram 4% e 4,2% para as respectivas concentrações de 0,25 e 1,00 mg.L⁻¹ de tanino.

Em todas as concentrações de tanino combinado com pH básico este não apresentou eficiência de remoção, sendo a variação dos valores encontrados após os ensaios de 2 a 35,8% maior do que o valor medido inicialmente.

Para melhor compreensão dos resultados obtidos realizou-se a Análise de Variância (ANOVA) e os valores obtidos com a anova são apresentados na Tabela 13.

TABELA 13 – Resultado da ANOVA para os ensaios com tanino.

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Concentração	7121,969	11	647,4517	381,4748	8,38E-34	2,066608
pH	886,8962	2	443,4481	261,2771	3,68E-22	3,259446
Concentração x pH	281,5089	22	12,79586	7,539246	6,90E-08	1,845105
Dentro	61,1004	36	1,697233			
Total	8351,475	71				

FONTE: Autoria própria (2021).

Em todos os casos observa-se que o valor-P é menor do que 0,05 referente ao nível de significância de 5%, assim indicando que ocorreu diferença significativa nos dois fatores analisados e também entre os fatores. Sendo assim, foi necessário a realização do teste de Tukey.

Os resultados do teste de Tukey para os ensaios com tanino são apresentados nas Tabela 14 e 15, sendo que a Tabela 14 abrange os resultados

para diferença significativa para pH dentro das concentrações e a Tabela 15 referentes aos resultados da concentração dentro dos pH.

TABELA 14 – Resultado estatístico do teste de Tukey para pH em cada concentração.

	pH 4	pH 7	pH 10
Concentração de coagulante (mg.l ⁻¹)			
0,25	b	a	b
0,50	a	a	b
1,00	b	a	b
2,00	b	a	b
3,00	b	a	c
4,00	b	a	c
5,00	b	a	b
6,00	a	a	b
7,00	b	a	c
8,00	a	a	b
9,00	a	a	b
10,00	a	a	b

FONTE: Autoria própria (2021).

TABELA 15 – Resultado estatístico do teste de Tukey para concentração em cada pH.

	Concentração de coagulante (mg.L ⁻¹)																				
	0,25	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00									
pH 4	a	a	a	b	c	c	d	d	e	e	e	f	f	f	g	g	g	h	h	i	i
pH 7	a	a	a	a	a	b	b	c	d	d	e	e	f	f	g	g					
pH 10	a	a	a	b	b	c	c	c	d	d	e	e	f	f	g	g					

FONTE: Autoria própria (2021).

O resultado apresentado na Tabela 14 demonstra que os melhores valores foram encontrados com condição pH neutro, porém em algumas concentrações os valores de remoção do 2,4-D apresentaram-se estatisticamente iguais para os obtidos com pH 4, por exemplo, nos valores acima de 8 mg.L⁻¹.

Ao avaliar os resultados observa-se que os resultados obtidos com pH básico não apresentou nenhum valor estatisticamente igual com os valores obtidos com pH neutro, porém em algumas situações ele apresentou valores estatisticamente iguais aos valores obtidos em pH ácido, como por exemplo na concentração de 5,00 mg.L⁻¹.

Considerando os dados da Tabela 14 é possível afirmar que o uso do pH neutro é qual apresenta os melhores valores independente da concentração de tanino aplicado.

Ao avaliar os resultados do teste de Tukey da Tabela 15 realizado dentro de cada valor de pH, observa-se que em todos os casos as concentrações entre 0,25 e 1,00 mg.L⁻¹ foram estatisticamente iguais.

Diante dos resultados obtidos é possível afirmar que o tanino apresenta baixo valor de remoção do contaminante 2,4-D, porém vale destacar que a melhor condição encontrada foram com o uso do pH neutro e com concentrações variando de 0,25 mg.L⁻¹ e 3,00 mg.L⁻¹.

Os valores médios de pH medidos após os ensaios são apresentados na Tabela 16.

TABELA 16 – Valores médio de pH após a realização do ensaio com tanino.

Concentração de coagulante (mg.L ⁻¹)	pH		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0,25	4,12	7,15	9,99
0,50	4,13	7,06	9,99
1,00	4,14	7,03	9,93
2,00	4,13	7,08	9,90
3,00	4,09	7,08	10,03
4,00	4,11	7,04	10,00
5,00	4,06	7,09	10,10
6,00	4,11	7,07	10,04
7,00	4,05	7,01	10,04
8,00	4,12	7,01	10,04
9,00	4,04	7,07	10,02
10,00	4,10	7,03	9,99

FONTE: Autoria própria (2021).

Os tratamentos utilizando o coagulante tanino não apresentou grande variação no parâmetro pH, apresentado variações menores do que 0,2 unidades.

O resultado já era esperado, uma vez que a fabricante do produto já destacava que o uso do tanino não altera o valor do pH do meio, isso pelo fato do produto não consumir alcalinidade.

O comportamento semelhante do parâmetro pH com o uso do tanino já foi encontrado em alguns estudos no tratamento de água e efluente, como um dos estudos realizado por Arantes et al. (2014) com o uso do tanino como auxiliar no processo de filtração com geotêxtil sintético não tecido, em que o pH neste estudo teve variações menores do que uma unidade de pH. Esse comportamento também pode ser destacado nos trabalhos de Siqueira (2018), Stroher et al. (2013), Choy et al. (2014), Hameed et al. (2016) e Santos et al. (2020).

No trabalho de Schmitt, Rodrigues e Oliveira (2021) é chamado a atenção para o fato que o pH da água tratada com o tanino não tem alteração significativa no parâmetro, proporcionando uma vantagem de não necessitar de correção do pH.

5.1.3 Coagulante: Cloreto férrico

Os valores médios de porcentagem de remoção do contaminante 2,4-D com o uso do coagulante cloreto férrico é apresentado na Tabela 17.

TABELA 17 – Porcentagem de remoção do 2,4-D utilizando o coagulante cloreto férrico.

Concentração de coagulante (mg.L ⁻¹)	pH		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0,25	24,57	11,00	-0,24
0,50	20,54	16,38	2,81
1,00	15,89	15,77	-3,91
2,00	14,55	8,56	-8,56
3,00	8,92	5,26	-15,89
4,00	2,32	1,71	-16,63
5,00	-1,59	-4,40	-22,74
6,00	-11,98	-11,98	-29,46
7,00	-16,14	-18,95	-31,79
8,00	-23,47	-25,06	-37,04
9,00	-28,85	-29,71	-42,91
10,00	-33,25	-35,70	-45,84

FONTE: Autoria própria (2021).

As concentrações inferiores a 4,00 mg.L⁻¹ de cloreto férrico com pH neutro ou ácido se destacaram das demais condições, uma vez que os resultados de remoção foram obtidos principalmente nestas condições, sendo que quanto menor a concentração, maior foram os valores de remoção obtidos.

Ao avaliar os resultados com pH ácido é possível observar nitidamente o efeito inverso na remoção que ocorre ao aumentar da concentração do coagulante. Ao utilizar a menor concentração de 0,25 mg.L⁻¹ de cloreto férrico é obtido o melhor de remoção de 2,4-D com 24,6% de redução do valor, ao ir aumentando a concentração do coagulante a eficiência vai reduzindo até que deixa de ser eficiente a partir da dosagem de 5,00 mg.L⁻¹ de coagulante.

O comportamento dos resultados com pH neutro é bastante semelhante, porém com valores de remoção menores. O melhor resultado com pH neutro é obtido com a dosagem de 0,50 mg.L⁻¹ de cloreto férrico com redução de 16,38%.

O pH básico foi qual apresentou resultados menos expressivos, apresentando apenas um ponto de eficiência de remoção, sendo a dosagem de 0,50 mg.L⁻¹ de cloreto férrico com remoção de 2,81%. Com o aumento da quantidade de coagulante ocorre um efeito negativo no parâmetro de remoção em todos os casos, porém ao combinar o pH básico com a dosagem de 10mg.L⁻¹ de cloreto férrico ocorreu o aumento de 46%.

Para melhor avaliação do comportamento, foi realizado a análise de variância (ANOVA) para ver quais parâmetros possuía diferença significativa, sendo os resultados finais apresentado na Tabela 18.

TABELA 18 – Resultado da ANOVA para os ensaios com cloreto férrico.

