

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIAS
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIEL FIORI KRUGER

**ADSORÇÃO DE METRIBUZIN EM LEITO FIXO DE ADSORVENTE DERIVADO
DE CASCA DE BANANA**

FRANCISCO BELTRÃO

2023

GABRIEL FIORI KRUGER

**ADSORÇÃO DE METRIBUZIN EM LEITO FIXO DE ADSORVENTE DERIVADO
DE CASCA DE BANANA**

Adsorption of metribuzin in fixed bed adsorbent derived from banana peel

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado como requerimento para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, da coordenação de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Fernanda Batista de Souza

FRANCISCO BELTRÃO

2023



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

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

GABRIEL FIORI KRUGER

**ADSORÇÃO DE METRIBUZIN EM LEITO FIXO DE ADSORVENTE DERIVADO
DE CASCA DE BANANA**

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

Data de aprovação: 15 de junho de 2023.

Orientadora: Prof^a. Dr.^a Fernanda Batista de Souza.
Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Membro da Banca: Prof^a. Dr.^a. Silvane Morés.
Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Membro da Banca: Prof. Dr. Douglas Junior Nicolin.
Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

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

FRANCISCO BELTRÃO

2023

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por me guiar e proporcionar todas as oportunidades alcançadas até o momento, estando sempre comigo e de minha família, nos fornecendo força, saúde e proteção.

Aos meus pais, Anita Fiori Kruger e Geonel Kruger, que me apoiam e incentivam, independente do momento, sempre me dando força para continuar forte e prosseguindo com meus objetivos pessoais e profissionais.

Ao meu irmão, Rafael Fiori Kruger, que me acompanhou durante grande parte do tempo em minha jornada na faculdade, me apoiando e auxiliando quando necessário.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Fernanda Batista de Souza, que aceitou a proposta de me orientar, além de fornecer um tema fantástico e que me agregou muito conhecimento. Obrigado por todo o carinho, conhecimento, tempo, paciência e auxílio que puderam tornar esse trabalho possível.

Em especial, à Jhennifer Cristina Serafim Battisti, que me ajudou e me apoiou, durante todo o período da realização desse trabalho, me dando forças para continuar, me animando em momentos difíceis e colaborando, de maneira geral, para a realização desse trabalho. Muito Obrigado, Jhennifer.

Aos meus amigos Gustavo, João Pedro, Lucas e Pamela, que estiveram sempre ao meu lado, independente de momentos tristes ou felizes, me apoiando e auxiliando no que fosse necessário, além de me proporcionarem lembranças que irão permanecer até o fim.

A todos os professores que, de alguma forma, colaboraram para o meu aprendizado, fazendo com que eu pudesse chegar até o presente momento.

A todos os técnicos de laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná do campus de Francisco Beltrão (UTFPR-FB), por todo apoio e suporte.

A todos os meus amigos que colaboraram de alguma forma para que esse trabalho pudesse ser realizado, aqui declaro meu sincero obrigado.

RESUMO

O aumento na produção de agrotóxicos se torna cada vez maior com o passar dos anos, fato responsável pelo aumento constante de habitantes, impactando diretamente o setor agrícola, o qual busca por técnicas que tendem a maximizar a colheita. Para que essa maximização ocorra, agrotóxicos são utilizados de modo a combater possíveis pragas que possam ameaçar ou já ameaçam o rendimento da colheita. Com isso, apesar de apresentar uma vantagem econômica para o agricultor, uma desvantagem aparece para o meio ambiente, impactando diretamente os solos, os quais sofrem lixiviação e acabam por intoxicar lençóis freáticos e posteriormente rios e lagos. Em vista disso, o presente trabalho apresentou o objetivo de realizar a remoção do herbicida metribuzin através do método de adsorção em leito fixo, utilizando biossorvente e biochar derivados da casca de banana, especificamente, da espécie prata. Para avaliação do efluente, foi realizada uma caracterização pelo método de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, a fim de avaliar os grupamentos químicos formantes da molécula de metribuzin. Para obtenção das variáveis do processo, os modelos matemáticos de Thomas, Yan e Yoon-Nelson foram utilizados através da ferramenta *Curve Fitter* disponível no software MatLab, obtendo-se assim, os parâmetros dos modelos. Para quantificação do metribuzin foi realizada uma curva de calibração de modo que apresentou $R^2 = 0,9997$. Em relação ao processo de adsorção, o modelo matemático de Yan melhor se adaptou aos dados experimentais do biossorvente ($R^2 = 0,8866$) e através dele foi possível obter a capacidade de adsorção do biossorvente, sendo de $11,75 \text{ mg g}^{-1}$. Em relação ao biochar, os modelos que melhor se adaptaram aos dados experimentais foram o modelo de Thomas e Yoon-Nelson ($R^2 = 0,9677$, para ambos), apresentando ajustes idênticos, que segundo a literatura, já era esperado. Já a capacidade de adsorção do biochar, encontrada através dos modelos, também foi igual para os dois modelos, sendo de $13,84 \text{ mg g}^{-1}$. Por meio da caracterização pelo método FTIR, foi possível observar a presença dos picos representantes dos compostos químicos que formam a molécula de metribuzin, além de picos que podem ser descritos como outras substâncias presentes no produto comercial Sencor® 480. Sendo assim, o presente trabalho apresenta resultados favoráveis para o biochar quando comparado ao biossorvente, além de apresentar resultados promissores para remoção de metribuzin através de leito fixo utilizando biossorvente e biochar derivados da casca de banana, a qual é uma fonte viável e econômica de matéria-prima.

Palavras-chave: biossorção; biochar; biossorvente; Sencor® 480.

ABSTRACT

The increase in the production of pesticides is increasing over the years, a fact responsible for the constant increase in inhabitants, directly impacting the agricultural sector, which seeks techniques that tend to maximize the harvest. In order for this maximization to take place, pesticides are used to combat possible pests that may threaten or already threaten the yield of the harvest. With that, despite presenting an economic advantage for the farmer, one presents for the environment, directly impacting the soils, which suffer leaching and end up intoxicating groundwater and later rivers and lakes. In view of this, the present work presented the objective of carrying out the removal of the herbicide metribuzin through the adsorption method in a fixed bed, using biosorbent and biochar derived from banana peel, specifically from the silver species. To evaluate the effluent, a characterization was performed using the Fourier Transform Infrared Spectroscopy method, in order to evaluate the chemical groups that form the metribuzin molecule. To obtain the process variables, the mathematical models of Thomas, Yan and Yoon-Nelson were used through the Curve Fitter tool available in the MatLab software, thus obtaining the parameters of the models. For quantification of metribuzin, a calibration curve was performed so that it presented $R^2 = 0.9997$. Regarding the adsorption process, the mathematical model of Yan best adapted to the experimental data of the biosorbent ($R^2 = 0.8866$) and through it it was possible to obtain the adsorption capacity of the biosorbent, being 11.75 mg g^{-1} . Regarding biochar, the models that best adapted to the experimental data were the Thomas and Yoon-Nelson model ($R^2 = 0.9677$, for both), presenting identical adjustments, which, according to the literature, was already expected. The adsorption capacity of biochar, found through the models, was also the same for both models, being 13.84 mg g^{-1} . Through the characterization by the FTIR method, it was possible to observe the presence of peaks representing the chemical compounds that form the metribuzin molecule, in addition to peaks that can be experienced as other substances present in the commercial product Sencor® 480. Therefore, the present work presents satisfactory results for biochar when compared to biosorbent, in addition to presenting promising results for removal of metribuzin through fixed bed using biosorbent and biochar derived from banana peel, which is a viable and economical source of raw material.

Keywords: biosorption; biochar; biosorbent; Sencor® 480.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Demonstração de Adsorção Física e Adsorção Química	17
Figura 2 – Modelo de Fluxo Ascendente e Descendente	18
Figura 3 – Modelo Geral de Adsorção em Partículas Sólidas Adsorventes Presentes em um Leito Fixo com seus Respectivos Mecanismos de Transferência de Massa	19
Figura 4 – Estrutura Química do metribuzin em 2D	24
Figura 5 – Imagem representativa da Casca de Banana após procedimento de Secagem.....	30
Figura 6 – Modelo de Coluna de Leito Fixo	32
Figura 7 – Coluna de Leito Fixo montada para o Bioissorvente	33
Figura 8 – Coluna de Leito Fixo montada para o Biochar	34
Figura 9 – Análise Espectroscópica no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) de uma solução de metribuzin	40
Figura 10 – Espectro Infravermelho para uma solução de metribuzin.....	42
Figura 11 – Curva de Calibração do metribuzin.....	44
Figura 12 – Bioissorvente da Casca de Banana em granulometria de 48 mesh	45
Figura 13 – Carvão Ativado da Casca de Banana em granulometria de 48 mesh.....	46
Figura 14 – Movimentação do empacotamento do leito durante o primeiro experimento com o Bioissorvente da Casca de Banana	47
Figura 15 – Movimentação do empacotamento do leito durante o terceiro experimento com o Bioissorvente da Casca de Banana	47
Figura 16 – Curva de breakthrough obtida para o Bioissorvente	50
Figura 17 – Curva de breakthrough obtida para o Biochar	50
Figura 18 – Curva de Ruptura obtida para o Modelo de Yan através do experimento utilizando Bioissorvente	52
Figura 19 – Curva de Ruptura obtida para os Modelos de Thomas, Yan e Yoon-Nelson através do experimento utilizando Biochar.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação das Capacidades de Adsorção e Coeficientes de Correlação dos modelos matemáticos aplicados ao estudo de Farias et al.....	23
Tabela 2 – Estudos sobre Adsorção de metribuzin.....	26
Tabela 3 – Parâmetros utilizados na Coluna de Leito Fixo.....	35
Tabela 5 – Dados da Curva de Calibração do metribuzin.....	43
Tabela 6 – Dados adquiridos com base na Curva de Calibração.....	44
Tabela 7 – Massa das Cascas de Banana, em gramas, para os processos de Secagem, Trituração e Peneiramento.....	45
Tabela 8 – Parâmetros da Coluna de Leito Fixo obtidos pelos experimentos utilizando Biossorvente e Biochar.....	48
Tabela 9 – Parâmetros encontrados para os Modelos Empíricos de Thomas, Yan e Yoon-Nelson para o Biochar da Casca de Banana.....	53

