

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

WILLIAN DOUGLAS BONETTI DE FARIA

**UTILIZAÇÃO DA CASCA DO MARACUJÁ AMARELO COMO BISSORVENTE
PARA A REMOÇÃO DE ATRAZINA DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

APUCARANA
2023

WILLIAN DOUGLAS BONETTI DE FARIA

**UTILIZAÇÃO DA CASCA DO MARACUJÁ AMARELO COMO BIOSORVENTE
PARA A REMOÇÃO DE ATRAZINA DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

**USE OF YELLOW PASSION FRUIT PEEL AS BIOSORBENT FOR THE REMOVAL
OF ATRAZINE FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maráisa Lopes de Menezes.
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Carolina Sérgi Gomes.

APUCARANA
2023



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

Dedico este trabalho a todos que sempre acreditaram em mim, especialmente a minha família que sempre esteve ao meu lado. Dedico de forma especial a minha esposa Ana Carolina que sempre esteve ao meu lado durante toda esta jornada. Dedico a memória dos meus tios Wagner Bonetti e Wilson Bonetti, ambos foram a figura paterna em minha vida e que hoje já não estão mais entre nós.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, pela força, sabedoria e perseverança para chegar até aqui.

Agradeço à minha irmã Dayane, minhas tias Walnice e Wilma, avó Amélia e minha mãe Walnêz, que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos difíceis, fornecendo todo o suporte necessário, afim de superar as dificuldades. Agradeço a minha esposa, amiga e eterna amada Ana Carolina Spaciari, que me incentivou a sempre evoluir intelectual e profissionalmente, sempre acreditando no meu potencial, até mesmo quando nem eu acreditava.

Agradeço à uma grande amiga que o mestrado me presenteou, Larissa C. Grigoletto, pela sua amizade e cumplicidade neste projeto.

Agradeço aos professores pelos conhecimentos compartilhados e pela contribuição nesta jornada. Em especial ao professor Márcio Eduardo Berezuk, por todas nossas discussões sobre adsorção após as aulas de Tópicos Especiais de Adsorção e Processos Catalíticos. À professora Rúbia Michele Suzuki que fez parte da minha jornada de graduação, sempre demonstrando que o papel do professor pode ir além da figura “detentora do conhecimento”. Além destes professores, não poderia esquecer do professor Wardleison Martins Moreira, que gentilmente dispôs seu tempo para fazer parte desta banca e auxiliar em algumas dúvidas durante a realização desta dissertação.

Agradeço às minhas orientadoras professoras Maraísa Lopes de Menezes e Maria Carolina Sérgi Gomes, pela oportunidade de trabalharmos juntos e pelos ensinamentos científicos. As professoras proporcionaram uma experiência enriquecedora para minha evolução, tanto pelo conhecimento relacionado a esta dissertação, bem como durante as aulas das disciplinas de mestrado. Agradeço a confiança de ambas.

Por fim, agradeço ao auxílio do Laboratório Multiusuário de Apucarana (LAMAP), pelo apoio com análises indispensáveis para o andamento desta dissertação.

“Eu gostaria de agradecer a mim. Quero agradecer a mim por acreditar em mim. Quero me agradecer por fazer todo esse trabalho. Quero agradecer a mim por não ter tirado folga. Quero agradecer a mim por não ter desistido. Agradeço a mim por sempre querer agregar, e por tentar agregar mais do que receber. Agradecer a mim por sempre tentar acertar. Quero agradecer por sempre ser eu mesmo.”

(SNOOP DOG, 2018)

RESUMO

A necessidade de melhorar a eficiência na produção agrícola tem aumentado a utilização de agroquímicos, porém, estes insumos apresentam um grande potencial poluente para o meio ambiente e aos humanos. A atrazina vem sendo amplamente utilizada em vários países e tem ganhado destaque devido à sua presença em águas superficiais e subterrâneas. Os processos relatados envolvendo a biossorção de atrazina, envolvem materiais biossorbentes modificados quimicamente ou termicamente. Neste sentido, o presente estudo propõe a utilização do biossorbente da casca do maracujá amarelo *Passiflora edulis f. flavicarpa*, afim de tornar o processo de adsorção, menos impactante ao meio ambiente, economicamente viável e com menos etapas. Para avaliar a capacidade de adsorção da casca do maracujá amarelo, inicialmente, foram realizadas caracterizações (pH_{pcz} , BET, MEV, TGA, FTIR). As cascas do maracujá amarelo apresentaram uma área específica de $2,00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e microporos nulos, além de uma baixa distribuição de poros, conforme determinado pela análise BET. O material apresentou morfologia heterogênea identificada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O pH_{pcz} foi avaliado em sistema de batelada submetido à agitação de 100 rpm durante 24 horas, variando-se o parâmetro pH, sendo o seu ponto de carga zero determinado em $\text{pH } 5,90 \pm 0,20$. A análise termogravimétrica determinou a presença de hemicelulose, lignina, celulose, pectina e água, de acordo com o perfil termogravimétrico obtido, fato corroborado pela análise de FTIR. A avaliação da influência da massa de adsorbente foi realizada variando-se a massa entre 10,0 a $100,0 \pm 0,2$ mg de adsorbente, apresentando uma capacidade de adsorção de $1,82 \text{ mg g}^{-1}$ para $30,0 \pm 0,2$ mg de adsorbente. A capacidade máxima de adsorção aumentou ao avaliar a influência do pH. Em $\text{pH } 4,00 \pm 0,20$ a capacidade de adsorção foi de $2,24 \text{ mg g}^{-1}$ utilizando-se $30,0 \pm 0,2$ mg. A cinética de adsorção utilizando-se $30,0 \pm 0,2$ mg de adsorbente em $\text{pH } 4,00$, apresentou um tempo de equilíbrio de 1440 minutos e o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Elovich. Para as isotermas de adsorção, o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais nas três temperaturas estudadas. Além disso, este estudo demonstrou que a concentração exerceu influência no processo de adsorção, indicando que uma concentração mais elevada, favorece o efeito de adsorção em multicamadas. A capacidade máxima de adsorção avaliando temperatura e concentração foi de $50,26 \text{ mg g}^{-1}$, o que representa remoção de, aproximadamente, 75% de atrazina em solução aquosa com concentração de 100 mg L^{-1} , alcançada em um tempo de equilíbrio de 1440 minutos, $\text{pH } 4,00 \pm 0,20$ e $30,0 \pm 0,2$ mg de adsorbente. Os parâmetros termodinâmicos indicaram um processo de fisissorção, baseados em ligações de hidrogênio, interações do tipo $\pi - \pi$ e multicamadas que foram corroboradas pela análise de FTIR após adsorção. Portanto, os resultados obtidos sugerem que a casca do maracujá amarelo apresenta um elevado potencial para ser utilizada em processo de adsorção de atrazina.

Palavras-chave: atrazina; biossorbente; herbicida; maracujá amarelo; agroquímico.

Abstract

The need to improve efficiency in agricultural production has increased the use of agrochemicals, but these inputs have a great polluting potential to the environment and to humans. Atrazine has been widely used in several countries and has gained prominence due to its presence in surface and groundwater. The reported processes involving the biosorption of atrazine involve chemically or thermally modified biosorbent materials. In this sense, the present study proposes the use of the biosorbent of the yellow passion fruit peel *Passiflora edulis* f. *flavicarpa*, in order to make the adsorption process, less impactful to the environment, economically viable and with fewer steps. To evaluate the adsorption capacity of the yellow passion fruit peel, initially, characterizations (pHpzc, BET, SEM, ATG, FTIR) of this biosorbent were performed. The yellow passion fruit peel presented a specific area of $2.00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and null micropores, besides a low pore distribution, as determined by BET analysis. The material presented heterogeneous morphology identified by scanning electron microscopy (SEM). The pHpzc was evaluated in a batch system submitted to 100 rpm agitation for 24 hours, varying the pH parameter, and its zero-loading point was determined at $\text{pH } 5.90 \pm 0.20$. The thermogravimetric analysis determined the presence of hemicellulose, lignin, cellulose, pectin and water, according to the thermogravimetric profile obtained, a fact corroborated by the FTIR analysis. The evaluation of the influence of the adsorbent mass was performed by varying the mass between 10.0 to $100.0 \pm 0.2 \text{ mg}$ of adsorbent, showing an adsorption capacity of 1.82 mg g^{-1} for $30.0 \pm 0.2 \text{ mg}$ of adsorbent. The maximum adsorption capacity increased when evaluating the influence of pH. At $\text{pH } 4.00 \pm 0.20$ the adsorption capacity was 2.24 mg g^{-1} using $30.0 \pm 0.2 \text{ mg}$. The adsorption kinetics using $30.0 \pm 0.2 \text{ mg}$ of adsorbent at pH 4, showed an equilibrium time of 1440 minutes and the model that best fitted the experimental data was the Elovich model. For the adsorption isotherms, the Freundlich model was the best fit to the experimental data at the three temperatures studied. In addition, this study showed that the concentration had an influence on the adsorption process, indicating that a higher concentration favors the multilayer adsorption effect. The maximum adsorption capacity evaluating temperature and concentration was 50.26 mg g^{-1} , which represents approximately 75% removal of atrazine in aqueous solution with concentration of 100 mg L^{-1} , achieved in an equilibrium time of 1440 minutes, $\text{pH } 4.00 \pm 0.20$ and $30.0 \pm 0.2 \text{ mg}$ of adsorbent. The thermodynamic parameters indicated a physisorption process, based on hydrogen bonds, π - π and multilayer interactions, which were corroborated by FTIR analysis after adsorption. Therefore, the results obtained suggest that the yellow passion fruit peel has a high potential to be used in atrazine adsorption process.

Keywords: atrazine; biosorbent; herbicide; yellow passion fruit; agrochemical.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Registros de agrotóxicos, componentes e afins.....	14
Figura 2 - Classificação dos registros aprovados.....	15
Figura 3 - Atrazina.....	16
Figura 4 – Os 5 princípios ativos mais vendidos no Brasil em 2021	18
Figura 5 - Produção de maracujá amarelo em 2021	26
Figura 6 - Isotermas de fisissorção	38
Figura 7 - Cascas do maracujá amarelo congeladas	43
Figura 8 – Cascas do maracujá: descongeladas (A) e limpas (B).....	44
Figura 9 - Cascas do maracujá amarelo na etapa de moagem.....	44
Figura 10 - Adsorvente armazenado em saco plástico de rolo picotado (A). Adsorvente armazenado em saco <i>stand up pouch</i> (B).....	45
Figura 11 - Esquema do ponto de carga zero	46
Figura 12 - Esquema da adsorção	50
Figura 13 - Casca de maracujá cortadas antes (A), após (B) e (C) a secagem em estufa à 70°C por 24 horas.....	52
Figura 14 - Cascas de maracujá moídas retidas em cada peneira	53
Figura 15 - Distribuição granulométrica para 100g de adsorvente	54
Figura 16 – Capacidade máxima de adsorção de atrazina de acordo com o tamanho de partícula.....	55
Figura 17 - MEV do adsorvente (350x, 1000x, 1500x, 2500x e 5000x).....	56
Figura 18 - Isoterma de adsorção e dessorção do adsorvente	58
Figura 19 - Distribuição de poros	59
Figura 20 - TG e DTG da farinha da casca de maracujá amarelo, (A) <i>in natura</i> , (B) seco.....	60
Figura 21 - Espectro na região do infravermelho para o adsorvente.....	62
Figura 22 - Ponto de carga zero do adsorvente	64
Figura 23 – Superfície do adsorvente carregada positivamente ou negativamente conforme a variação de pH	66
Figura 24 – Influência do pH na capacidade de adsorção	67
Figura 25 – Hidroxiatrazina	67
Figura 26 - Influência do tempo de adsorção na remoção de atrazina.....	69
Figura 27 - Cinética de difusão intrapartícula.....	72
Figura 28 - Isoterma de adsorção de atrazina.....	74
Figura 29 - Ajustes dos modelos para isotermas de adsorção.....	77
Figura 30 - Dimensões da atrazina	80
Figura 31 - Comportamento da atrazina considerando seu pKa	81
Figura 32 - Representação do principal polissacarídeo presente na pectina (homogalacturano)	82
Figura 33 - Mecanismo de interação entre atrazina e pectina.....	83
Figura 34 – Hidrólise ácida da celulose formando glicose	84
Figura 35 - Ligações de hidrogênio da celulose	85
Figura 36 – Componentes da lignocelulose	85
Figura 37 - Estrutura dos monossacarídeos da hemicelulose.....	86
Figura 38 - Precursores da lignina	87
Figura 39 - Interações π - π	88
Figura 40 - Formação de multicamadas.....	89
Figura 41 - FTIR antes e após adsorção de atrazina	90

Figura 42 - Resultados de biossorção-dessorção [atrazina 100 mg L ⁻¹]	92
Figura 43 - Esquema de adsorção e após adsorção	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção em toneladas	17
Tabela 2 - Níveis de contaminação em água por atrazina	20
Tabela 3 - Tamanho das partículas retidas em cada peneira.....	45
Tabela 4 - Análise de fisissorção de N ₂ do adsorvente	57
Tabela 5 – Área específica de biossorventes.....	57
Tabela 6 - Tempo de equilíbrio de adsorção	70
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos	71
Tabela 8 – Isoterma de adsorção de atrazina [100 mg.L ⁻¹]	74
Tabela 9 - Parâmetros dos modelos de isotermas	75
Tabela 10 - Resultados termodinâmicos	78

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Tipos de tratamentos para purificação de águas contaminadas	22
Quadro 2 - Adsorção de atrazina	23
Quadro 3 - Materiais lignocelulósicos (biossorventes)	27
Quadro 4 - Fisissorção x Quimissorção	29
Quadro 5 - Análises dos parâmetros termodinâmicos.....	40
Quadro 6 - Decomposição térmica das cascas do maracujá amarelo	61
Quadro 7 - Ponto de carga zero de outros autores	65

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1	Agroquímicos	13
2.1.1	Características da atrazina	16
2.1.2	Consumo de atrazina	17
2.1.3	Presença de atrazina em águas no Brasil	18
2.1.4	Legislação nacional	20
2.2	Remoção de Agrotóxicos	21
2.2.1	Remoção de atrazina	23
2.3	Materiais lignocelulósicos	24
2.3.1	Maracujá	25
2.3.2	Biossorventes	26
2.4	Adsorção	27
2.4.1	Fisissorção e Quimissorção	28
2.4.2	Área específica	29
2.4.3	pH e ponto de carga zero	29
2.4.4	Temperatura	30
2.5	Modelos cinéticos de adsorção	30
2.5.1	Modelo de pseudoprimeira ordem	31
2.5.2	Modelo de pseudossegunda ordem	31
2.5.3	Modelo de Elovich	32
2.5.4	Modelo de Weber e Morris (Difusão intrapartícula)	32
2.6	Isoterma de adsorção	33
2.6.1	Isoterma de Langmuir	34
2.6.2	Isoterma de Freundlich	35
2.6.3	Isoterma de Sips	36
2.6.4	Classificação das isotermas de fisissorção N ₂	36
2.7	Termodinâmica	38
2.8	Conclusões da revisão bibliográfica	40
3	OBJETIVOS	42
3.1	Objetivo geral	42
3.2	Objetivos específicos	42
4	METODOLOGIA	43
4.1	Obtenção do biossorvente a partir das cascas do maracujá amarelo ..	43
4.2	Caracterização do adsorvente	45
4.2.1	Ponto de carga zero	46
4.2.2	Análise termogravimétrica	46
4.2.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	47
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
4.2.5	Área específica e distribuição de tamanho de poros pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller)	47
4.3	Quantificação da atrazina	47
4.3.1	Espectrofotometria (UV-Vis) para quantificação de atrazina em solução	48
4.3.2	Curva de calibração	48
4.4	Avaliação da influência da massa de adsorvente na adsorção	48
4.5	Avaliação da influência do pH na adsorção	49
4.6	Cinética de adsorção	49
4.7	Isotermas de adsorção	50
4.8	Termodinâmica de adsorção	50

4.9	Dessorção e reutilização	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	Umidade e distribuição granulométrica	52
5.2	Determinação da melhor massa e granulometria	54
5.3	Caracterização do adsorvente (pH_{pcz}, TG, FTIR, MEV e BET)	56
5.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	56
5.3.2	Análise de fisissorção (BET)	57
5.3.3	Análise termogravimétrica (TG).....	60
5.3.4	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	62
5.3.5	Determinação do ponto de carga zero (pH _{pcz}).....	63
5.4	Determinação do melhor pH para adsorção de atrazina	66
5.5	Cinética de adsorção	68
5.6	Isoterma de adsorção	73
5.7	Termodinâmica de adsorção	78
5.8	Possíveis mecanismos de adsorção	79
5.8.1	Mecanismo de adsorção: área específica do adsorvente.....	79
5.8.2	Mecanismo de adsorção: pectina	80
5.8.3	Mecanismo de adsorção: celulose	83
5.8.4	Mecanismo de adsorção: hemicelulose.....	86
5.8.5	Mecanismo de adsorção: lignina	87
5.8.6	Mecanismo multicamada.....	88
5.9	FTIR após adsorção	89
5.10	Dessorção	91
6	CONCLUSÕES	94
	REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

Com a expansão da industrialização e o exponencial crescimento da população humana, a necessidade de disponibilidade de alimentos conciliada com um cultivo mais eficiente, tem aumentado a utilização de defensivos agrícolas (ISHTIAQ *et al.*, 2020). Apesar destes defensivos, tais como os inseticidas e herbicidas, apresentarem vantagens para aumentar a eficiência da produção agrícola, os mesmos possuem características tóxicas para os humanos e animais (ISHTIAQ *et al.*, 2020; SINDIVEG, 2020).

Segundo Suo *et al.* (2018), a quantidade de efluentes contaminados por poluentes inorgânicos e orgânicos que foram diariamente despejados em água doce foram de, aproximadamente 2 milhões de toneladas. Os poluentes inorgânicos, em sua maior parte, foram os metais pesados e os orgânicos eram constituídos por compostos farmacêuticos, pesticidas (inseticidas e herbicidas), além de detergentes. Dentre estes contaminantes orgânicos, em que se tem a presença de defensivos agrícolas, a atrazina está presente como um poluente.

A atrazina é um dos herbicidas mais utilizados devido à sua alta eficiência no cultivo de milho, cana-de-açúcar e sorgo. Apesar de ser bioacumulativa no solo, o maior impacto ambiental gerado pela atrazina é a contaminação de ambientes aquáticos. Segundo Dias *et al.* (2018), no Brasil, a atrazina está presente em águas superficiais e subterrâneas devido à alta utilização deste defensivo agrícola.

A ampla utilização da atrazina e outros defensivos agrícolas têm gerado uma necessidade de remoção destes contaminantes. Alguns métodos empregados nesta descontaminação são: membranas, adsorção, entre outras técnicas. Porém, ao se analisar o potencial de cada método, a adsorção apresenta uma excelente versatilidade, simplicidade, eficiência e baixo custo, principalmente se o adsorvente for um derivado de materiais lignocelulósicos, pois a sua estrutura é composta por diversos grupos funcionais capazes de interagir com o adsorvato (LIMA, 2019; SANTOS, 2020; YAASHIKAA *et al.*, 2021; TOKAY; AKPINAR, 2021).

Estes materiais, geralmente, são facilmente encontrados, uma vez que podem ser resíduos agroindustriais, tais como, cascas de frutas, serragem, grama, sabugo de milho, entre outros. Em relação aos resíduos de frutas, as cascas do maracujá amarelo, por serem oriundas de um fruto amplamente produzido no Brasil, apresentam características que as tornam atrativas para este processo de adsorção,

tais como, disponibilidade e composição lignocelulósica. Desta maneira, utilizar a casca de maracujá como um adsorvente alternativo diminuirá o impacto ambiental gerado, também, por este subproduto (TOKAY; AKPINAR, 2021).

Desta forma, o presente trabalho propõe a utilização do processo de adsorção utilizando como adsorvente as cascas do maracujá amarelo para realizar a remoção da atrazina a partir de soluções aquosas. O destaque deste trabalho é a utilização de um resíduo sólido industrial, as cascas do maracujá amarelo, para o tratamento de outro resíduo líquido, o efluente sintético contendo atrazina.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

É de extrema importância o conhecimento sobre o cenário de defensivos agrícolas no Brasil, bem como a utilização da atrazina e suas características, e entender como a legislação atua no que se diz respeito à sua contaminação em corpos hídricos. Além disso, conhecer técnicas de remoção desse tipo de contaminante de águas e como a adsorção pode auxiliar neste processo.

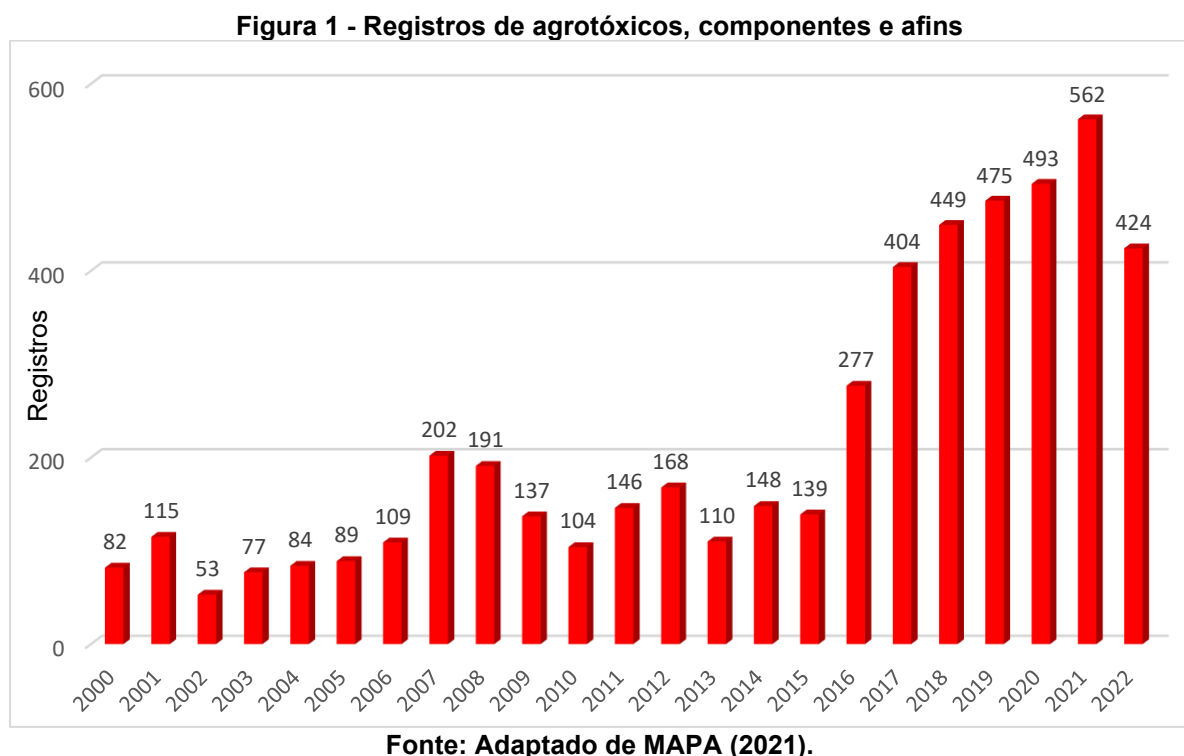
2.1 Agroquímicos

Os agroquímicos são substâncias que têm a finalidade de mitigar qualquer dano causado ao meio cultivado por eventuais pragas. Nos últimos anos, a contaminação por defensivos agrícolas em corpos hídricos tem aumentado e, conseqüentemente, a preocupação do que estes agrotóxicos podem causar à saúde humana e animal também passou a ter uma maior atenção (BAYATI *et al.*, 2020; LIMA, 2022).

Esta contaminação pode ocorrer pelo uso indevido ou, simplesmente pelo ar durante a utilização do agroquímico. Outro modo de contaminação é por meio da não absorção total do agroquímico, além da própria estrutura do solo que contribuir para a contaminação da água quando a sua taxa de infiltração é lenta. Além disso, o defensivo agrícola não absorvido pelo meio de cultura, pode ser arrastado pela chuva. Isso permite que este contaminante entre em contato com toda fonte de água próxima ao meio de cultivo. Estes são alguns caminhos para que ocorra uma contaminação das águas, pois para outros meios de contaminação, é necessário considerar o comportamento do defensivo agrícola, ou seja, como ele pode interagir com o solo (IARC, 1999).

A atrazina é um exemplo dentre os inúmeros defensivos agrícolas presentes no Brasil e no mundo. A Europa possui regulamentações mais rígidas em relação ao uso de alguns defensivos agrícolas se comparado com a legislação brasileira, uma vez que a mesma permite a utilização de alguns agroquímicos que já são proibidos em outros países. Na União Europeia, o uso de atrazina e acefato estão proibidos devidos os danos causados ao meio ambiente e à saúde humana/animal, porém, no Brasil, seu uso é permitido. A Alemanha e Itália proibiram o seu uso desde 1991, devido aos efeitos nocivos que podem causar quando contaminam os corpos hídricos (IARC, 1999; ADAPAR, 2020).

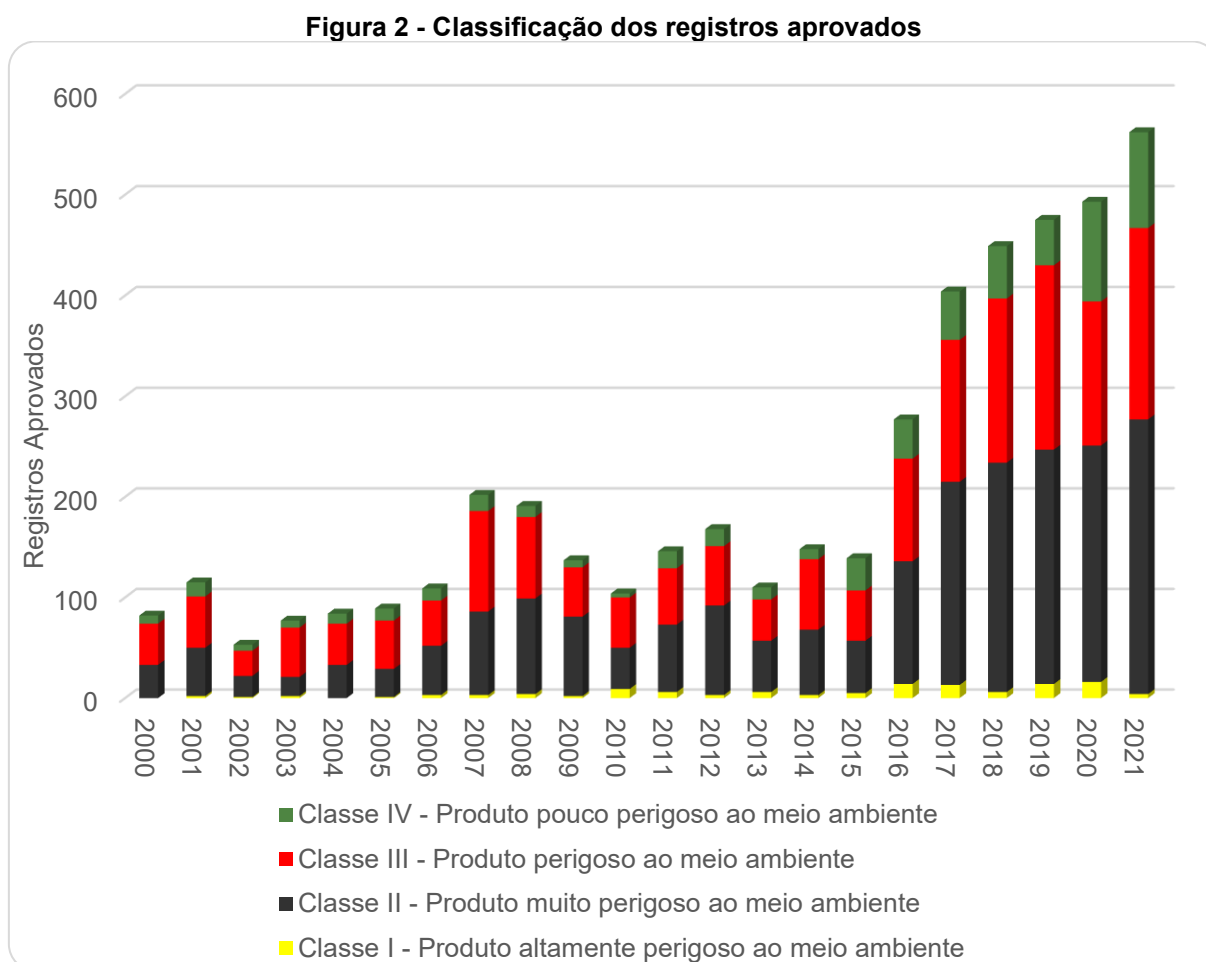
Somente no Brasil, nos últimos anos, o número de registros de agroquímicos, componentes e afins, tem aumentado gradativamente conforme mostra a Figura 1, na qual é possível analisar o número de registros desde 2000 até o mês de agosto de 2022 (MAPA, 2021).



Como pode-se observar na Figura 1, o desenvolvimento de agroquímicos no Brasil, apresenta um crescimento ano após ano. Nestes novos registros, existem os formulados biológicos, microbiológicos, bioquímicos, extrato vegetal, regulador de crescimento, formulados, formulados a base de novo ingrediente ativo, formulado a base de produto técnico equivalente e formulado para agricultura orgânica (MAPA, 2021).

Neste cenário, alguns compostos podem ser persistentes e bioacumuláveis no solo, apresentando alto potencial de contaminação das águas, gerando danos a seres humanos e animais. Podem aumentar doenças como câncer, afetar o sistema endócrino, influenciar na gestação e no desenvolvimento da criança, problemas respiratórios, neurológicos, entre outros problemas de saúde. No ecossistema, pode causar desequilíbrio contaminando toda a cadeia alimentar. Além disso, também pode causar efeitos negativos em pássaros, abelhas, aves e insetos (IARC, 1999; SHAH; PARVEEN, 2021).

Considerando este desenvolvimento crescente, a Figura 2 apresenta a quantidade de agroquímicos aprovados, bem como a sua classificação em relação ao risco ambiental.



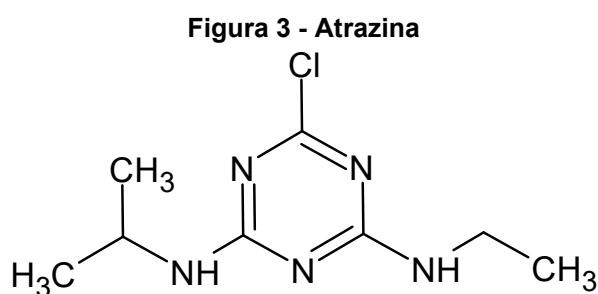
Fonte: Adaptado de IBAMA (2021).

Segundo a Figura 2, os agroquímicos atualmente presentes no Brasil e historicamente já produzidos, demandam atenção em relação ao potencial de perigo gerado ao meio ambiente. São agroquímicos que são classificados desde altamente perigosos a pouco perigosos ao meio ambiente.

Deste modo, novas tecnologias de descontaminação devem ser discutidas e desenvolvidas, a fim de auxiliar o setor agropecuário e evitar desastres ambientais, uma vez que os avanços tecnológicos conciliados com as políticas públicas que abrangem o meio ambiente, devem trazer informações sobre os poluentes oriundos dos defensivos agrícolas e seus efeitos no meio ambiente, na vida humana e animal (DIENDÉRE *et al.*, 2018; TOKAY; AKPINAR, 2021).