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Concentração	21890,94	11	1990,085	346,4236	4,66E-33	2,066608
pH	4766,557	2	2383,279	414,8686	1,38E-25	3,259446
Concentração x pH	331,611	22	15,07323	2,623868	0,00494	1,845105
Dentro	206,8077	36	5,744659			
Total	27195,92	71				

FONTE: Autoria própria (2021).

Conforme os resultados da Tabela 18, observa-se que em todos os casos o p-valor encontrado foi menor do que 0,05 indicando que ocorreu diferença

significativa dentro de cada fonte de variação analisada, sabendo-se disto realizou-se o teste de Tukey.

Os resultados do teste de Tukey para os ensaios com cloreto férrico é apresentado nas Tabelas 19 e 20, sendo que a Tabela 19 é o teste de Tukey das concentrações dentro de cada pH e a Tabela 20 dos pH dentro das concentrações.

TABELA 20 – Resultado estatístico do teste de Tukey para concentração em cada pH.

		Concentração de coagulante (mg.L ⁻¹)											
		0,25	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
pH 4	a	a											
		b	b	b									
			c	c	c								
					d	d							
						e	e						
									f	f	f		
										g	g		
											h	h	
												i	i
pH 7	a	a	a	a									
	b			b	b								
				c	c	c							
						d	d						
							e	e					
								f	f				
									g	g			
										h	h		
											i	i	
pH 10	a	a	a										
	b		b	b									
				c	c	c							
					d	d	d						
							e	e					
								f	f	f			
										g	g		
											h	h	

FONTE: Autoria própria (2021).

TABELA 19 – Resultado estatístico do teste de Tukey para pH em cada concentração.

	pH 4	pH 7	pH 10
0,25	a	b	c
0,50	a	a	b
1,00	a	a	b
2,00	a	b	c
3,00	a	a	b
4,00	a	a	b
5,00	a	a	b
6,00	a	a	b
7,00	a	a	b
8,00	a	a	b
9,00	a	a	b
10,00	a	a	b

FONTE: Autoria própria (2021).

Os dados da Tabela 19 demonstraram que em todas as faixas de pH as concentrações de coagulante cloreto férrico possuíram diferença significativa em diversas comparações entre as concentrações. Em todos os casos os valores 0,25 e 0,50 mg.L⁻¹ foram considerados iguais estatisticamente, sendo que no pH 10 essa igualdade estatística se deu até concentração de 1,00 mg.L⁻¹ e no pH 7 até 2,00 mg.L⁻¹.

Conforme os resultados da Tabela 20 os valores de pH em todos os casos possuem diferença do valor básico (pH=10) dos demais pH, porém os valores 4 e 7 de pH foram estatisticamente iguais em quase todas as concentrações, apenas se diferenciando nas concentrações 0,25 e 2,00 mg.L⁻¹ de coagulante de cloreto férrico.

Não foram encontrados estudos com o uso do cloreto férrico na remoção do 2,4-D, porém o seu uso na remoção de outros produtos pode ser destacado em pesquisas de Stackelberg et al. (2007) que avaliaram o uso do coagulante cloreto férrico na remoção do herbicida Metolacoloro e do inseticida Diazinon e seus resultados apresentaram que tal coagulante apresentou capacidade de remover 28% do herbicida e 34% do inseticida, sendo que os resultados foram obtidos com pH levemente ácido (4,5 – 5,5) e com dosagens variando de 20 a 45 mg.L⁻¹ de cloreto férrico.

A remoção do herbicida Ácido Clofíbico com o uso do cloreto férrico também foi estudada por Ternes et al. (2002) resultando em máximas de 10% de remoção

através do processo de coagulação, sendo a condição aplicada por ele de pH 7,5 e concentração de 40 mg.L⁻¹.

Outro parâmetro analisado foi o comportamento do pH após o uso dos coagulantes, na Tabela 21 por sua vez é apresentada os valores médios medidos após a realização dos ensaios com cloreto férrico.

TABELA 21 – Valores médio de pH após a realização do ensaio com cloreto férrico.

Concentração de Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0,25	3,95	7,06	9,64
0,50	3,93	7,06	9,66
1,00	4,01	7,09	9,58
2,00	3,99	7,04	9,50
3,00	4,00	7,02	9,54
4,00	4,06	7,08	9,53
5,00	3,89	7,16	9,50
6,00	3,83	7,10	9,50
7,00	3,82	7,08	9,52
8,00	3,82	7,07	9,58
9,00	3,75	7,08	9,51
10,00	3,82	7,07	9,51

FONTE: Autoria própria (2021).

Os resultados da Tabela 21 demonstram os valores finais médios do pH e ao analisar os valores de pH ácido observa-se que ele variou pouco uma vez que o valor inicial era 4 e o resultados finais de 3,75 até 4,06. O pH básico também apresentou pouca variação do parâmetro, uma vez que os valores obtidos após os ensaios variaram menos de 0,2 unidades em relação ao valor inicial, sendo que maior diferença ocorreu com aplicação de 5,00 mg.L⁻¹ com pH final de 7,16.

Os ensaios com pH básico por sua vez apresentaram a maior variação do parâmetro em relação ao valor inicial, apresentando resultados de 9,50 a 9,66 após o uso do cloreto férrico.

Mohamed et al. (2020) demonstraram seus estudos que existe uma relação entre a dosagem do coagulante cloreto férrico e a redução do parâmetro pH, isso devido ao consumo da alcalinidade presente no meio.

5.1.4 Coagulante: Sulfato de Alumínio

Os dados dos ensaios de remoção do 2,4-D com a utilização do coagulante sulfato de alumínio é apresentado na Tabela 22:

TABELA 22 – Porcentagem de remoção do 2,4-D utilizando o coagulante sulfato de alumínio.

Concentração de coagulante (mg.L ⁻¹)	pH		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0,25	-1,58	10,91	-6,06
0,50	-0,13	10,32	-3,58
1,00	0,26	6,79	-5,65
2,00	2,10	11,06	-2,20
3,00	3,41	10,18	-4,27
4,00	-0,79	11,65	-1,53
5,00	-2,36	5,31	-1,10
6,00	-0,53	5,02	-0,83
7,00	0,39	9,44	-0,28
8,00	-0,39	6,64	-0,55
9,00	0,92	6,20	1,24
10,00	1,71	7,08	-1,79

FONTE: Autoria própria (2021).

Na Tabela 22 são apresentados valores de remoção do 2,4-D em diferentes pH e dosagem de coagulante sulfato de alumínio, onde é possível observar que quando aplicado com pH 7 é possível obter remoção do contaminante em todas as concentrações de dosagem avaliadas dentro deste pH. Observa-se que o ponto de maior remoção do contaminante com pH neutro ocorreu com dosagem de 4,00 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio, sendo obtido valor de 11,65%. Valores semelhantes também foram obtidos com concentrações menores de coagulante.

Os resultados de remoção do 2,4-D na condição de pH ácido demonstrou alguns pontos de eficiência, sendo possível observar que as eficiências encontradas nesta condição variaram dependendo da concentração de coagulante e que a máxima eficiência foi 3,41% com 3,00 mg.L⁻¹, porém algumas dosagens não apresentaram eficiência, por exemplo a dosagem de 5,00mg.L⁻¹ que indicou um aumento de 2,36% no parâmetro analisado.

A condição básica foi qual apresentou os menores resultados, sendo que na maioria dos casos a dosagem de coagulante não demonstrou eficiência. O único caso que ocorreu eficiência com a aplicação do sulfato de alumínio com pH 10 foi quando aplicado a dosagem de 9,00 mg.L⁻¹ sendo possível obter 1,24% de remoção.

Para melhor avaliação dos resultados foi realizado a análise de variância (ANOVA) e os resultados apresentados na Tabela 23.

TABELA 23 – Resultado da ANOVA para os ensaios com sulfato de alumínio.

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Concentração	77,04575	11	7,004159	1,559812	0,153398	2,066608
pH	1476,337	2	738,1684	164,3886	7,89E-19	3,259446
Concentração x pH	220,1462	22	10,00664	2,228459	0,015902	1,845105
Dentro	161,6539	36	4,490386			
Total	1935,183	71				

FONTE: Autoria própria (2021).

Os resultados do p-valor demonstraram que a concentração do coagulante não apresentou diferença significativa, uma vez que o valor foi maior que 0,05. O pH e a interação entre concentração x pH apresentaram diferença significativa nos resultados de remoção, demonstrando que esses fatores de fato interferem no resultado obtido.

Sabendo que o parâmetro pH possui diferença significativa, submeteu-se os dados ao teste de Tukey e obteve-se a Tabela 24.