LISTA DE SIGLAS

ρ_e	Densidade de Empacotamento
τ	Tempo necessário para 50% de ruptura do adsorvente
A	Absorbância
ADAPAR	Agência de Defesa Agropecuária do Paraná
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
a_Y	Constante do Modelo de Yan
C	Concentração de Adsorvato
C_M	Concentração de metribuzin
C_0	Concentração Inicial de Efluente
CCUS	Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono
CO_2	Dióxido de Carbono
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
Gd	Gadolínio
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
HCl	Ácido Clorídrico
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INCA	Instituto Nacional de Câncer
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
KOH	Hidróxido de Potássio
K_{Th}	Constante de Thomas
K_{YN}	Constante do Modelo de Yoon-Nelson
La	Lantânio
m	Massa de Adsorvente
NaOH	Hidróxido de Sódio
NASA	Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço
OIT	Organização Internacional do Trabalho
OMS	Organização Mundial da Saúde

PVC	Policloreto de Vinila
Q	Fluxo Volumétrico
Q_s	Capacidade de Adsorção
Q_x	Capacidade Máxima de Adsorção
q_{Th}	Capacidade Máxima de Adsorção para o Modelo Matemático de Thomas
q_Y	Capacidade Máxima de Adsorção para o Modelo Matemático de Yan
q_{YN}	Capacidade Máxima de Adsorção para o Modelo Matemático de Yoon-Nelson
R^2	Coefficiente de Correlação de Pearson
Siagro	Sistema de Controle do Comércio e Uso de Agrotóxicos no Estado do Paraná
SOS	Serviço de Obras Sociais
Th	Tório
t	Tempo
t_r	Tempo de Ruptura
t_s	Tempo necessário para a movimentação da Zona de Transferência de Massa
t_x	Tempo necessário para o estabelecimento da Zona de Transferência de Massa
U	Urânio
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
V_b	Volume de Ruptura
V_l	Volume do Leito
V_x	Volume de Exaustão
ZTM	Zona de Transferência de Massa

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral.....	15
2.2 Objetivos Específicos.....	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1 Adsorção em Leito Fixo	16
3.1.1 Adsorção.....	16
3.1.2 Reator de Leito Fixo	17
3.2 Parâmetros para Adsorção em Leito Fixo	19
3.3 Bioissorção, Bioissorvente e Biochar.....	20
3.4 Aplicação de Modelos Matemáticos Empíricos	21
3.4.1 Modelo de Thomas	21
3.4.2 Modelo de Yan	22
3.4.3 Modelo de Yoon-Nelson	22
3.5 Metribuzin.....	24
3.6 Legislação Ambiental	25
3.7 Remoção do Metribuzin por Adsorção.....	26
4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	29
4.1 Coleta e Pré Tratamento.....	29
4.2 Preparo dos Adsorventes	29
4.2.3 Secagem e Peneiramento	29
4.2.2 Bioissorvente da Casca de Banana	30
4.2.3 Biochar de Casca de Banana	31
4.3 Coluna de Leito Fixo	31
4.4 Determinação dos Parâmetros Experimentais.....	35
4.3.1 Curva de Ruptura e Tempo de Ruptura	36
4.3.2 Densidade de Empacotamento (ρ_e).....	36
4.3.4 Tempo para estabelecer e mover a ZTM	36
4.3.6 Capacidade de Adsorção (Q_s) e Capacidade de Adsorção no Ponto de Ruptura (Q_x)...37	
4.5 Cálculo de Concentração e Modelagem Experimental	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 Curva de Calibração	43

5.2 Biossorvente e Biochar da Casca de Banana.....	44
5.3 Análise FTIR do Metribuzin	40
5.4 Dinâmica de Adsorção.....	46
5.5 Curva de <i>breakthrough</i> e Análise dos Modelos Matemáticos	49
6 CONCLUSÃO.....	56
REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui uma área territorial de 8.510.345,54 km² (IBGE, 2021), desses, através de cálculos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) juntamente com a *National Aeronautics and Space Administration* (NASA), 639.944,79 km² de terra são destinados a agricultura, que equivalem a cerca de 7,52% do território nacional (EMBRAPA, 2017). Segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), a produção de agrotóxicos vem aumentando, com uma produção de 719.507,44 toneladas no ano de 2021, um aumento de 4,92% quando comparado ao ano de 2020, em que a produção foi de 685.745,68 toneladas (IBAMA, 2022).

Os agrotóxicos, popularmente chamados de pesticidas, defensivos agrícolas ou praguicidas, são produtos químicos classificados de acordo com a substância química presente em sua composição e ao seu mecanismo de ação e, segundo o Instituto Nacional de Câncer (INCA), a justificativa da utilização dos pesticidas é para a redução ou controle de pragas que podem abranger fungos, bactérias, ervas daninhas e demais organismos que causam doenças para a vegetação e regularizar o crescimento da vegetação (INCA, 2021), juntamente com a elevação da produção. Além disso, a problemática que envolve os pesticidas gera impactos na saúde humana e no meio ambiente.

As propriedades que cada estilo de pesticida apresenta dependem diretamente do mecanismo de ação da substância química utilizada. Como exemplo de mecanismo é possível citar os herbicidas, que são classificados de acordo com seu modo de ação, local de ação, grupos químicos, seletividade, época de aplicação, translocação, de modo a interromper algum processo biológico ou enzima, afetando diretamente o desenvolvimento e crescimento da planta (SHERWANI; ARIF; KHAN, 2015). Como exemplo de um herbicida que apresenta tais mecanismos, pode-se citar o metribuzin.

O metribuzin é um herbicida pertencente a classe das triazinonas, utilizado em pré ou pós-emergência, controlando folhas largas e estreitas (PUBCHEM, 2022). O mecanismo de ação do metribuzin é seletivo e sistêmico, consistindo na inibição da fotossíntese, bloqueando a passagem de elétrons do fotossistema II (UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE, 2022). Segundo a Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR, 2020), a utilização do metribuzin é considerada altamente perigosa para o meio ambiente. Sendo assim, faz-se necessário um tratamento terciário de efluentes.

Os agrotóxicos, segundo publicações recentes da Organização Internacional do Trabalho (OIT) e Organização Mundial da Saúde (OMS), causam anualmente cerca 7 milhões

de casos com intoxicações agudas e crônicas e dentre estes, 70 mil intoxicações agudas e crônicas que progridem para óbito (CARNEIRO *et al.*, 2015). O Brasil é um dos países que apresenta uma legislação fraca quanto a utilização de agrotóxicos, utilizando substâncias que já são proibidas em outros países. Além de que, em 2020, segundo o Sistema de Controle do Comércio e Uso de Agrotóxicos no Estado do Paraná (Siagro), uma quantia equivalente a 107 mil toneladas de agrotóxicos fora utilizada nas lavouras do estado, fazendo com que o Paraná ficasse entre os estados que mais consomem agrotóxicos (PEREIRA, 2022, p. 15).

Através do exposto, é plausível dizer que certos compostos não conseguem se degradar de forma espontânea mediante uma degradação biológica e que, além disto, certos processos físico-químicos não são capazes de atingir a eficácia necessária para atingir o nível estabelecido por lei em potabilidade de águas residuais. Segundo a Portaria GM/MS do Ministério da Saúde nº 888/2021, uma tabela de padrão de potabilidade para diferentes compostos químicos que representem riscos à saúde, é apresentada. Entre os dados fornecidos, todos os agrotóxicos autorizados no Brasil estão presentes, juntamente do metribuzin, apresentando uma concentração de $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para que esteja de acordo com a potabilidade estabelecida.

Além disso, para que essa concentração seja alcançada, certos processos de tratamentos de resíduos podem ser aplicados, como a adsorção em leito fixo. Com diversas nomenclaturas, o leito fixo é um tipo de reator que envolve o escoamento de fluidos, podendo ser líquidos ou gasosos, através de uma fase particulada fixa em seu interior e sem alterações ao longo do tempo, conhecido como estado estacionário (ROCHA; PEREIRA, 2019). Em vista disso, se um adsorvente for colocado na fase estacionária, um processo de adsorção poderá ser efetuado, reduzindo a concentração de agrotóxicos presentes na água.

O processo de adsorção é um dos métodos mais conhecidos para o tratamento de águas, aumentando, nas últimas décadas, significativamente sua importância como um processo de separação e purificação de água. Pelo fato de ser um dos mais eficientes para o tratamento de águas e águas residuais, é empregado em indústrias com a finalidade de reduzir níveis de compostos tóxicos presentes nos efluentes. Além disso, a adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos porosos de separar componentes presentes em fluidos líquidos ou gasosos, concentrando-os sobre sua superfície externa, de modo que a adsorção se torna mais favorável quanto maior for a superfície externa por unidade de massa. Por fim, pode ser classificada como adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção), as quais vão depender das forças de ligação envolvidas, ligações químicas e van der Waals, respectivamente (NASCIMENTO, 2020).