2.1.1 Características da atrazina

A atrazina é um derivado nitrogenado com caráter polar, fracamente básico, sendo predominante na forma desprotonada ou na sua forma molecular. Seu anel heterocíclico (formado de carbono e nitrogênio) é responsável pela estabilidade do composto. A Figura 3 traz a molécula de atrazina (TRAGHETTA, 1996; JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999; COELHO; VAZZOLER; LEAL, 2012).



Fonte: Autoria própria (2023).

A atrazina é uma molécula que apresenta estabilidade no ambiente, sendo que o seu tempo de meia-vida em solo pode chegar a 399 dias. Em água, seu tempo de meia vida é de 250 dias, e possui uma baixa absorção. Essa baixa absorção proporciona uma grande mobilidade para a atrazina entrar em contato com as águas aos arredores das plantações e, em alguns casos, pode entrar em contato com esgotos. Além disso, a atrazina pode infiltrar-se no solo e atingir o lençol freático e contaminar lagos e rios (CAMPOS *et al.*, 2017; DIAS *et al.*, 2018; BAYATI *et al.*, 2020).

A atrazina é classificada em relação ao seu potencial dano ambiental, como produto muito perigoso ao meio ambiente (classe II), fazendo parte de uma classe amplamente produzida no Brasil, conforme apresentado na Figura 2.

Além do comportamento da atrazina no ambiente, outras características importantes dela são os seus aspectos químicos. É um herbicida de base fraca, com pKa de 1,68 e apresenta baixa solubilidade em água (33 mg L⁻¹ a 20 °C, que está associada à sua baixa polaridade, log Kow de 2,68). A atrazina é solúvel em alguns solventes orgânicos, tais como, acetato de etila, metanol, clorofórmio, éter, acetona, benzeno e etanol. O pH só exerce influência na solubilidade da atrazina em água, em pH menor que 2, no qual a solubilidade aumenta. Possui massa molecular de 215,68 g mol⁻¹ e também é conhecida como 1-cloro-3-etilamino-5-isopropilamino-2,4,6-triazina (HOMEM, 2016; CAMPOS *et al.*, 2017; DIAS *et al.*, 2018; BAYATI *et al.*, 2020).

A atrazina pode se degradar em outras substâncias tanto em meio ácido quanto em meio básico. Em pH 1, sua degradação é extremamente rápida. A partir da degradação da atrazina, as substâncias mais encontradas são a desetilatrizona, a desisopropil atrizona, a didequilatrizona, a desetilhidroxiatrizona - DEHA e a hidroxiatrizona. Alguns desses novos produtos têm o mesmo efeito nocivo que a atrazina e, outros como a hidroxitriazina, podem causar danos aos rins (IARC, 1999; DIAS *et al.*, 2018).

A degradação da atrazina e a formação de novos produtos pode ocorrer por meio da fotodegradação, hidrólise química e degradação biológica. Esta degradação pode formar mais de 40 produtos diferentes, na qual a sua grande maioria não é, também, monitorada ou testada (IARC, 1999; DIAS *et al.*, 2018; OLIVEIRA, 2015).

Tais características evidenciam a necessidade de aprimorar as técnicas de remoção deste defensivo agrícola do solo e, principalmente, de águas superficiais e subterrâneas.

2.1.2 Consumo de atrazina

O Brasil vem ano após ano batendo recorde de cultivo em alguns setores de produção agrícola, um exemplo, é a cana-de-açúcar e a soja em grãos (IBGE, 2022). A Tabela 1 mostra o atual cenário produtivo no Brasil.

Tabela 1 - Produção em toneladas

Produtos Agrícolas	2021	2022 (jun)
Soja (em grão)	134.933.704	117.959.081
Algodão herbáceo (em caroço)	5.849.412	6.728.717
Milho (em grão)	87.787.120	111.191.596
Sorgo (em grão)	2.409.724	2.924.967
Cana-de-açúcar	609.271.544	726.129.805

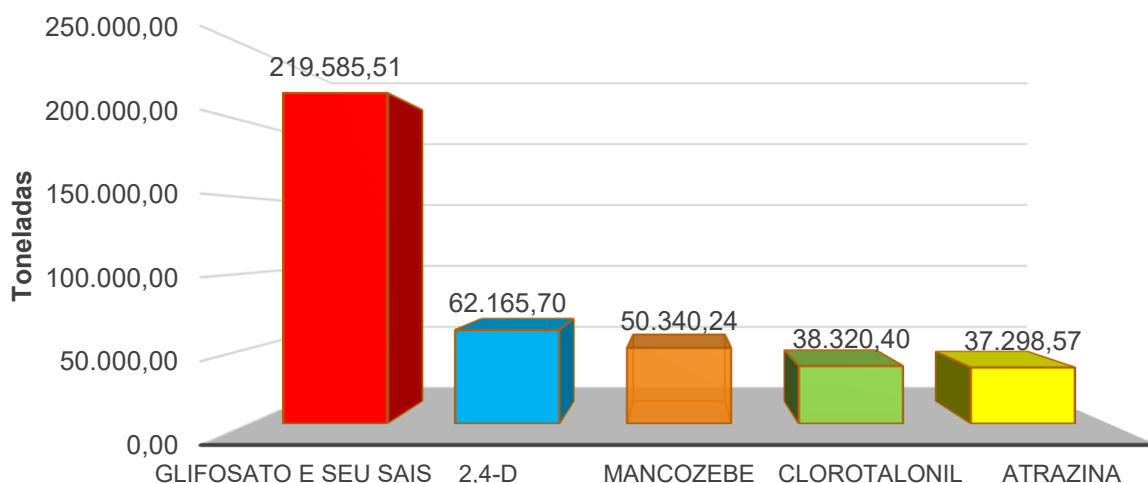
Fonte: Adaptado de IBGE (2022).

Pela Tabela 1 pode-se verificar alguns meios de cultivo agrícolas, dentre os quais os cultivos de cana-de-açúcar, milho e sorgo utilizam a atrazina (ADAPAR, 2020) e, como possuem uma elevada produção, isto reflete diretamente na quantidade de herbicida atrazina utilizado durante seus respectivos cultivos.

Em paralelo com a Tabela 1 na qual foi possível quantificar alguns meios de cultivo que fazem uso de atrazina, a Figura 4 aborda os princípios ativos mais

vendidos no Brasil em 2020, sendo que a atrazina ocupou a 5^o posição neste *ranking* (IBAMA, 2021).

Figura 4 – Os 5 princípios ativos mais vendidos no Brasil em 2021



Fonte: Adaptado de IBAMA (2021).

Segundo IBAMA (2021), foram comercializadas 407.462,73 toneladas de herbicidas no Brasil em 2021. Este valor representa 56,53% de vendas considerando todas as classes de defensivos agrícolas. Dentro da categoria de herbicidas, a atrazina representa, aproximadamente, 9,15% deste total comercializado.

2.1.3 Presença de atrazina em águas no Brasil

Historicamente no Brasil, não existem muitos estudos acerca da contaminação de águas por atrazina ou de qualquer outro agroquímico. Algumas regiões do Brasil têm uma maior propensão à contaminação de águas por atrazina, pois são áreas onde existe uma agricultura intensiva que demanda muito a utilização deste defensivo agrícola (SCHLEDER *et al.*, 2017).

Schleder *et al.* (2017) avaliaram como a agricultura intensiva pode afetar uma região. Segundo os autores, a presença da agricultura e a utilização de defensivos agrícolas, tem uma grande expressão no município de Colombo, localizado no Estado do Paraná, mais especificamente em uma área localizada dentro da bacia do Alto Iguaçu/Ribeira. Segundo Schleder *et al.* (2017), foram realizados alguns monitoramentos entre 2014 e 2015 em poços rasos e profundos, com o intuito de monitorar a presença de atrazina em água.

Com este monitoramento, pôde-se constatar a presença de atrazina em água em alguns poços cuja a profundidade variava entre 2 a 12 metros para poços rasos e de 48 a 300 metros para poços profundos. Por meio dos resultados obtidos destes monitoramentos, foi possível determinar que a concentração de atrazina foi maior que o permitido na legislação, uma vez que o limite de contaminação por atrazina permitido no Brasil é de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (SCHLEDER *et al.*, 2017).

Outra região brasileira que apresenta intensiva agricultura é a região de Ribeirão Preto no Estado de São Paulo, em que o cultivo de cana-de-açúcar é predominante, além de produzir os derivados da cana-de-açúcar (álcool e açúcar). Ribeirão Preto está inserida na bacia hidrográfica do Rio Pardo, que é a responsável pelo abastecimento de cidades próximas (MACHADO *et al.*, 2017).

Como visto anteriormente, uma das aplicações da atrazina é no cultivo de cana-de-açúcar, portanto, ao analisar o seu intenso cultivo na região, é possível encontrar a presença da atrazina em água. Um monitoramento foi realizado com esse intuito, ou seja, avaliar a presença de atrazina em determinados pontos desta bacia hidrográfica, inclusive, alguns pontos são monitorados pela CETESB. A partir deste monitoramento, foi possível determinar que existe a presença de atrazina em água nesta região, na qual as concentrações variaram de $0,16 \mu\text{g L}^{-1}$ a $0,32 \mu\text{g L}^{-1}$ (MACHADO *et al.*, 2018).

Analisando-se os resultados de ambos os estudos para o monitoramento de atrazina, têm-se concentrações possivelmente acima do permitido na região de Colombo e níveis abaixo do permitido em Ribeirão Preto. Mas, vale ressaltar que se comparados com os padrões europeus, o nível de contaminação por atrazina permitido no Brasil é muito superior em relação à União Europeia, que é de apenas $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. A Tabela 2 aborda alguns resultados sobre a contaminação de atrazina em algumas bacias hidrográficas localizadas no Brasil.

Tabela 2 - Níveis de contaminação em água por atrazina

Local	Concentração de atrazina ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
Bacia Sedimentar do Meio Norte - Ce	42,77	Barreto (2004)
Rios Poti e Coreaú - CE	9,95	Barreto (2006)
Rio Piracicaba - SP	0,11 - 1,92	Botelho (2013)
Córrego Rico - SP	0,291 - 10,4	Santos (2013)
Rio Pardo - SP	0,16 - 0,32	Machado <i>et al.</i> (2018)

Fonte: Autoria própria (2023).

Conforme apresentado na Tabela 2, no Brasil, existem relatos de contaminação de águas por atrazina, o que evidencia a necessidade do desenvolvimento de técnicas capazes de realizar a descontaminação da água.

2.1.4 Legislação nacional

Segundo Zanini (2010), no Brasil, a legislação específica para tratar de agrotóxicos era inexistente até o ano de 1989, no qual houve a criação da Lei 7.802/89. A Lei dos Agrotóxicos estabeleceu regras para a produção, o comércio e o uso de defensivos agrícolas no território nacional. Além disso, dispõe de normas em relação a pesquisa, experimentação, embalagem, rotulagem, armazenamento, propaganda comercial, utilização, importação e exportação, destino dos resíduos e embalagens após o uso, registro e classificação dos produtos, controle, inspeção e fiscalização (IBAMA, 2022).

A criação da Lei dos Agrotóxicos veio com o intuito de minimizar os impactos ambientais que poderiam ser gerados pelo uso descontrolado dos defensivos agrícolas. No entanto, mesmo com a implementação da Lei 7.802/89, não houve uma adequada eficiência quanto ao seu uso, pois os setores responsáveis pela fiscalização foram negligentes no que diz respeito ao implemento eficaz da lei, que resultou em nenhuma alteração no cenário referente aos agrotóxicos (MEZZARI, 2002).

A Portaria Ibama nº 84, de 15/10/1996, estabelece novas diretrizes para a avaliação ambiental de toxinas agrícolas, suas partes constituintes e organismos associados. A norma também estabeleceu o Sistema Permanente da Avaliação e Controle dos Agrotóxicos, componentes e afins, que inclui os seguintes subsistemas: classificação do potencial de periculosidade ambiental (PPA), estudo de

conformidade, avaliação do risco ambiental (ARA), divulgação de informações, monitoramento ambiental e fiscalização (IBAMA, 2022).

Em 2000, foi criada a Lei 9.974, que alterou a lei de 1989 e passou a considerar os trabalhadores que são expostos a intoxicações, propondo condições de prevenção por meio de exames periódicos voltados à detecção de contaminação por agrotóxicos. Em 2001, o Ibama estabeleceu que os laboratórios responsáveis pelos estudos que envolvem os agroquímicos, estejam de acordo com as boas práticas de laboratório (MEZZARI, 2002; IBAMA, 2022).

A Instrução Normativa Conjunta nº 32, de 26/10/2005 define os procedimentos relacionados aos registros de produtos bioquímicos que se caracterizem como produtos técnicos, agrotóxicos e afins. Em 2006, a Instrução Normativa Conjunta nº 01 e 02, abordam os produtos semioquímicos e agentes biológicos de controle. A Instrução Normativa Conjunta nº 01 de 2013, aborda a alteração de formulação de agrotóxicos e afins. Os procedimentos em relação aos registros dos agrotóxicos, seus componentes e afins para culturas com suporte fitossanitário e limites de resíduos máximos (IBAMA, 2022).

A questão ambiental que é um ponto importante ao se abordar a utilização de agroquímicos, ainda não estava totalmente clara quanto aos limites de contaminação em água. A Lei 7.802/89 e a Lei 9.974 não dispunham desta normativa, então, em 2004, foi elaborada pelo Ministério da Saúde a Portaria nº 518, na qual foram estabelecidos procedimentos e responsabilidades no que diz respeito a qualidade da água. Nesta Portaria, foi estabelecido o limite máximo de contaminação por defensivos agrícolas em água. A atrazina foi incluída nesta Portaria, na qual determinou-se o seu limite máximo de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em água potável. Ainda sobre a contaminação por atrazina em água, a Resolução 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, aborda, também, a questão de efluentes contendo atrazina, estabelecendo as condições e padrões para o seu lançamento, a fim de reduzir os impactos ambientais e à saúde humana (MEZZARI, 2002; ZANINI, 2010).

2.2 Remoção de Agrotóxicos

A busca por soluções cada vez mais eficientes tem se tornado uma prática constante, pois as estações de tratamento de água não são preparadas para tratar resíduos de defensivos agrícolas. Alguns tratamentos convencionais não apresentam

resultados satisfatórios na remoção desses contaminantes. Assim, fica evidenciada a necessidade de se obter avanços em novos métodos de remoção de resíduos originados destes defensivos, conciliando eficiência na remoção, baixo custo energético, ambiental e econômico (GIL *et al.*, 2021).

Segundo Rathi, Basu e Barnan, (2021), a coagulação, floculação, sedimentação, filtração, processos de oxidação avançados, fotodegradação, ozonização, cloração, nanofiltração e adsorção, são os métodos empregados na remoção de contaminantes em águas. Gil *et al.* (2021) citaram que alguns tratamentos convencionais não são eficientes, já Rathi, Basu e Barnan, (2021) mencionaram que os tratamentos utilizados nas estações de tratamento de água como coagulação, floculação, sedimentação e filtração apresentaram eficiência de, no máximo, 25% na remoção de contaminantes nocivos. Além da ineficiência de alguns métodos de tratamento de água, existe a alta demanda energética e o risco da produção de intermediários tóxicos derivados do poluente original. O Quadro 1 dispõe de alguns métodos de tratamentos de descontaminação de água e suas vantagens e desvantagens.

Quadro 1 - Tipos de tratamentos para purificação de águas contaminadas

Tratamento	Vantagem	Desvantagem
✓ Troca iônica	<ul style="list-style-type: none"> • Método eficiente; • Remoção seletiva de íon metálico. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Altos custos operacionais; ❖ A água não é segura para uso; ❖ Usado para isolamento de moléculas carregadas.
✓ Coagulação	<ul style="list-style-type: none"> • Nem todos poluentes nocivos são eliminados. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Alto custo operacional; ❖ Formação de lodo físico-químico.
✓ Quelação	<ul style="list-style-type: none"> • Alta separação seletiva. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Muito caro; ❖ Altos custos de processamento.
✓ Biossorção	<ul style="list-style-type: none"> • Maior eficiência; • Regeneração de biossorbentes; • Minimização de lodo químico e biológico. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Saturação precoce.

Fonte: Adaptado de Yaashikaa *et al.* (2021)

Portanto, existe a necessidade de encontrar métodos de remoção de defensivos agrícolas mais eficientes, de baixo custo e ecologicamente corretos. Deste modo, a adsorção tem ganhado destaque neste meio, pois se trata de um meio de remoção de contaminantes com menor custo e maior eficiência. Também apresenta a possibilidade de regeneração do adsorvente, diminuindo ainda mais o impacto ambiental oriundo do seu descarte (RATHI; BASU; BARMAN, 2021).

2.2.1 Remoção de atrazina

Assim como em outros contaminantes emergentes, existem várias técnicas para remoção de atrazina em soluções aquosas. Alguns destes métodos são processos biológicos e oxidação fotocatalítica, porém, são técnicas de remoção envolvendo várias etapas complexas e demandam um tempo maior para alcançar uma capacidade de remoção satisfatória. Diferentemente destas técnicas mais complexas, os processos de adsorção são mais simples e possibilitam a utilização de vários tipos de materiais como adsorvente (VALLADARES-CISNEROS, 2017; TOKAY *et al.*, 2021; BINH, *et al.*, 2022).

O Quadro 2 apresenta alguns materiais utilizados para remoção de atrazina de soluções aquosas com ênfase à técnica de adsorção.

Quadro 2 - Adsorção de atrazina

Adsorvente	Q (mg g ⁻¹)	autores
Carbônio ativado de borracha de pneu	112	Gupta <i>et al.</i> (2011)
Carbônio ativado modificado com dodecil benzeno sulfonato de sódio	222,22	Xinhui <i>et al.</i> (2017)
Casca de sementes Moringa oleifera Lam modificada	1,9	Cusioli <i>et al.</i> (2019)
Material gráfico induzido por laser (películas de poliimida)	15	Bayati <i>et al.</i> (2020)
Óxido de nano folha de grafeno	23,844	Antônio (2020)
Carbônio ativado de folhas	22,4	Cao (2021)
Pontos de carbono revestidos em esponja de celulose funcionalizada	32,06	Nagarajan <i>et al.</i> (2021)
Hidrocarvão de casca de arroz	4,06	Phan.; Phihusut.; Tuntiwattanapun. (2022)
Biorresíduos de sabugo de milho	19,58	Binh <i>et al.</i> (2022)
Carbônio ativado Hovenia dulcis (uva-do-Japão)	73,2	Vieira <i>et al.</i> (2022)

Fonte: Autoria própria (2023).

Analisando-se o Quadro 2, nota-se nos trabalhos mencionados o uso de técnicas que modificam a superfície do material adsorvente, tais como, os tratamentos

químicos e térmicos que, apesar de proporcionarem melhorias na adsorção, acabam gerando um maior tempo de produção do adsorvente, além de aumentar o custo do processo devido à utilização de uma fonte térmica e de reagentes químicos, sendo que estes materiais, além da atrazina, foram utilizados para a remoção de metais pesados, corantes, entre outros (RAMOS, 2019; SANTOS, 2020; VIEIRA 2021; CASTAÑEDA-FIGUEREDO, 2022).

2.3 Materiais lignocelulósicos

A busca para desenvolver novos adsorventes a partir de materiais lignocelulósicos, tem proporcionado o aprimoramento e mostrado diversos materiais, que eram considerados resíduos industriais, com enorme potencial adsorvente. O maracujá, assim como outros materiais lignocelulósicos, apresentam em sua estrutura diversos polissacarídeos. Um polissacarídeo que se destaca é a pectina, que está presente na parede celular de vegetais (VALLADARES-CISNEROS, 2017; RAMOS *et al.*, 2019).

Além da pectina, os materiais lignocelulósicos apresentam em sua estrutura a lignina, hemicelulose e celulose. Estas moléculas apresentam em sua estrutura grupos funcionais que são responsáveis pela biossorção. Estes grupos funcionais são, hidroxilas, carboxilas e aminas primárias que podem interagir com o adsorvato considerando os seus aspectos químicos (LIMA, 2019; SANTOS, 2020; YAASHIKAA *et al.*, 2021).

A casca de maracujá é rica em pectina que é constituída de uma cadeia linear, de múltiplos ácido D-galacturônico ligados covalentemente. A pectina apresenta potencial de interagir com adsorvatos, mas para que a pectina não perca este potencial de adsorção, a fonte lignocelulósica contendo pectina deve ser armazenada adequadamente. O armazenamento adequado da amostra lignocelulósica evita que microrganismos atuem na pectina interferindo no seu potencial de adsorção (LIMA, 2019; SANTOS, 2020; YAASHIKAA *et al.*, 2021).

Segundo Valladares-Cisneros *et al.* (2017) e Yaashikaa *et al.* (2021), existem várias pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de materiais adsorventes baseados em origem lignocelulósica. Algumas pesquisas envolvendo materiais biossorventes, envolvem a utilização de cascas de maracujá, casca da cana-de-açúcar, caroço de pêssigo, entre outros. Tais materiais podem ser utilizados no

tratamento de efluentes contaminados por defensivos agrícolas, metais pesados, resíduos têxteis, fármacos entre outros.

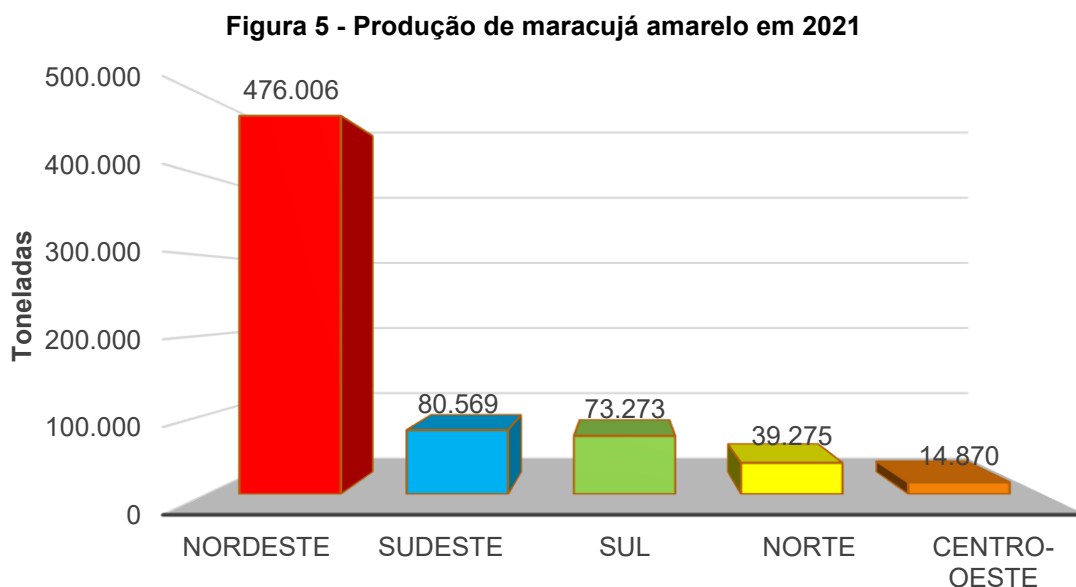
2.3.1 Maracujá

Economicamente no Brasil, a espécie mais importante é a *Passiflora edulis f. flavicarpa* (maracujá-amarelo ou maracujá azedo). Além dela, outras espécies são cultivadas para fins comerciais, porém, em menor escala, como a espécie *Passiflora alata* Curtis (maracujá-doce), *Passiflora setacea* DC. (maracujá-do-sono ou maracujá-sururuca) e *Passiflora cincinnata* Mast. (maracujá-do-mato ou maracujá-da-caatinga) (JUNGHANS, 2022).

A casca do maracujá amarelo é formada pelo flavedo (parte com coloração) e albedo (parte branca) que é rico em pectina. A pectina auxilia na redução das taxas de glicose no sangue, além de ser fonte de vitaminas e minerais (CORDOVA *et al.*, 2005; MENEZES, 2010).

O maracujá amarelo pode ser cultivado na maioria das regiões tropicais e subtropicais. Em relação as características do maracujá amarelo, alguns fatores podem influenciar no cultivo e acabar refletindo nos aspectos lignocelulósicos do fruto, tais como, o tipo de solo e a drenagem do solo, pois o encharcamento favorece a ocorrência de doenças do sistema radicular. Além disso, o clima, tratos culturais, controle fitossanitário e adubação, influenciam no rendimento do cultivo e das características do fruto (EMBRAPA, 2022).

O Brasil, em 2020, produziu 690.364 toneladas de maracujá amarelo, sendo que a maior região produtora deste maracujá foi a região Nordeste, com 71,17% da produção nacional. A região Sul produziu 9,45% de toda a produção nacional, isto representa 65.242 toneladas de maracujá amarelo produzidos somente na região Sul do Brasil, sendo que o Paraná produziu 19.277 toneladas (EMBRAPA, 2020). A Figura 5 demonstra a produção de maracujá amarelo no Brasil em 2021.



Fonte: Adaptado de Embrapa (2021).

Considerando o peso total de um maracujá, aproximadamente, 40-50% do seu peso é devido à sua casca, na qual há polissacarídeos que apresentam capacidade de interagir com alguns contaminantes e obter bons resultados como bioissorvente, devido a sua composição lignocelulósica. Considerando a casca e sementes, aproximadamente, 65% do maracujá é tratado como resíduo, que pode ser utilizado como bioissorvente e, assim, diminuir os resíduos da indústria que o utiliza como matéria-prima (COELHO, 2008; SANTOS, 2020).

2.3.2 Bioissorventes

Sabe-se da importância da pectina, lignina e celulose na bioissorção, devido à presença de grupos funcionais (grupos oxigenados) que auxiliam na adsorção. Além disso, para se ter um processo de bioissorção mais eficaz na remoção de contaminantes, tais como, os defensivos agrícolas presentes em águas, deve-se considerar a área específica, porosidade, morfologia da superfície do bioissorvente (TRAN *et al.*, 2015). Assim, além de disponibilidade do bioissorvente, deve-se considerar outros fatores que influenciam na eficiência do processo de adsorção. Estas influências podem ser ocasionadas pelo pH do meio, natureza do solvente e a temperatura do sistema (NASCIMENTO *et al.*, 2014; YAASHIKAA *et al.*, 2021).

Para Tran *et al.* (2015), conhecer o comportamento do bioissorvente na adsorção é essencial para a remoção do poluente. O Quadro 3 evidencia alguns bioissorventes já utilizados para remoção de contaminantes presentes em águas.

Quadro 3 - Materiais lignocelulósicos (bioissorventes)

Bioissorvente	Contaminante	Autores
Bagaço da cana-de-açúcar	Corante azul reativo 5g	Scheufele (2014)
Algas verdes	U (VI)	Bağda <i>et al.</i> (2017)
Casca de limão	Ni (II)	Villen-Guzman <i>et al.</i> (2019)
Caroço de pêssego	Atrazina	Pruchniak <i>et al.</i> (2020)
Casca de maracujá	Cr (VI), Cd (II) e Pb (II)	Santos (2020)
Carbano ativado de tecido	Atrazina	Gonzalez <i>et al.</i> (2020)

Fonte: Adaptado de Yaashikaa *et al.* (2021).

Como evidenciado no Quadro 3, os bioissorventes podem ser utilizados para remoção de diversos contaminantes, dentre os quais se destacam os metais pesados e corantes. Assim, é possível que a casca do maracujá amarelo apresente, a capacidade de remoção de defensivos agrícolas, pois já é utilizado para a remoção de corantes e metais pesados, como encontrado na literatura

2.4 Adsorção

A adsorção é amplamente utilizada tornando-se um dos métodos mais populares para o tratamento de efluentes contaminados, sendo baseada na transferência de massa de um ou mais constituintes (adsorbato/adsorvato), de uma fase fluida (líquida ou gasosa) para uma fase sólida (adsorvente) (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SEN; CHATTORAJ, 2021).

A adsorção tem apresentado uma grande aceitação na remoção de contaminantes nocivos devido à sua versatilidade e simplicidade. Além dos convencionais tipos de carbono ativado, que são menos viáveis economicamente, existe a adsorção baseada em materiais lignocelulósicos ou bioissorventes.

A utilização de bioissorventes apresenta um baixo custo para a produção, uma elevada eficiência e possui características ambientalmente corretas, pois neste tipo de adsorção busca-se utilizar um material produzido a partir de resíduos industriais, podendo ser a casca de arroz, casca de laranja, casca do maracujá, casca de batata doce, algas, biomassas de bactérias ou fungos, entre outros resíduos (VALLADARES-CISNEROS, 2017; TOKAY *et al.*, 2021).

A adsorção pode ser analisada em relação à interação do adsorvato e adsorvente, observando a intensidade das forças envolvidas nesta interação, podendo ser adsorção física ou adsorção química (NASCIMENTO *et al.*, 2014; VALLADARES-CISNEROS, 2017; RAY *et al.*, 2020).

2.4.1 Fisissorção e Quimissorção

A adsorção física ou fisissorção ocorre quando se tem uma diferença de energia e/ou forças de atração entre adsorvente e adsorvato, sendo que as forças intermoleculares de atração entre as moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Estas interações ocorrem devido à força de Van der Waals em toda a superfície do adsorvente sem formar novas ligações químicas, sendo apenas interações fracas e com longo alcance. Esta interação é reversível, exotérmica, podendo ser influenciada pelo pH da solução, temperatura, área de superfície do adsorvente e natureza do adsorvente (ANDIA, 2009; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Diferentemente da fisissorção, na qual não há a formação de novas ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato, na quimissorção, ocorrem formações de ligações químicas fortes (ligações iônicas ou covalentes) alterando, assim, a superfície do adsorvente e formando um complexo de adsorção. Devido à alteração química do adsorvato, a quimissorção é um processo praticamente irreversível. Porém, em alguns casos, não ocorre ligação forte entre adsorvente e adsorvato, tem-se apenas uma modificação ou deformação parcial dos orbitais, podendo, ocorrer o processo reversível e exotérmico (ANDIA, 2009; NASCIMENTO *et al.*, 2014; VALLADARES-CISNEROS, 2017). O Quadro 4 relaciona algumas diferenças entre fisissorção e quimissorção.

Quadro 4 - Fisissorção x Quimissorção

Fisissorção	Quimissorção
Energia de ativação baixa	Energia de ativação elevada
Multicamada	Monocamada
Moléculas não se alteram	Moléculas se alteram
Forças de Van der Waals	Ligações iônicas ou covalentes
Calor de adsorção <20 kJ mol ⁻¹	Calor de adsorção >20 kJ mol ⁻¹

Fonte: Adaptado de Andia (2009)

Além das forças de interações envolvidas e superfície de contato, é possível avaliar a eficiência da adsorção a partir das caracterizações de área específica, isotermas, modelos cinéticos, termodinâmica, influência do pH e potencial de carga zero (NASCIMENTO *et al.*, 2014; VALLADARES-CISNEROS, 2017; RAY *et al.*, 2020).

2.4.2 Área específica

Para um processo de adsorção mais efetivo, considerar a área específica que deverá interagir com o adsorvato é essencial, pois a adsorção é um processo de superfície. Desta maneira, deve-se levar em consideração as propriedades físico-químicas do adsorvente, tais como, a área específica, microporos, mesoporos e macroporos.