TABELA 24 – Resultado estatístico do teste de Tukey para pH em cada concentração.

		pH 4	pH 7	pH 10
Concentração de coagulante (mg.l ⁻¹)	0,25	b	a	b
	0,50	b	a	b
	1,00	b	a	b
	2,00	b	a	b
	3,00	b	a	b
	4,00	b	a	b
	5,00	b	a	b
	6,00	b	a	b
	7,00	b	a	b
	8,00	b	a	b
	9,00	b	a	a b
10,00	b	a	b	

FONTE: Autoria própria (2021).

A Tabela 24 demonstra que os resultados obtidos com pH 7 apresentaram a diferença significativa com todos os resultados encontrados em condição ácida, uma vez que apresentam letras distintas. Os resultados obtidos em condição ácida e básica apresentam resultados significativos iguais entre si, em todas as concentrações analisadas neste estudo. Ao comparar os resultados em condição de pH neutro com a condição de pH básica observa-se que somente na concentração de 9 mg.L⁻¹ o resultado do pH 7 se tornou significativamente igual. Com base nisso é possível afirmar que o pH mais adequado nesse caso foi o pH neutro.

A remoção do 2,4-D utilizando o tratamento convencional com aplicação de sulfato de alumínio não possui resultados significantes na remoção deste contaminante, sendo sempre destacado a importância de outra tecnologia para efetiva remoção (LEAL 2013; GORZA, 2012).

O uso do coagulante sulfato de alumínio no processo de remoção de agrotóxicos também foi realizado em pesquisas desenvolvidas por Westerhoff et al. (2005), e nestes estudos obtiveram resultados indicando a capacidade de remoção de 36% para Heptacloro, de 49% para Aldrin e de 24% para Clodarno, isso em condições de pH 6,8 e dosagem de 78 mg.L⁻¹ de coagulante.

O parâmetro pH foi acompanhando durante o estudo, sendo ele medido ao início e após cada ensaio, é possível observar os valores médios na Tabela 25.

TABELA 25 – Valores médio de pH após a realização dos ensaios com sulfato de alumínio.

Concentração de Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0,25	4,10	6,90	9,98
0,50	4,09	6,87	9,79
1,00	4,10	6,92	9,84
2,00	4,11	6,86	9,68
3,00	4,05	6,92	9,61
4,00	4,03	6,93	9,60
5,00	4,05	6,86	9,47
6,00	4,00	6,92	9,38
7,00	4,01	6,97	9,25
8,00	4,01	6,93	9,18
9,00	4,07	6,97	8,96
10,00	4,04	6,96	8,82

FONTE: Autoria própria (2021).

Observa-se na Tabela 25 que o uso do sulfato de alumínio com valor de pH iniciais 4 se manteve bastante estável, não apresentando grandes variações, sendo que neste caso não ocorreu redução do parâmetro, ocorrendo variação média de no máximo 0,1 unidade de pH.

Os valores do pH encontrado após os ensaios em condição neutra apresentaram valores de médios variando de 6,86 a 6,97, demonstrando uma pequena redução nos valores de pH.

A variação do pH por sua vez demonstrou um comportamento mais expressivo quando os ensaios foram iniciados com pH básico, neste caso os valores de pH demonstraram redução conforme a quantidade de coagulante era adicionada nos jarros, assim variando de 9,98 a 8,82.

Segundo Gandiwa et al. (2020) ao analisar o efeito do pH ao aplicar o coagulante sulfato de alumínio também observou redução no parâmetro, sendo que isso ocorre devido ao processo de hidrólise que libera íon H⁺. O efeito de redução do pH é comum quando adicionado o sulfato de alumínio, pois esse já é considerado um efeito característico do coagulante, isso devido ao consumo das hidroxilas (Di Bernardo e Dantas, 2005).

O comportamento de redução do pH também ocorreu nos estudos de Schmitt et al. (2021) onde notaram que o pH variou de 7,0 até 5,0 conforme aumento da dosagem do sulfato de alumínio, tendo destacado a necessidade de adição de algum agente alcalinizador quando aplicado elevada dosagem.

5.2 ETAPA 2 – ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.2.1 Análise de massa de bioissorvente

Os resultados da análise de massa de bioissorvente da casca de semente de *Moringa oleifera* são apresentados na Tabela 26, sendo que neste ensaio foi fixado a velocidade de agitação em 180rpm, a temperatura em 30°C, a concentração de 10 mg.L⁻¹ de 2,4-D e pH 6. O ensaio da análise de massa é importante para determinação da quantidade de bioissorvente para obtenção da melhor capacidade de adsorção.

TABELA 26 – Resultado da análise da massa de adsorvente.

Adsorvente (g)	Concentração Final (mg.L ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)
0,02	4,05	7,92
	3,96	
0,04	3,69	4,09
	3,90	
0,05	3,57	3,37
	3,63	
0,1	3,36	1,79
	3,01	
0,2	2,95	0,92
	3,10	
0,3	2,92	0,61
	3,18	
0,5	3,96	0,32
	3,99	

FONTE: Autoria própria (2021).

Observou-se na Tabela 26 que o valor de capacidade de adsorção do bioadsorvente apresentou diminuição conforme aumentou-se as massas de adsorvente, apresentando uma relação inversamente proporcional.

Conforme Quesada et al. (2019) o motivo da capacidade de adsorção diminuir com o aumento da quantidade de massa de bioadsorvente pode ser explicada pela maior quantidade e disponibilidade de sítios de ligação à medida que aumenta a massa do adsorvente, o que não permite determinar a capacidade máxima de adsorção porque os sítios ainda disponíveis não estão saturados.

Com o objetivo de achar a máxima capacidade de adsorção da casca da semente de *Moringa oleifera* para ser utilizado posteriormente no Planejamento Experimental de Plackett e Burman, observou-se que os maiores valores de q_e foram obtidos com o uso de 0,02, 0,04 e 0,05g de bioadsorvente.

5.2.2 Planejamento experimental de Plackett e Burman

O Planejamento Experimental de Plackett e Burman considerando os três fatores inicialmente proposto (velocidade de agitação, pH e quantidade de massa de bioadsorvente) é de grande importância para se estabelecer a condição ideal para

obtenção dos melhores resultados de capacidade de adsorção (q_e). Na Tabela 27 é demonstrado as condições de cada ensaio e os valores de q_e encontrados para cada combinação.

TABELA 27 – Resultado do ensaio de adsorção.

Teste	Agitação (rpm)	pH	Biossorvente (g)	q_e (mg.g ⁻¹)
1	120	7	0,02	4,27
2	120	7	0,04	4,42
3	120	7	0,05	3,68
4	120	4	0,02	10,01
5	120	4	0,04	5,43
6	120	4	0,05	4,37
7	120	10	0,02	2,70
8	120	10	0,04	2,70
9	120	10	0,05	2,89
10	150	7	0,02	6,13
11	150	7	0,04	4,54
12	150	7	0,05	3,82
13	150	4	0,02	9,01
14	150	4	0,04	4,88
15	150	4	0,05	4,00
16	150	10	0,02	4,53
17	150	10	0,04	4,03
18	150	10	0,05	3,32
19	180	7	0,02	7,70
20	180	7	0,04	6,29
21	180	7	0,05	5,36
22	180	4	0,02	10,71
23	180	4	0,04	7,03
24	180	4	0,05	5,67
25	180	10	0,02	1,09
26	180	10	0,04	2,32
27	180	10	0,05	2,26

FONTE: Autoria própria (2021).

Observa-se na Tabela 27 que os valores de q_e apresentaram bastante variação, o menor valor encontrado foi de 1,09 mg.g⁻¹ para a condição de 0,02g de adsorvente, velocidade de agitação de 180rpm e pH 10, enquanto o maior valor foi

de $10,71 \text{ mg.g}^{-1}$ para a condição de $0,02 \text{ g}$ de adsorvente, velocidade de agitação de 180 rpm e $\text{pH } 4$, assim demonstrando grande variabilidade de resultado..

A variação do pH é um parâmetro que mais pode gerar influência no resultado de capacidade de adsorção, os resultados dos ensaios com condição de pH básico ($\text{pH } 10$) apresentou os menores valores de variação de $1,09$ até $4,53 \text{ mg.g}^{-1}$, no caso da condição de pH neutro ($\text{pH } 7$) os valores já variaram de $3,68$ até $7,70 \text{ mg.g}^{-1}$ e na condição de pH ácido ($\text{pH } 4$) a variação no q_e foi de $4,00$ até $10,71 \text{ mg.g}^{-1}$.