Nesse contexto, o carvão ativado é um dos adsorventes mais conhecidos para o processo de adsorção. Devido seu elevado custo, foi abordada a hipótese da utilização de um biossorvente provindo da biomassa para o processo. Em vista disso, levou-se em consideração a utilização da casca de banana para o processo de adsorção, estabelecendo um processo de biossorção, além da produção de um carvão ativado a partir da biomassa coletada.

Outro problema que envolve a agricultura é a colheita de banana que, após o seu consumo, gera um subproduto existente em todo o mundo, a casca de banana. Por se tratar de um material orgânico utilizado como adubo ou descartado para aterros sanitários foi considerada a hipótese de fazer com que esse material se torne utilizável para a indústria, para um processo de biossorção.

Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO, do inglês), a produção de bananas vem crescendo, atingindo um recorde de 114 milhões de toneladas em 2017 (FAO, 2017). Já no ano de 2020, a produção atingiu cerca de 121,4 milhões de toneladas (SHAHBANDEH, 2023).

No Brasil, por exemplo, o consumo per capita é de 25 kg ano⁻¹ (AMARO, 2021). Dessa forma, a geração de biomassa através da casca de banana pode ser considerada alta e sem utilidade.

Pelo fato de o processo de adsorção utilizar, geralmente, carvão ativado como adsorvente, o objetivo deste trabalho é avaliar a utilização da casca de banana como um biossorvente/adsorvente para remoção do pesticida metribuzin através de reator de leito fixo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a dinâmica de adsorção e biossorção em leito fixo, do herbicida metribuzin em meio aquoso por meio de biossorvente e biochar da casca de banana.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir carvão ativado de casca de banana;
- Produzir biossorvente de casca de banana;
- Comparar a dinâmica de remoção do metribuzin por adsorção em leito fixo em biossorvente e biochar;
- Avaliar a configuração da coluna de leito fixo para remoção do metribuzin por meio dos adsorventes produzidos;
- Avaliar a capacidade de remoção do metribuzin em leito fixo em biossorvente e biochar;
- Caracterizar o metribuzin por meio da análise FTIR (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier);
- Aplicar os modelos matemáticos empíricos de Thomas, Yan e Yoon-Nelson para cálculo dos parâmetros dos modelos e variáveis do processo.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Adsorção em Leito Fixo

3.1.1 Adsorção

A adsorção é um dos métodos de tratamento de resíduos aquosos que está recebendo grande atenção no mercado por sua eficiência no tratamento de fluidos líquidos e gasosos. Considerada como uma operação unitária de transferência de massa, a adsorção, utiliza-se do potencial de sólidos concentrarem substâncias em sua área superficial, fazendo com que substâncias indesejadas encontradas em fluidos líquidos ou gasosos, sejam separados do produto ou concentração de interesse (RUTHVEN, 1984).

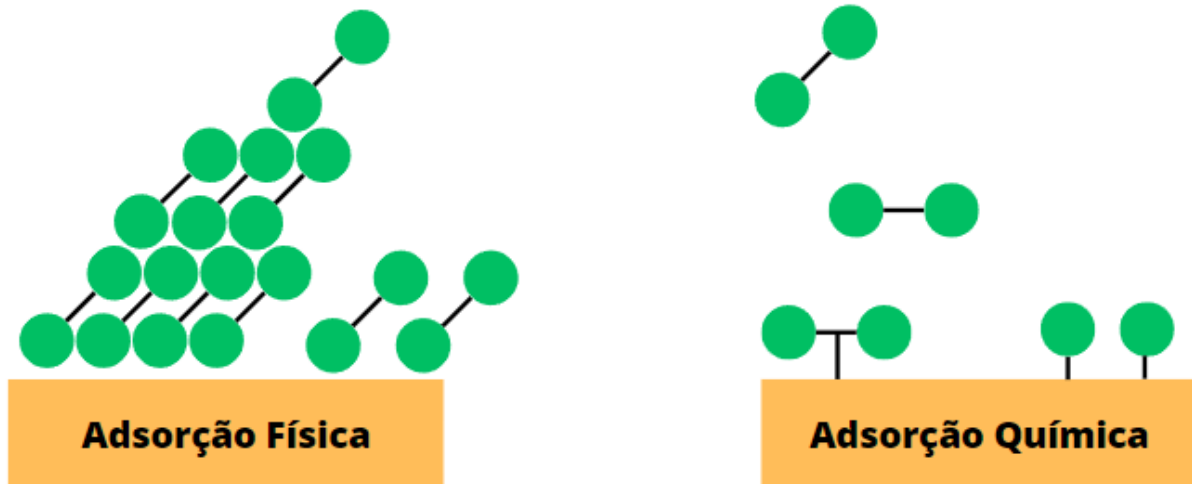
Diante disso, a substância a ser removida do fluido é chamada de adsorvato, já o sólido utilizado para fazer a remoção é denominado de adsorvente. Por conseguinte, a eficácia do processo é determinada através da afinidade entre adsorvato e adsorvente. Além de que, a área superficial externa que o adsorvente apresenta também influencia na eficiência do processo, sendo que, quanto maior a extensão por unidade de massa, mais favorável será a adsorção (RUTHVEN, 1984).

Devido ao fato de que a adsorção realiza a remoção do adsorvato, o inverso dessa operação é denominado dessorção, realizando a remoção do adsorvato ligado ao adsorvente. Além disso, as aplicações corriqueiras sólido-líquido desta operação são: remoção de umidade dissolvida na gasolina; descoloração de produtos petrolíferos e soluções de açúcar; remoção de sabor e odor desagradável da água. Já as aplicações típicas sólido-gás envolvem: desumidificação de ar e gases; remoção de odores indesejáveis e impurezas de gases; recuperação de vapores e solventes valiosos de misturas de gases diluídos; fracionamento de misturas gasosas de hidrocarbonetos, como metano, etano e propano (ANANTHARAMAN; BEGUM, 2013).

A adsorção pode ser dividida em dois tipos: química e física (Figura 1). Tal divisão é elencada conforme o tipo de ligação que o adsorvato e o adsorvente apresentam. Devido a isso, a adsorção física resulta da interação entre átomos da mesma substância por meio das forças de atração naturais, também conhecida como Força de Van der Waals, podendo fazer com que a adsorção apresente múltiplas camadas do material adsorvido sobre a superfície do material adsorvente (ALJAMALI; ALDUJAILI; ALFATLAWI, 2021). Além disso, a adsorção física pode ser reversível (ANANTHARAMAN; BEGUM, 2013).

Já a adsorção química ocorre em superfícies eletronicamente insaturadas, formando ligações químicas com os átomos e moléculas que serão adsorvidas (ALJAMALI; ALDUJAILI; ALFATLAWI, 2021). Além disso, a adsorção química é irreversível e geralmente mais forte que a adsorção física (ANANTHARAMAN; BEGUM, 2013).

Figura 1 – Demonstração de Adsorção Física e Adsorção Química



Fonte: Adaptado de ALJAMALI; ALDUJAILI; ALFATLAWI (2021)

3.1.2 Reator de Leito Fixo

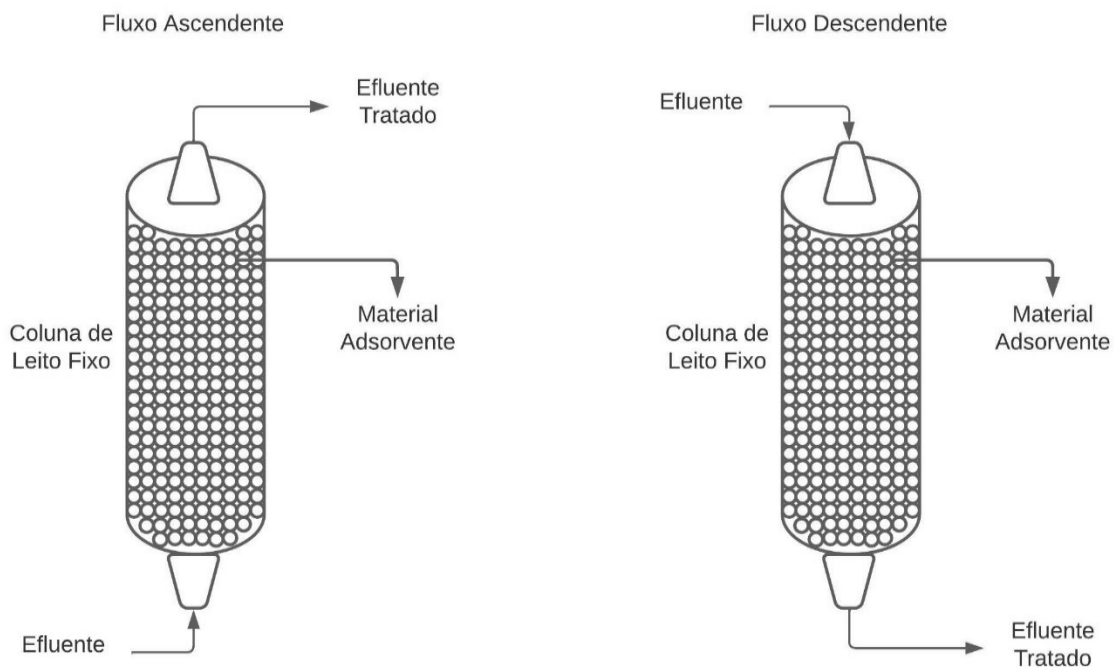
O reator de leito fixo, também conhecido como reator de leito empacotado, apresenta sua estrutura consistindo em um tubo cilíndrico recheado de partículas de adsorvente em que os reagentes ou solução que se deseja fazer o processo de adsorção escoam através do leito convertendo-se em produtos. Considerado como destaque na área da indústria química, o leito fixo apresenta várias vantagens únicas em comparação aos outros. Algumas das vantagens são: simplicidade, implicando em baixos custos de construção com fácil operação e manutenção; requerem poucos equipamentos auxiliares; apropriados para utilização em indústrias de pequena escala em casos que necessitem de equipamentos de controles mais robustos e economicamente viáveis. Além de que, são utilizados, por exemplo, para efetuar a síntese da amônia, produção de ácido sulfúrico e ácido nítrico através de oxidação (HILL; ROOT, 2014).