Assim, optar por adsorventes que disponham de elevada área específica, com porosidade que favoreça a interação entre adsorvente e adsorvato, e estes poros apresentem porosidade adequada ao tamanho das moléculas do adsorvato, é de extrema importância (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.4.3 pH e ponto de carga zero

Na adsorção, uma variável muito importante é o pH da solução, pois o pH influencia no adsorvente, no caso, em seus grupos funcionais. Deste modo, o pH pode determinar a carga superficial do material, fazendo com que fique carregada com íons H⁺ ou OH⁻. Esta variação nos sítios ativos do adsorvente será responsável pela interação com o adsorvato. Sabendo-se que o adsorvente pode ser carregado positivamente e negativamente, existe o ponto neutro que divide essas duas regiões, este ponto é o ponto de carga zero (NASCIMENTO *et al.*, 2014; FILHO, 2018).

O ponto de carga zero indica a mudança entre as cargas positivas e negativas da superfície do adsorvente. Determinar este ponto de carga zero é importante para prever o comportamento da superfície do adsorvente, ou seja, de que modo estes

grupos podem ser ionizados. Se o interesse é adsorver um contaminante com cargas positivas, a superfície do adsorvente deve apresentar um pH superior ao ponto de carga zero. Caso o pH seja inferior ao ponto de carga zero, a superfície do adsorvente terá uma melhor interação com adsorvatos que apresentem espécies negativas (NASCIMENTO *et al.*, 2014; FILHO, 2018).

Segundo Oliveira (2019), o ponto de carga zero é uma medida de carga líquida total, no qual mesmo para valores de pH abaixo ou acima do ponto de carga zero, podem ocorrer interações de cátions ou ânions com a superfície e ocorrer a adsorção, uma vez que a mesma ocorre devido à atração eletrostática, pois podem existir sítios de adsorção na superfície do adsorvente que a carga independente de pH.

2.4.4 Temperatura

A temperatura pode contribuir para o processo de adsorção, auxiliando na velocidade de adsorção por meio do aumento da energia cinética do adsorvato. Este aumento de temperatura pode auxiliar na desobstrução de poros do adsorvente, simplesmente por aumentar a fluidez do adsorvato permitindo, assim, que mais poros fiquem disponíveis para interagir com o mesmo. Desta maneira, a determinação da isoterma de adsorção em diferentes temperaturas avalia como a taxa de variação da temperatura influencia na capacidade de adsorção (DOĞAN *et al.*, 2006; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A variação da temperatura também pode influenciar na viscosidade da solução, o que pode favorecer ou não à adsorção por meio da difusão das moléculas para a superfície do adsorvente (LUO *et al.*, 2014).

2.5 Modelos cinéticos de adsorção

A cinética de adsorção caracteriza a taxa de adsorção em relação ao tempo, na qual a interação entre o adsorvato e os poros do adsorvente é influenciada pelas características físicas e químicas, tanto do adsorvente como do adsorvato, além do meio em que se encontram. Existem vários modelos cinéticos de adsorção e alguns são derivados da cinética de reação química (NASCIMENTO *et al.*, 2014; FILHO, 2018; RAY *et al.*, 2020).

A cinética de adsorção fornece as informações que podem explicar algumas interações entre o adsorvente e o adsorvato que ocorrem em todo o processo de adsorção podendo, assim, serem expressas de modo matemático (FILHO, 2018).

2.5.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

O modelo de pseudoprimeira é amplamente utilizado em processos de adsorção de um adsorvato líquido e um adsorvente sólido, com base na capacidade de adsorção que o adsorvente apresenta.

A interação sólido-líquido do modelo de pseudoprimeira ordem pode ser expressa pela Equação 1.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

Em que:

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t : capacidade de adsorção em um determinado tempo (mg g^{-1});

2.5.2 Modelo de pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem pode ser aplicado em soluções com baixa concentração. Neste modelo a capacidade de adsorção depende dos sítios ativos na superfície do adsorvente e as reações limitantes são do tipo quimissorção (RAY *et al.*, 2020).

Esse modelo é expresso de acordo com a Equação 2.

$$q_t = \frac{t k_2 q_e^2}{1 + k_2 q_e t} \quad (2)$$

Em que:

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t : capacidade de adsorção em um determinado tempo (mg g^{-1}).

2.5.3 Modelo de Elovich

O modelo de Elovich descreve o processo de adsorção crescente, no qual a taxa de adsorção diminui gradualmente devido à ocupação dos sítios ativos disponíveis no adsorvente. O modelo de Elovich vem sendo utilizado para explicar alguns processos de adsorção, principalmente no caso de adsorção por meio da quimissorção sem dessorção. Além de o processo ocorrer por meio de quimissorção, o adsorvente apresenta superfície heterogênea e com processos de cinética de adsorção lenta (SCHEUFELE, 2014; OLIVEIRA, 2016; FILHO, 2018; ZHAN *et al.*, 2018).

A representação matemática da cinética de Elovich está descrita na Equação 3.

$$\frac{dq}{dt} = ae^{-\beta qt} \quad (3)$$

Em que:

q_t : capacidade de adsorção em um determinado tempo (mg g^{-1});

a : taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$);

β : constante que correlaciona o grau de cobertura e a energia de ativação envolvida no processo (g mg^{-1});

t : tempo (min).

2.5.4 Modelo de Weber e Morris (Difusão intrapartícula)

Quando a difusão intrapartícula das moléculas dissolvidas dentro dos poros é a etapa limitante da adsorção, os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem não conseguem se adequar de forma satisfatória a fim de caracterizar esta adsorção. Neste caso de difusão intrapartícula, o modelo de Weber e Morris melhor descreve estas interações (FILHO, 2018; RAY *et al.*, 2020). Este modelo é descrito conforme Equação 4.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (4)$$

Em que:

k_i : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}$);

q_t : capacidade de adsorção em um determinado tempo (mg g^{-1});

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

t: tempo de reação (min).

O modelo de Weber e Morris também pode ser analisado de forma qualitativa observando o comportamento linear do gráfico q vs $t^{0.5}$, que possibilita identificar os mecanismos de transferência de massa presentes no processo de adsorção de acordo com as regiões observadas no gráfico. As regiões presentes podem ser região (I) difusão externa, região (II) adsorção nos sítios adsorventes e região (III) difusão interna (ÖNAL *et al.*, 2007; RIBEIRO *et al.*, 2015).

2.6 Isoterma de adsorção

Na interação entre adsorvente e adsorvato, as moléculas ou íons do adsorvato fluem para a superfície do adsorvente até que o processo de adsorção alcance o equilíbrio, ou seja, a adsorção ocorre até que a concentração do soluto na fase líquida permaneça constante. Portanto, a isoterma de adsorção descreve o equilíbrio de adsorção, e é a relação entre soluto adsorvido em relação à concentração do adsorvente com um pH específico, em condições de equilíbrio e temperatura constantes. São estas interações que fornecem os dados para compreender o comportamento do processo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014; FILHO, 2018; RAY *et al.*, 2020).

Por meio da isoterma de adsorção de equilíbrio, é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente utilizado. A capacidade de adsorção é obtida conhecendo-se a concentração inicial e o ponto de equilíbrio do adsorvato, volume da solução e massa do adsorvente, podendo ser expressa pela Equação 5.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (5)$$

Em que:

q_e : capacidade de adsorção (mg g^{-1});

C_o : concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (g).

Utilizando-se a concentração no equilíbrio e a capacidade de adsorção, é possível determinar o modelo de isoterma de adsorção como sendo favorável, fortemente favorável, irreversível, linear ou desfavorável. Além disso, esta análise possibilita verificar em qual temperatura é possível se obter uma melhor adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014; FILHO, 2018)

2.6.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é uma das mais estudadas para a representação de processos de adsorção. O modelo de Langmuir é baseado na formação de uma monocamada homogênea de adsorvato na superfície do adsorvente, sendo que seus pressupostos são (NASCIMENTO *et al.*, 2014; FILHO, 2018; ALGHOUTI; DA'ANA, 2020):

- Na superfície adsorvente existe um número fixo de sítios homogêneos de adsorção;
- não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas;
- cada sítio possui energia de adsorção idêntica;
- a adsorção ocorre na superfície em monocamadas;
- a adsorção é reversível;
- o adsorvato interage somente com os sítios ativos do adsorvente.

A representação matemática da isoterma de Langmuir, é dada pela Equação 6.

$$qe = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Em que:

qe : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

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

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

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

Portanto, q_{max} caracteriza a ocupação dos sítios disponíveis na superfície do adsorvente, tornando possível analisar se ocorreu uma cobertura total da superfície (FILHO, 2018).

Um parâmetro importante relacionado à adsorção ao se abordar a isoterma de Langmuir, é o fator de separação (R_L). Quando se tem $0 < R_L < 1$, a isoterma é favorável, já para $R_L > 1$, a isoterma é desfavorável e para isoterma irreversíveis, tem-se $R_L = 0$. Este parâmetro pode ser determinado por meio da Equação 7 (FOO; HAMEED, 2010).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

2.6.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre em uma superfície heterogênea com sítios ativos no qual há interação entre as moléculas adsorvidas, com diferentes energias de adsorção. Essa isoterma descreve o equilíbrio de adsorção e segue o modelo de adsorção em multicamadas do adsorvato sobre o adsorvente (FILHO, 2018; RAY *et al.*, 2020). Este modelo de isoterma é dado pela Equação 8.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (8)$$

Em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido por massa do adsorvente (mg g^{-1});

C_e : concentração de soluto no equilíbrio com a fase sólida (mg L^{-1});

n : intensidade da adsorção;

K_f : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg g^{-1}).

Ao analisar o parâmetro n , este n tende a ter um valor entre 1 e 10. Se n for igual a um, tem-se uma adsorção linear, na qual as energias são idênticas em todos os sítios ativos. Caso n assuma um valor maior que um, observa-se uma forte interação entre o adsorvente e adsorvato. Para n menor que um, o adsorvente

apresenta uma maior interação com o solvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014; FILHO, 2018; ALGHOUTI; DA'ANA, 2020).

2.6.3 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips considera as interações entre as moléculas adsorvidas e a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Esta isoterma é uma combinação entre a isoterma Langmuir e a isoterma de Freundlich e, em altas concentrações, esta isoterma descreve uma adsorção em monocamada similar a isoterma de Langmuir. Para baixas concentrações, esta isoterma melhor se adequa a isoterma de Freundlich (TÓTH, 2001; FOO; HAMEED, 2010; DWIVEDI *et al.* 2011).

A Equação 9 representa a equação matemática para a isoterma de Sips.

$$Q_e = Q_{emax} \left(\frac{bC_e^\gamma}{1+bC_e^\gamma} \right) \quad (9)$$

Em que:

Q_e = quantidade de adsorvato contido no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

Q_{emax} = capacidade máxima de adsorção, ou seja, representa a concentração das espécies adsorvidas sobre a superfície, sendo que todos os sítios disponíveis foram preenchidos (mg g^{-1});

b = constante de equilíbrio (L mg^{-1})

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

γ = parâmetro empírico que indica a heterogeneidade do sistema. Se $\gamma = 1$ (sistema homogêneo), o modelo se reduz à equação de Langmuir. Se C_e ou b se aproximarem de 0 (aumento da heterogeneidade), a equação se reduz a isoterma de Freundlich.

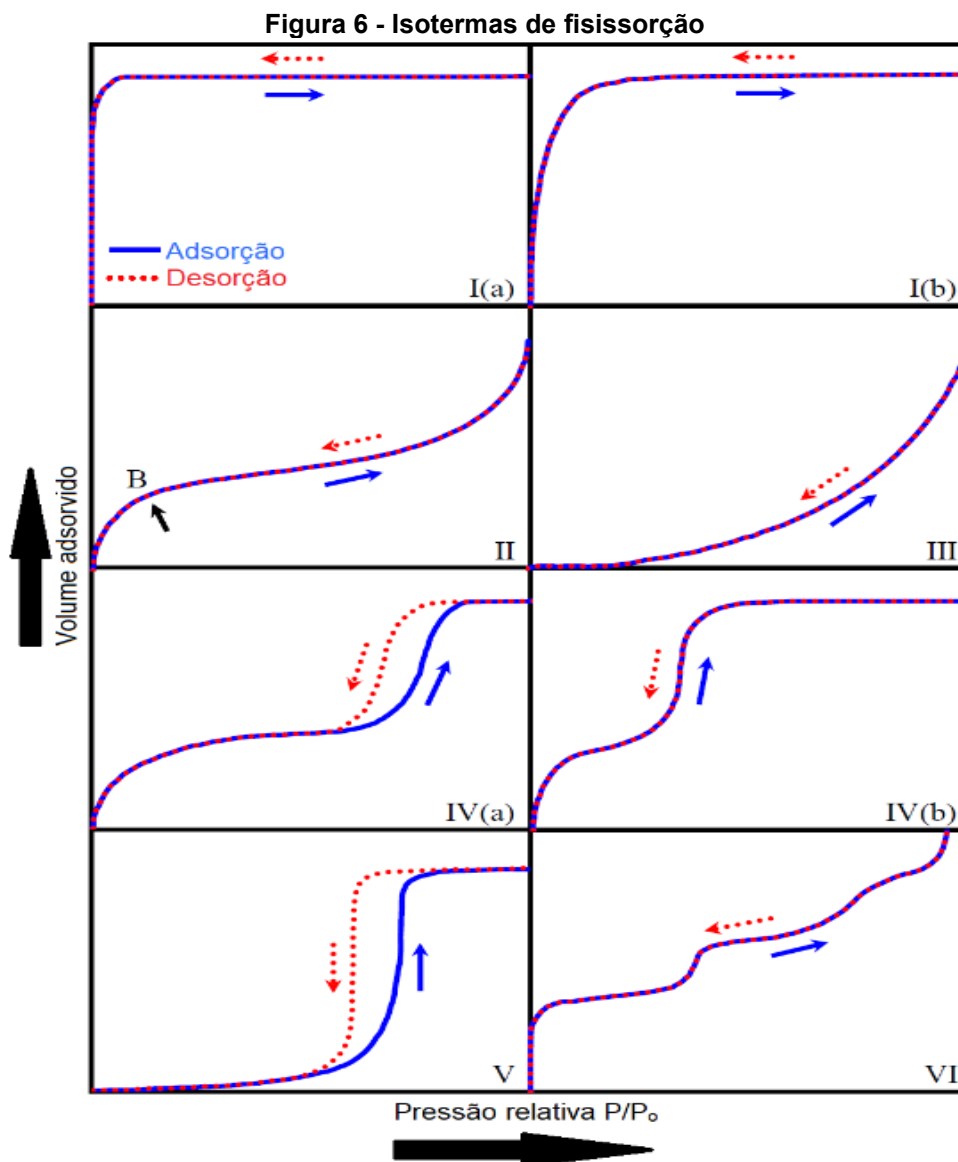
2.6.4 Classificação das isotermas de fisissorção N_2

Segundo a IUPAC, as isotermas de fisissorção apresentam as seguintes classificações:

- Tipo I (a), encontrada em adsorventes microporosos estreitos com um tamanho de poro $< 1 \text{ nm}$;

- Tipo I (b), característica de adsorção em monocamada e materiais com distribuições de tamanho de poros em uma faixa mais ampla, constituídos de microporos maiores que o tipo I (a) e a presença de alguns mesoporos estreitos ($< 2,5\text{nm}$);
- Tipo II, ocorre um processo de adsorção de multicamada e relaciona a presença de superfícies não porosas ou macroporosas no adsorvente;
- Tipo III, não há formação de monocamada identificável e o processo de adsorção é relativamente fraco. As moléculas adsorvidas são agrupadas em regiões que favorecem a adsorção na superfície do material não poroso ou macroporoso;
- Tipo IV, são adsorventes mesoporosos com saturação no final do platô. O tipo IV (a), apresenta histerese e poros $> 4\text{ nm}$. O tipo IV (b) não apresenta histerese e possui poros $< 4\text{nm}$ e ocorre em materiais com mesoporo cilíndrico e cônico;
- Tipo V, indica interações fracas com entre o adsorvente e adsorvato com uma isoterma em forma de “S” e apresenta histerese. Comum em adsorventes hidrofóbicos microporosos;
- Tipo VI, adsorção em multicamada de adsorventes com estruturas não porosas e com tendências uniformes (THOMMES *et al.*, 2015; RAHMAN, *et al.*, 2019).

A Figura 6 demonstra os tipos de isotermas abordadas anteriormente.



A classificação em relação ao tamanho de poros varia entre microporos, mesoporos e macroporos. Microporos apresentam poros de até 2 nm, mesoporos possuem largura entre 2 nm e 50 nm, macroporos são superiores a 50 nm (THOMMES *et al.*, 2015).

2.7 Termodinâmica

A termodinâmica avalia a espontaneidade da reação de adsorção ocorrer de forma endotérmica ou exotérmica, além de explicar como a variação da temperatura pode favorecer ou não a reação e indicar a natureza do processo como fisissorção ou quimissorção. A variação da temperatura altera a energia cinética do soluto, causando

efeito na taxa de difusão do adsorvato, influenciando no equilíbrio da reação de adsorção, o que altera a termodinâmica de adsorção.

Esta variação de temperatura reflete diretamente na energia livre de Gibbs, entropia e entalpia (GOEDERT, 2017; FILHO, 2018; RAY *et al.*, 2020). A energia livre de Gibbs (ΔG°) pode ser calculada em uma determinada temperatura por meio da Equação 10.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{eq} \quad (10)$$

Em que:

R = Constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T = Temperatura (K);

K_{eq} = Constante de equilíbrio.

Além da Equação 10, a energia livre de Gibbs pode ser calculada por meio da Equação 11:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (11)$$

Em que:

ΔH° : entalpia padrão (kJ mol^{-1});

ΔG° : energia livre de Gibbs (J mol^{-1});

ΔS° : entropia padrão ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T = Temperatura (K).

As variações de entalpia padrão e entropia padrão podem ser calculadas segundo a equação de Van't Hoff (Equação 12).

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (12)$$

Conhecendo-se os parâmetros de energia livre de Gibbs [ΔG°], entropia padrão [ΔS°] e entalpia padrão [ΔH°] termodinâmicos de adsorção, algumas análises podem ser realizadas conforme mostra o Quadro 5.

Quadro 5 - Análises dos parâmetros termodinâmicos

Parâmetros	Análises	Fonte
$\Delta G^\circ < 0$	exotérmico (espontâneo).	
$\Delta G^\circ > 0$	endotérmico (não espontâneo).	
$\Delta G^\circ = 0$	equilíbrio termodinâmico.	Nascimento <i>et al.</i> (2014)
ΔH° (entre 0 e -40 kJ.mol ⁻¹)	adsorção física ou fisissorção (ligação de Van der Waals).	
$\Delta H^\circ < 0$	exotérmico (interações entre adsorvente e adsorvato).	
$\Delta S^\circ < 0$	↑ organização do sistema, ↑ acomodação do adsorvato na superfície do adsorvente.	Filho (2018)
$\Delta G^\circ < 0$ e $\Delta H^\circ < 0$	quimissorção.	
$\Delta G^\circ < 0$ e $\Delta S^\circ > 0$	adsorção espontânea	Ray <i>et al.</i> (2020)

Fonte: Autoria própria (2023).

Com base no Quadro 5 e nos resultados obtidos por meio dos parâmetros da termodinâmica de adsorção, algumas considerações possíveis em relação ao processo de adsorção podem mostrar se este processo ocorre por meio de quimissorção ou fisissorção, além da espontaneidade do sistema.

2.8 Conclusões da revisão bibliográfica

Atualmente, o mundo está vivendo um momento de escassez de recursos naturais, energéticos e hídricos. Atender a demanda populacional nos mais diversos níveis, dentre eles, os hábitos alimentares e questões ambientais requererem atenção. Afim de atender a demanda de alimento, a utilização de agroquímico se faz necessária para aumentar a qualidade e eficiência do meio cultivado, porém, isso pode gerar um grande impacto ambiental. Em relação ao agroquímico atrazina, já foram apresentados estudos evidenciando a contaminação de águas superficiais e subterrâneas devido ao seu uso.

Diferentes trabalhos estão sendo desenvolvidos para a utilização de adsorventes não convencionais para a remoção de diversos tipos de contaminantes, como é o caso dos resíduos sólidos agrícolas, com a vantagem de serem mais baratos e estarem disponíveis em maior quantidade. Desta maneira, o desenvolvimento de um bioadsorvente de baixo custo e alta eficiência para solucionar os impactos gerados pelos defensivos agrícolas possui um papel significativo nesta área de conhecimento.

A necessidade de pesquisas envolvendo a utilização de bioadsorventes na adsorção de atrazina é evidente ao se realizar uma busca na literatura. Assim, a utilização das cascas do maracujá amarelo como bioadsorvente como método de

remoção do herbicida atrazina sem realizar a síntese do carbono ativado, pode dar um nobre destino para aquilo que era considerado um resíduo. Além de eliminar a sua etapa de síntese, o fato de não utilizar produtos químicos para aumentar a eficiência do biossorvente é mais um fator inovador e de preocupação quanto à geração de resíduos durante o processo de obtenção do biossorvente.

Vale ressaltar, também, que na literatura consultada, não foram encontrados trabalhos utilizando as cascas do maracujá amarelo como adsorvente alternativo para a remoção de atrazina a partir de soluções aquosas, sendo este, então, um dos diferenciais do presente trabalho.

3 OBJETIVOS

A fim de avaliar o processo de adsorção foram estabelecidos o objetivo geral e os objetivos específicos do presente estudo.

3.1 Objetivo geral

Estudar a remoção do defensivo agrícola atrazina a partir de soluções aquosas utilizando as cascas do maracujá amarelo como adsorvente.

3.2 Objetivos específicos

Para que o objetivo geral seja alcançado, os seguintes objetivos específicos foram considerados:

- ✓ Obter e preparar as cascas de maracujá amarelo *Passiflora edulis f. flavicarpa*;
- ✓ Caracterizar as cascas de maracujá amarelo (FTIR, MEV, BET, TG);
- ✓ Determinar o ponto de carga zero do adsorvente;
- ✓ Determinar a melhor massa de adsorvente na adsorção de atrazina em solução aquosa;
- ✓ Avaliar a influência do pH na adsorção;
- ✓ Determinar a cinética de adsorção do defensivo agrícola;
- ✓ Determinar as isotermas de adsorção do defensivo agrícola;
- ✓ Determinar a eficiência de remoção do defensivo agrícola a partir do adsorvente proposto;
- ✓ Realizar e ajustar os modelos matemáticos de cinética e isotermas de adsorção aos dados experimentais;
- ✓ Realizar o estudo da termodinâmica de adsorção do defensivo agrícola.

4 METODOLOGIA

A partir dos objetivos estabelecidos, foi determinada a metodologia para cada etapa do processo de adsorção.

4.1 Obtenção do bioissorvente a partir das cascas do maracujá amarelo

A empresa Belo Pomar Polpas de Frutas, localizada em Ivaiporã-PR, forneceu as cascas do maracujá amarelo utilizado para o estudo de adsorção.

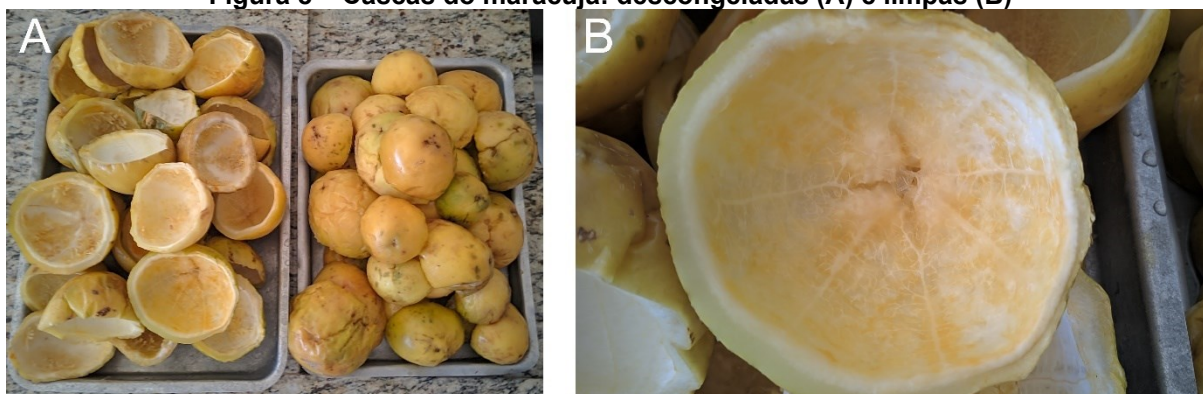
As cascas *in natura* foram acondicionadas em um freezer na temperatura de -10°C , conforme Figura 7, a fim de manter as características iniciais da fruta.

Figura 7 - Cascas do maracujá amarelo congeladas



Fonte: Autoria própria (2023)

As cascas do maracujá amarelo foram descongeladas à temperatura ambiente por um período de, aproximadamente, 6 horas. Após esse tempo, as mesmas ficaram conforme a Figura 8 (A). Em seguida, foi realizada a limpeza das cascas com água deionizada, para a retirada do excesso de polpa e impurezas assim como mostra a Figura 8 (B).

Figura 8 – Cascas do maracujá: descongeladas (A) e limpas (B)

Fonte: Autoria própria (2023)

Após a limpeza, as cascas foram cortadas em pedaços pequenos de, aproximadamente, 3 a 4 cm e levadas em estufa de convecção forçada a 70 ± 2 °C por 24 horas (CARETTA, 2010; FILHO, 2018). Também foi determinada a umidade das cascas em uma estufa de convecção forçada na temperatura de $105,0 \pm 2,0$ °C por 24 horas (MENEZES, 2010).

Após a secagem à $70,0 \pm 2,0$ °C, foram adicionadas aproximadamente $100,0 \pm 2,0$ g de cascas de maracujá amarelo em um liquidificador doméstico e trituradas durante 10 min, conforme Figura 9.

Figura 9 - Cascas do maracujá amarelo na etapa de moagem

Fonte: Autoria própria (2023)

As cascas trituradas também foram classificadas granulometricamente utilizando-se peneiras da série Tyler (30, 60, 80, 100, 170, 270 e 400 mesh). A Tabela

3 abrange o tamanho das partículas que podem ser retidas em cada mesh de acordo com a especificação de cada peneira.

Tabela 3 - Tamanho das partículas retidas em cada peneira

Mesh	Tamanho da partícula retida (mm)
30	>0,5900
60	>0,250 - 0,590
80	>0,180 - 0,250
100	>0,150 - 0,180
170	>0,090 - 0,150
270	>0,053 - 0,090
400	>0,038 - 0,053

Fonte: Autoria própria (2023).

O adsorvente obtido em cada peneira foi armazenado em saco de plástico de rolo picotado e, posteriormente, em saco *stand up pouch* metalizado para evitar a variação no teor de umidade (CARETTA, 2010; FILHO, 2018), conforme mostra a Figura 10.

Figura 10 - Adsorvente armazenado em saco plástico de rolo picotado (A). Adsorvente armazenado em saco *stand up pouch* metalizado (B)



Fonte: Autoria própria (2023)

O adsorvente armazenado conforme apresentado proporcionou condições ideais para que o material não sofresse qualquer influência externa que pudesse gerar algum tipo de contaminação.

4.2 Caracterização do adsorvente

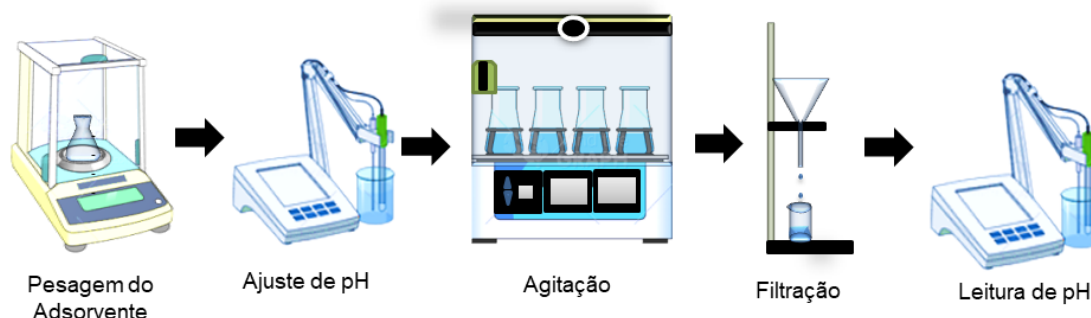
Para conhecer e avaliar as interações e mecanismos envolvidos no processo de adsorção em batelada da atrazina utilizando as cascas do maracujá amarelo como adsorvente, algumas caracterizações do material adsorvente são necessárias.

4.2.1 Ponto de carga zero

Conforme a Figura 11, para a determinação do ponto de carga zero do adsorvente, foram utilizados $20,0 \pm 0,2$ mg do adsorvente em 20 mL de solução de NaCl de pH iniciais de 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0 e $12,0 \pm 0,2$. Para a obtenção dos valores de pH, foi utilizado uma solução de HCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (Neon, 37%, PA) e uma solução de NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (Neon, pureza 99%, PA) (FREITAS *et al.*, 2015; RAMOS, 2019).

Em seguida, as amostras em triplicatas foram submetidas a agitação no *shaker* (marca Marconi e modelo MA-420) a 100 rpm por 24 horas em uma temperatura de 25°C . As amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo após este período e, também, foi realizada a leitura do valor de pH final em pHmetro (marca IONLAB e modelo pHB-500). Com base nos resultados obtidos e com a plotagem do gráfico de pH final versus pH inicial, foi possível obter os valores do ponto de carga zero do material (FREITAS *et al.*, 2015; RAMOS, 2019).

Figura 11 - Esquema do ponto de carga zero



Fonte: Autoria própria (2023).

A Figura 11 evidencia as etapas para determinar o ponto de carga zero das cascas de maracujá amarelo.

4.2.2 Análise termogravimétrica

As propriedades térmicas do adsorvente foram investigadas por meio do analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50, utilizando o argônio como gás inerte em fluxo de 50 mL min^{-1} , com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sendo que a temperatura foi variada da temperatura ambiente até 800°C . As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Campus Apucarana (LAMAP).

4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar os grupos funcionais presentes na composição do adsorvente, foi realizada a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Esta análise foi realizada utilizando-se um Interferômetro FTIR modelo Vertex 70V Bruker, com pastilha KBr, em uma resolução de 4 cm^{-1} , 128 varreduras na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . A análise foi realizada pela CAM – Central de Análises Avançadas de Materiais do COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa situado na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura fornece informações dos aspectos morfológicos do material adsorvente. Para efetuar esta análise, foi utilizado o equipamento modelo FEI QUANTA 250, com voltagem de 25 kV e ampliações de 350x, 1000x, 1500x, 2500x e 5000x, na qual a amostra foi e recoberta com ouro em um metalizador BallTEC SCD 050. A análise foi realizada pela CMI – Central de Microscopia do COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa situado na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

4.2.5 Área específica e distribuição de tamanho de poros pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Por meio da análise de fisissorção de nitrogênio (BET), foi possível avaliar a área específica e diâmetro médio de poros pelo método *density functional theory* (DFT), calculado pelo *software* do equipamento. Para a realização desta caracterização, foi utilizado o equipamento Quantachrome Instruments – Modelo Novatouch LX2, na temperatura de ebulição do nitrogênio, após a amostra ser previamente desgaseificada a 130°C durante 3 horas. A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Campus Apucarana (LAMAP).