Ao analisar os resultados obtidos é possível observar que os três melhores resultados, aqueles com maiores capacidade de adsorção (q_e) apresentam duas condições semelhantes, sendo comum a quantidade de massa de biossorvente de $0,02 \text{ g}$ e o pH inicial ácido. Deste modo definiu que a melhor condição para a realização dos ensaios seriam $\text{pH} = 4$, agitação de 180 rpm e $0,02 \text{ g}$ de biossorvente.

Dehghani (2014) também analisou a capacidade máxima de um carvão ativado granular modificado na remoção do 2,4-D sob o efeito da variação do pH e da massa de adsorvente, os resultados obtidos por ele demonstraram um comportamento semelhante, sendo que no estudo dele ao aumentar da pH de 3 para 9 o adsorvente possuía redução de 35% na capacidade de adsorção, indo $0,2825 \text{ mg.g}^{-1}$ para $0,18 \text{ mg.g}^{-1}$ ao variar o valor do pH , e ao aumentar a dosagem de massa de adsorvente também ocorria redução dessa capacidade de $0,525 \text{ mg.g}^{-1}$ com $0,1 \text{ g}$ de adsorvente até $0,1575 \text{ mg.g}^{-1}$ com $0,4 \text{ g}$ de adsorvente.

Ao analisar a influência de diferentes fatores ao utilizar a casca de semente de *Moringa oleifera* no processo de adsorção para remoção do herbicida Diuron, estudos de Souza (2016) observou que os parâmetros pH , massa de biossorvente e velocidade de agitação geraram efeitos significativos no resultado final de suas pesquisas.

O estudo realizado por Njoku et al. (2015) com o carvão ativado feito do Langsat para remover o 2,4-D também apresentou melhores resultados de adsorção do herbicida quando o pH apresentava valores ácidos, uma vez que a quantidade adsorvida ia diminuído gradativamente com o aumento do pH .

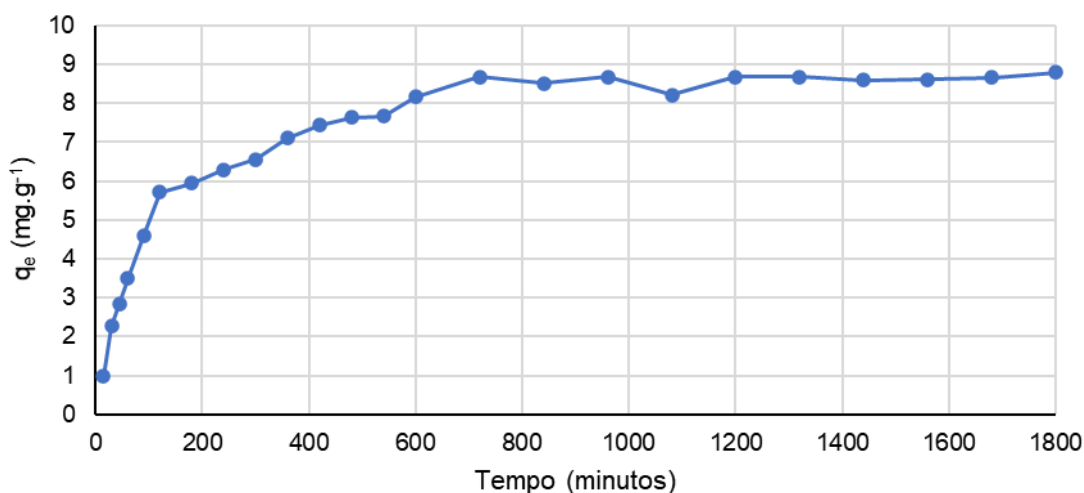
O aumento na velocidade de agitação tende a causar redução na resistência de transferência entre o adsorvente e o meio aquoso, assim aumentando a taxa de adsorção, de acordo com Crini e Badot (2008).

5.2.3 Estudo de cinética

O estudo da cinética é muito importante para determinação do tempo necessário para alcançar o equilíbrio da reação, sendo um fator extremamente importante para atingir a taxa máxima de adsorção do herbicida.

Na Figura 11 é apresentado a capacidade adsortiva do contaminante 2,4 -D pelo biossorvente feito da casca de semente de *Moringa oleifera* em relação ao tempo de contato.

FIGURA 11 – Valores da capacidade de adsorção ao longo do tempo.



FONTE: Autoria própria (2021).

Na Figura 11 observa-se que o biossorvente da casca de semente de *Moringa oleifera* apresenta um crescimento mais intenso na capacidade adsorptiva nos primeiros 120 minutos de contato, reduzindo posteriormente a velocidade no aumento da capacidade de adsorção do contaminante dentro dos intervalos de 120 a 720 minutos, e se estabilizando em seguida, onde a partir deste tempo de contato a solução e biossorvente atinge o equilíbrio. Desta forma é possível afirmar que o equilíbrio da adsorção deste estudo é obtido após 720 minutos de interação do adsorvente com o adsorvato em constante agitação.

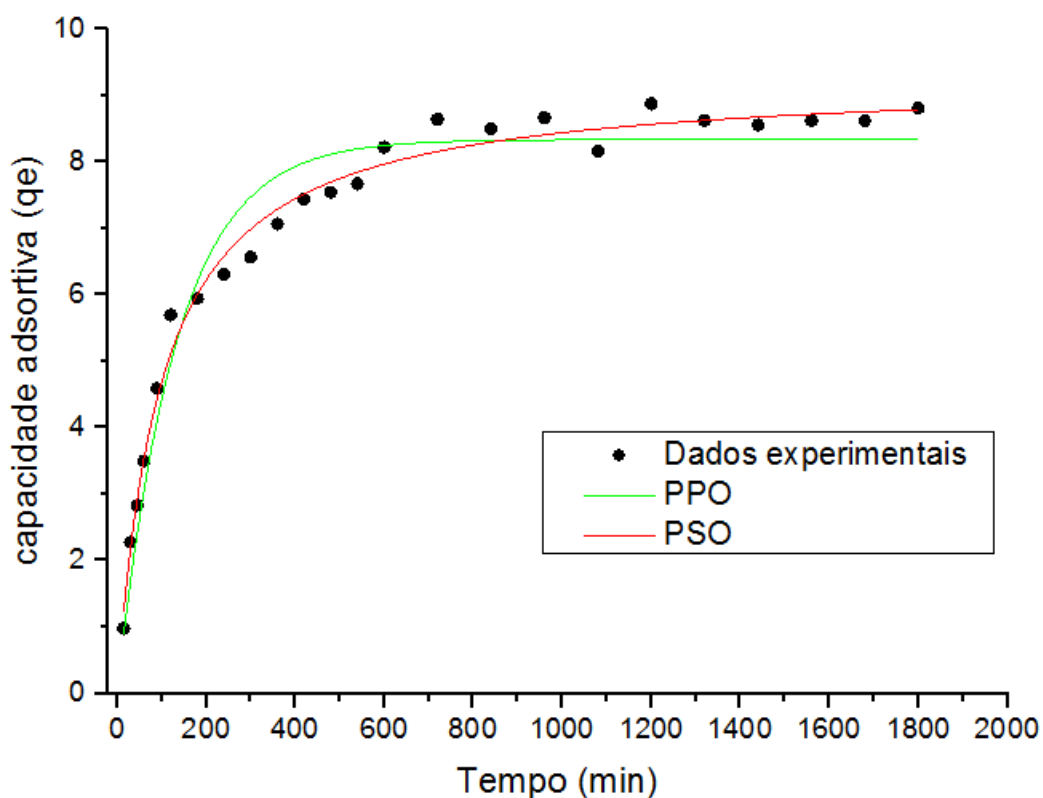
O tempo necessário para obtenção do equilíbrio em estudos de Alberti (2019) para remoção do 2,4-D com o uso de carvão ativado apresentou valores semelhantes ao estudo em questão, variando de 360 a 720 minutos dependendo da faixa de temperatura. O processo de adsorção com bagaço de cana-de-açúcar,

casca de coco e endocarpo de coco babaçu em pesquisas realizadas por Brito et al. (2020) para remoção do 2,4-D apresentou um tempo maior para ocorrer o equilíbrio da reação, com tempo aproximado de 1880 minutos.