O empacotamento do leito consiste na adição de partículas de adsorvente com diferentes formatos, podendo ser eles: cilíndrico, esférico, telas de arame, gazes, partículas trituradas e uma demasiada gama de configurações físicas diferentes (HILL; ROOT, 2014).

O fluxo de reagente do leito pode estar nas direções ascendente (de baixo para cima) e descendente (de cima para baixo). O fluxo ascendente, demonstrado na Figura 2 (esquerda), é principalmente utilizado para não ocorrer compactação do leito ou para minimizar a possibilidade de formação de caminhos preferenciais (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Em contrapartida, o escoamento descendente, demonstrado na Figura 2 (direita), é utilizado quando o adsorvente empregado para empacotar a coluna é frágil ou pela possibilidade de fluidização das partículas, causando atrito nas paredes da coluna (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

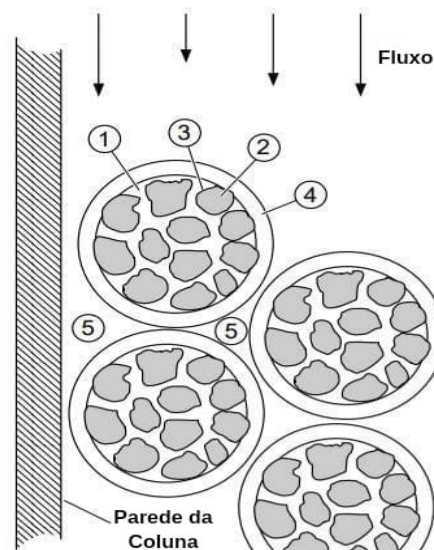
Figura 2 – Modelo de Fluxo Ascendente e Descendente



Fonte: Autoria Própria (2022)

A metodologia voltada para modelos de transferência de massa é caracterizada pelos modelos de Fick e Fourier, de forma que parâmetros são determinados de formas experimentais e caso os valores obtidos apresentem certa eficácia, são aplicados em processos reais (STEGEHAKE; RIESE; GRÜNEWALD, 2019). Os mecanismos de transferência de massa e dispersão nas partículas adsorventes são demonstrados na Figura 3, em que cada número demonstra os mecanismos individuais de difusão no poro (1), difusão intrapartícula (2), cinética de reação de adsorção (3), transferência de massa externa (4) e mistura do fluido (5), respectivamente (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997).

Figura 3 – Modelo Geral de Adsorção em Partículas Sólidas Adsorventes Presentes em um Leito Fixo com seus Respective Mecanismos de Transferência de Massa



Fonte: Adaptado de PERRY; GREEN; MALONEY (1997)

3.2 Parâmetros para Adsorção em Leito Fixo

A curva de ruptura, também conhecida como “*breakthrough*”, geralmente é apresentada de forma gráfica baseada na razão da concentração de efluente pelo afluente em relação ao volume. A curva apresenta formato sigmoidal típica, já que a concentração de efluentes decresce conforme o processo ocorre, partindo de uma concentração zero e indo para a concentração igual a solução de afluente conforme o adsorvente é saturado, explicando a dinâmica e eficiência do processo de adsorção contínua (NASCIMENTO, *et al.*, 2020).

O comportamento da curva de ruptura e da zona de transferência de uma coluna são definidos através de parâmetros operacionais que podem ser obtidos através dos dados experimentais. Alguns dos parâmetros são: a capacidade de adsorção da coluna e no ponto de ruptura, o tempo necessário para que ocorra a formação inicial e movimentação da zona de transferência de massa e a capacidade de remoção da coluna (NASCIMENTO, *et al.*, 2020).

A zona de transferência de massa pode ser definida por uma região interna da coluna em que a concentração do adsorvato varia 90% a 5% da concentração de alimentação, se desenvolvendo entre a seção saturada e a seção que ainda não apresenta adsorvente não saturado, de modo que o comprimento e o formato da ZTM são altamente associados ao desempenho e a curva de ruptura da coluna (NASCIMENTO, *et al.*, 2020).

3.3 Bioissorção, Bioissorvente e Biochar

O conceito de bioissorção apresenta dificuldades para a definição do termo “bioissorção”, pelo fato de ser relacionado à diversos mecanismos, bioissorventes utilizados, fatores ambientais e a presença ou ausência de processo metabólicos para o caso de organismos vivos. A definição da palavra bioissorção é definida pela presença de duas palavras, sendo elas: o prefixo “bio”, que caracteriza a utilização de matéria orgânica e a palavra sorção, que é um processo físico-químico em que a substância apresenta afinidade para se ligar a outra (FOMINA; GADD, 2014).

Dessa forma, a bioissorção é definida genericamente como um processo físico-químico que resulta na remoção de substâncias de uma solução, normalmente água contendo o adsorvato dissolvido ou suspenso, através de material biológico (bioissorvente), com ou sem metabolismo, apresentando vantagem pela facilidade e segurança no manuseio e preparo do substrato (FOMINA; GADD, 2014).

A aplicação do termo geralmente é relacionada em áreas tradicionais, referindo-se principalmente para metais como bioissorvatos e o material biológico como bioissorvente. Por outro lado, aplicações da bioissorção foram estendidas para as áreas de remoção de compostos orgânicos, fertilizantes, esteroides e fármacos. Com isso, o termo bioissorção pode descrever qualquer sistema em que uma matriz biológica interage com um sorvato, resultando na diminuição do mesmo, em solução (FOMINA; GADD, 2014).

Além disso, a bioissorção é referida a um conjunto de processos que envolvem adsorção física e química, troca iônica, interação eletrostática, complexação, quelação, microprecipitação e é caracterizada pela alta seletividade e eficiência, apresentando uma alta performance, mas com um baixo custo. Já o bioissorvente é o material utilizado nesse processo, os quais podem ser algas marinhas, ervas daninhas, resíduos industriais, dentre outros (DERCO; VRANA, 2018).

A remoção de metais tóxicos ou poluentes orgânicos com a utilização de bioissorventes comumente apresentam a aplicação de biomassa de bactérias, leveduras, fungos fibrosos, algas, resíduos da produção alimentícia, produtos farmacêuticos, resíduos agrícolas, de modo que apresentem boa capacidade de bioissorção, além de afinidade com todos os tipos de íons inorgânicos e orgânicos e compostos orgânicos (DERCO; VRANA, 2018).

O biochar é um sólido obtido por processos termoquímicos como pirólise, carbonização hidrotérmica e gaseificação de biomassa, a qual pode ser resíduos agrícolas (pé de milho, pé de algodão, palha de trigo, etc.), resíduos de jardim (folhas, madeira, grama, etc.), resíduos

municipais (lodo, resíduo de pneus, resíduos de alimentos, etc.) e algas. O biochar apresenta alto teor de carbono, alta área de superfície, uma variedade de grupos funcionais, alta fertilidade, além de ser um sólido poroso, estável e grande capacidade de adsorção (LIU *et al.*, 2020).

Produzido a partir da pirólise ou decomposição termoquímica de material orgânico em altas temperaturas, o biochar é rico em carbono e utilizado para remoção de variados contaminantes, como: metais pesados, fertilizantes e tratamento de águas residuais. Pelo fato da abundância da matéria-prima para biossorventes, quanto para a produção do biochar, a aplicação desses compostos em aplicações ambientais de larga escala como o tratamento de águas, está se tornando cada vez mais importante (NIAZI *et al.*, 2016).

Outro aspecto do biochar é a sua alta utilização em outros setores além do tradicional corretivo agrícola para melhorar a fertilidade de solos. Nos últimos anos, o biochar vem sendo utilizado como aditivo em rações animais, aumentando o crescimento e diminuindo a emissão de metano, utilizado como catalisadores em biorrefinarias, usado em novas baterias e supercapacitores para armazenamento de energia, além de serem aplicados diretamente como sorventes para captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS, do inglês) (WANG *et al.*, 2023).

3.4 Aplicação de Modelos Matemáticos Empíricos

3.4.1 Modelo de Thomas

A aplicação do modelo de Thomas em colunas de leito fixo supõe um fluxo contínuo e é aplicável em condições favoráveis e desfavoráveis de adsorção, utilizando a isoterma de Langmuir para determinar os parâmetros de equilíbrio e de cinética de reação de segunda ordem reversível, além de ser especialmente utilizado para calcular a capacidade máxima de adsorção para um adsorvente utilizando sistemas contínuos (NASCIMENTO *et al.*, 2020). O modelo pode ser descrito de acordo com a Equação 1:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left[\frac{K_{Th} \cdot q_{Th} \cdot m}{Q} - K_{Th} \cdot C_0 \cdot t\right]}} \quad (1)$$

Em que C é a concentração de adsorvato em determinado volume em mg L^{-1} , C_0 é a concentração inicial do efluente em mg L^{-1} , K_{Th} é a constante de Thomas em $\text{mL min}^{-1} \text{g}^{-1}$, q_{Th}

é a capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1} , m é a massa de adsorvente em gramas, Q o fluxo volumétrico apresentado em mL min^{-1} e t é o tempo em minutos (GONZÁLEZ-LÓPEZ *et al.*, 2021).