4.3 Quantificação da atrazina

Em relação à quantificação da concentração de atrazina presente em uma solução, foi necessário determinar o comprimento de onda para realizar as leituras no equipamento UV-Vis, bem como desenvolver uma curva de calibração para estabelecer a relação entre absorvância e concentração. A atrazina utilizada neste

estudo é de origem chinesa e possui 98% de pureza. Para ter um resultado confiável, todos os testes de adsorção para determinar a concentração de atrazina em solução foram realizados em triplicatas.

4.3.1 Espectrofotometria (UV-Vis) para quantificação de atrazina em solução

Para os ensaios de adsorção foi realizada a identificação do comprimento de onda da atrazina utilizada nesta pesquisa. Para tanto, a partir da solução de atrazina preparada no tópico 4.4, foi realizada a identificação do comprimento de onda no equipamento UV-Vis modelo Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis. As leituras realizadas neste estudo foram todas realizadas no Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa (LAMAP), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana. A varredura foi realizada nos comprimentos de onda de 190 nm a 800 nm, na qual foi possível determinar o comprimento de onda a ser utilizado neste estudo.

4.3.2 Curva de calibração

Para obtenção da curva de calibração da atrazina, foi utilizada uma solução aquosa (10% metanólica V/V) de atrazina 15 mg L⁻¹. A partir desta solução, foram realizadas diluições para as concentrações de 12,0; 10,0; 7,0; 5,0; 2,0; 1,0 e 0,5 (mg L⁻¹).

Posteriormente, foram realizadas as leituras destas soluções no equipamento UV/VIS no comprimento de onda identificado no tópico 4.3.1. Estas leituras permitiram estabelecer a relação entre a absorbância e concentração e, assim, obter a curva de calibração.

4.4 Avaliação da influência da massa de adsorvente na adsorção

Para determinar a melhor massa de adsorvente, foram utilizados 20 mL de uma solução aquosa à 10% metanol (marca Neon, pureza 98%), para solubilizar a atrazina em uma concentração de 10 mg L⁻¹ (ANTÔNIO *et al.*, 2021).

Em seguida, foram pesadas diferentes massas do adsorvente (10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0; 70,0; 80,0; 90,0 e 100,0 ± 0,2 mg) em erlenmeyers e adicionados 20 mL da solução de atrazina 10 mg L⁻¹. Os erlenmeyers foram submetidos à agitação em *shaker* a 100 rpm e 25°C durante 24 horas. Por fim, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo e as absorbâncias determinadas no

comprimento de onda de 222 nm em UV-Vis. Este comprimento de onda foi o utilizado em todos os ensaios de adsorção.

Para calcular a porcentagem de remoção em todos os ensaios de adsorção foi utilizada a Equação 14.

$$\% \text{ remoção} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (14)$$

Em que:

C_i - concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1});

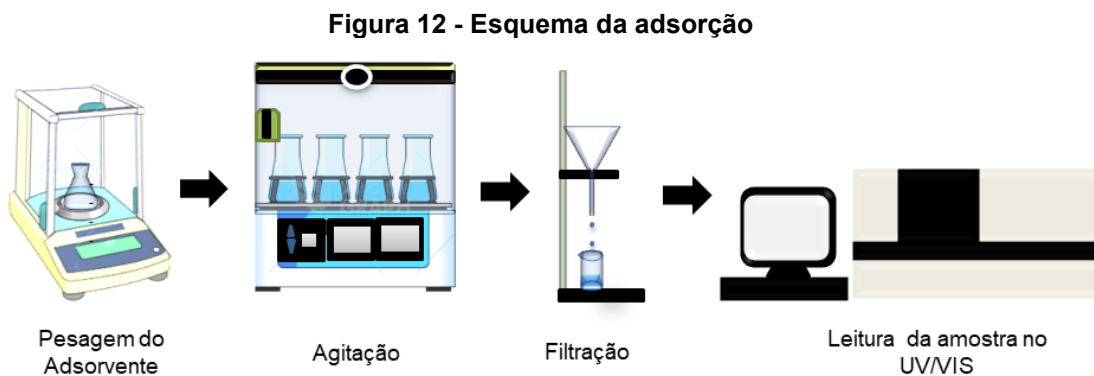
C_f - concentração final da solução após determinado tempo (mg L^{-1}).

4.5 Avaliação da influência do pH na adsorção

Para avaliar a eficiência da adsorção, foram realizados estudos da influência do pH no processo. Nesta etapa, foi utilizado $30,0 \pm 0,2$ mg de adsorvente. Esta massa de adsorvente foi pesada e adicionada em erlenmeyers nos quais, posteriormente, foram adicionados 20 mL da solução de atrazina 10 mg L^{-1} com diferentes valores de pH iniciais (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0 e $12,0 \pm 0,2$). Os erlenmeyers contendo o adsorvente e a solução de atrazina com os pH ajustados, foram submetidos à agitação em *shaker* a 100 rpm e 25°C , sendo esta metodologia adaptada de Antônio *et al.* (2021). Por fim, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo e realizadas as leituras de absorbância em UV-Vis.

4.6 Cinética de adsorção

Para determinar o tempo de equilíbrio de adsorção, foram utilizados erlenmeyers contendo $30,0 \pm 0,2$ mg de adsorvente, nos quais foram adicionados 20 mL da solução de atrazina 10 mg L^{-1} com pH ajustado em $4,0 \pm 0,2$. Os erlenmeyers foram submetidos à agitação em *shaker* a 100 rpm por intervalos de tempo pré-determinados (2,5, 5, 10, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 360, 600, 1440 e 2160 minutos) a 25°C (ANTÔNIO *et al.*, 2021). Após a agitação, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo e realizadas as leituras de absorbância em UV-Vis, conforme Figura 12.



Fonte: Autoria própria (2023).

Os modelos de pseudoprimeira ordem (Equação 1), pseudossegunda ordem (Equação 2), Weber e Morris (Equação 3) e Elovich (Equação 4), foram ajustados a cinética de adsorção por meio de regressão não linear utilizando o *software Statistic 8.0*.

4.7 Isotermas de adsorção

Para este ensaio, foram preparadas diferentes concentrações de solução de atrazina (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mg L⁻¹). Em seguida, 30,0 ± 0,2 mg de adsorvente foram adicionados em erlenmeyers juntamente com 20 mL da solução de atrazina, com as concentrações citadas acima e pH ajustado em 4,00±0,20. Os mesmos foram submetidos à agitação no *shaker* a 100 rpm pelo tempo de equilíbrio, sendo os ensaios realizados nas temperaturas de 35°C, 45°C e 55 °C, sendo esta metodologia adaptada de Antônio *et al.* (2021). Após isso, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo e as amostras com concentrações acima de 20 mg L⁻¹ precisaram ser diluídas para que fosse possível realizar a leitura no equipamento UV-Vis sem exceder o limite de detecção.

Os modelos de Langmuir (Equação 6), Freundlich (Equação 8) e Sips (Equação 10) foram ajustados aos dados experimentais de isotermas de adsorção por meio de regressão não linear utilizando o *software Statistic 8.0*.

4.8 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados conforme metodologia de Almeida, *et al.* (2022), na qual foi realizada uma aproximação do conceito da lei de Henry válido para soluções diluídas para cada temperatura das isotermas. Por meio da Equação 15, foi possível determinar a constante de equilíbrio termodinâmica (K).

$$q_e = KC_e \quad (15)$$

Em que:

q_e : quantidade de adsorvato adsorvido por massa do adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹);

C_e : concentração no equilíbrio do adsorvato em solução (mg L⁻¹).

Os cálculos de termodinâmicos envolvendo ΔG° , ΔH° e ΔS° , foram obtidos por meio das Equações 10, 11 e 12. Plotando-se o gráfico de $\ln K_{eq}$ por $1/T$ (ajuste linear), foi possível obter os valores dos coeficientes angular e linear, correspondentes aos valores de ΔH e ΔS .

4.9 Dessorção e reutilização

Para avaliar a capacidade de dessorção e reutilização do biossorvente desenvolvido a partir das cascas de maracujá amarelo, utilizou-se a metodologia adaptada de Homem (2016) e Cusioli *et al.* (2019). Foram realizados 3 ciclos de biossorção e dessorção. Neste estudo, para realizar o 1º ciclo, foram utilizados $30,0 \pm 0,2$ mg de adsorvente procedente do processo de adsorção de atrazina em solução de 100 mg L^{-1} . O adsorvente foi previamente seco em temperatura ambiente (aproximadamente $28,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$) durante 72 horas. O material adsorvente foi adicionado em erlenmeyers contendo 20 mL de solução aquosa de atrazina com pH ajustado em $7,00 \pm 0,20$, e submetidos à agitação em *shaker* a 100 rpm e $35,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Por fim, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo e realizadas as leituras de absorbância em UV-Vis, a fim de avaliar a dessorção de atrazina.

Para realizar o 2º ciclo, foi utilizado o material adsorvente originado do 1º ciclo e para o 3º ciclo, utilizou-se o adsorvente proveniente do ciclo 2.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

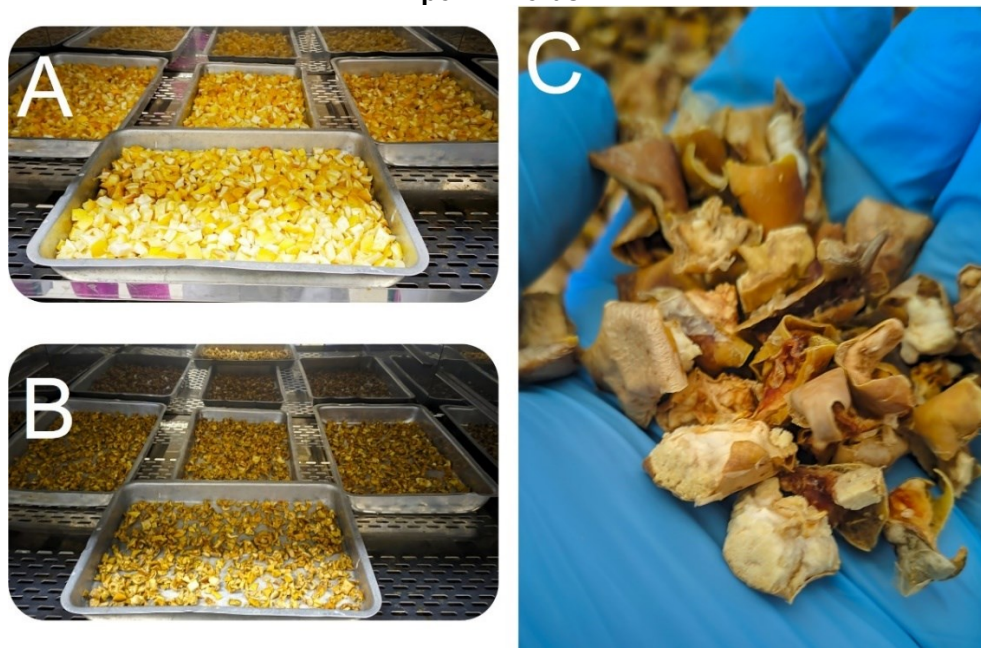
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos após a realização dos ensaios propostos por meio do objetivo desta dissertação para a utilização das cascas do maracujá amarelo como adsorvente para a remoção de atrazina em solução aquosa.

5.1 Umidade e distribuição granulométrica

Durante o processo de secagem para a obtenção do adsorvente, primeiramente, foi avaliada a umidade das cascas do maracujá amarelo *in natura*. Nesta etapa, determinou-se que as cascas do maracujá amarelo *in natura* possuem uma umidade de, aproximadamente, 83,71%. Menezes (2010) obteve 90,44% de umidade para a casca de maracujá amarelo nas mesmas condições de análise propostas aqui. A pequena diferença de umidade em relação a Menezes (2010), pode ser explicada por meio do próprio maracujá amarelo, em que cada safra pode sofrer variações de umidade e demais características, por se tratar de um produto natural, no qual o cultivo e as condições climáticas acabam influenciando no produto final.

A Figura 13 mostram as cascas do maracujá amarelo antes (A) e após (B e C) a secagem em estufa a $70^{\circ}\text{C}\pm 2$ por 24 horas.

Figura 13 - Casca de maracujá cortadas antes (A), após (B) e (C) a secagem em estufa à 70°C por 24 horas



Fonte: Autoria própria (2023).

Por meio da Figura 13, é possível observar a diferença entre as cascas de maracujá amarelo *in natura* e as cascas secas. Após a secagem, moagem e a realização da granulometria, o adsorvente obtido apresentou o seguinte aspecto conforme apresentado na Figura 14.

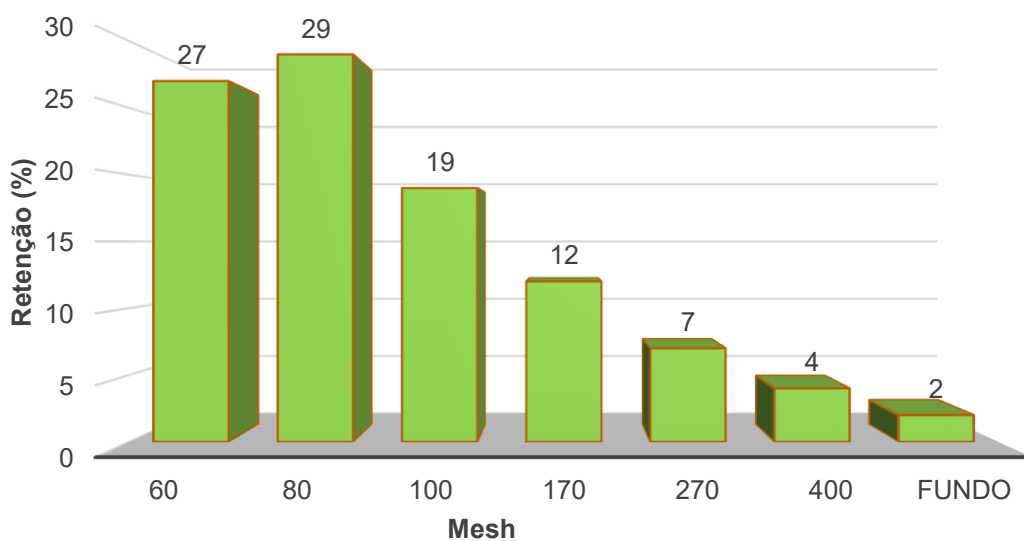
Figura 14 - Cascas de maracujá moídas retidas em cada peneira



Fonte: Autoria própria (2023).

A uniformização do tamanho das partículas é importante, uma vez que a faixa granulométrica ou o diâmetro das partículas tem influência na superfície onde ocorre o processo de interação entre o adsorvente e o adsorvato. Segundo Ramos *et al.* (2017), quanto menor o tamanho da partícula, maior a área externa disponível. Assim, maior será a sua capacidade de adsorção, já que a adsorção é um fenômeno de superfície e o aumento da área superficial pode aumentar a capacidade de adsorção.

A Figura 15 mostra a distribuição de massa obtida em cada peneira, em porcentagem.

Figura 15 - Distribuição granulométrica para 100g de adsorvente

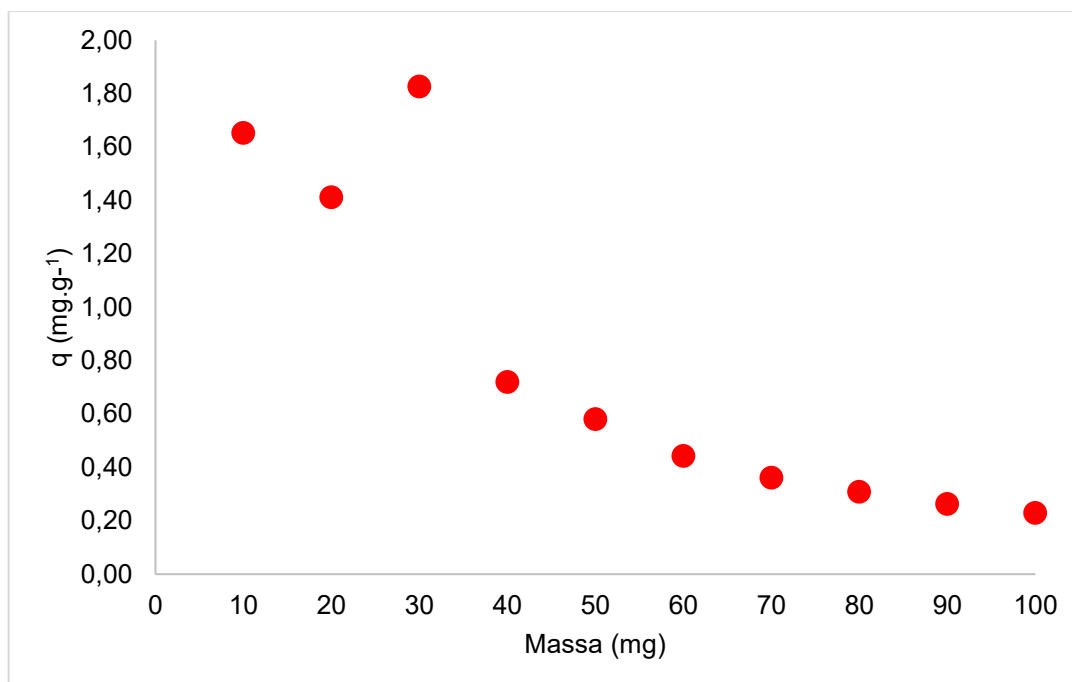
Fonte: Autoria própria (2023).

Analisando-se a distribuição granulométrica, foi possível verificar uma maior retenção nas peneiras de 60 e 80 mesh, com 27 e 29 %, respectivamente.

5.2 Determinação da melhor massa e granulometria

Conforme metodologia descrita no tópico 4.4, foi possível determinar qual seria a melhor massa de adsorvente e em qual faixa granulométrica ocorreria a melhor adsorção da atrazina. A Figura 16 mostra o resultado obtido no mesh 80, onde foi alcançada a maior capacidade de adsorção entre os mesh 60, 100, 170, 270 e 400.

Figura 16 – Capacidade máxima de adsorção de atrazina de acordo com o tamanho de partícula



Fonte: Autoria própria (2023).

De acordo com a Figura 16, as partículas com dimensões entre 0,250 - 0,180 mm (mesh 80) apresentaram uma capacidade máxima de adsorção de 1,82 mg g⁻¹ utilizando 30,0±0,2 mg.

A capacidade máxima de adsorção tende a ser maior à medida que se aumenta a massa de adsorvente. Porém, pode ocorrer uma diminuição da adsorção associada à concentração de atrazina ser menor em relação aos sítios ativos disponíveis e a falta de saturação destes sítios ativos impossibilitando, assim, obter a real capacidade de adsorção. No entanto, é possível ser observada uma maior capacidade de adsorção quando utilizada uma quantidade de massa de adsorvente menor, que pode estar associada aos mecanismos de difusão, devido à relação de concentração de adsorvato e massa de adsorvente permitir, assim, uma maior saturação dos sítios ativos do adsorvente (ANTÔNIO *et al.*, 2021; CUSIOLI *et al.*, 2019).

Portanto, a melhor massa para a adsorção de atrazina utilizando o adsorvente obtido a partir das cascas do maracujá amarelo, foi de 30,0±0,2 mg de adsorvente com partículas entre 0,250 - 0,180 mm, apresentando 1,82 mg g⁻¹ de capacidade de adsorção em uma solução 10 mg L⁻¹ de atrazina o que corresponde a, aproximadamente, 27,60% de remoção.

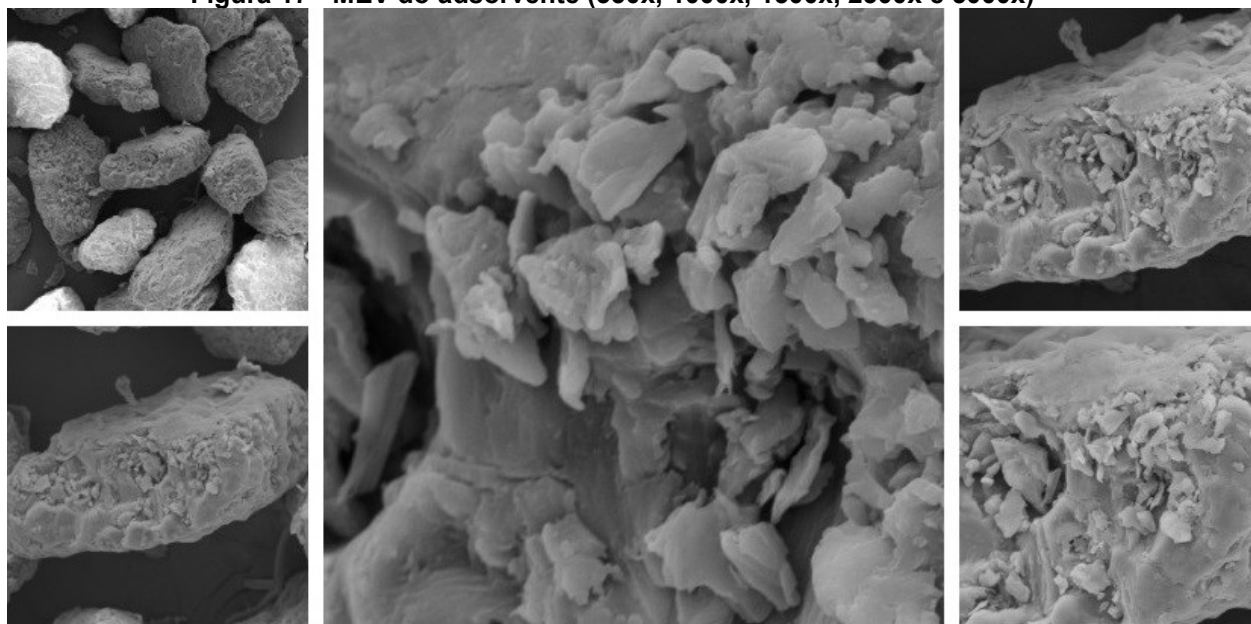
5.3 Caracterização do adsorvente (pH_{pcz} , TG, FTIR, MEV e BET)

A seguir serão analisados os resultados obtidos em cada caracterização, a fim de estabelecer os principais aspectos do adsorvente. Isso possibilitará relacionar as características das cascas do maracujá amarelo com o processo de adsorção da atrazina em soluções aquosas.

5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Por meio da microscopia eletrônica de varredura foi possível obter uma visão da microestrutura do adsorvente. As imagens foram realizadas com ampliações de 350x, 1000x, 1500x, 2500x e 5000x, conforme apresentada na Figura 17.

Figura 17 - MEV do adsorvente (350x, 1000x, 1500x, 2500x e 5000x)



Fonte: Autoria própria (2023).

A partir da Figura 17, pode-se observar que a morfologia do adsorvente em relação à superfície, é heterogênea e o tamanho de partículas são similares. É possível notar que as partículas do adsorvente são formadas por camadas sobrepostas.

Por intermédio das micrografias, não é possível observar a presença de estrutura porosa na superfície do adsorvente, devido à escala utilizada nessa caracterização.

Estes aspectos morfológicos indicam que o processo de adsorção ocorre de modo favorável por meio de outros fatores de interações entre adsorvente e adsorvato.

5.3.2 Análise de fisissorção (BET)

Por meio da caracterização textural do adsorvente foi possível determinar a área específica, área específica de microporos, volume total de poros e diâmetro médio dos poros, expressos na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise de fisissorção de N₂ do adsorvente

Área específica (m ² g ⁻¹)	Área específica de microporos (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (nm)
2,00	0,000	0,0014	1,998

Fonte: Autoria própria (2023).

Os resultados apresentados na Tabela 4 indicam um material com características texturais não favoráveis a adsorção. Todavia, os processos de adsorção não dependem exclusivamente destes aspectos texturais.

O diâmetro médio de poros foi próximo ao de mesoporos, porém, o volume total de poros foi muito baixo, o que significa que mesmo apresentando um diâmetro médio de mesoporo, estes não estão presentes de forma significativa no material adsorvente. Segundo Pavan *et al.* (2014), tais aspectos são comuns em materiais biossorventes.

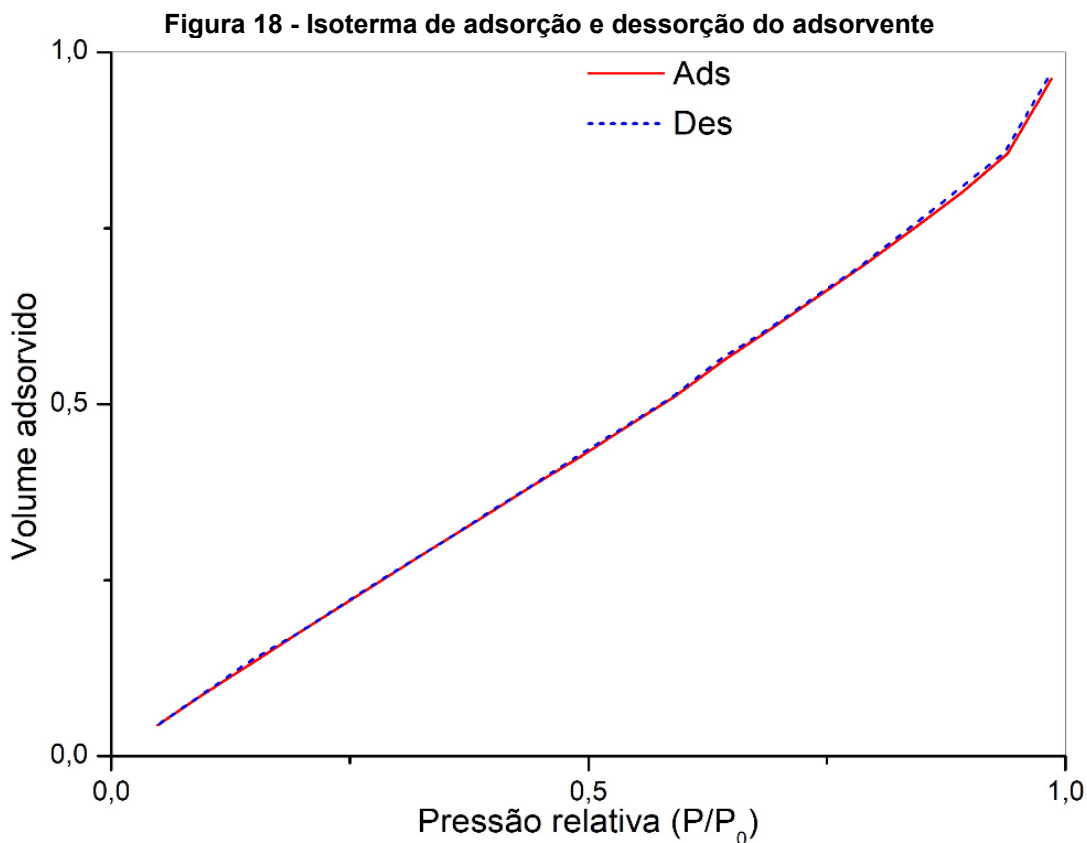
A Tabela 5 evidencia a área específica de alguns biossorventes, na qual é possível verificar que, de modo geral, os biossorventes apresentam área específica baixa se comparado com materiais adsorventes tradicionais que apresentam área específica de até 2400 m² g⁻¹ e volume de poros que variam de 0,1 a 90 cm³ g⁻¹ (GUPTA; SUHAS, 2009; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2009).

Tabela 5 – Área específica de biossorventes

Biossorvente	Área específica (m ² g ⁻¹)	Autor
Casca do maracujá	2,00	Menezes (2010)
Amido	1,84	Suo <i>et al.</i> (2018)
Casca de arroz	8,10	Tokay e Akpinar (2021)
Fibra de coco	16,70	Tokay e Akpinar (2021)
Gramma	1,14	Abdulhameed <i>et al.</i> (2021)

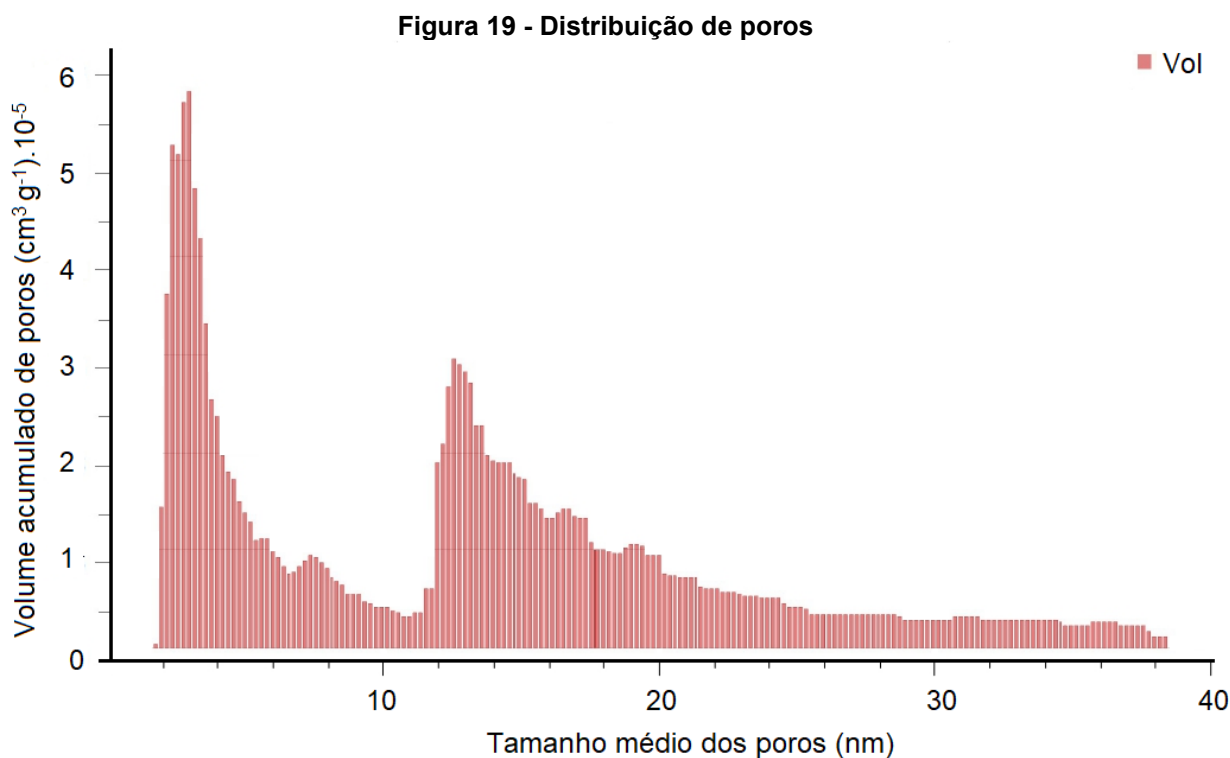
Fonte: Autoria própria (2023).

A Figura 18 apresenta a isoterma de adsorção e dessorção do adsorvente, na qual são relacionados o volume de N₂ adsorvido/dessorvido em função da pressão relativa (P/P_0).



Fonte: Autoria própria (2023).

Conforme apresentado na Figura 6, o modelo de isoterma que mais se aproximou do resultado apresentado na Figura 18 foi a isoterma de tipo II, que é típica de sólidos não porosos. E a isoterma de dessorção não apresentou histerese em relação a isoterma de adsorção. A distribuição de poros é apresentada na Figura 19.



Fonte: Autoria própria (2023).