O uso de bioissorvente da casca da semente de *Moringa oleifera* também foi utilizado na remoção de outros herbicidas, como por exemplo no estudo de Cusioli et al. (2019) na remoção de Atrazina com resultados de equilíbrio da reação aos 1200 minutos e no estudo de Bezerra et al. (2018) na remoção do Diuron com tempo de equilíbrio variando de 900 minutos para concentração de 5 mg.L⁻¹ e 1080 minutos para concentração de 10 mg.L⁻¹.

Para o melhor entendimento do mecanismo da cinética do processo da adsorção foi aplicada a regressão não linear dos modelos Pseudo Primeira Ordem (PPO) e Pseudo Segunda Ordem (PSO). O gráfico com o ajuste dos modelos aos dados experimentais é apresentado na Figura 12 e os valores obtidos são apresentados na Tabela 28.

FIGURA 12 – Ajuste dos dados experimentais aos modelos de PPO e de PSO.



FONTE: Autoria própria (2021).

TABELA 28 – Dados dos valores dos modelos cinéticos.

Modelos Cinéticos			
Pseudo	Primeira Ordem	Pseudo Segunda Ordem	
q_e (mg.L ⁻¹)	8,3319 ± 0,1366	q_e (mg.L ⁻¹)	9,2594 ± 0,1054
K1 (min ⁻¹)	0,0075	K2	0,0011
R ²	0,9552	R ²	0,9876
X ²	0,2431	X ²	0,0673

FONTE: Autoria própria (2021).

Ao avaliar os resultados encontrados para ajuste dos dados experimentais para os modelos de PPO e PSO observa-se que entre os valores encontrados para o coeficiente de correlação (R^2) foi maior para o modelo de segunda ordem.

O modelo de Pseudo Segunda Ordem sugere que o mecanismo do processo de adsorção é a quimiossorção, desta forma a interação entre o adsorvato e o adsorvente ocorre através do compartilhamento ou troca de elétrons, assim resultando na ocorrência de monocamada através de forças covalentes e de trocas iônicas (MAKSIN et al., 2012; NASCIMENTO et al., 2014).

Ao analisar o comportamento dos modelos cinéticos de Pseudo Primera e Pseudo Segunda Ordem foi observado por Febrianto *et al.* (2009) que o modelo de Pseudo Segunda Ordem foi o que melhor representou os processos de adsorção com bioissorvente.

Estudos como de Brito et al. (2020) na remoção do 2,4-D com o uso de bagaço de cana-de-açúcar, casca de coco e endocarpo de coco babaçu também teve como melhor ajuste o modelo de Pseudo Segunda Ordem nos três materiais analisados.

5.2.4 Estudo de equilíbrio

O estudo do equilíbrio e da termodinâmica é muito importante para compreensão da influência da temperatura e da concentração do adsorvato na capacidade de remoção do bioissorvente.

Na Tabela 29 é apresentado os dados dos ensaios com diferentes concentrações do contaminante e da temperatura.

TABELA 29 – Capacidade de adsorção (mg.L^{-1}) em diferentes concentrações de adsorvato e temperatura.

Concentração do adsorvato (mg.L^{-1})	Temperatura		
	25°C	35°C	45°C
5	4,93	4,46	4,06
10	8,43	8,09	7,37
20	14,58	15,85	14,73
40	26,45	24,83	25,52
60	32,74	25,11	31,99
80	39,43	31,70	35,71
120	50,97	40,92	47,99
180	61,76	61,20	58,04
240	73,66	72,17	70,67
320	77,38	75,15	71,43

FONTE: Autoria própria (2021).

Os resultados da Tabela 29 demonstram que a capacidade de adsorção do biossorvente aumenta conforme a concentração do adsorvato de 5mg.L^{-1} até 320mg.L^{-1} , ao contrário do que acontece quando se aumenta a temperatura de 25°C a 45°C .

Os resultados de Alberti (2019) na remoção do herbicida 2,4-D através do carvão ativado feito de escama de peixe também apresentou melhores resultados em temperaturas mais baixas, sendo que ele destaca que isso é uma característica dos processos exotérmicos.

A elevação da capacidade de adsorção devido a maior concentração inicial do adsorvato ocorre devido a relação força-motriz que aumenta junto com a concentração (CLARK, 2010).

Os dados experimentais demonstrados Tabela 29 foram aplicados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo que as isotermas de adsorção refletem a relação específica entre a concentração do contaminante e a capacidade de adsorção do adsorvente, assim possibilitando avaliar qual o tipo de interação ocorre na reação.

Os ajustes obtidos através da regressão não linear dos dados da Tabela 29 são apresentados na Figura 13 e os valores obtidos com ajustes são apresentados na Tabela 30.

TABELA 30 – Parâmetros dos modelos de isotermas de equilíbrio.

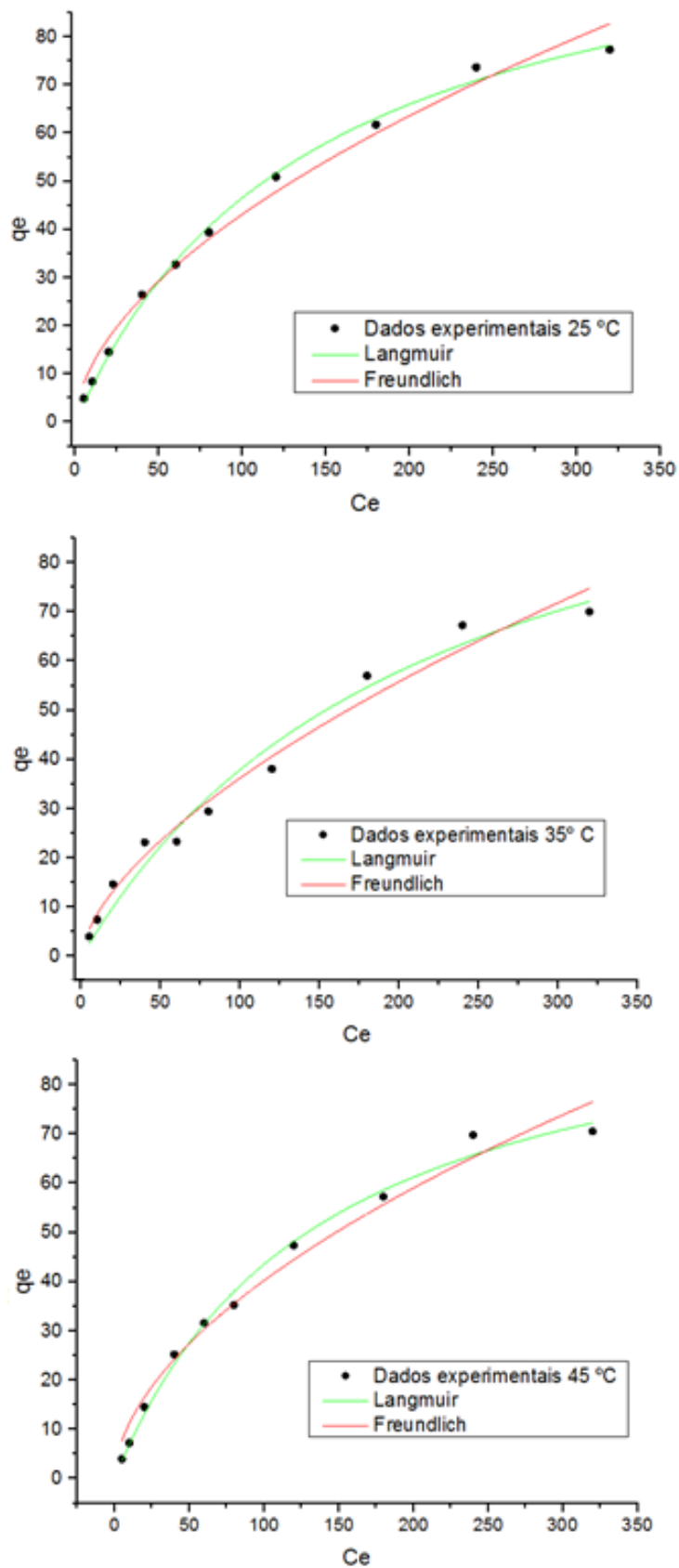
Modelos	Parâmetros	Temperatura		
		25°C	35°C	45°C
Langmuir	q_{\max}	113,11	130,79	104,59
	K_L	0,0070	0,0045	0,0073
	R^2	0,9967	0,9757	0,9925
Freundlich	K_F	3,2838	2,2312	3,1873
	N_F	1,7877	1,6103	1,8075
	R^2	0,9846	0,9782	0,9783

FONTE: Autoria própria (2021).