3.4.2 Modelo de Yan

O modelo de Yan, também conhecido como *Modified Dose-Response*, apresenta o objetivo de minimizar o erro do ajuste matemático do modelo de Thomas para tempos de operações muito grandes ou muito pequenos (BATISTEL, 2018). Além disso, a utilização do modelo de Yan é mais confiável, explicando de forma precisa toda a curva de ruptura (MAHESHWARI; GUPTA, 2015). Com isso, o modelo pode ser descrito pela Equação 2:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 \cdot Q \cdot t}{q_y \cdot m}\right)^{a_y}} \quad (2)$$

Em que Q é a vazão volumétrica dada em mL min^{-1} , t é o tempo em minutos, q_y é a capacidade de adsorção em mg g^{-1} , a_y a constante do modelo de Yan e m é a quantidade total de adsorvente introduzida na coluna até a saturação do leito completo (FARIAS *et al.*, 2021).

3.4.3 Modelo de Yoon-Nelson

O modelo de Yoon-Nelson, representado na Equação 3, apresenta uma forma mais simples, não necessitando de dados detalhados sobre a coluna do leito fixo, o adsorvente e o adsorvato. A proposta experimental do modelo é que a probabilidade do adsorvato ser adsorvido é proporcional à probabilidade da sua adsorção e da ruptura (*breakthrough*) (FARIAS *et al.*, 2021).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{(K_{YN}(\tau-t))}} \quad (3)$$

De forma que, K_{YN} é a constante de velocidade do modelo de Yoon-Nelson dada em min^{-1} , t é o tempo em minutos e τ é o tempo necessário para ruptura de 50% de adsorvente, representado em minutos (FARIAS *et al.*, 2021).

Para realizar a estimativa da capacidade de adsorção, a Equação 4 pode ser utilizada.

$$q_{YN} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot \tau}{m} \quad (4)$$

De modo que q_{YN} representa a capacidade de adsorção em mg g^{-1} , Q a vazão volumétrica em mL min^{-1} e m a massa de adsorvente introduzida na coluna em gramas. (SONOBE, 2018).

Segundo o estudo de Farias *et al.* de 2021, com o tema sobre adsorção de bisfenol A em leite fixo utilizando organo-argila, cinco modelos matemáticos foram utilizados, incluindo os três citados acima, juntamente com os modelos *Dual-site diffusion (DualSD)* e *Instantaneous local equilibrium (ILE)*. O experimento contou com três fluxos volumétricos e três concentrações de entrada diferentes, como mostrado na Tabela 1, apresentando quatro dos cinco modelos citados que apresentam o resultado de capacidade de adsorção.

Tabela 1 – Comparação das Capacidades de Adsorção e Coeficientes de Correlação dos modelos matemáticos aplicados ao estudo de Farias et al

Modelo	Q (mL min^{-1})	1.0	0.8	0.6	0.6	0.6
	C_0 (mmol L^{-1})	0.4	0.4	0.4	0.3	0.2
Thomas	q_{Th} (mmol g^{-1})	0,168	0,125	0,225	0,171	0,252
	R^2	0,872	0,874	0,933	0,839	0,873
Yan	q_Y (mmol g^{-1})	0,134	0,108	0,190	0,141	0,211
	R^2	0,985	0,967	0,993	0,974	0,976
Yoon-Nelson	q_{YN} (mmol g^{-1})	0,168	0,125	0,225	0,171	0,252
	R^2	0,872	0,873	0,933	0,839	0,873
DualSD	q_e (mmol g^{-1})	0,192	0,181	0,193	0,137	0,153
	R^2	0,984	0,996	0,912	0,936	0,578

Fonte: FARIAS *et al.* (2021)

Como é possível observar, quando comparados os coeficientes de correlação, o modelo de Yan se adaptou melhor em, praticamente, todos os experimentos, com exceção do segundo, com fluxo volumétrico de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e concentração inicial de $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, o qual teve o modelo *DualSD* com maior R^2 e conseqüentemente, melhor adaptação.

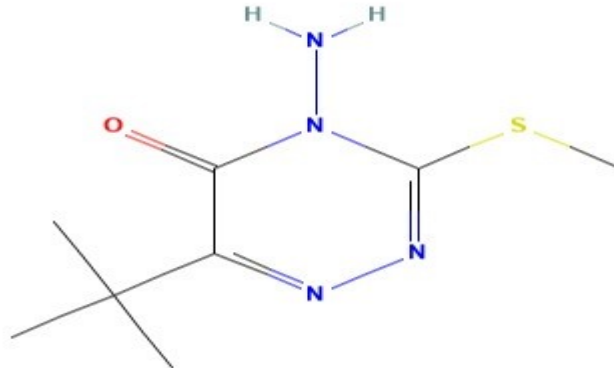
Farias *et al.* concluíram que os modelos de Thomas e Yoon-Nelson são matematicamente equivalentes, de modo que esse comportamento já era esperado, devido à ambos os modelos serem derivados de uma função de crescimento logística de dois parâmetros,

fornecendo ajustes idênticos, mas que a comparação entre os modelos ainda é relevante, devido ao fato de que seus parâmetros apresentam significados físicos distintos (FARIAS *et al.*, 2021).

3.5 Metribuzin

O metribuzin, segundo a Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR), é um herbicida seletivo com ação sistêmica na forma de suspensão concentrada para controle pré e pós-emergência de plantas infestadas de folhas largas em culturas de batata, café, cana-de-açúcar, mandioca, soja, trigo e tomate (ADAPAR, 2016). Conhecido comercialmente como Sencor, é um herbicida sólido cristalino e incolor, pertencente à classe das triazinonas, composto por uma 1,2,4-triazina substituída por um grupo amino na posição 4, um grupo metil sulfonil na posição 3 e um grupo terc-butil na posição 6, apresentando fórmula química $C_8H_{14}N_4OS$ e nomeado, segundo a IUPAC, da forma 4-amino-6-terc-butil-3-metil-sulfonil-1,2,4-triazin-5-ona, apresentando estrutura química 2D representada na Figura 4 (PUBCHEM, 2022).

Figura 4 – Estrutura Química do metribuzin em 2D



Fonte: PUBCHEM (2022)

Segundo o *Pharmaceutical and Biosciences Journal*, o metribuzin pode causar diversas enfermidades aos seres humanos, podendo atuar na fertilidade tanto do homem, através da toxicidade testicular, quanto da mulher, aumentando o risco de mortalidade intrauterina e diminuindo o crescimento fetal, possibilitando o fraco desenvolvimento do feto e anomalias no sistema nervoso central (SAMIR; OM SELMA; ASMA, 2020).

Nesse contexto, o metribuzin é um herbicida que pode causar intoxicação aguda, levando a problemas respiratórios e sonolência, além de que, em altas e repetidas exposições, pode provocar transtornos estomacais, fadiga, depressão do sistema nervoso central, alteração

nas enzimas hepáticas, bócio e afetar as funções da tireoide e do sistema nervoso central (SAMIR; OM SELMA; ASMA, 2020).

Além disso, o estudo de Samir, Asma e Om Selma de 2019, aborda o tema do risco do metribuzin nas funções e estruturas hematológicas e renais em coelhos grávidos, através de exposições subcrônicas do herbicida em coelhos, apresentando a interrupção da função glomerular, podendo ser a causa do câncer renal em pessoas como resultado da exposição ao metribuzin (SAMIR; ASMA; OM SELMA, 2019).

Como se não bastasse, além de todas possíveis enfermidades que o metribuzin pode causar, o sistema endócrino e o mecanismo de defesa à antioxidante do organismo também são alvos, em que, no primeiro caso, o sistema endócrino apresenta interferência nos processos hormonais. Já no segundo caso, os mecanismos de defesa à antioxidantes induzem a produção excessiva de radicais livres de forma indevida, resultando em danos nas macromoléculas (SAMIR; OM SELMA; ASMA, 2020).

Segundo a *United States Environmental Protection Agency* (US EPA), a utilização do metribuzin apresenta grande mobilidade e alta persistência no solo, apresentando grande potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas, afetando negativamente a qualidade da água (US EPA, 1998). Dessa forma, para que o padrão de potabilidade seja satisfeito, métodos de remoção para o metribuzin devem ser aplicados, podendo ser eles via adsorção, oxidação ou filtração por membrana (HEALTH CANADA, 2021).

3.6 Legislação Ambiental

A água é um elemento essencial para a vida, de forma que todas as plantas e animais precisam de água para sobreviver. Cerca de 60% da massa corporal humana é composta por água, que é utilizada em todas as células, órgãos e tecidos, regulando a temperatura corporal e mantendo certas funções corporais como: auxiliar das funções cognitivas, maximização do desempenho físico, aumento de níveis de energia, evita desidratação geral e demais funções (VELAYUTHAM, 2019).

A água potável presente na torneira dos brasileiros carrega grandes quantidades de agrotóxicos se comparadas a água da Europa (LAZZERI, 2017). Tal fato é consequência de o limite de agrotóxicos permitidos ser consideravelmente mais alto, não apenas na água, mas também em plantações, fazendo com que os agrotóxicos presentes no solo sejam carregados por chuvas e rios e encaminhadas para as redes de abastecimento das cidades. As empresas de abastecimento de água ainda não possuem muitos tratamentos capazes de eliminar por completo

os agrotóxicos da água e muito menos os filtros caseiros, acarretando a exposição e riscos para a população brasileira (ARANHA, 2020).