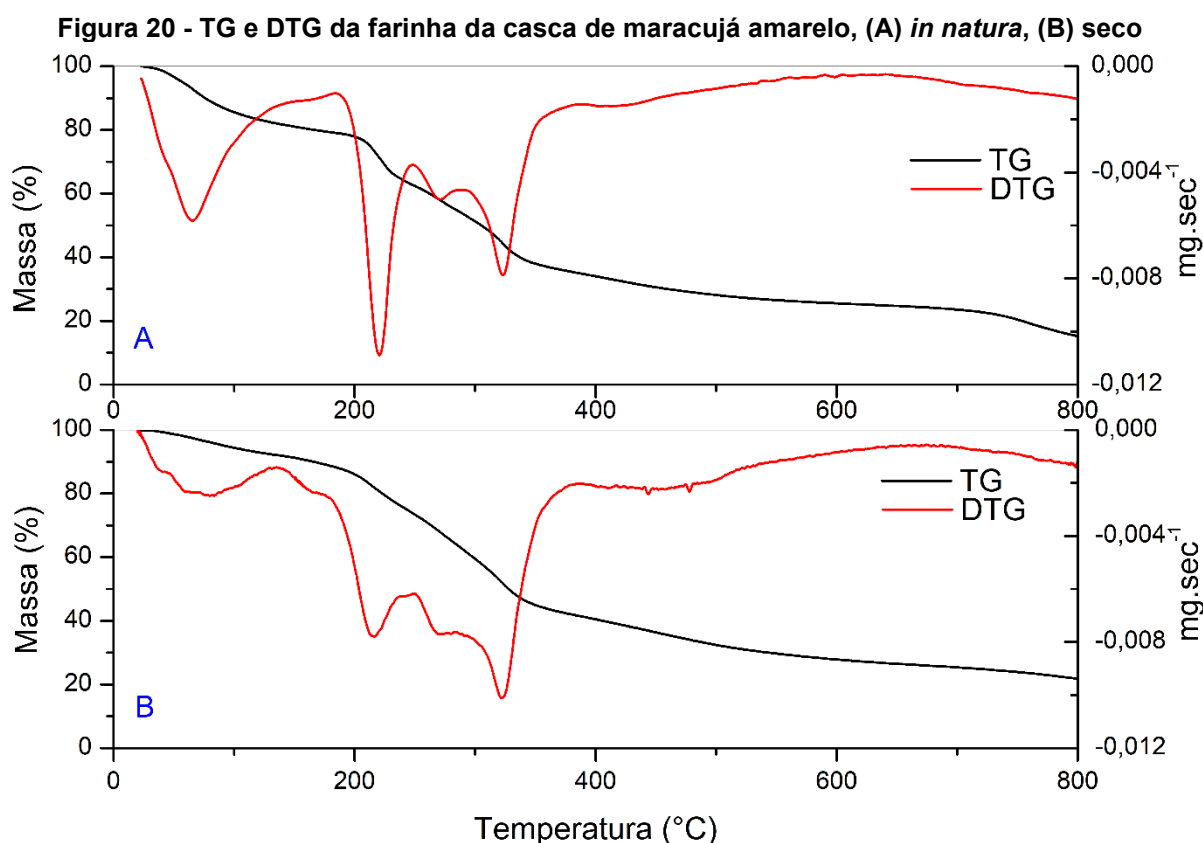
De acordo com a Figura 19, a casca do maracujá amarelo apresentou um maior volume acumulado de mesoporos, porém, em baixa quantidade com um volume de, aproximadamente, $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, para o tamanho médio entre 2 e 4 nm. É possível observar que a distribuição de microporos é inexistente.

Apesar de apresentar aspectos texturais inferiores a alguns carbonos ativados, outros fatores podem auxiliar a interação entre adsorvente/adsorvato e favorecer o processo de adsorção. Um fator que pode favorecer a adsorção é a presença de grupos funcionais reativos (ácidos carboxílicos, ésteres, hidroxilas e hidrogênio) na superfície, que podem interagir por meio de ligações de hidrogênio com o adsorvato, característica essa presente nos biossorventes (SOUZA, 2016).

Os resultados texturais obtidos por meio do BET, validam as observações que encontradas com a realização da análise morfológica por intermédio do MEV, onde é possível observar um material sem presença de poros na superfície, sendo constituído principalmente por microporos de aproximadamente 2 - 4 nm, porém com um volume acumulado de poros na ordem de 10^{-5} , ou seja, uma área de microporos quase nula.

5.3.3 Análise termogravimétrica (TG)

As curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) da decomposição térmica do adsorvente obtidas em atmosfera de argônio são apresentadas na Figura 20.



Fonte: Autoria própria (2023).

A curva de TG das cascas do maracujá amarelo *in natura* (A) e secas a $70^{\circ}\text{C}\pm 2$ (B) apresentaram alguns eventos de decomposição térmica que são descritos no Quadro 6, no qual todos estão relacionados à perda de massa do adsorvente. Os resultados obtidos são similares nas duas condições, porém, as cascas do maracujá amarelo *in natura* apresentaram uma maior perda principalmente no primeiro evento térmico que está relacionado à perda de água presente no material.

Quadro 6 - Decomposição térmica das cascas do maracujá amarelo

Temperatura (°C)	Evento térmico
Até 150	Perda de H ₂ O
150 - 250	Decomposição da hemicelulose
227 - 275	Decomposição da Pectina
250 - 375	Decomposição da celulose
375 - 550	Decomposição da lignina
550 - 800	Degradação do material por pirólise

Fonte: Autoria própria (2023).

Analisando-se o Quadro 6 e a curva da derivada termogravimétrica, ocorre um primeiro evento térmico relacionado à perda de água presente no biossorvente de 8,66% até 150°C. A constituição da casca do maracujá apresentou alguns monômeros que podem reter água por meio de algumas interações. Estas moléculas de água podem estar na forma livre, moléculas de água interagindo por ligações de hidrogênio ou por interações de Van der Waals (SESLIJA, 2018).

Um segundo evento térmico ocorreu a partir de 150°C até 550°C, no qual observou-se uma perda de, aproximadamente, 49,00% de massa relacionada à decomposição dos carboidratos fibrosos da casca do maracujá, ou seja, hemicelulose, celulose e pectina. Ainda neste segundo evento térmico, houve a decomposição térmica da lignina que ocorreu a partir de 375°C até 550°C, o que representou 12,70% de perda da massa inicial. No último evento térmico, ocorreu um estágio pseudo-estacionário relacionado à degradação da casca do maracujá por calcinação, que ocorreu na faixa de temperaturas de 550°C até 800°C, o que representou uma perda gradual de 7,95% da massa inicial. Nesta etapa de calcinação podem ocorrer reações químicas nas quais grupos carboxila são eliminados, além de reações de oxidação de compostos orgânicos produzindo CO e CO₂ (SANTOS, 2020; VIEIRA, 2021).

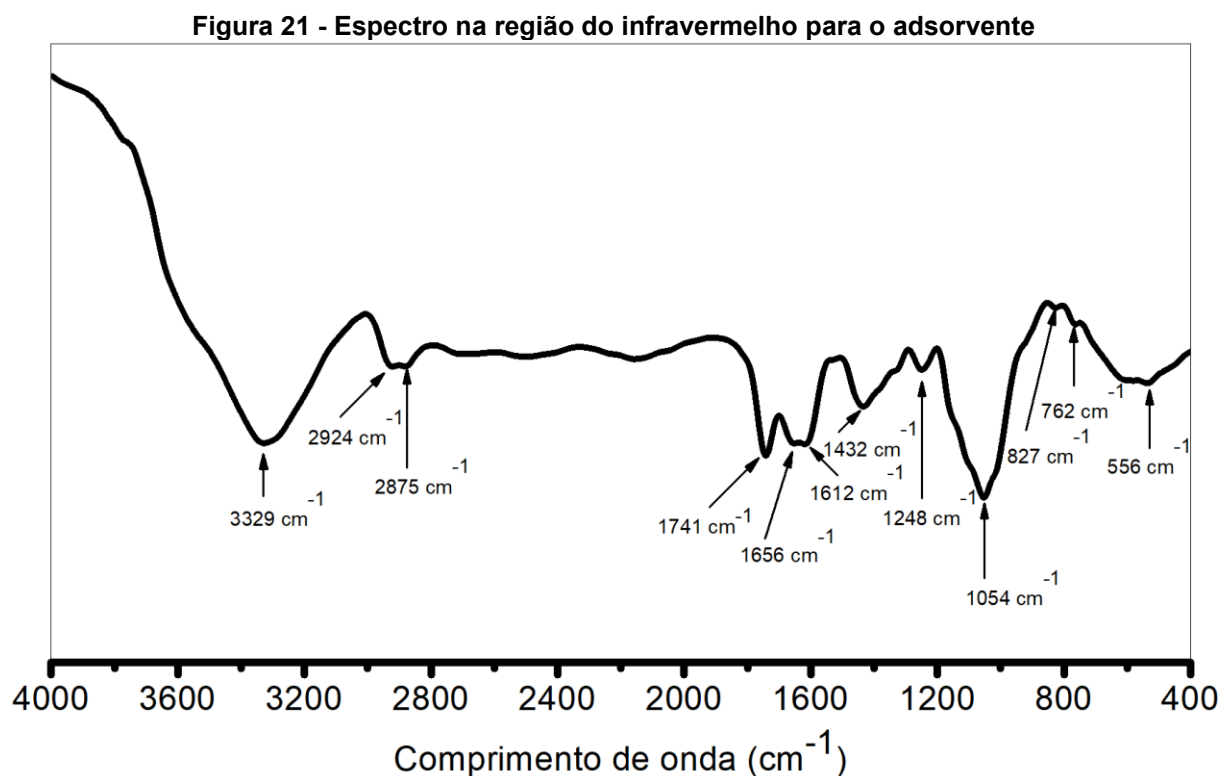
A análise termogravimétrica da casca do maracujá amarelo *in natura*, foi realizada e apresentou decomposição térmica similar às cascas secas à 70°C. Analisando-se a Figura 20 (A) em relação a Figura 20 (B) é evidente a maior perda de massa no primeiro evento térmico que ocorreu até 150°C, que está relacionado a perda de água presente nas cascas sem a secagem. Além deste evento térmico relacionado à perda de água, observou-se entre 150°C e 250°C a decomposição de uma maior quantidade de hemicelulose.

A variação de massa apresentada nas Figuras 20 (A) e (B) pode ser associada à perda de ligações de hidrogênio entre os constituintes lignocelulósicos da casca do maracujá amarelo, devido ao processo de secagem em estufa.

Tais eventos térmicos indicam a presença da pectina, hemicelulose, celulose e lignina como constituintes da estrutura molecular do adsorvente. Considerando a composição lignocelulósica da casca do maracujá amarelo, é possível ocorrer variações na capacidade de adsorção, devido ao pH poder influenciar nos grupos funcionais presentes nos constituintes do material lignocelulósico.

5.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR permitiu verificar quais grupos funcionais estão presentes no adsorvente. O espectro na região do infravermelho é apresentado na Figura 21.



Fonte: Autoria própria (2023).

A Figura 21 possibilita identificar uma banda larga na região 3329 cm^{-1} que pode ser atribuída às vibrações de estiramento axial O-H, que estão associadas à presença de hidroxilas de grupos carboxílicos, álcoois e fenóis que estão presentes na lignina, pectina, celulose, hemicelulose, além da presença da própria molécula de água (GONG *et al.*, 2007; LUO *et al.*, 2017; SANTOS, 2020). A banda na região 2924 e 2875 cm^{-1} é um indicativo de vibração de estiramento simétrico e assimétrico dos

grupos -CH-, -CH-OH e -CH₂- alifáticos característicos da estrutura de biossorventes (LU *et al.*, 2009; CARETTA, 2010; SANTOS, 2020).

A banda em 1741 cm⁻¹ pode estar associada a vibração de estiramento axial do grupo -C=O em ácidos carboxílicos e ésteres presentes na pectina e hemicelulose, enquanto que as bandas 1656 e 1612 cm⁻¹ são evidências do estiramento assimétrico do íon carboxilato. Em 1432 cm⁻¹ a banda presente pode ser atribuída à vibração de estiramento entre C=C presentes em anéis aromáticos da lignina. A banda 1248 cm⁻¹ pode ser associada aos estiramentos O-C-H, C-C-H e C-O-H. Em 1054 cm⁻¹ ocorre a banda que pode ser associada às vibrações entre as ligações C-O (éteres da lignina), C-C e C-OH presentes na hemicelulose, celulose e pectina (PAVAN *et al.*, 2008; BRIENZO, 2010; HOMEM, 2016; SOUSA, 2016; SANTOS, 2020).

A banda 827 cm⁻¹ pode estar relacionada à deformação C-H fora do plano de aromáticos, o que é um indicativo da presença de lignina, a banda 762 cm⁻¹ indica um estiramento C-H fora do plano de grupos aromáticos, já a banda 556 cm⁻¹ pode indicar a deformação do fenil presente na lignina (SCHEUFELE, 2014; SCHEUFELE *et al.*, 2020; BINH *et al.*, 2022).

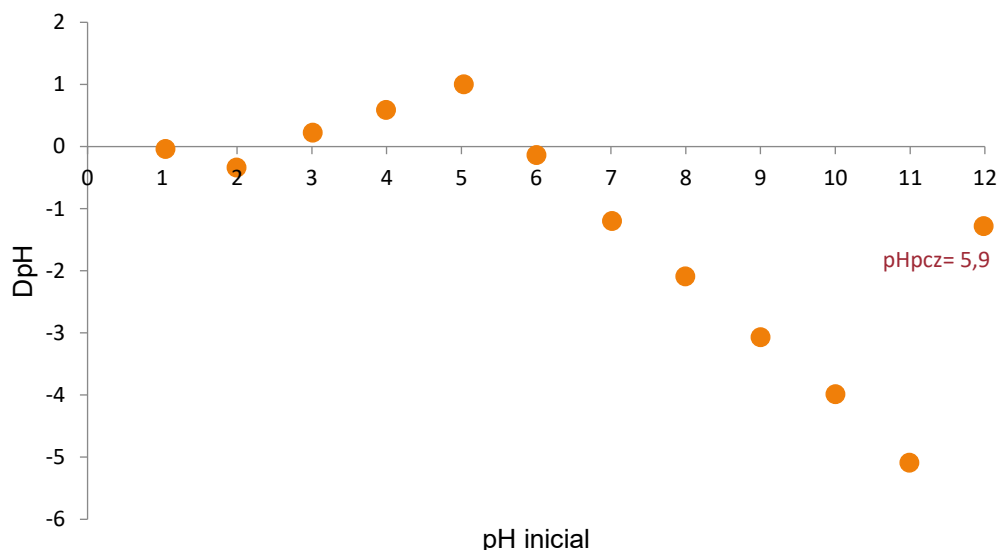
Os resultados da análise de FTIR e da análise termogravimétrica, evidenciam a constituição lignocelulósica (lignina, hemicelulose, pectina e celulose) e indicam que os grupos oxigenados (hidroxilas, carbonilas) estão presentes no adsorvente, o que pode representar potenciais sítios de adsorção de atrazina, principalmente considerando a variação do pH, que pode influenciar nestes sítios de adsorção (PAVAN *et al.*, 2008; HOMEM, 2016).

As bandas observadas no FTIR do adsorvente apresentam características similares a outros materiais lignocelulósicos utilizados como biossorventes, tais como, milho (SUO *et al.*, 2018), cana-de-açúcar (SCHEUFELE, 2014), cascas de maracujá e cascas de mexerica (CARETTA, 2010), entre outros.

5.3.5 Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero obtido para o adsorvente foi de 5,90±0,20, conforme demonstrado na Figura 22, ou seja, neste pH as cargas superficiais do adsorvente se anulam.

Figura 22 - Ponto de carga zero do adsorvente



Fonte: A autoria própria (2023).

Analisando-se a Figura 22, é possível verificar que os valores de pH final de 1,00 a 4,00 $\pm 0,20$ apresentaram uma dependência com o pH inicial, ou seja, o pH final quase não varia em relação ao pH inicial. Isso indica que não ocorreu interações que ocasionassem variação no balanço de cargas da superfície do adsorvente.

A partir do pH 5,00 $\pm 0,20$, ocorreu uma independência do pH final em relação ao pH inicial, uma vez que em pH 5,00 $\pm 0,20$ a pH 11,00 $\pm 0,20$ é observado um comportamento linear. Essa faixa de pH indica o ponto de carga zero, no qual ΔpH caracteriza a variação no balanço de carga (cargas positivas e negativas) do adsorvente, ou seja, o balanço de carga se anula e os pH finais tendem a um mesmo valor de pH.

No pH 12,00 $\pm 0,20$, ocorre um aumento do pH final ocasionado pelo aumento do pH inicial, indicando que o balanço de carga do adsorvente não é mais nulo. Deste modo, foi possível avaliar os pontos em que o pH se apresentou mais constante e, assim, determinou-se o ponto de carga zero.

Também é possível prever que, em pH abaixo do ponto de carga zero, a superfície do biossorvente estará carregada positivamente. Já em pH acima do ponto de carga zero, a superfície do biossorvente será carregada negativamente. Deste modo, com a superfície carregada positivamente, adsorvatos aniônicos apresentam maior interação com o adsorvente. Caso a superfície seja carregada negativamente,

a interação entre adsorvente/adsorvato é maior com adsorvatos catiônicos (SILVA, 2015).

No Quadro 7, é possível avaliar o ponto de carga zero de outros autores para os adsorventes obtidos a partir das cascas do maracujá e das sementes do maracujá. Pode-se notar que o adsorvente obtido apresentou um ponto de carga zero bem próximo ao de Santos (2020) que obteve o pH 5,75 no ponto de carga zero.

Quadro 7 - Ponto de carga zero de outros autores

Adsorvente	Ponto de carga zero	Autores
Casca de maracujá	4,68	Caretta (2010)
Casca de maracujá	7,7 - 8,4	Silva <i>et al.</i> (2015)
Casca de maracujá	5,75	Santos (2020)

Fonte: Autoria própria (2023).

Segundo Oliveira (2019), pode ocorrer adsorção de adsorvato catiônico em uma superfície carregada positivamente, o mesmo vale para superfície carregada negativamente, na qual pode adsorver adsorvatos com características aniônicas. Esta adsorção pode ocorrer por meio de atração eletrostática, pois há a possibilidade de existirem carga negativas ou positivas na superfície do adsorvente, mesmo ele apresentando determinada característica ou afinidade por um determinado adsorvato. O autor ainda ressalta que podem ocorrer interações entre adsorvato com sítios ativos da superfície do adsorvente que independem do pH.

Portanto, a determinação do ponto de carga zero do adsorvente obtido a partir das cascas do maracujá amarelo, auxilia a descrever o processo de adsorção por meio de interações eletrostáticas com o adsorvato. Considerando que a atrazina é um herbicida neutro na maior faixa de pH, é possível prever que a capacidade de adsorção é similar em toda em toda a faixa de pH, e que não ocorre alteração na molécula ou na composição lignocelulósica do biossorvente, que interage, portanto, com mesma intensidade com as cargas superficiais negativas e positivas do adsorvente.

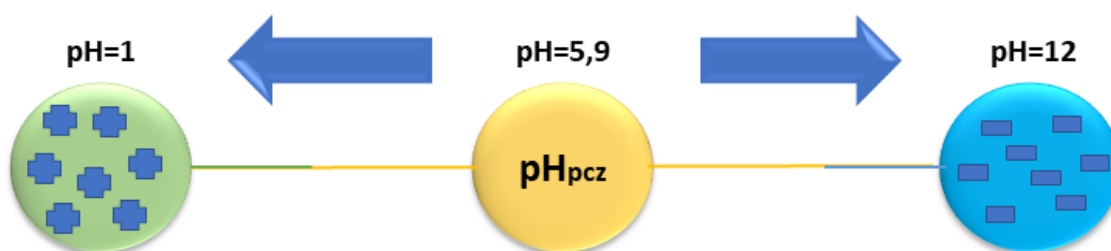
No entanto, em pH abaixo do ponto de carga zero, será possível observar variações na capacidade máxima de adsorção quando o pH estiver próximo do pKa (1,68) da atrazina, pois a molécula de atrazina estará protonada e a superfície do adsorvente estará carregada positivamente. Além da relação de cargas superficiais

influenciarem na adsorção, a variação do pH pode alterar os grupos oxigenados presentes na casca do maracujá amarelo, favorecendo a adsorção em um determinado pH.

5.4 Determinação do melhor pH para adsorção de atrazina

Como discutido no tópico 5.3.5, a partir do ponto de carga zero, o pH pode influenciar na superfície do adsorvente aumentando ou diminuindo a interação entre adsorvente e adsorvato. A Figura 23 mostra como é o comportamento da superfície do adsorvente em relação a carga superficial conforme se altera o pH do meio no qual o adsorvente se encontra, podendo apresentar uma superfície positiva ou negativa em relação ao ponto de carga zero.

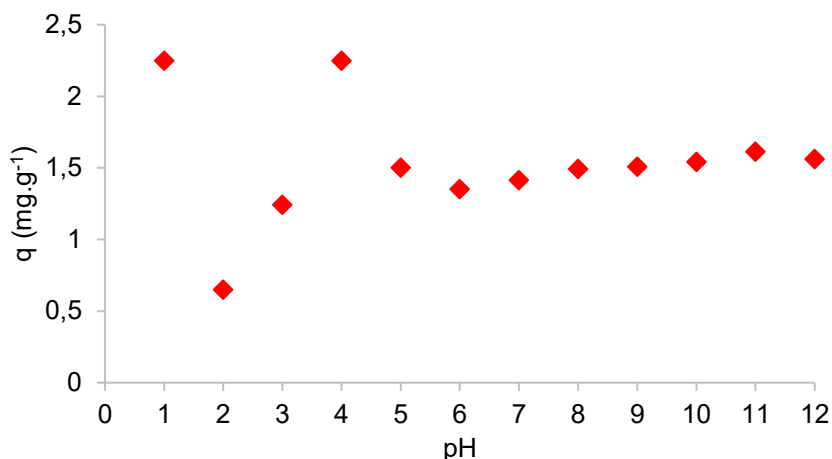
Figura 23 – Superfície do adsorvente carregada positivamente ou negativamente conforme a variação de pH



Fonte: Autoria própria (2023).

A influência do pH da solução na capacidade de adsorção de atrazina está apresentada na Figura 24. É possível observar que a capacidade máxima de adsorção obtida foi de $2,24 \text{ mg g}^{-1}$, em um pH $4,00 \pm 0,20$, o que representa aproximadamente 33,10% de remoção.

Figura 24 – Influência do pH na capacidade de adsorção

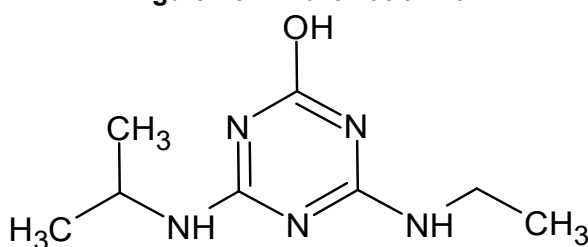


Fonte: Autoria própria (2023).

De acordo com a Figura 24, em pH $1,00 \pm 0,20$ é possível notar uma capacidade máxima de adsorção similar ao observado no pH $4,00 \pm 0,20$. Porém, esse resultado não está associado somente ao processo de adsorção, mas sim, à degradação da atrazina em solução quando em pH 1, o que acaba refletindo na adsorção durante a análise. Tal fato, foi observado por Traghetta (1996), que avaliou o comportamento da atrazina em várias faixas de pH, sendo possível identificar um deslocamento da banda de absorção para 190 nm. Isso foi corroborado neste estudo, por meio da realização desta mesma análise comprovando, assim, a degradação da atrazina em pH 1.

Segundo Traghetta (1996), a atrazina é um herbicida que sofre alta influência do pH, podendo ocorrer sua degradação via hidrólise em pH ácido ou básico, e o principal produto formado a partir da sua degradação é a hidroxiatrazina apresentada na Figura 25. Esta degradação é muito rápida quando o pH do meio está abaixo de pH 2, ou seja, próximo do seu pKa (1,68).

Figura 25 – Hidroxiatrazina



Fonte: Autoria própria (2023).

Em pH $2,00 \pm 0,20$ e pH $3,00 \pm 0,20$, é observado um decréscimo na capacidade máxima de adsorção, que pode ser associada à repulsão eletrostática. Isso ocorre nesta faixa de pH, pois a atrazina estará na sua forma catiônica e a superfície do adsorvente apresentará cargas superficiais positivas.

A faixa de pH $5,00 \pm 0,20$ até pH $12,00 \pm 0,20$, na qual a superfície do adsorvente está carregada negativamente, a capacidade máxima de adsorção diminuiu e se manteve sem variações significativas. Isso pode ser atribuído ao fato da atrazina estar na sua forma neutra, ou seja, interage com o adsorvente sem que ocorra repulsão com a superfície negativa.

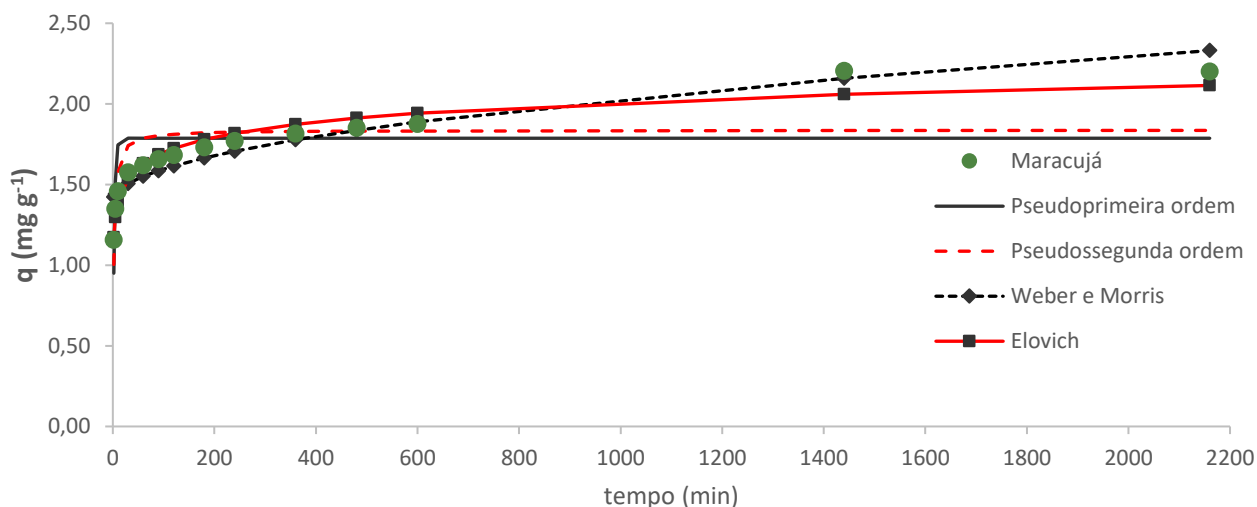
Assim, na faixa de pH $4,00 \pm 0,20$, foi possível observar a capacidade máxima de adsorção. Nesta faixa de pH, a superfície do adsorvente está carregada positivamente e a atrazina está na sua forma neutra. Porém, ao contrário do que é observado na faixa de pH $5,00 \pm 0,20$ até pH $12,00 \pm 0,20$, o aumento na capacidade de adsorção em pH $4,00 \pm 0,20$, pode ser atribuída ao favorecimento das interações entre os grupos funcionais da superfície do adsorvente e a molécula de atrazina (os possíveis mecanismos de adsorção serão discutidos no tópico 5.7). Já a diminuição da capacidade de adsorção na faixa de pH entre $5,00 \pm 0,20$ até pH $12,00 \pm 0,20$, pode estar associada ao fato desta não favorecer os grupos funcionais, identificados por meio do FTIR do adsorvente a interagir com a atrazina.

Considerando-se, toda a faixa de pH estudada na Figura 23, definiu-se o melhor pH para remoção de atrazina em pH $4,00 \pm 0,20$.

5.5 Cinética de adsorção

O estudo cinético é importante para se determinar o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato até que o equilíbrio seja atingido. Os dados experimentais e os ajustes dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Weber e Morris e Elovich estão apresentados na Figura 26.

Figura 26 - Influência do tempo de adsorção na remoção de atrazina



Fonte: Autoria própria (2023).

Por meio da Figura 26 verificou-se que a remoção de atrazina ocorreu de modo mais rápido até o período de 480 minutos, o que pode estar associado a uma maior disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente. Após a etapa inicial, o equilíbrio foi alcançado em 1440 minutos com capacidade máxima de adsorção de 2,24 mg g⁻¹.

A etapa que indica uma remoção atrazina ocorrendo de modo mais rápido, sugere interações da molécula de atrazina com os grupos oxigenados constituintes da estrutura lignocelulósica da casca de maracujá amarelo. Além disso, a estrutura molecular da atrazina possibilita interações de ligações de hidrogênio entre si, indicando a possibilidade de ocorrer adsorção em multicamada (CUSIOLI *et al.* 2019).

A Tabela 6 apresenta os resultados de tempo de equilíbrio obtidos por diferentes autores para a adsorção da atrazina.

Tabela 6 - Tempo de equilíbrio de adsorção

Adsorvente	t (min)	Autores
Carbônio ativado de borracha de pneu	60	Gupta <i>et al.</i> (2011)
Carbônio ativado modificado com dodecil benzeno sulfonato de sódio	720	Xinhui <i>et al.</i> (2017)
Casca de sementes Moringa oleifera Lam modificada	1200	Cusioli <i>et al.</i> (2019)
Nano-MgO modificado com carbono ativado de folhas caídas	100	Cao <i>et al.</i> (2021)
Pontos de carbono revestidos em esponja de celulose funcionalizada	30	Nagarajan <i>et al.</i> (2021)
Óxido de nanofolha de grafeno	4320	Antônio <i>et al.</i> (2021)

Fonte: Autoria própria (2023).

O tempo de equilíbrio de adsorção do presente estudo é próximo ao encontrado por Cusioli *et al.* (2019) que utilizaram cascas de sementes de moringa modificadas na adsorção de atrazina. Isso torna a casca do maracujá amarelo um adsorvente com grande potencial de remoção de atrazina, considerando o tempo de equilíbrio próximo ao de um adsorvente que passou por modificações. Ainda sobre a casca do maracujá amarelo ser mais rápida na adsorção de atrazina, Antônio *et al.* (2021), utilizando um adsorvente mais caro e com modificações químicas, demandou de 4320 minutos para alcançar o equilíbrio de adsorção, 3 vezes mais demorado que o adsorvente utilizado no presente trabalho.