Observa-se na Tabela 30 que os melhores ajustes do coeficiente de correlação (R^2) para os dados dos ensaios realizados a 25°C e 45°C ocorreram para o modelo de Langmuir, enquanto que para os ensaios de 35°C os valores do coeficiente foram quase iguais para os dois modelos. Dentre todas condições analisadas o melhor ajuste ocorreu na temperatura de 25°C, com coeficiente de 0,9967 encontrado para o modelo de Langmuir. O modelo de Langmuir descreve que o processo de adsorção ocorre em monocamada, que a superfície do adsorvente tem um número de sítios ativos definido e que as moléculas não interagem entre si (NASCIMENTO et al., 2014).

Ao analisar a remoção do 2,4-D através do uso de carbonos mesoporos em seu estudo, Momčilović et al (2013) encontraram como melhor modelagem o modelo de Langmuir, destacando que o processo ocorreu em monocamada e que o processo foi favorecido com o aumento da concentração inicial.

FIGURA 13 – Ajuste dos modelos de Freundlich e Langmuir aos dados experimentais.



FONTE: Autoria própria (2021).

Os resultados de Salman et al. (2011) ao utilizar o carvão ativado da folha da palmeira de óleo obtiveram o modelo ajuste com as isotermas de Langmuir, destacando que o fato do processo ocorrer em monocamada foi um indicativo que os sítios ativos apresentaram uma distribuição homogênea na superfície do adsorvente.

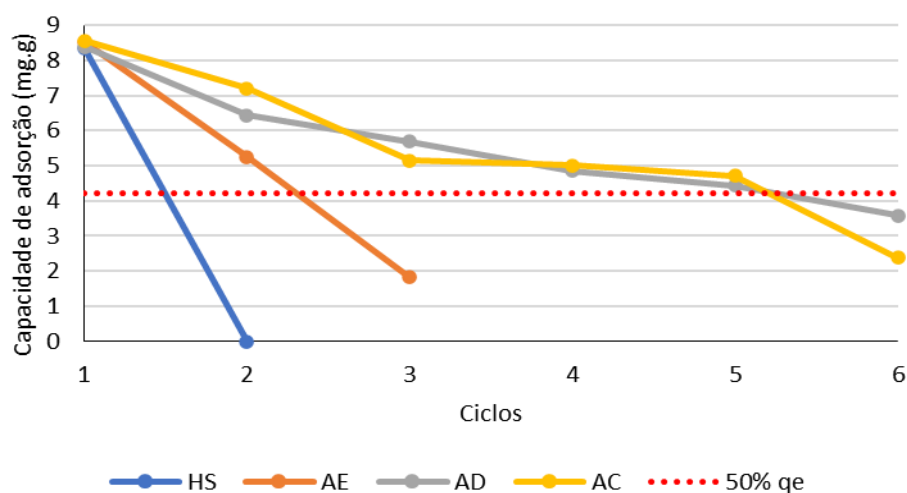
Os dados do estudo de Raszl (2021) na remoção do 2,4-D utilizando carvão ativado granular também apresentou maior valor do coeficiente de correlação (R^2) para o modelo de Langmuir, porém ele destaca que os valores encontrados para os dois modelos foram estatisticamente iguais.

A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) obtido através do modelo de Langmuir variou 104,59 até 130,79 $mg.g^{-1}$, sendo que o melhor ajuste indicou que o valor de capacidade máxima seria de 113,11 $mg.g^{-1}$.

5.2.5 Estudo de reutilização

O estudo de reutilização é importante devido ao reaproveitamento do material, a partir desse estudo é possível definir a quantidade de vezes que o biossorvente pode ser utilizado sem perder 50% da sua eficiência. Para o estudo foram utilizados a água destilada (AD), álcool etílico (AE), hidróxido de sódio (HS) e o ácido clorídrico (AC), e os resultados dos ensaios podem ser observados na Figura 14.

Figura 14 – Valores da capacidade de adsorção durante os ensaios de reutilização.



FONTE: A autoria própria (2021).

Conforme apresentado na Figura 14, observa-se que os melhores resultados foram obtidos utilizando água destilada e a ácido clorídrico 0,1M, em ambos os casos foram possíveis realizar 5 ciclos de adsorção/dessorção até que a capacidade de adsorção do bioissorvente ficasse abaixo do 50% da capacidade inicial. O uso do hidróxido de sódio foi qual apresentou pior resultado de reutilização, isso pelo fato que no processo de adsorção era liberado cor para o eluente, desta forma os resultados foram extremamente negativos.

O estudo da capacidade de dessorção do contaminante, também denominado da capacidade de reutilização é de grande importância, uma vez que nesse tipo de tratamento não estamos destruindo o poluente, apenas transferindo de um local para outro, persistindo como problema ambiental, porém agora separado (MENEGHEL, 2012).

Devido as características de baixo custo, biodegradável e abundante, os bioissorventes podem ser reaproveitados ao fim da sua capacidade útil de adsorção, podendo por exemplo ser incinerado e incorporado em outros produtos, como concreto, tijolos e cerâmicas a fim de reduzir custos e em alguns casos até agregando propriedades (BEZERRA et al, 2011).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os coagulantes inorgânicos apresentaram remoção de 2,4-D em algumas condições específicas no processo de coagulação, onde o coagulante sulfato de alumínio conseguiu obter os melhores resultados nas condições de pH neutro (pH 7) e com aplicação menor que $4,0 \text{ mg.L}^{-1}$ com remoções de até 11% de 2,4-D, porém não foram encontrados resultados expressivos para se considerar este processo indicado para tal procedimento, uma vez que notou-se na maioria dos ensaios um aumento do valor inicial de contaminante da amostra.

Em relação ao uso da casca da *Moringa oleifera* como material bioissorvente para remoção do 2,4-D em meio aquoso obteve-se a partir do planejamento experimental de Plackett e Burman que a maior capacidade de adsorção ocorre em situação ácida (pH 3), com agitação de 180 rpm e com 0,02g de bioissorvente.

O estudo cinético demonstrou que o equilíbrio da reação entre 2,4-D e o bioissorvente ocorreu somente após 720 minutos de ensaio, e que o modelo de pseudo-segunda ordem foi qual melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando R^2 de 0,98761. Para os modelos de isotermas de equilíbrio o melhor ajuste ocorreu para o ensaio realizado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, neste caso o valor de R^2 foi de 0,99675 para o modelo de Langmuir e a capacidade de adsorção máxima do bioissorvente foi de $130,79 \text{ mg.g}^{-1}$ de 2,4-D. Deste modo, foi possível pressupor que o processo de adsorção do estudo ocorreu em monocamada.

O processo de reutilização do bioissorvente demonstrou que o produto pode ser utilizado mais de uma vez na remoção do 2,4-D, sendo possível utilizar o bioissorvente em até 5 ciclos de adsorção/dessorção quando utilizado água destilada ou ácido clorídrico como eluente.

A partir deste estudo pode-se afirmar que o uso de bioissorvente da casca da *Moringa oleifera* é uma alternativa viável para a remediação de meio aquoso contaminado com 2,4-D devido sua elevada capacidade de adsorção.

REFERÊNCIAS

AKHTAR, M. et al. Sorption potential of *Moringa oleifera* pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 546-556, 2007.

ALBERTI, S. W. Produção e caracterização de carvão ativado a partir de escamas de peixe para remoção de 2,4-D de meios aquosos. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2019.

ALEXANDER, J. T et al. Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: current state and future potential. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 111, p. 195-207, nov. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.07.023>.

ALI, I. *et al.* Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 113, p. 170-183, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>.

ANA - Agência Nacional de Águas. **A distribuição desproporcional de água no Brasil**. Agência Nacional de Águas. -- Brasília: ANA, 2017.

ANA - Agência Nacional de Águas. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2019**: informe anual / Agência Nacional de Águas. -- Brasília: ANA, 2019. 100p

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**, v. 2, 9 eds. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2012. 488 p.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Consulta Pública nº 939, de 5 de novembro de 2020**. Brasília, 2020.

ARANTES, C.C. et al. **Uso de coagulantes naturais à base de *Moringa oleifera* e tanino como auxiliares da filtração em geotêxtil sintético não tecido**. Engenharia Agrícola, [S.L.], v. 34, n. 4, p. 780-788, ago. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-69162014000400017>.