O Governo do Canadá, por meio da Diretriz para a Qualidade da Água Potável no Canadá, estabelece que a concentração máxima de metribuzin na água potável é de $80,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (Health Canada, 2021). Já para o Brasil, segundo a Portaria GM/MS do Ministério da Saúde nº 888/2021, a potabilidade da água para agrotóxicos que apresentam riscos à saúde, especificamente para o metribuzin, a concentração aceita é de $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Entretanto, de acordo com a Agência Europeia do Meio Ambiente, a concentração de metribuzin na água própria para consumo também é de $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$ (EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 2020). Sendo que, entre os três países citados, o mais rigoroso com a concentração de metribuzin na água potável são os países Europeus.

3.7 Remoção do Metribuzin por Adsorção

A remoção do metribuzin pelo método de adsorção é bastante difundida na comunidade acadêmica e científica, geralmente em batelada, não sendo tão difundida a ideia de utilização da coluna de leito fixo, como é possível ver na Tabela 2.

Tabela 2 – Estudos sobre Adsorção de metribuzin

Adsorvente	Tipo de Leito	pH	%Remoção	Referências
Carbano Granular	Batelada	Carvão com pH 6,85	95,3 – 99,2%	KUMAR <i>et al.</i> (2013)
Adsorvente de Resíduo de Palha de Trigo, Milho ou Soja	Batelada	Solução com pH 7	85%	CARA <i>et al.</i> , 2015.
Fungo <i>Pleurotus mutilus</i>	Leito Fixo	Solução com pH variado de 2, 3, 4 e 8	70%	BEHLOUL <i>et al.</i> , 2017.
Nanopartículas de Ferro Zero Valente	Batelada	Solução com pH variado de 4, 7 e 10	77,45%	ISAAC O; OKELLO e MASIKA, 2018.
Nanocomposto Magnético Híbrido ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNT}@\text{PDA}$)	Batelada	Solução com pH variado de 4,0 até 8,0.	74%	ELMI; DAMGHANI e TALESCHI, 2020.
Biochar da Palha de Trigo	Batelada	Não Apresentado.	73,25%	CARA <i>et al.</i> , 2021

Fonte: Autoria Própria (2022)

O estudo de Kumar *et al.* de 2013 teve intenção de remover metribuzin, atrazina, metolaclo e alaclo utilizando carbono granular, em bateladas. O estudo obteve como

resultado uma melhor eficiência de remoção para o alacloro (20 mg g^{-1}), seguido de atrazina (5 mg g^{-1}), metolacloro ($3,3 \text{ mg g}^{-1}$) e metribuzin ($2,5 \text{ mg g}^{-1}$) (KUMAR *et al.*, 2013).

O estudo de Cara *et al.* de 2015 buscou a utilização de bateladas para realizar a adsorção de Metribuzin, utilizando solo biossorventes e cinzas de palhas de trigo milho e soja, ativadas quimicamente com hidróxido de potássio (KOH). Os modelos de Freundlich e Langmuir foram utilizados para encontrar as capacidades de adsorção dos adsorventes. Os resultados obtidos foram de que dentre os adsorventes, o que melhor apresentou capacidade de adsorção foi a cinza ativada da palha de trigo, oferecendo capacidade de 1000 mg g^{-1} . Já para os outros casos, a palha de trigo ativada apresentou capacidade de 500 mg g^{-1} , a palha de soja ativada alcançou capacidade de $166,67 \text{ mg g}^{-1}$ e sua cinza $333,33 \text{ mg g}^{-1}$, a palha de milho e sua cinza alcançaram capacidades de 200 mg g^{-1} e o solo obteve capacidade de $166,66 \text{ mg g}^{-1}$ (CARA *et al.*, 2015).

O estudo de Behloul *et al.* de 2017 traz a adsorção de metribuzin, em batelada, utilizando como adsorvente um antibiótico, a pleuromutilina (*Pleurotus mutilus*), realizando experimentos avaliando: 1) influência do tamanho da partícula; 2) influência da quantidade de massa de biossorvente inserida na batelada; 3) influência do pH e 4) influência da concentração inicial de metribuzin. Os resultados obtidos foram de que: 1) quanto menor a granulometria da partícula, mais rápida é a biossorção de metribuzin, atingindo capacidade de adsorção de $1,93 \text{ mg g}^{-1}$ para faixa com granulometria entre $250 - 400 \mu\text{m}$. 2) Ocorre uma dependência na quantidade de adsorvente inserido, não significando que quanto mais adsorvente, maior será a adsorção, com isso, a adição de 3 g de biossorvente apresentou melhor capacidade de adsorção (4 mg g^{-1}). 3) As soluções com pH baixos apresentaram melhores resultados do que com pH mais altos, obtendo $2,5 \text{ mg g}^{-1}$ de capacidade de adsorção. 4) Por fim, para concentrações iniciais de metribuzin maiores, foram encontradas as melhores capacidades, obtendo-se valores de $3,1 \text{ mg g}^{-1}$ (BEHLOUL *et al.*, 2017).

O estudo de Elmi *et al.* de 2020 traz a adsorção de metribuzin utilizando nanocomposto magnético, em batelada, com variações no pH das soluções de 4 até 8. Os resultados obtidos pelo experimento foram melhores eficiências com soluções próximas a neutralidade, de modo que a solução com pH equivalente a 6 apresentou a maior capacidade de adsorção de 5 mg g^{-1} , seguida do pH 7 com $4,9 \text{ mg g}^{-1}$ e pH 8 com $4,8 \text{ mg g}^{-1}$ (ELMI *et al.*, 2020).

O estudo de Cara *et al.* de 2021, apresenta a utilização de biossorvente e biochar derivado da palha de trigo para remoção de metribuzin em bateladas. O biochar foi ativado quimicamente com HCl, enquanto o biossorvente foi apenas lavado e seco. Os resultados obtidos para o experimento apontam para uma melhor capacidade de adsorção do biochar da

palha de trigo, alcançando $1,565 \text{ mg g}^{-1}$, quando comparado ao bioissorvente, que obteve capacidade de $1,453 \text{ mg g}^{-1}$ (CARA *et al.*, 2021).

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 Coleta e Pré Tratamento

O resíduo utilizado para produção do adsorvente foi a casca de banana. Bananas da espécie prata foram doadas para as instituições: Serviço de Obras Sociais (SOS) e Casa de Repouso São Francisco Xavier, ambos de Laranjeiras do Sul, em troca do armazenamento das cascas de bananas. Após a coleta, o resíduo, foi congelado para futura utilização.

O pré-tratamento foi realizado seguindo a metodologia de Silva *et al.* (2013) e Dall Agnol (2021), colocando as cascas em estufa, em uma temperatura de 60°C, por um período de 48 horas, até que sua massa fosse constante. Posteriormente, foi realizada a moagem das cascas em liquidificador doméstico, juntamente de um processo de peneiramento, utilizando a peneira de 48 mesh e armazenando-as em dessecador até posterior uso.

4.2 Preparo dos Adsorventes

4.2.3 Secagem e Peneiramento

O preparo do bioissorvente e biochar provindos da casca de banana passaram, primeiramente, pelo descongelamento da biomassa seguido do processo de secagem, de modo que a casca da banana foi colocada em estufa na temperatura de 60 °C durante 48 horas.

Dessa forma, para obtenção das cascas de bananas, foram adquiridos aproximadamente 30 kg de pencas de bananas, resultando em aproximadamente 10 kg de cascas de bananas. Para realização do experimento, foram utilizadas cerca de 4052,18 g do material, realizando 4 secagens com diferentes massas de casca, resultando no total de 691,94 g de casca já secas, apresentando um rendimento de 17,07%.

Ao final do procedimento de secagem, foi realizada uma validação de metodologia, durando cerca de 1 hora e meia, consistindo na aferição das massas das cascas, de 30 em 30 minutos, a fim de avaliar a constância das massas. A Figura 5 é uma imagem resultante do processo de secagem.

Para que a casca da banana não apresentasse um processo de desnaturação, o procedimento de secagem foi ministrado seguindo a temperatura descrita, reduzindo a umidade da biomassa e, logo após o procedimento, as cascas foram trituradas em liquidificador doméstico e peneiradas em um agitador de peneiras.

Figura 5 – Imagem representativa da Casca de Banana após procedimento de Secagem



Fonte: Aatoria Própria (2022)

O agitador de peneiras realiza a separação das partículas através de energia eletromagnética, agitando as partículas no interior das peneiras, criando um leito fluido e móvel, fazendo com que ocorra uma distribuição uniforme do material. Dessa forma, para realizar o processo, primeiramente é necessário realizar a junção das peneiras que se deseja utilizar, uma acima da outra, da peneira com maior granulometria (parte superior), para a peneira com menor granulometria (parte inferior), encaixada em um compartimento que recolhe o produto resultante do processo (SPLABOR, 2018). Com isso, para o processo de peneiramento, a granulometria padrão utilizada foi de 48 *mesh*.

4.2.2 Biossorvente da Casca de Banana

A preparação da casca de banana foi realizada a partir da metodologia de HAQ *et al.* (2015) e Dall Agnol, (2021), passando por um processo de descoloração, em água destilada com agitação, após o pré-tratamento, utilizando 50,0 g de biossorvente para cada 500,0 mL de água destilada. O processo de descoloração é necessário para que a cor do resíduo não interfira nos resultados do processo de adsorção. Após esse processo, a casca de banana foi filtrada a vácuo e seca em estufa na temperatura de 70°C até que a massa da casca fosse constante.

Além do processo de descoloração, um tratamento químico foi realizado seguindo a metodologia de Oliveira *et al.* (2017) e Dall Agnol, (2021), consistindo na adição do biossorvente em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), na proporção de 50,0 g de casca de banana para 1,0 L de NaOH em concentração de 0,5 mol L⁻¹, com agitação contínua. Em

seguida, o produto obtido foi lavado em água destilada até a obtenção de um pH neutro (7) e seco em estufa durante 48 horas, na temperatura de 50°C, seguidamente de mais 24 horas a 70°C.