Os modelos matemáticos foram ajustados por regressão não linear utilizando-se o *software Statistic 8.0*. Os parâmetros obtidos (com seus respectivos erros padrões) dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Weber e Morris, Elovich são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos

Modelo	Parâmetro	Resultados
Pseudoprimeira ordem	q_e	1,787±0,066
	K_1	0,379±0,109
	R^2	0,426
	χ^2	0,371
	Soma dos quadrados	41,395
	Quadrático médio	20,697
Pseudossegunda ordem	q_e	1,837 ± 0,058
	K_2	0,328 ± 0,123
	R^2	0,613
	χ^2	0,240
	Soma dos quadrados	41,597
	Quadrático médio	20,798
Weber e Morris	K_d	0,020±0,002
	C	1,394±0,043
	R^2	0,882
	χ^2	0,082
	Soma dos quadrados	41,886
	Quadrático médio	20,943
Elovich	β	7,418±0,504
	α	405,720±326,714
	R^2	0,947
	χ^2	0,031
	Soma dos quadrados	41,957
	Quadrático médio	20,978

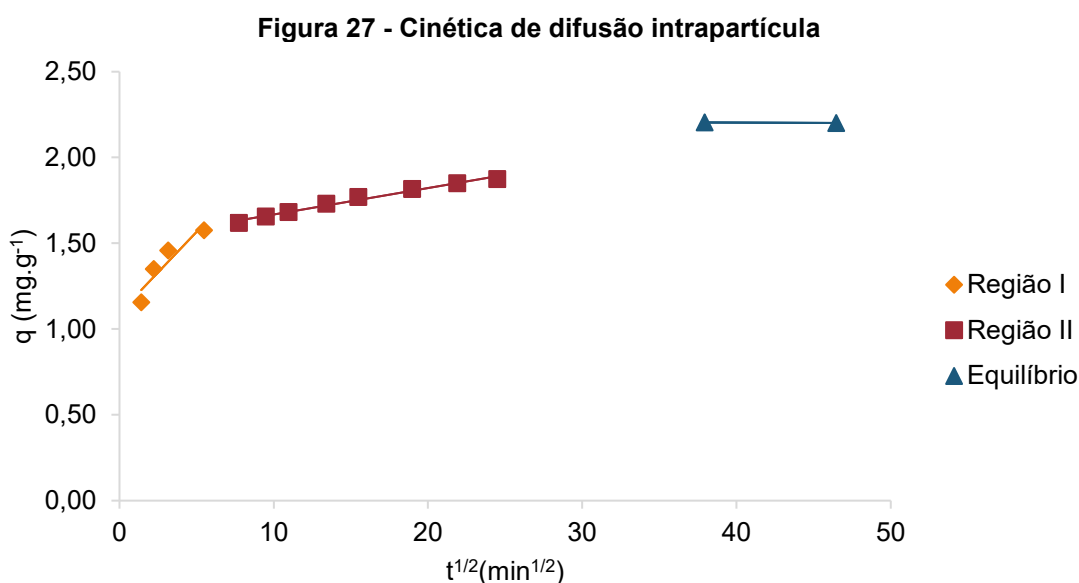
Fonte: Autoria própria (2023).

Analisando-se os valores apresentados na Tabela 7 para R^2 e χ^2 , o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados da cinética de adsorção foi de Elovich. De modo similar, Cao *et al.* (2021) também tiveram seu processo cinético de adsorção de atrazina melhor descrito por este modelo. O modelo de Elovich representa um indicativo de que o processo de adsorção ocorre por meio de quimissorção em superfícies heterogêneas (SCHEUFELE, 2014; OLIVEIRA, 2016; FILHO, 2018; ZHAN *et al.*, 2018). Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, não se ajustaram adequadamente aos resultados experimentais, pois apresentaram valores de R^2 e χ^2 inferiores se comparado com o modelo de Elovich.

Considerando a presença de grupos oxigenados na composição do adsorvente, juntamente com os grupos aminas e nitrogênio na estrutura da atrazina, pressupõe-se interações por meio de ligações de hidrogênio. Assim, ocorreria uma adsorção do tipo de fisissorção e não quimissorção como o modelo cinético de Elovich indica. Para Nascimento *et al.* (2021), a velocidade com que o processo de adsorção

ocorre, não é um indicativo para determinar a adsorção como sendo fisissorção ou quimissorção. Neste caso, seria apenas possível sugerir que taxa de adsorção diminui gradualmente devido à ocupação dos sítios ativos.

O modelo cinético de Weber e Morris também pode ser utilizado para avaliar os processos difusivos na adsorção. A Figura 27 demonstra o gráfico q vs $t^{1/2}$, que permite analisar a difusão intrapartícula no processo de adsorção da atrazina.



Fonte: Autoria própria (2023).

Estabelecendo-se uma relação com a análise de BET, na qual foi determinada a área específica do adsorvente, e o modelo de difusão intrapartícula, foi observado um baixo valor de área específica ($2,00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), pequena quantidade de volume de poros ($0,0014 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e um diâmetro médio próximo de mesoporo ($19,98 \text{ \AA}$). Mesmo apresentando uma pequena quantidade de poros, o processo de difusão pode ocorrer considerando-se as dimensões da molécula de atrazina, que possui uma menor dimensão (comprimento longitudinal $8,4 \text{ \AA}$ e diâmetro médio de $9,4 \text{ \AA}$) que o diâmetro médio dos poros do adsorvente (AKPINAR, YAZAYDUN. 2018).

Em relação a Figura 27 na qual é possível identificar três regiões distintas, a região I até $5 \text{ min}^{1/2}$ indicou que a adsorção ocorreu por transferência de massa externa, o que corresponde a adsorção na camada superficial do adsorvente. Além disso, a inclinação da reta representou que esta etapa do processo de adsorção foi rápida. A região II ($7\text{-}25 \text{ min}^{1/2}$) pode ser relacionada à difusão interna nos poros, ou seja, interações com grupos funcionais e poros do adsorvente. Caso o adsorvente

obtido a partir das cascas do maracujá amarelo fosse constituído de microporos em sua estrutura, a formação de uma região III seria observada indicando adsorção por meio dos microporos. Porém, não ocorreu a formação desta região, o que corrobora com a análise de BET que indicou uma área de microporos nula, além de não ser observado microporos por meio a microscopia eletrônica de varredura. Já a região de equilíbrio (37-46 min^{1/2}) ocorre quando não há mais variação na capacidade de adsorção.

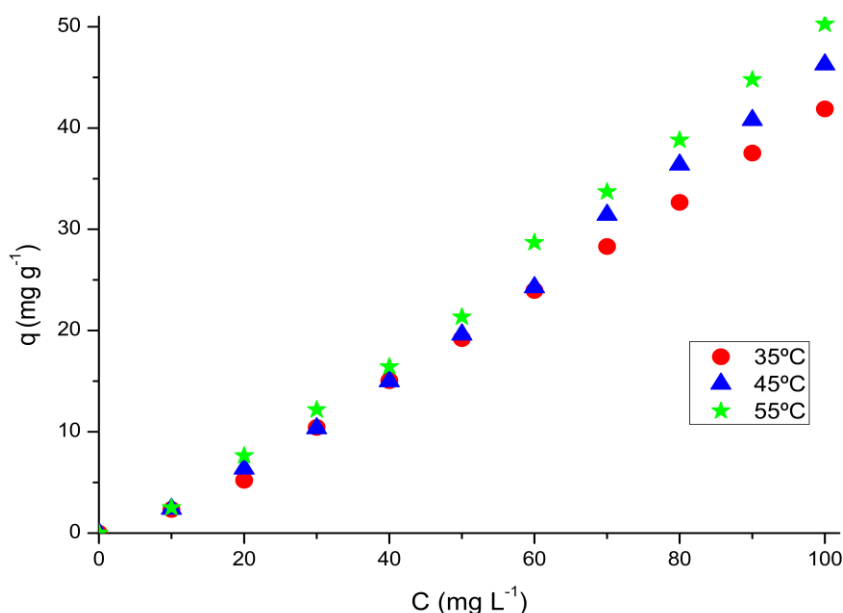
Assim, analisando-se as regiões apresentadas na Figura 26, a região II apresentou indicativos de ser a etapa limitante do processo de adsorção, já que esta região ocorre durante um período de tempo maior se comparada com a região I, além de ser a etapa mais lenta do processo de adsorção (SCHEUFELE, 2014; APARECIDO *et al.*, 2019).

5.6 Isoterma de adsorção

Para o estudo das isotermas de adsorção, foram utilizadas as temperaturas de 35, 45 e 55°C, assim como descrito no item 4.7. Observa-se na Figura 28 que a influência da temperatura na capacidade de adsorção é mais explícita nas concentrações de atrazina acima de 60 mg L⁻¹. Deste modo, além da influência da temperatura na adsorção, a concentração de adsorvato também influencia na capacidade de adsorção.

Com a variação da temperatura e da concentração com a massa de adsorvente constante, nota-se um aumento na capacidade de adsorção. Este aumento pode estar relacionado com a difusão interna, ou seja, ocorre um aumento nas interações com grupos funcionais e poros do adsorvente estando, assim, mais próximo da saturação dos sítios ativos disponíveis (ANTÔNIO *et al.*, 2021; CUSIOLI *et al.*, 2019).

Figura 28 - Isotherma de adsorção de atrazina



Fonte: Autoria própria (2023).

Neste processo de adsorção, a temperatura pode contribuir com a velocidade de adsorção, influenciar na energia cinética, na mobilidade da atrazina, favorecer a taxa de difusão intrapartícula e auxiliar na desobstrução de poros do adsorvente, favorecendo a interação do adsorvente com a atrazina (NASCIMENTO *et al.*, 2014; LUO *et al.*, 2014; MELO *et al.*, 2020).

Comportamento similar no aumento da capacidade de adsorção variando a concentração de atrazina e a temperatura, foram observados por Zhao *et al.* (2013), Xinhui *et al.* (2017), Cusioli *et al.* (2019) e Antônio *et al.* (2021). Tal fato, indica que a casca do maracujá apresentou um comportamento análogo aos adsorventes utilizados por estes autores, no qual cada adsorvente passou por algum tipo de modificação.

A capacidade máxima de adsorção em cada temperatura é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 – Isotherma de adsorção de atrazina [100 mg.L⁻¹]

Temperatura (°C)	q _{max} (mg g ⁻¹)
35	41,89
45	46,26
55	50,26

Fonte: Autoria própria (2023).

De acordo com a Tabela 8, é possível notar que capacidade máxima de adsorção aumentou conforme o aumento da temperatura, indicando que o processo

pode ser mais espontâneo pela influência da temperatura. Porém, avaliando-se todas as concentrações aqui estudadas, principalmente a diferença na capacidade de adsorção para as concentrações de atrazina menores que 60 mg L^{-1} , pode-se dizer que o processo de adsorção aqui avaliado, é mais influenciado pela concentração de atrazina. Assim, concentrações elevadas de atrazina aumentariam a capacidade máxima de adsorção.

Deste modo, a concentração exerce maior influência na adsorção do que a temperatura. No entanto, a diferença na capacidade de adsorção observada nas temperaturas 35°C e 55°C , conforme a Tabela 8, corroboram a influência da temperatura na adsorção.

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips foram ajustados aos dados experimentais de isotermas. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 9 e as curvas ajustadas pelos modelos são representadas na Figura 29.

Tabela 9 - Parâmetros dos modelos de isotermas

Modelos/ Parâmetros	Modelos/ Parâmetros		
	35 °C	45 °C	55 °C
Langmuir			
q_{\max} (mg g^{-1})	42,03	48,09	49,87
K_L (L mg^{-1})	$0,053 \pm 0,014$	$0,052 \pm 0,015$	$0,070 \pm 0,021$
R^2	0,606	0,548	0,511
X^2	32,425	41,396	47,249
Soma dos Quadrados	5691,180	6542,826	7777,899
Quadrático médio	5691,180	6542,826	7777,899
Freundlich			
K_F (mg L^{-1})	$0,211 \pm 0,047$	$0,073 \pm 0,043$	$0,079 \pm 0,043$
N	$0,680 \pm 0,030$	$0,529 \pm 0,051$	$0,495 \pm 0,043$
R^2	0,993	0,967	0,973
X^2	1,508	2,541	3,273
Soma dos Quadrados	6328,280	7398,271	8869,330
Quadrático médio	3164,140	3699,136	4434,665
Sips			
K_s	$0,054 \pm 0,034$	$0,032 \pm 0,067$	$0,145 \pm 0,235$
B_s	$2,001 \pm 0,232$	$2,196 \pm 0,765$	$1,762 \pm 0,685$
a_s	$0,006 \pm 0,001$	$0,0001 \pm 0,0001$	$0,003 \pm 0,003$
R^2	0,995	0,967	0,967
X^2	0,656	2,821	3,114
Soma dos Quadrados	6334,329	7399,891	8870,603
Quadrático médio	2111,443	2466,630	2956,868

Fonte: Autoria própria (2023).

De acordo com a Tabela 9, o modelo de Sips foi o que melhor se ajustou para a temperatura de 35°C, devido ao menor erro (X^2). Já para as demais temperaturas, os modelos de Freundlich e Sips apresentaram os melhores ajustes, pois os resultados do coeficiente de determinação (R^2) e o erro (X^2) foram similares.

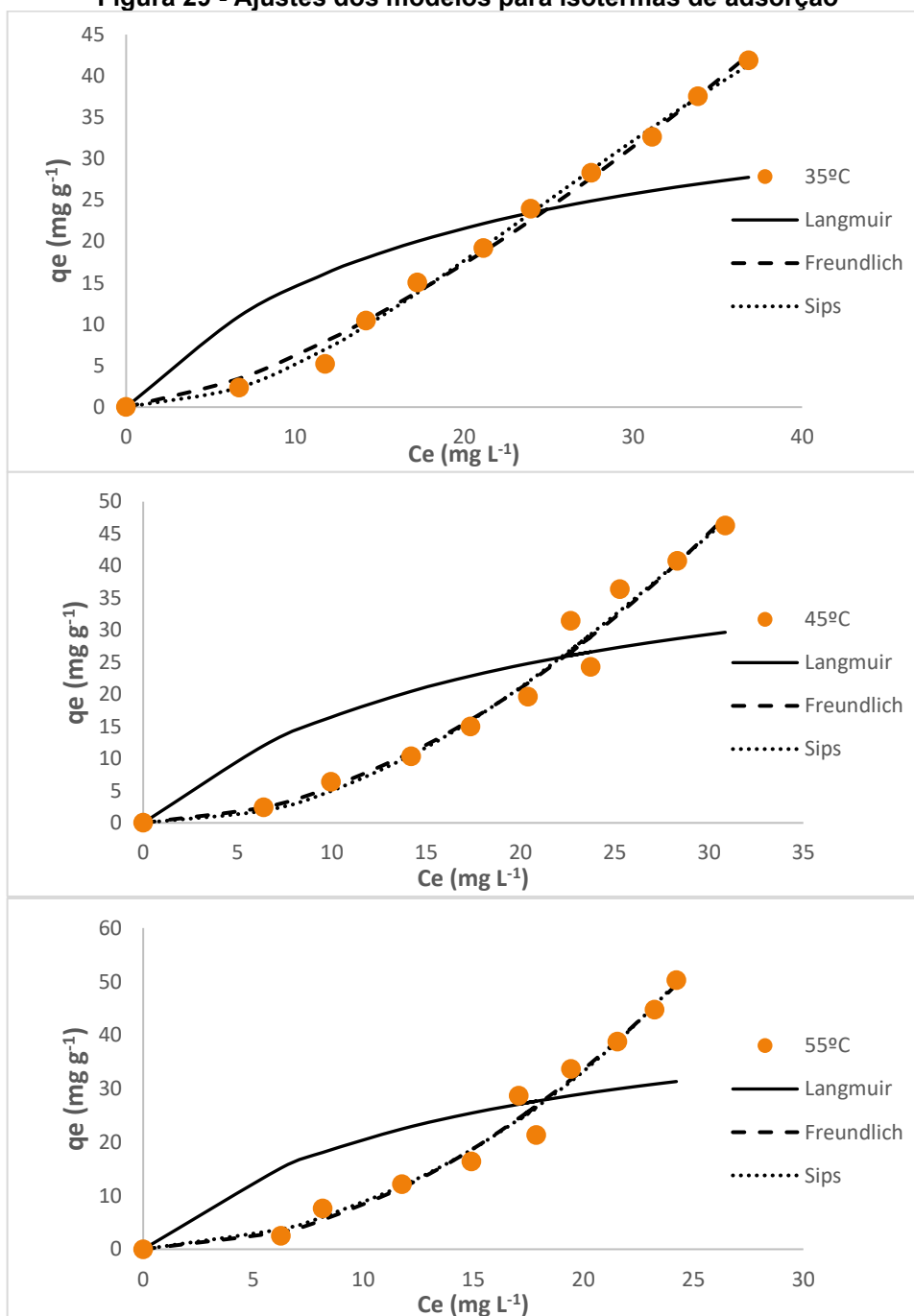
Tal similaridade entre os modelos de Freundlich e Sips pode estar correlacionada com a constante K_s , pois estes valores estão próximos de zero e deste modo, o modelo de Sips se reduz ao modelo de Freundlich.

Considerando-se o modelo de Sips para a temperatura de 35°C, este modelo representa a união dos modelos de Langmuir e Freundlich para explicar o processo de adsorção em superfícies heterogêneas. Ou seja, em altas concentrações de adsorvato ocorre adsorção em monocamadas (Langmuir), já para baixas concentrações de adsorvato, ocorre aproximação ao modelo de Freundlich (NASCIMENTO *et al.*, 2014; MELO *et al.*, 2020).

O modelo Freundlich sugere adsorção em multicamadas em um adsorvente de superfície heterogênea. Este processo pode ser corroborado pelas análises morfológicas da casca do maracujá amarelo, indicando que os possíveis mecanismos de adsorção são explicados por meio das ligações de hidrogênio entre a atrazina e a casca do maracujá amarelo.

Por meio da Figura 29 possível notar como os modelos de Freundlich e Sips se aproximam um do outro. O modelo de Langmuir, conforme observado na Figura 29 e na Tabela 9, não se ajustou aos dados experimentais de isotermas de adsorção.

Figura 29 - Ajustes dos modelos para isotermas de adsorção



Fonte: Autoria própria (2023).

Com estas considerações, pode-se dizer que o modelo que melhor se ajustou ao processo de adsorção de atrazina em todas as temperaturas estudadas foi o modelo de Freundlich.

De modo similar, o modelo de Freundlich foi o que melhor explicou a isoterma de adsorção de atrazina para Akpınar e Yazaydun (2018), Nagarajan *et al.* (2021), Cao *et al.* (2021), Binh *et al.* (2022). Além disso, Bayati *et al.* (2020) relataram outros

processos de adsorção de atrazina nos quais o modelo de Freundlich se ajustou a isoterma de adsorção.

Portanto, o modelo isotérmico de Freundlich aborda o processo de adsorção como um sistema heterogêneo com energia variável em multicamadas. Assim, os processos de adsorção em multicamadas ocorrem por meio de fisissorção com sítios ativos com diferentes energias de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014; NAGARAJAN *et al.*, 2021).

5.7 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados termodinâmicos

T (K)	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (KJ mol ⁻¹)	$T\Delta S^{\circ}$ (KJ mol ⁻¹)
308,15	-2,382	0,008	-4,741	2,359
318,15			-4,818	2,436
328,15			-4,894	2,512

Fonte: Autoria própria (2023).

A entalpia padrão (ΔH°), apresentada na Tabela 10, permite avaliar o processo de adsorção como sendo de natureza exotérmica, devido seu valor negativo. A entropia padrão (ΔS°) com resultado positivo indica aumento na aleatoriedade (desordem) na interface entre o adsorvente e o adsorvato. A energia livre de Gibbs (ΔG°) apresentou resultados negativos inferiores a -20 kJ mol⁻¹, indicando adsorção espontânea sem a necessidade de entrada de qualquer tipo de energia externa para que a adsorção ocorra (YUE *et al.*, 2017; VIOTTI *et al.*, 2019; NAGARAJAN *et al.*, 2020).

Yue *et al.* (2017), no seu estudo de adsorção de atrazina em solos, obtiveram valores próximos a este estudo para entropia padrão e energia livre de Gibbs. Porém, a entalpia padrão foi positiva, sugerindo que em seu processo foi consumida uma grande quantidade de energia para realizar o processo de adsorção. Os autores explicam que este processo de adsorção ocorre por meio de ligações de hidrogênio e como a entalpia do processo foi negativa, a adsorção é do tipo fisissorção.

Cusioli *et al.* (2019), avaliando a adsorção de atrazina com um biossorvente modificado, obtiveram uma energia livre de Gibbs (ΔG°) de -26,075 kJ mol⁻¹. Para a entalpia padrão (ΔH°), o resultado foi de 14,775 kJ mol⁻¹ indicando um processo

endotérmico. A entropia padrão (ΔS°) foi próximo ao do presente estudo, indicando aleatoriedade na interação entre adsorvente e adsorvato. Segundo Cusioli *et al.* (2019), o processo de adsorção de seu estudo, pode ser explicado por meio de ligações de hidrogênio e sendo uma adsorção do tipo fisissorção.

Os resultados apresentados na Tabela 10 são bem similares aos obtido por Nagarajan *et al.* (2020) que avaliaram a adsorção de atrazina utilizando celulose com pontos de carbono funcionalizados com amina. Para os autores, a adsorção de atrazina está baseada em ligações de hidrogênio, sendo o processo uma fisissorção.

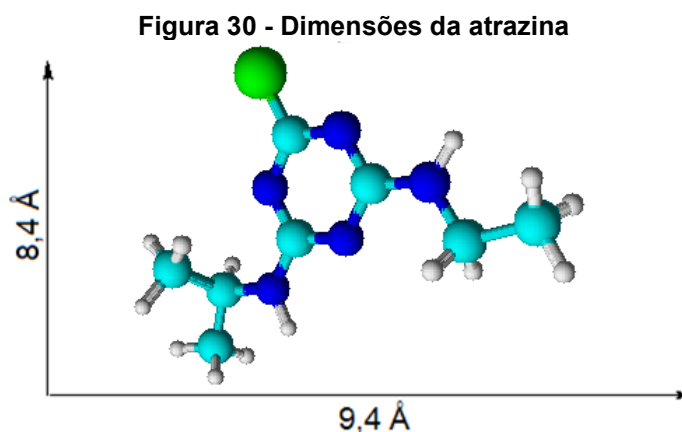
Portanto, o mecanismo de interação entre a casca do maracujá amarelo e atrazina, pode ser explicado por meio de ligações de hidrôgenio e sendo do tipo fisissorção. As caracterizações da casca do maracujá amarelo comprovaram a sua composição lignocelulósica na qual existem grupos funcionais capazes de realizar ligações de hidrogênio com a molécula de atrazina. Assim, os resultados termodinâmicos juntamente com as caracterizações do adsorvente, corroboram este mecanismo como plausível.

5.8 Possíveis mecanismos de adsorção

Os mecanismos envolvidos na adsorção podem ser abordados de diversas formas, considerando-se apenas os aspectos morfológicos do adsorvente e como ele interage com o adsorvato, pode-se avaliar unicamente as cargas superficiais influenciadas pelo pH do meio ou com uma visão mais ampla considerando-se todos estes aspectos.

5.8.1 Mecanismo de adsorção: área específica do adsorvente

O mecanismo mais simples para se explicar a adsorção está relacionado à avaliação dos parâmetros morfológicos que são obtidos pela análise de BET. Ao realizar estas considerações para a adsorção de atrazina utilizando-se as cascas do maracujá amarelo como adsorvente, observou-se que os microporos são nulos, uma presença extremamente baixa de poros próxima de mesoporos e uma área específica pequena. A Figura 30 apresenta as dimensões da molécula de atrazina.

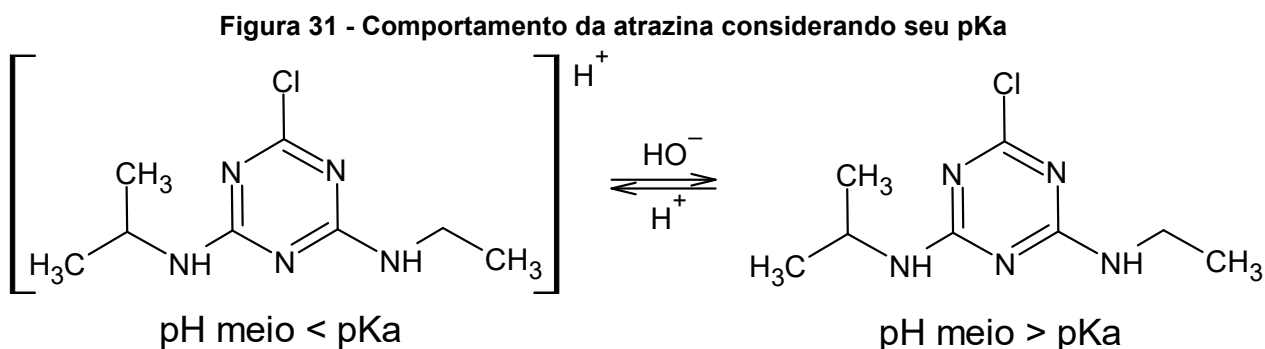


Fonte: Adaptado de AKPINAR, I. YAZAYDUN, O. (2018).

Segundo as informações apresentadas anteriormente sobre as características morfológicas das cascas do maracujá amarelo e as informações contidas na Figura 30, a adsorção de atrazina considerando-se apenas os microporos das cascas não ocorreria, pois a área de microporos é nula e os poros próximos de mesoporos presentes são em uma quantidade extremamente baixa. A ausência de microporos conciliada a falta de mesoporos e macroporos influenciam no processo de adsorção. Mesmo que houvesse a presença de microporos, estes teriam que ser capazes de comportar o tamanho da molécula de atrazina considerando-se que o processo de solvatação ainda pode aumentar o tamanho desta molécula (JI *et al.*, 2010; BUSQUETS *et al.*, 2016). Portanto, os mecanismos de adsorção presentes na interação da atrazina com o adsorvente do presente trabalho estão relacionados com outros fatores além dos aspectos morfológicos do adsorvente. Alguns destes fatores, estão relacionados com a composição lignocelulósica do adsorvente, que apresenta grupos oxigenados conforme comprovado pelas análises de FTIR e ATG.

5.8.2 Mecanismo de adsorção: pectina

Os mecanismos de adsorção da atrazina devem considerar o comportamento da molécula em relação ao pH do meio e o seu pKa que possui valor de 1,68. A Figura 31 apresenta como a atrazina pode ser encontrada no meio de uma solução considerando o pH e seu pKa. Como a atrazina é um herbicida com característica de base fraca, ela apresenta a capacidade de receber prótons e formar íons carregados positivamente ou ser encontrada em sua forma molecular.

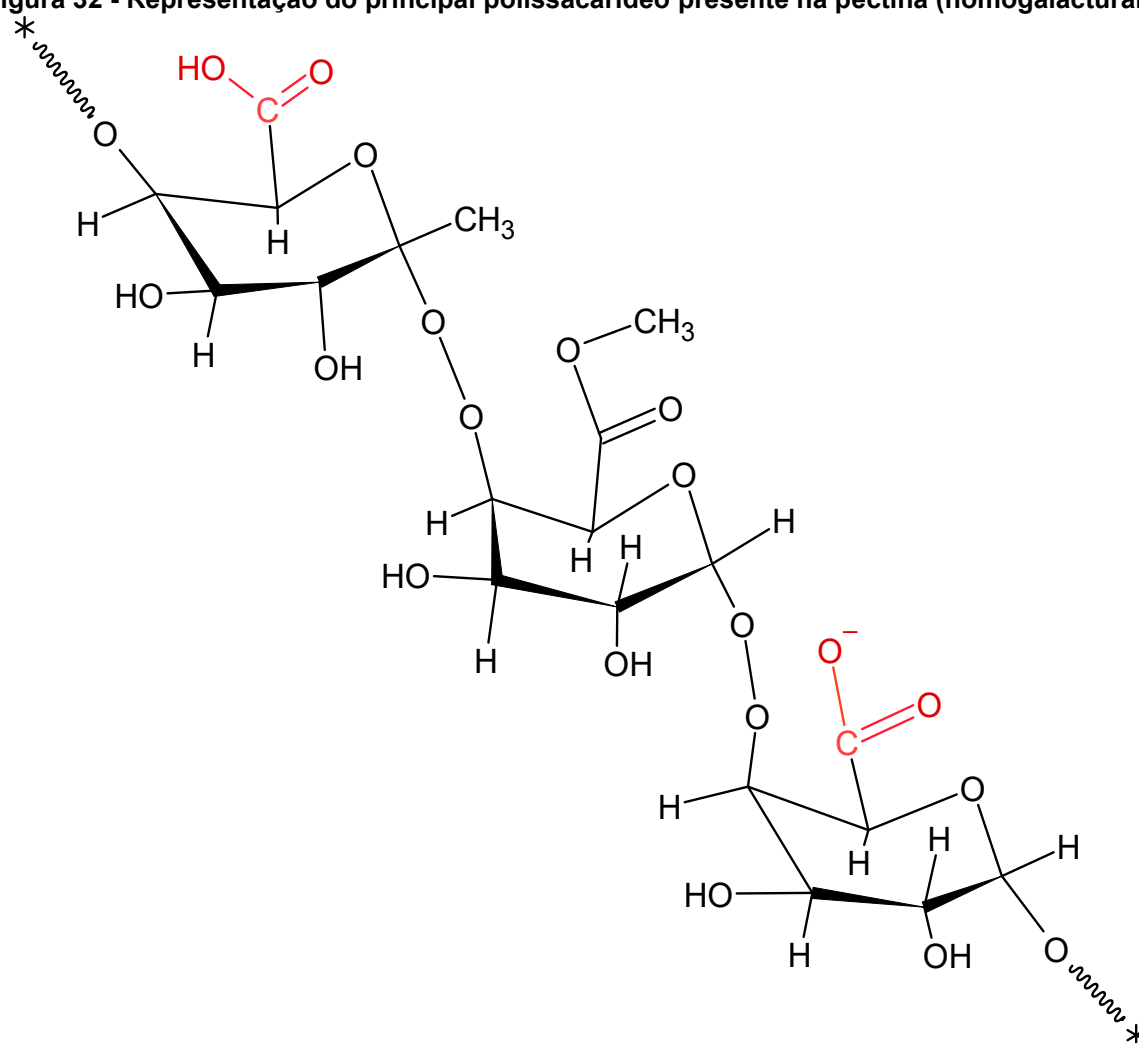


Fonte: Autoria própria (2023).

A formação de ligação de hidrogênio entre a atrazina e o adsorvente, ocorre pela transferência de próton do adsorvente para um átomo eletronegativo presente na atrazina capaz de realizar ligações de hidrogênio. A atrazina possui o elemento químico nitrogênio em sua estrutura capaz de realizar ligações de hidrogênio com o adsorvente. Ao ocorrer esse tipo de interação entre o adsorvente e o nitrogênio da atrazina, ocorre uma reação ácido-base de Brønsted-Lowry, na qual o nitrogênio presente na atrazina (grupos amins) se comporta como base de Brønsted-Lowry recebendo próton do adsorvente. A ligação de hidrogênio pode ocorrer entre os grupos contendo nitrogênio nas posições orto ou para do anel aromático. Além da análise de adsorção realizada nas ligações de hidrogênio entre as amins presentes no anel aromático, a atrazina apresenta mais dois grupos de amins secundárias em sua estrutura molecular. Neste caso, o grupo amina doa um próton para algum possível grupo do adsorvente que ainda apresente carga negativa, e que não tenha sido protonado no meio ácido de pH 4, assim, o grupo amina se comporta como um ácido de Brønsted-Lowry doando um próton para o grupo deficiente de elétrons do adsorvente (TRAGHETTA, 1996; NAGARAJAN *et al.*, 2021; BINH *et al.*, 2022).

Segundo Mata *et al.* (2009), a faixa de 3,6 à 4,5 corresponde ao pKa da pectina, neste caso, como a pectina se encontrava em solução com pH $4,0 \pm 0,2$, ela pode apresentar grupos de ácidos carboxílicos protonados e desprotonados, fator que contribui para a adsorção por meio de ligações de hidrogênio (SESLIJA, 2018). Por meio da Figura 32, pode-se visualizar os grupos carboxílicos protonados e desprotonados (em destaque na cor vermelha) do polissacarídeo homogalacturano presente na pectina que Mata *et al.* (2009) fazem menção.