BALBINOTI, J. R. et al. Uso de sementes de *Moringa oleifera* como agente coagulante para o tratamento de água. **Revista Brasileira de Geografia Física**, [S.L.], v. 11, n. 5, p. 1748-1760, 2018. Revista Brasileira de Geografia Física. <http://dx.doi.org/10.26848/rbgf.v11.5.p1748-1760>.

BARROS, R. E. et al. Impacts of the addition of biochar, biosolid and aluminum silicate on the leaching and bioavailability of 2,4-D + picloram in soil. **Environmental Technology & Innovation**, [S.L.], v. 23, p. 101682, ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2021.101682>.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Boca Rota, Taylor & Francis Group, 2005.

BEZERRA, C. de O. et al. Assessment of the use of *Moringa oleifera* seed husks for removal of pesticide diuron from contaminated water. **Environmental Technology**, [S.L.], v. 41, n. 2, p. 191-201, 10 jul. 2018. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2018.1493148>.

BOMBARDI, L. M. **Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Européia**. São Paulo: USP, 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria GM/MS nº888, de 4 de maio de 2021**. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, 2021.

BREGA, R. S. **Remoção do herbicida 2,4-D por meio do tratamento convencional da água e adsorção em carvão ativado granular em instalação piloto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.

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 and thermodynamic assessments. **Journal Of Environmental Science And Health, Part B**, [S.L.], v. 55, n. 9, p. 767-782, 25 jun. 2020. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/03601234.2020.1783178>.

CALISTO, J. S. et al. Adsorption kinetic and thermodynamic studies of the 2, 4 – dichlorophenoxyacetate (2,4-D) by the [Co–Al–Cl] layered double hydroxide. **Heliyon**, [S.L.], v. 5, n. 12, p. 02553, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02553>.

CAMACHO, F. P. et al. The use of *Moringa oleifera* as a natural coagulant in surface water treatment. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 313, p. 226-237, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.031>.

CARLES, L. et al. Potential of preventive bioremediation to reduce environmental contamination by pesticides in an agricultural context: a case study with the herbicide 2,4-d. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 416, p. 125740, ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125740>

CARVALHO, M. J. H. **Uso de coagulantes naturais no processo de obtenção de água potável**. Maringá: [s.n.], 2008. 154 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana, 2008.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo 2017**. Relatórios. Série Relatórios / CETESB, São Paulo. 2018. Disponível em <[https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2018/06/Relatório-de-Qualidade-das-Águas-Interiores-no-Estado-de-S & atilde;o-Paulo-2017.pdf](https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2018/06/Relatório-de-Qualidade-das-Águas-Interiores-no-Estado-de-São-Paulo-2017.pdf) >

CHOY, S. Y. *et al.* Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. **Journal Of Environmental Sciences**, [S.L.], v. 26, n. 11, p. 2178-2189, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.024>.

CIONEK, C. A.. **Avaliação de carvões ativados de diferentes naturezas para adsorção de corante têxtil**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2013

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115 páginas. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Farmácia. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

CRINI, G.; BADOT, P. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. **Progress In Polymer Science**, [S.L.], v. 33, n. 4, p. 399-447, abr. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>.

CUSIOLI, L. F. *et al.* Modified *Moringa oleifera Lam.* Seed husks as low-cost biosorbent for atrazine removal. **Environmental Technology**, [S.L.], v. 42, n. 7, p. 1092-1103, 14 ago. 2019. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2019.1653381>.

de CASTRO LIMA, J. A. M. *et al.* “Modern agriculture” transfers many pesticides to watercourses: a case study of a representative rural catchment of southern brazil. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 27, n. 10, p. 10581-10598, 15 jan. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-06550-8>.

DEHGHANI, Mansooreh *et al.* Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) herbicide in the aqueous phase using modified granular activated carbon. **Journal Of Environmental Health Science And Engineering**, [S.L.], v. 12, n. 1, p. 1-2, 10 jan. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1186/2052-336x-12-28>.

DELMONICO, E. L. *et al.* Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid for assessing the quality tap water using SPE and HPLC. **Acta Scientiarum. Technology**, [S.L.], v. 36, n. 3, p. 513, 26 fev. 2014. Universidade Estadual de Maringá. <http://dx.doi.org/10.4025/actascitechnol.v36i3.22406>.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2. ed. São Carlos: Rima Editora, v. 1. 792 p., 2005.

DING, L. *et al.* Adsorptive Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) from Aqueous Solutions Using MIEX Resin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 51, n. 34, p. 11226-11235, 17 ago. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie300469h>

EVY, A. A. M.; CHIDAMBARAM, R. Rice husk as a low cost nanosorbent for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal from aqueous solutions. **Ecological Engineering**, [S.L.], v. 92, p. 97-105, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.020>

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 162, n. 2-3, p. 616-645, mar. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>.

FERREIRA FILHO, S. S. **Tratamento de Água: Concepção, projeto e operação de estações de tratamento**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2017.

FORMENTINI-SCHMITT, D. M. et al. Estudo da eficiência do composto ativo de *Moringa oleifera* extraída com soluções salinas na tratabilidade de águas residuárias da indústria de laticínios. **ENGEVISTA**, v. 16, n. 2, p.221-231, 2014

FREUNDLICH, A. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, 57, 385-471, 1906.

GANDIWA, B.I. et al. Optimisation of using a blend of plant based natural and synthetic coagulants for water treatment: (*Moringa oleifera*-cactus opuntia-alum blend). **South African Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 34, p. 158-164, out. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sajce.2020.07.005>.

GORZA, N. L. **Remoção de agrotóxicos em uma instalação piloto com tratamento de águas de abastecimento em ciclo completo, associado a pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

HAMEED, Y. T. et al. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: chemical composition, performance assessment compared to polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 184, p. 494-503, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.033>.

HELLER, L.; PÁDUA, V. L. **Abastecimento de água para consumo humano**. 2 ed. Belo Horizonte: Editora: UFMG, v. 2, 2010.

HO, Y; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Disponível em: <
http://www.ibama.gov.br/phocadownload/qualidadeambiental/relatorios/2019/grafico_do_historico_de_comercializacao_2000-2019.pdf>

INCA – Instituto Nacional de Câncer. **Agrotóxicos**. 2019 Disponível em: <
<https://www.inca.gov.br/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxicos>>

ISLAM, F. *et al.* Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. **Environment International**, [S.L.], v. 111, p. 332-351, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.020>.

KAMARAJ, R. *et al.* Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water by in situ generated metal hydroxides using sacrificial anodes. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [S.L.], v. 45, n. 6, p. 2943-2949, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.08.006>.

KARNITZ, O. *et al.* Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 98, n. 6, p. 1291-1297, abr. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.013>.

KURNIAWAN, S. *et al.* Challenges and Opportunities of Biocoagulant/Biofloculant Application for Drinking Water and Wastewater Treatment and Its Potential for Sludge Recovery. **International Journal Of Environmental Research And Public Health**, [S.L.], v. 17, n. 24, p. 9312, 12 dez. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph17249312>.

LAGERGREN, S. **About the theory of so-called adsorption of soluble substances**. 1898.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, 1916

LAPWORTH, D.J. *et al.* Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 163, p. 287-303, abr. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>.

LEAL, W. P. **Remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por adsorção em carvão ativado pulverizado associado ao tratamento convencional de água para consumo humano**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.

LESMANA, S. O. *et al.* Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 44, n. 1, p. 19-41, abr. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2008.12.009>.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3 ed. ed. [S.I.]: Editora Átomo: Campinas, 2010. 494 p.

MACEDO, J. A. B. **Águas & águas**. 3. ed. rev. atual. Belo Horizonte: CRQ-MG, 1027 p., 2007.

MAKSIN, D. D. *et al.* Equilibrium and kinetics study on hexavalent chromium adsorption onto diethylene triamine grafted glycidyl methacrylate based

copolymers. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 209-210, p. 99-110, mar. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.079>.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Registros concedidos - 2005 – 2021**. Brasília, 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/arquivos/registros_concedidos_2005__2021__junho.xlsx>

MARTINS, R. X. *et al.* Exposure to 2,4-D herbicide induces hepatotoxicity in zebrafish larvae. **Comparative Biochemistry And Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, [S.L.], v. 248, p. 109110, out. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cbpc.2021.109110>.