4.2.3 Biochar de Casca de Banana

O carvão ativado provindo da casca de banana foi obtido a partir da metodologia de Getachew *et al.* (2014) e Dall Agnol, (2021), efetuando o processo de pirólise em mufla com ativação em ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado (2,5 g de casca de banana para cada 1 mL de ácido sulfúrico). O processo foi efetuado com 100,0 g de casca de banana colocados em cadinhos de cerâmica e levados até a mufla, em 400°C, pelo período de 1 hora.

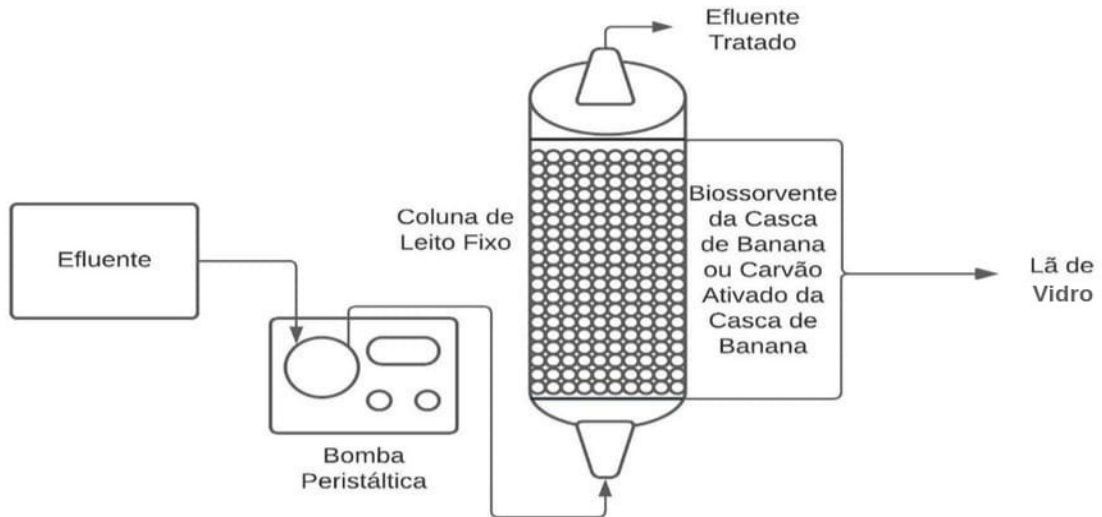
Para efetuar o processo de ativação, o biochar provindo da pirólise, foi depositado em um béquer. Com isso, o produto foi imerso em ácido sulfúrico concentrado, adicionado gradualmente, na proporção de 1,0 mL de ácido para cada 2,5 g de casca, totalizando 40,0 mL de H₂SO₄. O processo de imersão foi efetuado na temperatura de 100°C, com agitação, durante 5 horas, para homogeneização da solução.

Após esse procedimento, o béquer contendo o ácido e o carvão foi resfriado e lavado com água destilada, indo para o processo de secagem em mufla, durante 2 horas, na temperatura de 110°C.

4.3 Coluna de Leito Fixo

Para efetuar a montagem da coluna, foi utilizada a metodologia de Jafari *et al.* (2022) como modelo (Figura 6), utilizando uma coluna de 20,0 cm de comprimento e 2,0 cm de diâmetro. A coluna em questão foi um tubo de acrílico medindo 20 cm de comprimento com 2 cm de raio. Para realizar o isolamento do interior da coluna foram utilizados 2 Cap Soldável - PVC nas extremidades, de forma que uma das extremidades foi totalmente colada e isolada com cola PVC e silicone, já a outra extremidade ficou apenas encaixada para que a coluna pudesse ser reutilizada, fazendo a remoção e lavagem do leito após cada procedimento. Além disso, a extremidade que ficou colada foi utilizada como entrada da coluna.

Figura 6 – Modelo de Coluna de Leito Fixo



Fonte: Autoria Própria (2022)

Para realização da dinâmica de adsorção, as colunas foram montadas apresentando uma altura de leito de 10 cm para o biossorbente e 5 cm para o biochar (devido ao baixo rendimento após todos os tratamentos). Como o tubo de acrílico utilizado possuía 20 cm, lã de vidro foi inserida na parte inferior e superior da coluna, com o objetivo de deixar o leito compactado na parte central da coluna, como mostrado nas Figuras 7 e 8.

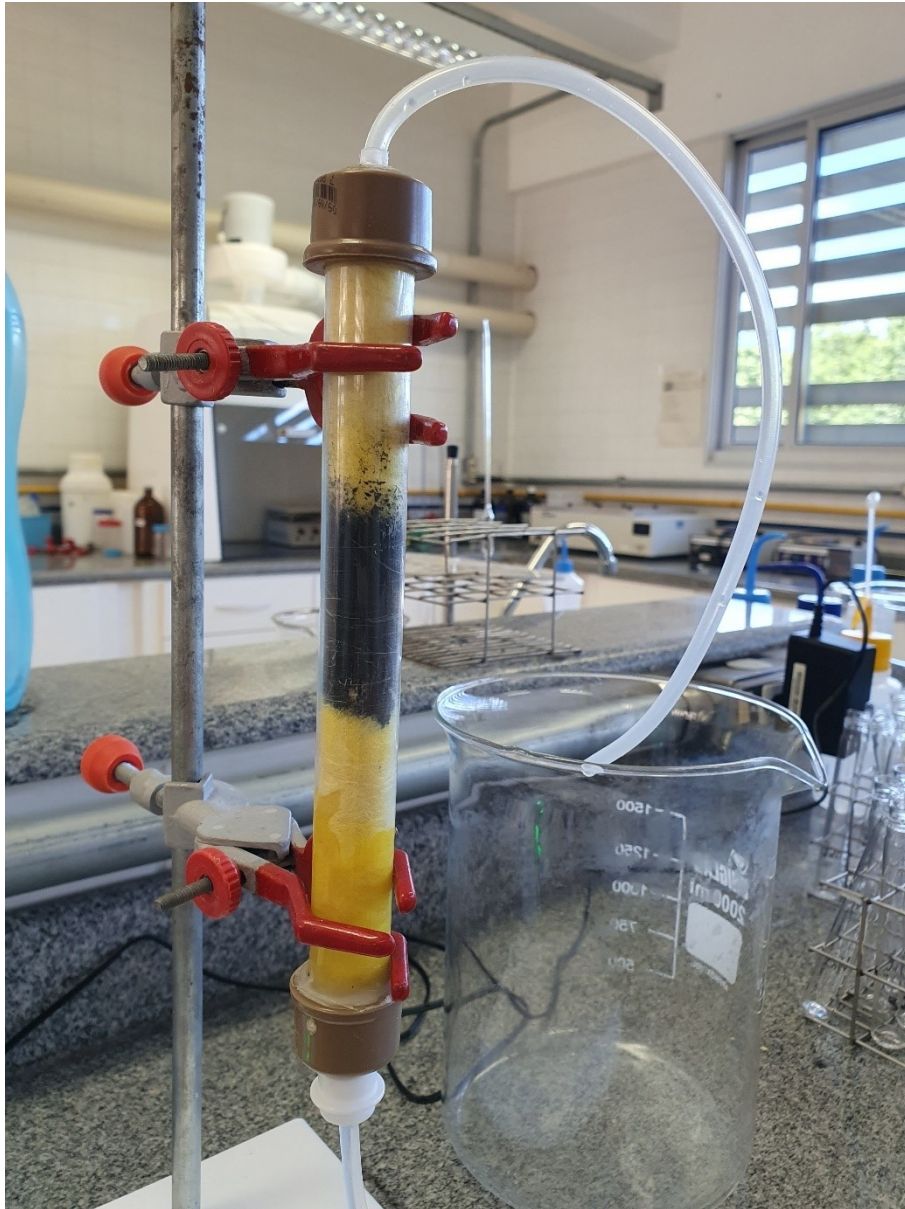
A vazão de entrada da coluna foi controlada por uma bomba peristáltica, com vazão de 12 mL min^{-1} de metribuzin na concentração de 500 mg L^{-1} para o biossorbente e 800 mg L^{-1} para o biochar, inserida no fundo da coluna, designando, conseqüentemente, um fluxo ascendente.

Figura 7 – Coluna de Leito Fixo montada para o Biossorvente



Fonte: Aatoria Própria (2023)

Figura 8 – Coluna de Leito Fixo montada para o Biochar



Fonte: Aatoria Própria (2023)

A Tabela 3 apresenta um resumo geral dos parâmetros da coluna e concentração da solução de metribuzin utilizados nos experimentos.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados na Coluna de Leito Fixo

Parâmetros	Medida
Altura da Coluna (cm)	20
Altura do Leito Biossorvente (cm)	10
Altura do Leito Biochar (cm)	5
Concentração Inicial de metribuzin para experimento com Biossorvente (mg L ⁻¹)	500
Concentração Inicial de metribuzin para experimento com Biochar (mg L ⁻¹)	800
Diâmetro da Coluna (cm)	2
Tamanho de partícula dos Adsorventes (Mesh)	48
Vazão de alimentação (mL min ⁻¹)	12

Fonte: Autoria Própria (2022)

Durante os experimentos, amostras foram coletadas da saída da coluna. Assim, para o biossorvente, as amostras foram coletadas em tempos espaçados de 30 em 30 segundos e 1 em 1 minuto, ambos durante 1 hora cada, além de duas coletas de 5 em 5 minutos, totalizando 130 minutos de experimento, devido ao entupimento do leito. Já para o biochar, as amostras foram coletadas em tempos espaçados de 1 em 1 minuto, totalizando 19 minutos de experimento, devido a saturação do leito. Após todas as amostras serem coletadas, foram avaliadas as absorvâncias de cada amostra no Espectrofotômetro Digital UV-Vis utilizando uma cubeta de quartzo.