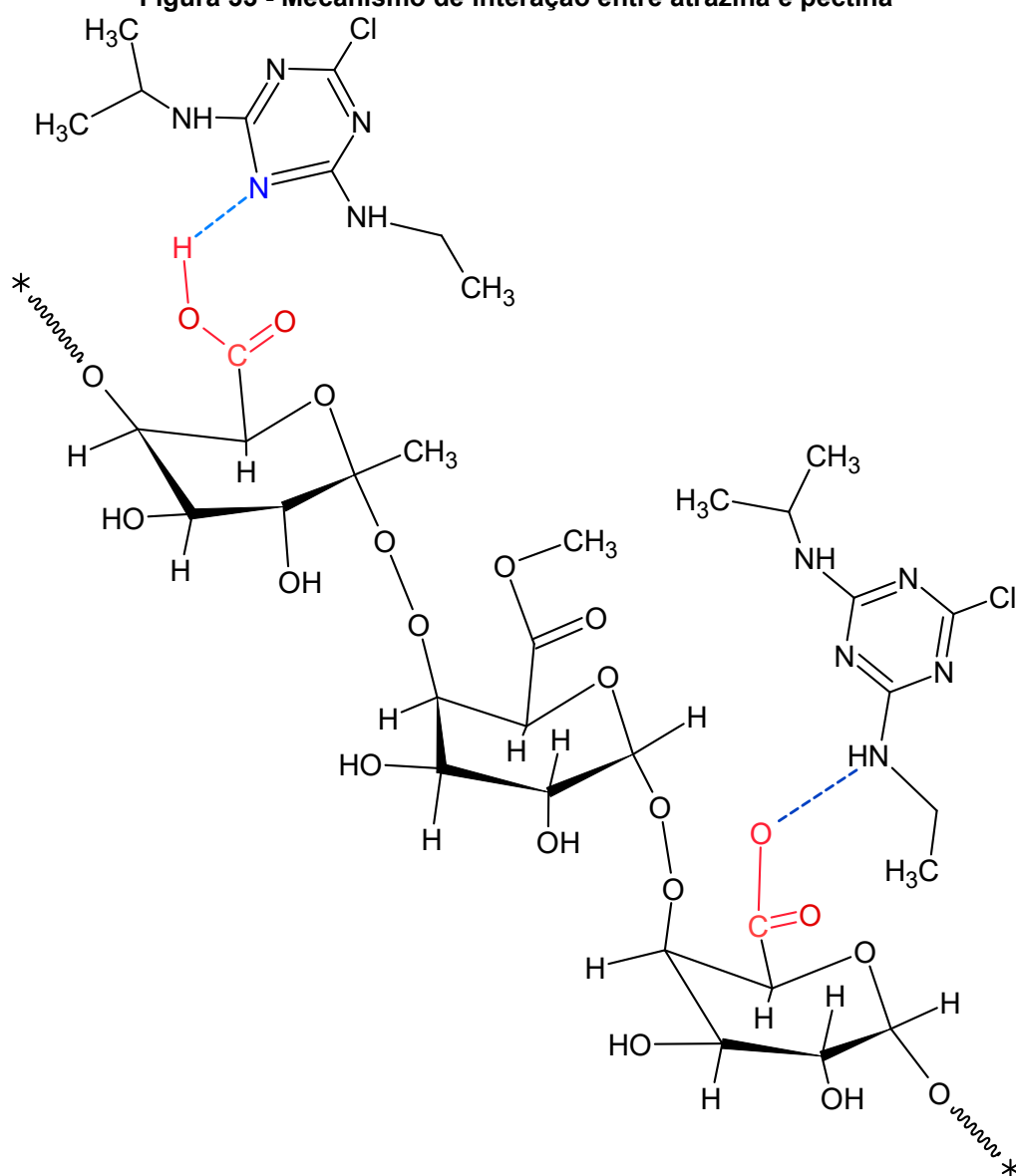
Figura 32 - Representação do principal polissacarídeo presente na pectina (homogalacturano)



Fonte: Autoria própria (2023).

A Figura 33 demonstra como podem ocorrer alguns dos possíveis mecanismos de adsorção da atrazina. Neste caso, observa-se a adsorção ocorrendo por meio de ligações de hidrogênio, considerando-se a interação entre a atrazina e os grupos carboxílicos protonados e desprotonados do polissacarídeo homogalacturano presente na pectina.

Figura 33 - Mecanismo de interação entre atrazina e pectina



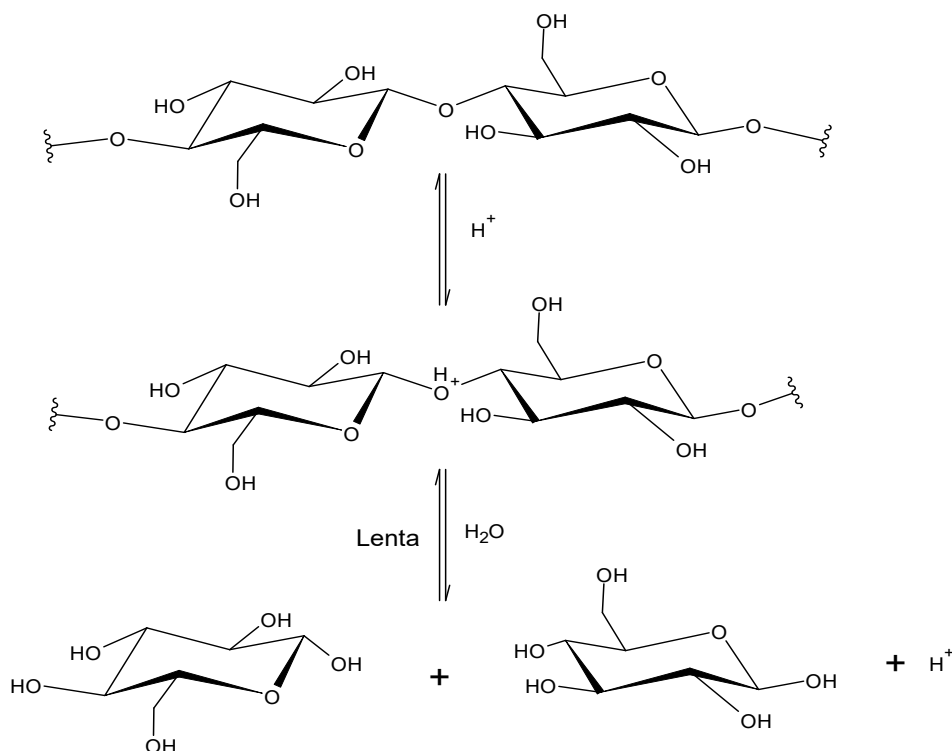
Fonte: Autoria própria (2023).

Além das duas ligações de hidrogênio apresentadas acima, há a possibilidade de as ligações de hidrogênio ocorrerem com todos os grupos amins presentes na molécula de atrazina.

5.8.3 Mecanismo de adsorção: celulose

Em meio ácido, a celulose pode se degradar dando origem a monossacarídeos de glicose devido à quebra das suas moléculas (MERLINI, 2016). Esta reação de hidrólise ácida da celulose é demonstrada na Figura 34.

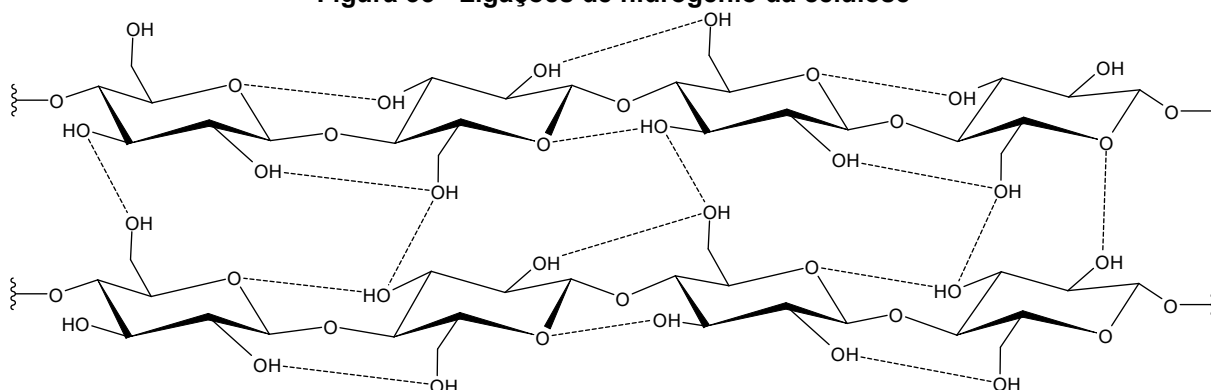
Figura 34 – Hidrólise ácida da celulose formando glicose



Fonte: Adaptado de Merlini (2016).

Durante o processo de adsorção de atrazina, a hidrólise ácida da celulose não ocorre devido ao meio não favorecer esta reação. Segundo Santos (2010), a celulose é formada por várias camadas, na qual cada camada contém fragmentos de glicose interagindo entre si por ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals. As ligações de hidrogênio ocorrem como intermoleculares (grupos de hidroxila das moléculas adjacentes) e intramoleculares (grupos de hidroxilas interligados por ligações de hidrogênio da mesma molécula). A Figura 35 representa as ligações de hidrogênio presentes na celulose que a torna insolúvel em água.

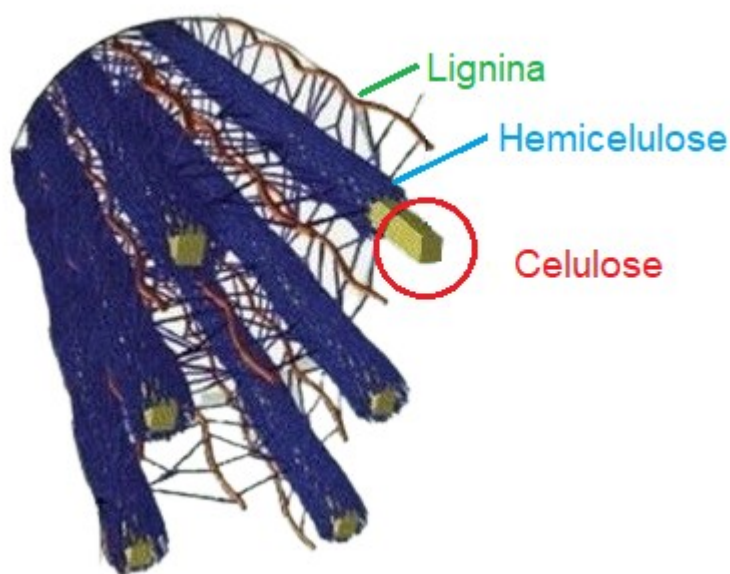
Figura 35 - Ligações de hidrogênio da celulose



Fonte: Adaptado de Santos (2010).

A celulose é recoberta pela hemicelulose e lignina, conforme a Figura 36 apresenta. Para que a celulose participe do processo de adsorção, seria necessário realizar a remoção da lignina (camada mais externa) e da hemicelulose que está em contato com a celulose.

Figura 36 – Componentes da lignocelulose



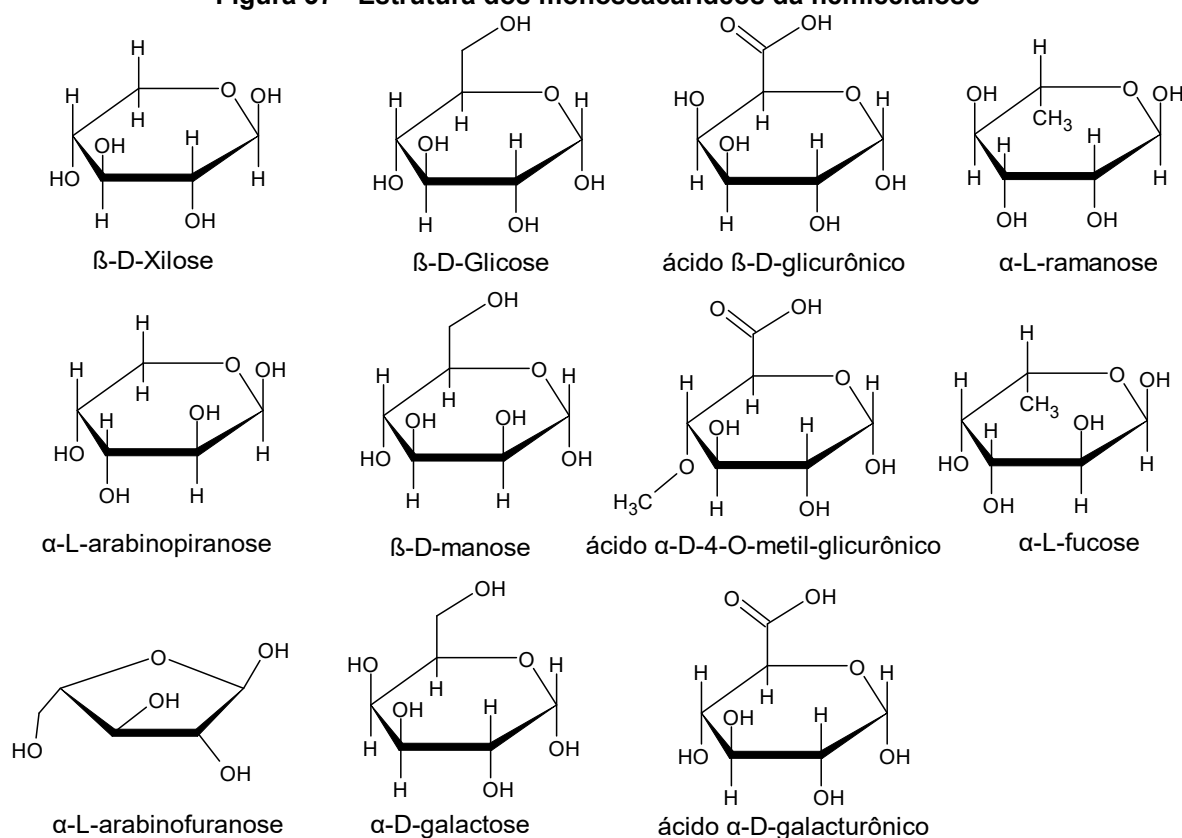
Fonte: Adaptado de Mota *et al.* (2015).

Apesar da celulose ser utilizada em processos de adsorção, neste processo, onde ela se encontra (protegida pela hemicelulose e lignina), a mesma não participa do processo de adsorção e também não ocorre sua hidrólise, pois não foi realizado nenhum tratamento para proporcionar o meio ideal para a celulose interagir com a atrazina. Além disso, não ocorre a degradação de celulose para glicose (MULINARI *et al.*, 2006; MOTA *et al.*, 2015).

5.8.4 Mecanismo de adsorção: hemicelulose

Enquanto a celulose é formada apenas por glicose, a hemicelulose é formada por 80 a 200 monossacarídeos constituídos de cadeias de 5 e 6 carbonos que influenciam na solubilidade e na sua conformação. A hemicelulose é capaz de realizar ligações de hidrogênio, pois sua estrutura é composta por vários grupos hidroxilas e grupos carboxilas, conforme apresentado na Figura 37. A hemicelulose requer algumas condições específicas de temperatura e pH para sofrer degradação, ou seja, um meio diferente do proposto para os testes de adsorção realizados nesta pesquisa (CHRISTOFOLETTI, 2010; BRIENZO, 2010).

Figura 37 - Estrutura dos monossacarídeos da hemicelulose

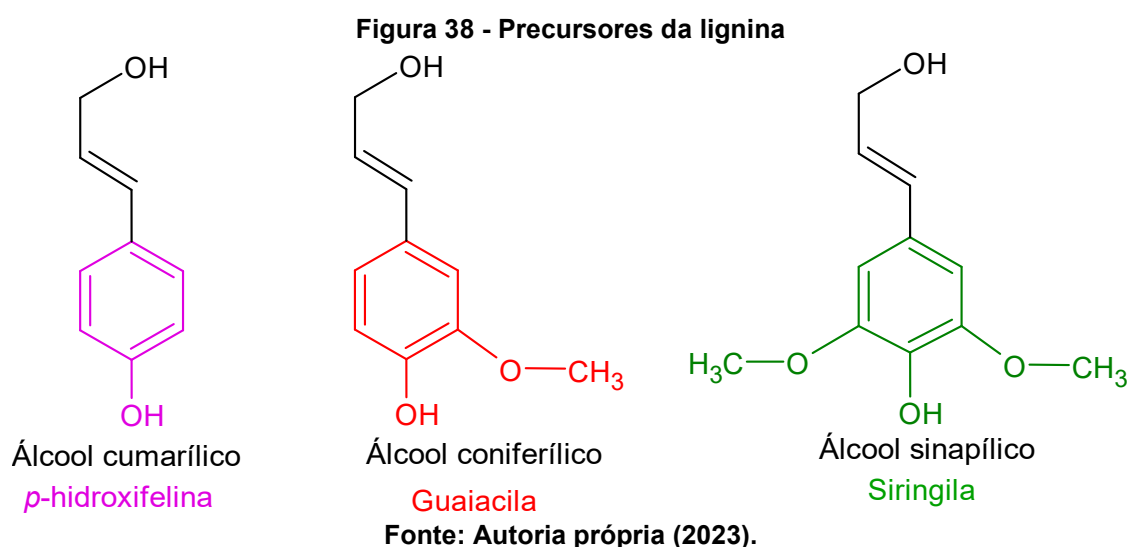


Fonte: Autoria própria (2023).

Assim como ocorre com a pectina, a hemicelulose também pode realizar ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio entre a hemicelulose e a atrazina ocorrem entre as aminas presentes no anel aromático, as aminas secundárias e as hidroxilas presentes na estrutura da hemicelulose (BRIENZO, 2010; SESLIJA, 2018).

5.8.5 Mecanismo de adsorção: lignina

A lignina é constituída de moléculas do tipo fenilpropanóides ou alcoóis *p*-hidroxi-cinâmílicos que levam à formação de unidades guaiacil, siringil e *p*-hidroxifenil formando, portanto, a lignina, que é uma macromolécula amorfa e extremamente complexa (BRIENZO 2010; ARAÚJO, 2015). A Figura 38 representa as moléculas fenilpropanóides ou alcoóis *p*-hidroxi-cinâmílicos e as unidades guaiacila, siringila e *p*-hidroxifenila.

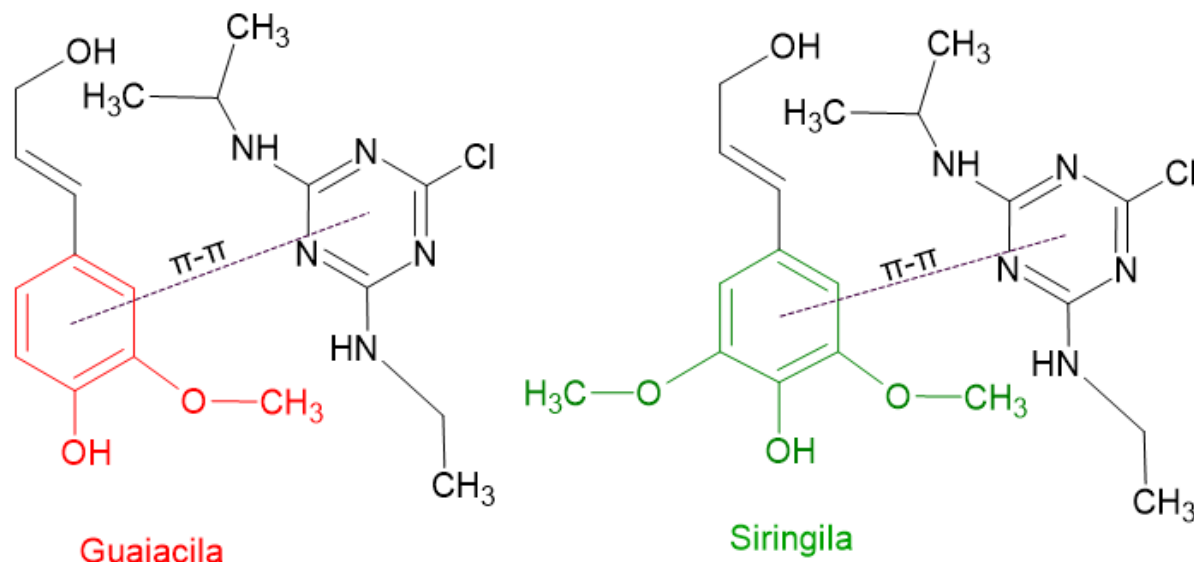


Nos trabalhos de Xinhui *et al.* (2017) e Lupul *et al.* (2015), os autores avaliaram a capacidade de adsorção da atrazina utilizando carbono ativado modificado com dodecil benzeno sulfonato de sódio e carbono modificado de caule de cânhamo, respectivamente. Foi observado que as modificações realizadas, aumentaram as interações $\pi - \pi$ entre o adsorvente e a atrazina (interações entre os anéis aromáticos dos carbonos ativados e o anel heterocíclico da atrazina), ou seja, os autores verificaram que a lignina presente em materiais lignocelulósicos seria capaz de realizar adsorção baseada nas interações $\pi - \pi$.

Para avaliar o possível mecanismo de adsorção envolvendo a atrazina, deve-se, primeiramente, considerar que a proporção desses monômeros varia entre as espécies de plantas. Em plantas gimnospermas predominam a guaiacila, nas plantas angiospermas (maracujá amarelo) predominam a guaiacila e a siringila, em alguns casos, como em gramíneas, ocorrem os três monômeros (guaiacila-siringila-*p*-hidroxifenila (BRIENZO, 2010; SCHEUFELE, 2014; ARAÚJO, 2015). A Figura 39

propõe os mecanismos de interações $\pi - \pi$ entre guaiacila, siringila presentes na lignina e a atrazina.

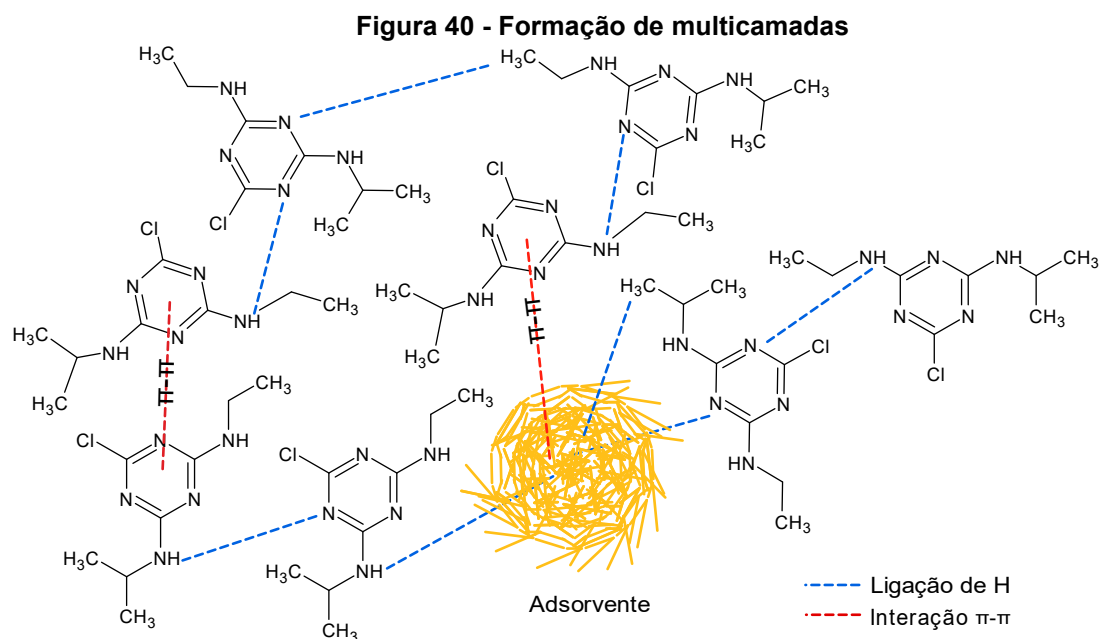
Figura 39 - Interações $\pi - \pi$



Fonte: Autoria própria (2023).

5.8.6 Mecanismo multicamada

O modelo de isoterma de Freundlich indica que a adsorção ocorre em multicamadas, devido ao envolvimento de atrações intermoleculares, ocorrendo a formação de camadas nas camadas já existentes (NAGARAJAN *et al.* 2021). A formação de multicamadas é possível a partir das interações (ligações de hidrogênio e interações $\pi - \pi$) entre a atrazina e os constituintes do material lignocelulósicos, constituindo, assim, a primeira camada. As camadas seguintes ocorrem devido as interações entre as moléculas de atrazina por meio de ligações de hidrogênio e interações $\pi - \pi$. A formação de multicamadas é ilustrada na Figura 40.



Fonte: Autoria própria (2023).

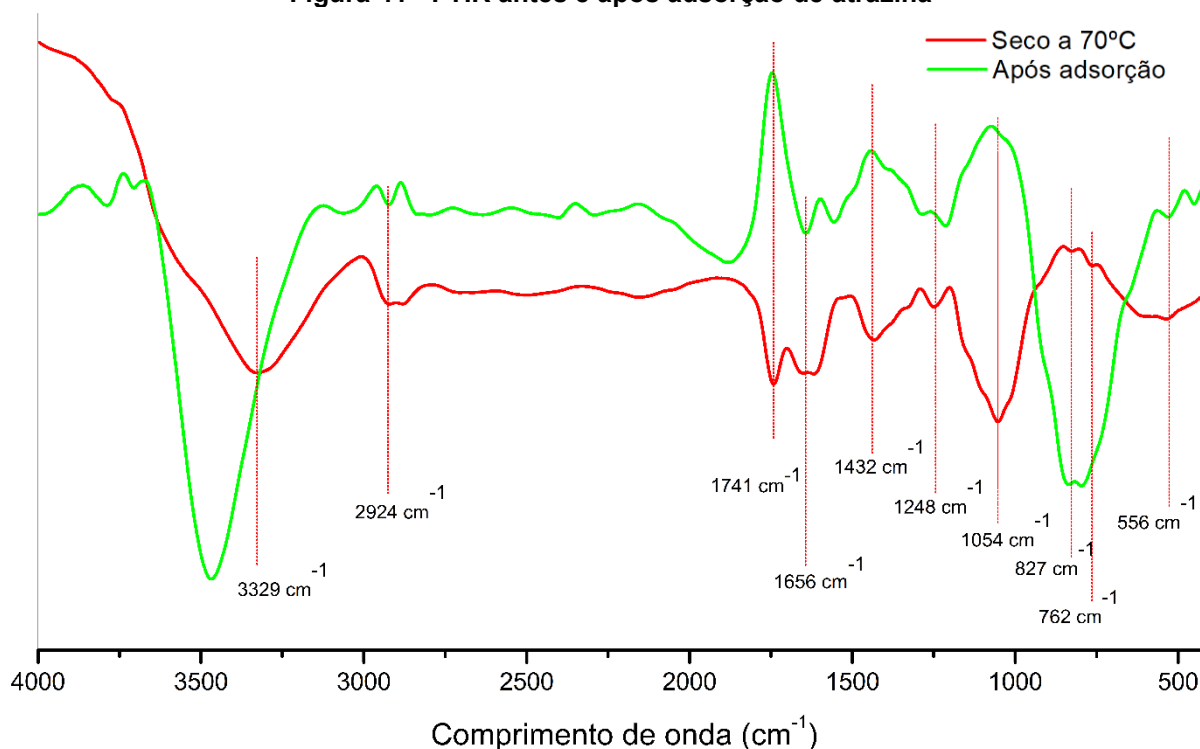
As multicamadas estão relacionadas ao aumento da concentração de atrazina na solução. De acordo com os resultados obtidos nos estudos de isotermas de adsorção, é possível relacionar o aumento da capacidade de adsorção com o aumento da concentração de atrazina. Isso é confirmado pelo modelo de Freundlich que foi o que melhor se ajustou os dados experimentais indicando, portanto, a formação de multicamadas.

Scheufele *et al.* (2016) observaram que à medida que a concentração de adsorvato aumentava, a adsorção atingia uma maior capacidade atrelada à formação de multicamadas.

5.9 FTIR após adsorção

Para avaliar os possíveis mecanismos de adsorção da atrazina utilizando a casca do maracujá amarelo foi realizado o FTIR após a adsorção. Com isto, foi possível avaliar como as interações entre o adsorvente e o adsorvato ocorreram por meio da análise das bandas de absorção. A Figura 41 apresenta os FTIR antes e após a adsorção.

Figura 41 - FTIR antes e após adsorção de atrazina



Fonte: Autoria própria (2023).

Na Figura 41 é possível observar o deslocamento e aumento da intensidade da banda 3329 cm^{-1} indicando, assim, interações do tipo N-H que podem estar associadas ao mecanismo de interação entre o nitrogênio do anel aromático da atrazina com o hidrogênio presente na estrutura lignocelulósica do adsorvente. Em relação à O-H, podem ser relacionadas as interações entre atrazina e as hidroxilas de grupos carboxílicos, álcoois e fenóis presentes na lignina, pectina, hemicelulose.

Ocorreu, também, a formação de uma banda com maior intensidade em 2924 cm^{-1} , o que pode ser indicativo de interação do adsorvente com a atrazina por meio de interações com grupos -CH-, -CH-OH e -CH₂- alifáticos característicos da estrutura de biossorventes.

A banda em 1741 cm^{-1} associada ao grupo -C=O em ácidos carboxílicos e ésteres presentes na pectina e hemicelulose teve uma mudança significativa. Tal mudança pode estar associada à interação da atrazina com a pectina, na qual em pH 4 os grupos carboxílicos da pectina ficam protonados e desprotonados.

Em 1656 cm^{-1} é observado um aumento na intensidade da banda assimétrico do íon carboxilato. Em 1432 cm^{-1} ocorreu uma alteração significativa na banda associada à vibração de estiramento entre C=C presentes em anéis aromáticos da

lignina, o que pode ser um indicativo das interações $\pi - \pi$ entre os anéis aromáticos da lignina e da atrazina. Já a banda 1248 cm^{-1} foi deslocada para as bandas 1211 cm^{-1} e 1283 cm^{-1} , o que pode estar relacionada às alterações nos estiramentos O–C–H, C–C–H e C–O–H, devido as possíveis interações entre atrazina e o adsorvente por meio das ligações de hidrogênio. Similar a alteração na banda 1432 cm^{-1} , em 1054 cm^{-1} é observado a uma mudança similar na banda, que pode ser referente às vibrações entre as ligações C-O (éteres da lignina), C-C e C-OH presentes na hemicelulose, celulose e pectina com a atrazina.

Nas bandas 827 cm^{-1} e 762 cm^{-1} , nota-se um aumento na intensidade da banda relativo à possível interação, C-H fora do plano de aromáticos, presentes na lignina (atrazina e a deformação/estiramento). O pequeno aumento na banda 556 cm^{-1} pode indicar a deformação do fenil presente na lignina interagindo com a atrazina.

Além das alterações nas bandas já conhecidas antes da adsorção, é possível notar a formação de uma nova banda em 1553 cm^{-1} indicando uma deformação N-H secundária presente na atrazina, interação por meio de ligações de hidrogênio com o adsorvente.