MENEGHEL, A. P. *et al.* Biosorption of cadmium from water using *Moringa (Moringa oleifera Lam.)* seeds. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 224, n. 3, p. 1383, 2013

MOHAMED, A. A. *et al.* Appraisal and ranking of poly-aluminium chloride, ferric chloride and alum for the treatment of dairy soiled water. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 267, p. 110567, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110567>.

MOMČILOVIĆ, M. Z. *et al.* SBA-15 templated mesoporous carbons for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 220, p. 276-283, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.024>.

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós- graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008

NASCIMENTO, R.F. do; *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

Nogueira, M. W. **O uso do carvão ativado produzido a partir da casca da Moringa oleifera como adsorvente na remoção de metais pesados presentes na água**. Ouro Preto, 2010. Dissertação de Mestrado. Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto. 88f.

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**, [S.L.], v. 154, p. 138-144, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.002>.

PAGLIARI, B. G. **Remoção de pesticidas em soluções aquosas utilizando os processos de adsorção em carvão ativado e ozonização**. 2016. 122 f.: il. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de Engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, 2016.

PETERSON, M. A. et al. 2,4-D Past, Present, and Future: a review. **Weed Technology**, [S.L.], v. 30, n. 2, p. 303-345, jun. 2016. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1614/wt-d-15-00131.1>.

PLACKETT, R. L.; BURMAN, J. P. The design of optimum multifactorial experiments. **Biometrika**, p.305-325. 1946.

PONTES, R. F. L. **Usos múltiplos da água e sustentabilidade hídrica no entorno de barragens de regiões semi-áridas**. 2010. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

QUESADA, H. B *et al.* Acetaminophen adsorption using a low-cost adsorbent prepared from modified residues of *Moringa oleifera* Lam. seed husks. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [S.L.], v. 94, n. 10, p. 3147-3157, 24 jul. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.6121>.

RAJESWARI, M. et al. Modelling and efficiency assessment of the up flow fixed bed process packed with *Moringa oleifera* for continuous Cd(II) removal from drinking water. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1236, p. 130328, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130328>.

Ramos, R. O. **Clarificação de água com turbidez baixa e cor moderada utilizando sementes de *Moringa oleifera***. Campinas: [s.n.], 2005. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, 2005.

RASZL, R. C. M. **Estudo da adsorção de herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético em processo contínuo e descontínuo utilizando-se de carvão ativo granular**. Sorocaba, 2021. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Ciências Ambientais Universidade Estadual Paulista. 99 f.

REDDY, D. H. K. et al. Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. **Desalination**, [S.L.], v. 268, n. 1-3, p. 150-157, mar. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.011>.

REDDY, D. H. K. et al. Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: equilibrium and kinetic studies. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 174, n. 1-3, p. 831-838, fev. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.128>.

RICHTER, C. A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento**. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTD, p.352, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984

SALEEM, M.; BACHMANN, R. T. A contemporary review on plant-based coagulants for applications in water treatment. **Journal Of Industrial And Engineering**

Chemistry, [S.L.], v. 72, p. 281-297, abr. 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2018.12.029>.

SALMAN, J.M. et al. Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 174, n. 1, p. 33-40, out. 2011. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.024>.

SALMAN, J.M.; HAMEED, B.H. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. **Desalination**, [S.L.], v. 256, n. 1-3, p. 129-135, jun. 2010. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.02.002>.

SALOMÓN, Y. L. de O. et al. High-performance removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide in water using activated carbon derived from Queen palm fruit endocarp (*Syagrus romanzoffiana*). **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 104911, fev. 2021. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2020.104911>.

SANTOS, W. N. de A. et al. Avaliação do uso dos coagulantes sulfato de alumínio e tanino vegetal em parâmetros de tratamento de água para abastecimento humano. **Rede - Revista Eletrônica do PRODEMA**, Fortaleza, Brasil, V. 14, n 1, p. 23 – 34, 2020.

SCHMITT, F. O. et al. Efficacy of two natural tannins-based polymers in contrast to aluminum sulfate for drinking water production. **Cleaner Engineering And Technology**, [S.L.], v. 3, p. 100099, jul. 2021. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.clet.2021.100099>.

SHARMA, A. et al. Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem. **Sn Applied Sciences**, [S.L.], v. 1, n. 11, p. 1-2, 21 out. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s42452-019-1485-1>.

SHIKLOMANOV, I. "World Fresh Water Resources" em Peter H. Gleick, ed., *Water in Crisis: A guide to the World's Fresh Water Resources*, 1993.

SIQUEIRA, A. et al. Análise da performance dos coagulantes naturais *Moringa oleifera* e tanino como alternativa ao sulfato de alumínio para o tratamento de água. **Enciclopédia Biosfera**, [S.L.], v. 15, n. 27, p. 18-29, 20 jun. 2018. Centro Científico Conhecer. http://dx.doi.org/10.18677/encibio_2018a112.

SKORONSKI, E. et al. Estudo da aplicação de tanino no tratamento de água para abastecimento captada no rio Tubarão, na cidade de Tubarão, SC. **Ambiente e Água**, v. 9, n. 4, p. 445–458, 17 out. 2014.

SONG, Y. Insight into the mode of action of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) as an herbicide. **Journal Of Integrative Plant Biology**, [S.L.], v. 56, n. 2, p. 106-113, 24 jan. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/jipb.12131>.

SOUZA, F.L. et al. Removal of pesticide 2,4-D by conductive-diamond photoelectrochemical oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 180, p. 733-739, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.038>.

SOUZA, H. K. S. **Utilização da semente, casca e vagem da *Moringa oleifera lam* no processo de bioadsorção para remoção de diuron® de águas contaminadas.** 2016. 98 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.

SOUZA, R. M. et al. Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: a review. **Process Safety And Environmental Protection**, [S.L.], v. 135, p. 22-37, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.035>.

SOUZA, R. M. de *et al.* Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: a review. **Process Safety And Environmental Protection**, [S.L.], v. 135, p. 22-37, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.035>.

STACKELBERG, P. E. et al. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 377, n. 2-3, p. 255-272, maio 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.095>.

STEFFEN, G. P. K. et al. Contaminação Do Solo E Da Água Pelo Uso De Agrotóxicos. **TECNO-LÓGICA**, Santa Cruz do Sul, v. 15, n. 1, p. 15-21, jan. 2011. <http://dx.doi.org/10.17058/tecnolog.v15i1.2016>

STRÖHER, A. P. et al. Aplicação de *Moringa oleifera lam* no tratamento de efluente proveniente da lavagem de jeans. **E-Xacta**, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 1-2, 26 jul. 2012. Revista Exacta. <http://dx.doi.org/10.18674/exacta.v5i1.765>.

TAVARES, F. O. et al. Environmentally friendly biosorbents (husks, pods and seeds) from *Moringa oleifera* for Pb(II) removal from contaminated water. **Environmental Technology**, [S.L.], v. 38, n. 24, p. 3145-3155, 17 fev. 2017. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2017.1290150>.

TERNES, T. A. *et al.* Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 36, n. 17, p. 3855-3863, 25 jul. 2002. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es015757k>.

THEODORO, J. D. P. **Estudo dos mecanismos de coagulação/floculação para a obtenção de água de abastecimento para o consumo humano.** 2012. 184f. Tese (Doutorado em Engenharia Química, área de desenvolvimento de processos) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2012.

TUNDISI, J. G. **Água no Século XXI - Enfrentando a Escassez.** 2. ed. São Carlos: Rima Editora, v. 1. 251 p., 2005.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **National Primary Drinking Water Regulations**. 2009. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>>

VIRIATO, C. et al. Evaluation of the potential teratogenic and toxic effect of the herbicide 2,4-D (DMA® 806) in bullfrog embryos and tadpoles (*Lithobates catesbeianus*). **Chemosphere**, [S.L.], v. 266, p. 129018, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129018>.

VOLTAN, P. E. N. **Avaliação da ruptura e do recrescimento de flocos na eficiência da sedimentação em água com turbidez elevada**. 2007. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2007

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias; vol.2, Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais. DESAUFMG, 211p. 1996.

WHO - World Health Organization. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 2017. Disponível em:<<http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/254637/1/9789241549950-eng.pdf?Ua=1>>

YAMAGUCHI, N. U. et al. A review of Moringa oleifera seeds in water treatment: trends and future challenges. **Process Safety And Environmental Protection**, [S.L.], v. 147, p. 405-420, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.044>.

ZHAO, S.; ZHANG, D. Supercritical fluid extraction and characterisation of Moringa oleifera leaves oil. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 118, p. 497-502, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.07.046>.