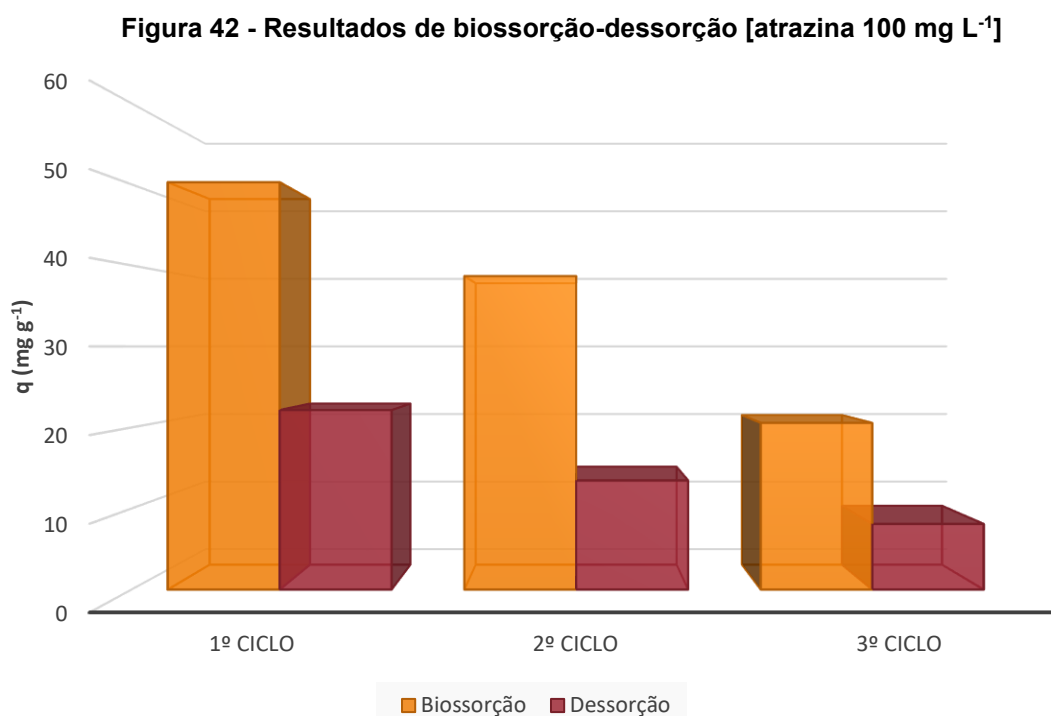
As alterações observadas no FTIR da casca do maracujá amarelo, ocasionadas devido à adsorção da atrazina, tornam plausíveis os mecanismos propostos no item 5.8. O FTIR após a adsorção corrobora a adsorção sendo baseada nas ligações de hidrogênio e interações $\pi - \pi$ entre atrazina e a casca do maracujá, além de ser possível identificar como o pH influenciou na adsorção, devido à alteração na banda correspondente à pectina.

5.10 Dessorção

A casca do maracujá amarelo teve sua capacidade de regeneração avaliada por meio da comparação do desempenho da biossorção da atrazina quando submetido a uma sequência de 3 ciclos de biossorção-dessorção. Os resultados indicam que o adsorvente apresentou uma capacidade de adsorção de $20,57 \text{ mg g}^{-1}$ após 3 ciclos de adsorção e dessorção. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 42.

Apesar de ser observada a diminuição na capacidade de adsorção após 3 ciclos, estes resultados indicam que a casca do maracujá amarelo apresenta elevado

potencial de adsorção de atrazina em águas. Fato similar foi relatado por Cusioli *et al.* 2019, ao estudar a remoção de atrazina utilizando cascas de semente de moringa.



Fonte: Autoria própria (2023).

Em relação à recuperação da atrazina no processo de adsorção e dessorção, o 1º ciclo permitiu recuperar, aproximadamente, 44,0% de atrazina (100 mg L⁻¹), para o 2º ciclo a recuperação foi próxima de 35% e, por fim, o 3º ciclo apresentou, aproximadamente, 39,0% de recuperação de atrazina.

A diminuição na capacidade de adsorção na reutilização do adsorvente pode estar associada à mudança de pH do sistema. A mudança de pH ocorre devido o processo de dessorção acontecer em pH 8,00±0,20 em que, após o 1º ciclo, o adsorvente vai ter um pH diferente do pH antes do ciclo 1. Como avaliado na influência do pH na adsorção, sabe-se que em pH 4,00±0,20 a adsorção é mais favorecida devido à presença de grupos carboxílicos protonados e desprotonados da pectina.

De modo geral, a dessorção envolvendo a atrazina é baixa. Cusioli *et al.* (2019) e Homem (2016) também obtiveram resultados baixos de dessorção. A baixa dessorção de atrazina pode estar associada ao fato da molécula se apresentar neutra na maior faixa de pH. Isso é diferente no processo de dessorção de metais pesados. Santos (2020), obteve aproximadamente 91% de taxa de dessorção ao avaliar este processo para o cádmio II. A alta dessorção ocorre devido as interações que o metal

pesado pode sofrer ao mudar o pH do meio, devido às atrações eletrostáticas, fato que não ocorre com a atrazina.

Apesar de ser pouco abordada a questão dos resíduos gerados pelos adsorventes, após toda a etapa de adsorção, existem problemas de eliminação associados aos adsorventes como gastos e gestão do material contaminado. Algumas soluções já foram propostas a fim de minimizar este impacto ambiental. A Figura 43 demonstra de modo simplificado o processo de adsorção e como seu resíduo pode ser abordado.



Fonte: Autoria própria (2023).

De acordo com a Figura 43, algumas das soluções envolvendo o resíduo adsorvente seria a reutilização deste adsorvente no processo de adsorção envolvendo a dessorção. Assim, este adsorvente poderia ser utilizado mais vezes e, assim, recuperar o adsorvato por meio da dessorção. Além disso, este resíduo adsorvente (dependendo do adsorvato) poderia ser utilizado como fertilizante, catalisador, ativo biológico aditivo alimentar ou fonte de energia (REDDY *et al.* 2017).

6 CONCLUSÕES

O presente estudo demonstrou que a casca do maracujá amarelo apresenta potencial para a adsorção da atrazina. Algumas características tornam este material interessante para serem utilizadas em processos de adsorção.

A casca do maracujá amarelo é um adsorvente de baixa área superficial com distribuição acumulada de poros na ordem de, aproximadamente, $5,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e tamanho médio de poros entre 2 e 4 nm. Apesar de apresentar uma estrutura morfológica não favorável para adsorção como identificado pela análise de BET e MEV, as caracterizações da casca do maracujá amarelo por meio da análise termogravimétrica e FTIR, evidenciaram uma composição lignocelulósica (lignina, hemicelulose, pectina e celulose) do biossorvente, apresentando grupos (hidroxilas, carbonilas, grupos carboxílicos, álcoois, aromáticos e fenóis) capazes de interagir com a atrazina e outros adsorvatos. Estas interações entre a atrazina e o adsorvente foram corroboradas pela análise de FTIR após a adsorção, na qual foi possível verificar alteração nas bandas de interações.

As interações entre a atrazina e a casca do maracujá pode ser pautada nas ligações de hidrogênio, como sugeridas nos possíveis mecanismos de adsorção e observadas na comparação do FTIR antes e após a adsorção. Além das ligações de hidrogênio, as ligações do tipo $\pi - \pi$ entre a atrazina e a lignina podem ocorrer como observadas nas alterações nas bandas do FTIR.

A composição lignocelulósica sofreu influência do pH, em que mesmo a atrazina estando quase que em sua forma neutra em toda faixa de pH, a pectina apresentou grupos carboxílicos protonados e desprotonados que favoreceram a interação com a atrazina em sua forma neutra. Tal influência ficou evidente no estudo do pH, que foi posteriormente comprovada pela análise de FTIR, sendo observada a alteração na banda 1741 cm^{-1} correspondente à pectina e interações com grupos carboxílicos.

O pH pode causar influência na composição lignocelulósica do adsorvente e na sua superfície, na qual a mesma pode apresentar balanço de cargas da superfície positivas ou negativas. O balanço de cargas da superfície do adsorvente varia de acordo com o pH, estando acima ou abaixo do ponto de carga zero ($\text{pH}_{\text{pcz}} 5,9$). As cargas podem aumentar a interação entre o adsorvente e o adsorvato, porém, como observado, as cargas superficiais não afetaram de modo significativo a adsorção da

atrazina. Isso ocorreu devido à atrazina ser uma molécula neutra e se apresentar na sua forma catiônica apenas em pH próximo ao seu pKa (1,68).

A massa de adsorvente demonstrou exercer influência no processo de adsorção, uma vez que a capacidade de adsorção tende a ser maior com uma quantidade maior de massa de adsorvente. No entanto, uma massa elevada com uma baixa concentração de atrazina em solução, pode não expressar a capacidade máxima de adsorção devido aos sítios ativos do adsorvente não estarem todos saturados. Em relação a quantidades menores de massa de adsorvente, é possível que ocorre uma elevada capacidade de adsorção que pode estar associada aos mecanismos de difusão.

Em relação à cinética de adsorção, o adsorvente apresentou uma capacidade máxima de adsorção de $50,26 \text{ mg g}^{-1}$, indicando uma remoção de, aproximadamente, 75% de atrazina em solução aquosa com concentração de 100 mg L^{-1} , alcançada em um tempo de equilíbrio de 1440 minutos em pH $4,0 \pm 0,2$, sendo que o modelo de Elovich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Já os estudos termodinâmicos propõem um mecanismo de adsorção em multicamadas, no qual o modelo Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, indicando que o adsorvente apresenta superfície heterogênea conforme foi identificado pelo MEV.

Portanto, a utilização das cascas do maracujá amarelo como adsorvente agregou uma visão mais ampla a este material, dando-lhe uma diferente aplicação de interesse científico e deixando de serem tratadas como um resíduo agroindustrial, podendo ser utilizadas na remoção de atrazina, sendo este um defensivo agrícola com elevado poder de contaminação de solos e águas. Os resultados obtidos comparados com outros autores corroboram a utilização da casca de maracujá amarelo como adsorvente de atrazina. Conforme apresentado durante este trabalho, os resultados foram similares a outros adsorventes que passaram por modificações em sua superfície, sendo que o adsorvente aqui utilizado foi seco a 70° C .

REFERÊNCIAS

- ABDULHAMEED, A. S. et al. Statistical modeling and mechanistic pathway for methylene blue dye removal by high surface area and mesoporous grass-based activated carbon using K_2CO_3 activator. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. , n. 4, p. 105530, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105530
- ADAPAR. **Adapar esclarece regras sobre o uso do Paraquat na safra 2020/21**. Disponível em: <https://www.adapar.pr.gov.br/Noticia/Adapar-esclarece-regras-sobre-o-uso-do-Paraquat-na-safra-202021>. Acesso em: 25 out. 2021.
- ADAPAR. **Atrazina**. Disponível em: https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2020-10/atrazinasd500sc.pdf. Acesso em: 19 out. 2021.
- AKPINAR, I. YAZAYDUN, O. Adsorption of Atrazine from Water in Metal–Organic Framework Materials. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2018. DOI: 10.1021/acs.jced.7b00930.
- ALGHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 393, Jul. 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
- ALMEIDA, A. DA S. V. DE et al. Adsorption of 17 α -ethinylestradiol onto a novel nanocomposite based on graphene oxide, magnetic chitosan and organoclay (GO/mCS/OC): Kinetics, equilibrium, thermodynamics and selectivity studies. **Journal of water process engineering**, v. 47, n. 102729, p. 102729, 2022.
- ALMEIDA, C. A. P. **CARACTERIZAÇÃO DO LUTITO BARRO BRANCO E AVALIAÇÃO DE SUA CAPACIDADE COMO ADSORVENTE DE CORANTES USANDO O AZUL DE METILENO COMO MODELO**. 2005. 179 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- ANDIA, J. P. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. 2009. 138 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- ANTÔNIO, R. S. et al. Application of graphene nanosheet oxide for atrazine adsorption in aqueous solution: synthesis, material characterization, and comprehension of the adsorption mechanism. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 5, p. 5731–5741, 2021. DOI: 10.1007 / s11356-020-10693-4
- ARAÚJO, A. C. C. **COMPOSIÇÃO QUÍMICA MONOMÉRICA DA LIGNINA DA MADEIRA DE Eucalyptus spp. PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL**. 2015. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2015.
- BAĞDA, E. et al. Equilibrium, thermodynamic and kinetic investigations for biosorption of uranium with green algae (*Cladophora hutchinsiae*). *Journal of*

Environmental Radioactivity. v. 175–176, 2017, p. 7-14, ISSN 0265-931X, DOI:10.1016/j.jenvrad.2017.04.004.

BARRETO, F. M. D. S.; ARAÚJO, J. C. D.; NASCIMENTO, R. F. D. Caracterização Preliminar da Carga de Agrotóxico Presente na Água Subterrânea em Tianguá - Ceará (BRASIL). In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 13. São Paulo: 20 p. 2004.

BARRETO, F. M. D. S. **Contaminação da Água Subterrânea por Pesticidas e Nitrato no Município de Tianguá, Ceará**. 2006. 183 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Área de Concentração em Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

BAYATI, M. et al. Adsorption of atrazine by laser induced graphitic material: An efficient, scalable and green alternative for pollution abatement. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104407, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104407

BINH, Q. A. et al. Influence of pyrolysis conditions of modified corn cob bio-waste sorbents on adsorption mechanism of atrazine in contaminated water. *Environmental Technology & Innovation*, v. 26, 2022, 102381, ISSN 2352-1864, DOI: 10.1016/j.eti.2022.102381.

BOTELHO, R. G. **Avaliação da qualidade da água do rio Piracicaba (SP) e efeito da vinhaça para organismos aquáticos antes e após a correção do pH**. 2013. 110p. Tese (Doutorado em Ciências). Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

BRIENZO, M. **Extração da hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar para produção de xilo-oligossacarídeos**. 2010. 134 f. Tese (Doutorado) - Curso de Biotecnologia Industrial, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, SP.

BUSQUETS R. et al. Carbon-cryogel hierarchical composites as effective and scalable filters for removal of trace organic pollutants from water. *Journal of Environmental Management*. v. 182, 2016, p. 141-148, ISSN 0301-4797, DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.07.061.

CAMPOS, F. A. et al. Degradação fotocatalítica de atrazina na presença de catalisadores nanoparticulados. **Química Nova**, v. 40, n. 1, p. 36–41, 2017. DOI: 10.21577/0100-4042.20160148.

CAO, Y. et al. Investigation into adsorption characteristics and mechanism of atrazine on nano-MgO modified fallen leaf biochar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. V. 9, n. 4. 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105727.

CARETTA, T. O. **Avaliação do potencial das cascas de maracujá Amarelo e de mexerica como bio-sorventes de Metais pesados**. 2010. 64 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química dos Recursos Naturais, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

CHRISTOFOLETTI, G. B. **Estudo dos Efeitos de Etapas de Pré-Tratamento na Hidrólise Ácida de Bagaço de Cana-de-Açúcar**. 2010. 143 f. Dissertação - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 2010

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W. P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 17, n. 4, p. 421–428, 2012.

COELHO, A.A. **Caracterização física e química dos frutos em função do tamanho e estágio de amadurecimento do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa Degener*)**. 2008, 126p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro 2008.

Coldebella, P. F. et al. Potential effect of chemical and thermal treatment on the kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies for atrazine biosorption by the *Moringa oleifera* pods. *Can J Chem Eng.* 2017;95:961–973.

CORDOVA, K. R. V. et al. Características físico-químicas da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis Flavicarpa Degener*) obtida por secagem. *Boletim do CEPPEA*. Curitiba, v. 23, n. 2, p. 221-230, jan./jun. 2005.

CUSIOLI, L. F. et al. Modified *Moringa oleifera* Lam. Seed husks as low-cost biosorbent for atrazine removal, *Environmental Technology*, 42:7, 1092-1103, 2019. DOI: 10.1080/09593330.2019.1653381

DIAS, A. C. L. et al. Ocorrência de atrazina em águas no Brasil e remoção no tratamento da água: Revisão Bibliográfica. **Revista Internacional de Ciências**, v. 8, n. 2, p. 149–168, 2018. DOI: 10.12957/ric.2018.34202

DIENDÉRE, A. et al. Modeling the Relationship Between Pesticide Use and Farmers' Beliefs about Water Pollution in Burkina Faso. **Ecological Economics**, v. 151, n. May 2017, p. 114–121, 2018. DOI: 0.1016/j.ecolecon.2018.05.002

DOĞAN, M. et al. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, n. 1–3, p. 89–101, 2006. doi: 10.1016 / j.cej.2006.08.016

DWIVEDI, A. D. et al. Strengthening adsorptive amelioration: Isotherm modeling in liquid phase surface complexation of Pb (II) and Cd (II) ions. *Desalination*. v. 267, n. 1, 2011. p. 25-33. ISSN 0011-9164. DOI: 10.1016/j.desal.2010.09.002.

EMBRAPA. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. Mandioca e Fruticultura 2021. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_xls/brasil/maracuja/maracuja_brasil_producao.htm> Acesso em: 13 jan. 2023.

EMBRAPA. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. 2022. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura/cultivos/maracuja>> Acesso em: 18 jul. 2022

FILHO, A. N. D. **Avaliação do potencial adsorptivo de mesocarpo de coco na remoção de corante vermelho reativo 195 em efluentes aquosos**. 2018. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais., Pgcem,

Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 1. p. 2-10. 2010. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013

FREITAS, F. B. A. DE; et, al. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. v. 3, p. 610–618, 2015.

GIL, M. J. et al. **Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos** p. 1–16, 2021.

GOEDERT, B. C. BIOSSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL REATIVO AZUL 5G COMPARANDO RESÍDUOS INDUSTRIAIS CASCA DE SOJA E SERRAGEM. 2017. Dissertação (Curso de PósGraduação em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira.

GONG, R. et al. A cellulose – based carboxyl cotton chelator having citric acid as an anchored ligand: preparation and application as solid phase extectant for copper determination by flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v.158, p. 315-320, 2007.

GONZALEZ, J. M. et al. Atrazine removal from water by activated charcoal cloths. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 8, n. 2, p. 205–212, 2020. DOI: 10.1016/j.iswcr.2020.03.002.

GUPTA, V. K. et al. Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire, *Water Research*, v. 45, n. 13, 2011, p. 4047-4055, ISSN 0043-1354. DOI: 10.1016/j.watres.2011.05.016.

GUPTA, V.K.; SUHAS, M. H. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, n. 8, p. 2313-2342. 2009. ISSN 0301-4797. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.11.017.

HOMEM, N. C. **Estudo do Potencial de Biossorção da *Moringa oleifera* Lam na Remoção de Atrazina em Amostras Aquosas Utilizando Leito Fixo**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016

IARC. Atrazine. **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans / World Health Organization, International Agency for Research on Cancer**, v. 73, n. 2001, p. 59–113, 1999. ISSN 1017-1606

IBAMA. **Relatórios De Comercialização De Agrotóxicos**. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>. Acesso em: 13 jan. 2023.

IBAMA. **Legislação**. 2022. Disponível em: <http://ibama.gov.br/agrotoxicos/perfis-ambientais#legislacao>. Acesso em 01 nov. 2022.

IBGE. **Produção Agropecuária**. Disponível em:

<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6588>. Acesso em: 31 jul. 2022.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 9, p. 1966-2005, 2009. ISSN 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2006.03.013.

ISHTIAQ, F. et al. Polypyrrole, polyaniline and sodium alginate biocomposites and adsorption-desorption efficiency for imidacloprid insecticide. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 147, p. 217–232, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.022

JAVARONI, R. DE C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 58–64, 1999.

Jl, L. et al. Adsorption of pharmaceutical antibiotics on template-synthesized ordered micro- and mesoporous carbons. *Environ. Sci. Technol.* 2010. 44, p.3116-3122. DOI: 10.1021/es903716s

JUNGHANS, T. G. **Espécies de maracujazeiro uma riqueza do Brasil**. Cruz das Almas, Ba: Editora Técnica, 2022. 203 p. EMPRABA. Disponível em:

<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1148411/especies-de-maracujazeiro-uma-riqueza-do-brasi>. Acesso em: 08 dez. 2022.

LAI, W. Pesticide use and health outcomes: Evidence from agricultural water pollution in China. **Journal of Environmental Economics and Management**, v. 86, p. 93–120, 2017. DOI: 10.1016/j.jeem.2017.05.006

LIMA, J. Z. et al. Biochar-pesticides interactions: An overview and applications of wood feedstock for atrazine contamination, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 10, ed. 5, 2022, 108192, ISSN 2213-3437, DOI: 10.1016/j.jece.2022.108192.

LIMA, R. T. F. M. **EXTRAÇÃO DA PECTINA DO MARACUJÁ AMARELO (Passiflora edulis f. flavicarpa) PARA INCORPORAÇÃO EM BIOFILMES**. 2019. 46 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019.

LU, D. et al. Removal of Pb(II) using the modified lawn grass: Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.166, p. 239-247, 2009.

LUO, Z. et al. Comparison of performances of corn fiber plastic composites made from different parts of corn stalk. *Industrial Crops and Products*, v. 95, p. 521527. Jan. 2017. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.11.005.

LUO, W. et al. Removal of cationic dye (methylene blue) from aqueous solution by humic acid-modified expanded perlite: experiment and theory. **Separation Science and Technology**, v. 49, n. 15, p. 2400-2411, 2014. DOI: 10.1080/01496395.2014.920395.

LUPUL, L. *et al.* Adsorption of atrazine on hemp stem-based activated carbons with different surface chemistry. *Adsorption* 21, 489–498 (2015). DOI: 10.1007/s10450-015-9689-1

MACHADO, C. S. *et al.* Health risks of environmental exposure to metals and herbicides in the Pardo River, Brazil. *Environ Sci Pollut Res Int.* 24(25): 20160-20172. 2017.

MACHADO, C. S. *et al.* Atrazina na água fluvial: avaliação de risco à saúde humana pela exposição recreacional. 2018. DOI:10.19177/rgsa.v7e3201836-46

MAPA. **Resumo de Registro de Agrotóxicos, Componentes e Afins.** Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/informacoes-tecnicas>. Acesso em: 30 jul. 2022.

MATA, Y. N. *et al.* Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorp. *Chemical Engineering Journal*, Lausanne, v. 150, p. 289-301, 2009.

MELO, D. *et al.* Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. 2 ed. Fortaleza: Imprensa universitária: Fortaleza, 2020.

MENEZES, M L. **Remoção do corante reativo azul 5g a partir de Soluções aquosas utilizando o bagaço do maracujá amarelo como adsorvente.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

MERLINI, A. Avaliação das condições de hidrólise ácida na obtenção de nanocristais de celulose de Pinus Taeda. 2016. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.** 2002. 117 f. Dissertacao (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MOTA, F. *et al.* PIRÓLISE DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA: Uma Revisão. *Revista Gestão Inovação e Tecnologias.* 2015. v.5. n. 4. p.2511-2525. DOI:10.7198/S2237-0722201500040003.

MULINARI, D. R. *et al.* Adsorção de íons dicromato nos compósitos celulose/ZrO₂.nH₂O preparados pelos métodos da precipitação convencional e em solução homogênea. *Química Nova*, 29 n.3, p. 496–500. 2006. DOI:10.1590/S0100-40422006000300017

NAGARAJAN, D. *et al.* Carbon dots coated on amine functionalized cellulose sponge for the adsorption of the toxic herbicide atrazine. v. 47, n. 3, 2021, p. 790-799, ISSN 2214-7853. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.08.071.

NASCIMENTO, F. R. *et al.* **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 258 p.

OLIVEIRA, J. L. **Emprego da folha e de material extraído da folha de ora-pro-**

nóbis (pereskia aculeata miller) na remoção de íons cd^{2+} e pb^{2+} de soluções aquosas. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, p. 10-91. 2019.

OLIVEIRA, M. F. **Avaliação da Utilização de Cinzas de Bagaço de Cana na Remoção dos Corantes Turquesa Reativo qg 125% e Amarelo Reativo BF-3R 200% em Soluções Aquosas pelo Processo de Adsorção.** 2016. 84 f. Dissertação - Curso de Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE, 2016.

OLIVEIRA, W. G. **Aspectos do comportamento da atrazina no solo e potenciais efeitos ambientais.** 2015. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo - Rs, 2015. Disponível em: <https://rd.uffs.edu.br/bitstream/prefix/970/1/OLIVEIRA.pdf>. Acesso em: 23 out. 2021.

ÖNAL, Y *et al.*; Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization. **Journal of Hazardous Materials**, n.148, p. 727–734, 2007.

PAVAN, F. A. *et al.* Formosa papaya seed powder (FPSP): Preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 230–238, mar. 2014.

PAVAN, F. A. *et al.* Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 703-712, 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.023.

PRUCHNIAK, A. P. S. *et al.* Atrazine removal in aqueous solutions using activated carbon from peach stone. **Revista Ambiente e Agua**, v. 15, n. 3, p. 1–10, 2020. DOI: 10.4136/ambi-agua.2343

RAHMAN, M. M. *et al.* A statistical approach to determine optimal models for IUPAC-classified adsorption isotherms. **Energies**, v. 12, n. 23, 29 nov. 2019.

RAMOS, B. P. *et al.* Casca de maracujá como adsorvente de íons metálicos em efluente de galvanoplastia. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 6, p. 6076–6091, 2019. DOI:10.34117/bjdv5n6-119

RAMOS, J. P. *et al.* Potencial de adsorção do resíduo proveniente do processo de obtenção do silício metálico. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 2, p. 751-763, 2017. DOI: 10.21577/1984-6835.20170046.

RATHI, A.; BASU, S.; BARMAN, S. Structural framework effect of various CeO₂-loaded zeolites on the adsorptive removal of fipronil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105167, 2021. DOI:10.1016/j.jece.2021.105167

RAY, S. S.; GUSAIN, R.; KUMAR, N. Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics. Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification, 101–118. 2020. Doi:10.1016/b978-0-12-821959-1.00005-2

Reddy H. K. *et al.* Valorisation of post-sorption materials: Opportunities, strategies, and challenges, *Advances in Colloid and Interface Science*, V. 242, 2017, p. 35-58, ISSN 0001-8686, DOI: 10.1016/j.cis.2016.12.002.

- RIBEIRO C. et al. Characterization of *Oreochromis niloticus* fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 482, 2015, p. 693-701, ISSN 0927-7757, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.05.057.
- SANTOS, E. A. **Contaminação por herbicidas em corpos hídricos da microbacia do Córrego Rico (SP) e aspectos toxicológicos de atrazine a juvenis de *Piaractus mesopotamicus***. 2013. 83p. Tese (Doutorado em Agronomia) Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, SP.
- SANTOS, E. E. **Utilização da farinha da casca de *Passiflora* sp . (maracujá) como bioissorvente para Cr (VI), Cd (II) e Pb (II), e filtro funcionalizado com pectina para Hg atmosférico** . n. Vi, 2020. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Ouro Preto, Ouro Preto, 2020.
- SCHEUFELE, F. B. **Estudo da Remoção do Corante Reativo Azul 5g Utilizando Bagaço de Cana-de-açúcar como Adsorvente**. 2014. 229 f. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, 2014.
- SCHEUFELE, F. B. et al. Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Chemical Engineering Journal*. V. 284, 2016, pag. 1328-1341, ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2015.09.085.
- SCHEUFELE, F. B. et al. Biosorption of direct black dye by cassava root husks: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism assessment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n.2. 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103533
- SCHLEDER, A. A. et al. Evaluation of occurrence of NO_3^- , coliform and atrazine in a karst aquifer, Colombo, PR. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 22, 2017.
- SEN, K.; CHATTORAJ, S. **A comprehensive review of glyphosate adsorption with factors influencing mechanism: Kinetics, isotherms, thermodynamics study**. [s.l.] Elsevier Inc., 2021. DOI: 10.1016/B978-0-12-819671-7.00005-1
- SHAH, Z. U.; PARVEEN, S. Pesticides pollution and risk assessment of river Ganga: A review. *Heliyon*, v. 7, n. 8, p. e07726, 2021. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e07726
- SINDIVEG. **O que Voce Precisa Saber Sobre Defensivos agrícolas**, 2020. (Nota técnica).
- SILVA, W et al.; Aplicação das cascas e sementes do maracujá (*passiflora edulis*) na obtenção do ponto de carga zero. *In: 55° Congresso Brasileiro De Química*, de de 2 a 6 de novembro de 2015, Goiânia. **Anais de congresso, 55° Congresso brasileiro de química**, Goiânia: UFG ,2015.
- SESLIJA, S. et al. Physico-chemical evaluation of hydrophobically modified pectin derivatives: Step toward application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113, 2018. 924–932. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.03.006.
- SOUZA, H. K. S. **Utilização da Semente, Casca e Vagem da *moringa oleifera* lam no Processo de Bioissorção para Remoção de Diuron® de Águas**

- Contaminadas**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016.
- SUO, F. et al. Mesoporous activated carbon from starch for superior rapid pesticides removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 806–813, 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.132
- THOMMES, M. et al. "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)" *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9-10, 2015, pp. 1051-1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117
- TOKAY, B.; AKPINAR, I. A comparative study of heavy metals removal using agricultural waste biosorbents. **Bioresource Technology Reports**, v. 15, n. May, 2021. DOI: 10.1016/j.biteb.2021.100719.
- TÓTH, J. Adsorption, Theory, Modeling, and Analysis, Marcel Dekker Inc., 1st edition, 2001.
- TRAGHETTA, D. G. Estudos de Mecanismos de Reação da Atrazina e Hidroxi-Atrazina com Substâncias Húmicas por Técnicas Espectroscópicas e Polarografia. 1996. 218 f. Tese. Doutorado em Ciências, Física aplicada. Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 1996.
- TRAN, V. S. et al. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 353–363, 2015. DOI: /10.1016/j.biortech.2015.02.003
- VALLADARES-CISNEROS, M.G. et al. Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. **Revista Ingenierías Universidad de Medellín**, v. 16, n. 31, p. 55–73, 2017.
- VIEIRA, B. R. Del R. **Síntese de carbono ativado magnético a partir de Sementes de maracujá e sua aplicação na adsorção de Corante azul de metileno**. 2021. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2021.
- VILLEN-GUZMAN, M. et al. Optimization of Ni (II) biosorption from aqueous solution on modified lemon peel. *Environmental Research*, v. 179, parte B, 2019, 108849, ISSN 0013-9351. DOI: 10.1016/j.envres.2019.108849.
- VIOTTI, P. V. et al. Diclofenac removal from water by adsorption on Moringa oleifera pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study. *Journal of cleaner production*, v. 219, p. 809–817, 2019.
- XINHUI W. et al. Enhanced adsorption of atrazine on a coal-based activated carbon modified with sodium dodecyl benzene sulfonate under microwave heating, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 77, 2017, p. 257-262. DOI:10.1016/j.jtice.2017.04.004.
- YAASHIKAA, P. R. et al. Advances in biosorbents for removal of environmental pollutants: A review on pretreatment, removal mechanism and future outlook.

Journal of Hazardous Materials, v. 420, n. June, p. 126596, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126596.

YUE. L. et al. Adsorption–desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China, *Journal of Environmental Sciences*, V. 57, 2017. P. 180-189, ISSN 1001-0742, DOI: 10.1016/j.jes.2016.11.002.

ZANINI, J. **Estudo da remoção do herbicida atrazina por biofiltração em filtros lentos de areia e carvão ativado associada à ação microbiana**. 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestre em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP, Ilha Solteira, 2010.

ZHAO, X. et al. Properties comparison of biochars from corn straw with different pretreatment and sorption behaviour of atrazine. *Bioresource Technology*, v. 147, 2013, p. 338-344, ISSN 0960-8524, DOI: 10.1016/j.biortech.2013.08.042.