As diferentes concentrações de solução e massa de adsorvente utilizadas se devem ao fato do não conhecimento do tempo de saturação do biossorvente e biochar. Dessa forma, como o experimento com biossorvente foi realizado primeiro, apresentando um tempo total de 130 minutos e entupimento, além de não atingir à saturação do leito, o experimento com biochar foi projetado a fim de atingir a saturação do leito, utilizando menos massa de adsorvente e uma concentração maior da solução de metribuzin.

4.4 Determinação dos Parâmetros Experimentais

Os parâmetros foram selecionados através da comparação da modificação da metodologia existente de Jafari *et al.* (2022), sobre o tema de adsorção de herbicida em coluna de leito fixo em biossorvente.

4.3.1 Curva de Ruptura e Tempo de Ruptura

A curva de ruptura, foi obtida através do cálculo da razão da concentração de efluentes (C), dado em mg L^{-1} , sobre a concentração de afluente (C_0), dado em mg L^{-1} , em relação ao tempo (t) do processo em minutos.

O tempo de ruptura (t_r) foi obtido através da utilização do modelo matemático de Yan, o qual apresenta uma melhor descrição para os dados iniciais quando comparados a outros modelos (YAN; VIRARAGHAVAN; CHEN, 2001), a partir do momento em que a concentração na saída da coluna corresponde a 5% de C_0 (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

4.3.2 Densidade de Empacotamento (ρ_e)

A densidade de empacotamento (g mL^{-1}) foi calculada pela Equação 5.

$$\rho_e = \frac{m}{V_l} \quad (5)$$

Em que m é a massa total de adsorvente no interior da coluna dado em g. Já V_l é o volume do leito em mL (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

4.3.4 Tempo para estabelecer e mover a ZTM

A ZTM é compreendida entre o ponto de exaustão e o ponto de ruptura. Com isso, o tempo necessário em que a ZTM se moverá na coluna até o ponto de exaustão é dado pela Equação 6.

$$t_x = \frac{V_x}{Q} \quad (6)$$

Em que, t_x é o tempo necessário, em minutos, para o estabelecimento da ZTM, V_x é o volume de exaustão dado em mL e Q o fluxo volumétrico dado em L min^{-1} (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

O tempo necessário para mover a ZTM ao longo da coluna até a saturação é apresentado na Equação 7.

$$t_s = \frac{V_x - V_b}{Q} \quad (7)$$

Em que, t_s é o tempo necessário, em minutos, para a movimentação da ZTM ao longo da coluna e V_b é o volume de ruptura em mL (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

4.3.6 Capacidade de Adsorção (Q_s) e Capacidade de Adsorção no Ponto de Ruptura (Q_x)

A capacidade de adsorção pode ser calculada, através da Equação 8.

$$Q_s = \frac{C_0 \cdot Q}{m_s} \cdot \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot dt \quad (8)$$

Em que, Q_s é a capacidade máxima de adsorção da coluna em mg g^{-1} , m_s a massa, em gramas, de adsorvente utilizado e Q é o fluxo volumétrico dado em mL min^{-1} (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Já a capacidade de adsorção no ponto de ruptura, da mesma forma que a capacidade de adsorção, pode-se calcular, através da Equação 9 abaixo.

$$Q_x = \frac{C_0 \cdot Q}{m_s} \cdot \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot dt \quad (9)$$

Em que, Q_x é a capacidade de adsorção no ponto de ruptura da coluna em mg g^{-1} (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

As integrais apresentadas nas Equações 8 e 9 foram realizadas através do método de cálculo de integrais simples. Com isso, para o ponto de ruptura, a concentração de saída da coluna é igual à 5% de C_0 , já no ponto de exaustão, a concentração de saída da coluna corresponde a 90% de C_0 (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

4.5 Cálculo de Concentração e Modelagem Experimental

Segundo o estudo de Dall Agnol de 2021, através da varredura espectrofotométrica do produto Sencor® 480, o comprimento de onda que mais se adequou foi o de 292 nm, sendo utilizado para os experimentos aqui descritos (DALL AGNOL, 2021).

Além disso, o estudo contou com uma validação de metodologia, realizando ensaios de precisão e exatidão, de modo que a análise de precisão é avaliada através do cálculo do desvio padrão relativo (%RSD). Segundo o autor, o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) determinam um valor máximo de tolerância igual a 5%. Com resultado, Dall Agnol obteve valores menores que 0,5% nos ensaios de precisão, demonstrando a precisão do método (DALL AGNOL, 2021).

A análise de exatidão é realizada através do cálculo da porcentagem de recuperação do processo. Para que o método seja considerado exato, a absorbância média, medida de forma experimental, apresenta valores próximos aos que foram obtidos pela equação de regressão linear na mesma concentração de analito, além de apresentar uma porcentagem de recuperação entre 80 à 120%. Os resultados obtidos por Dall Agnol foram exatos, apresentando valor médio de recuperação de 100% para o herbicida metribuzin (DALL AGNOL, 2021).

A curva de calibração foi realizada utilizando o produto comercial Sencor® 480 a partir de uma solução de 1 g L⁻¹, passando por 3 diluições a partir de uma amostra de concentração inicial de metribuzin de 480 g L⁻¹. A primeira diluição utilizou 5 mL da solução inicial de metribuzin, gerando uma solução de 500 mL e concentração de 4,8 g L⁻¹. A segunda diluição utilizou 208,33 mL da primeira, gerando uma solução com 500 mL e concentração de 2 g L⁻¹. Já a solução utilizada para realizar as amostras da curva de calibração, utilizou toda a segunda diluição, fornecendo uma solução de 1000 mL e concentração de 1 g L⁻¹. Dessa forma, amostras contendo 100 mL para cada concentração foram realizadas, utilizando 0,1, 0,4, 0,7, 1,0, 1,3, 1,6, 1,9, 2,2, 2,5, 2,7, 3,0 mL respectivamente para cada concentração citada anteriormente.

Para realização dos cálculos de concentração foi realizada uma triplicata da curva de calibração com amostras de 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 27 e 30 mg L⁻¹ de metribuzin, utilizando o Espectrofotômetro Digital UV-Visível da marca *Global Analyzer* para obter os valores de absorbância de cada solução, de modo que a curva representada correlaciona os valores de absorbância e concentração.

Além disso, as amostras coletadas na saída da coluna foram analisadas utilizando o Espectrofotômetro Digital UV-Vis, a fim de descobrir a absorbância de cada amostra, calcular

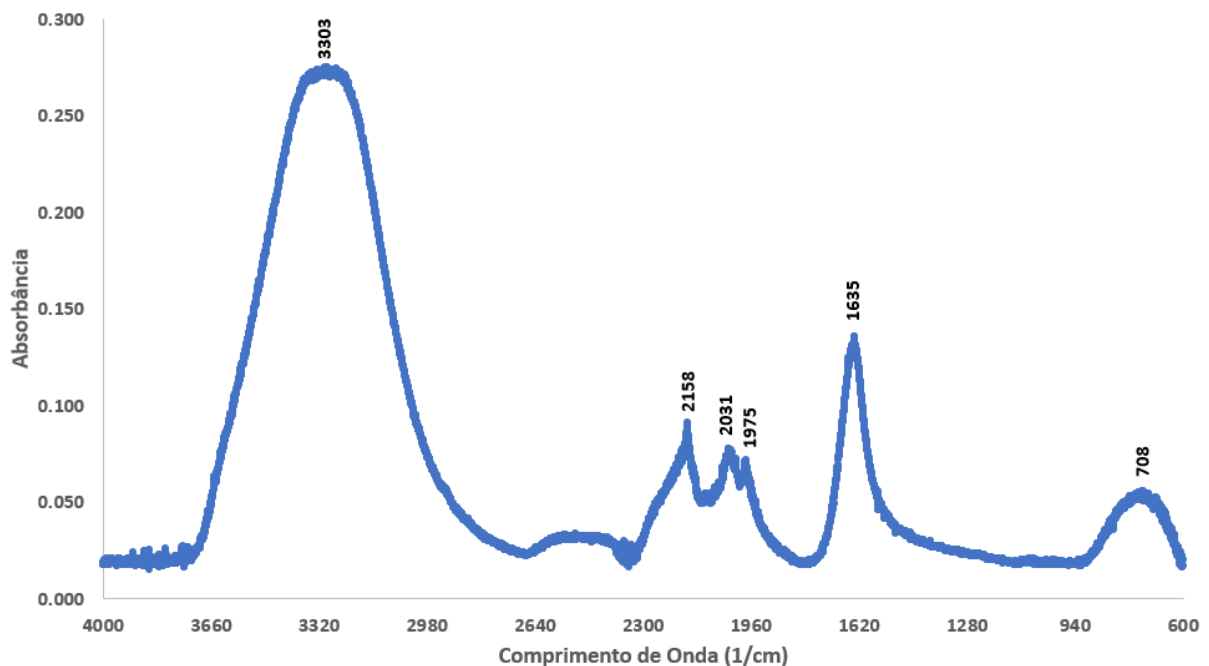
a concentração residual de metribuzin, montar e avaliar a curva de ruptura, juntamente da aplicação dos modelos empíricos nos dados da curva. A aplicação dos modelos empíricos foi efetuada através do *software Matrix Laboratory (Matlab R2022b)* através da ferramenta *Curve Fitting*, para o cálculo dos parâmetros dos modelos e posterior cálculo das variáveis do processo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise FTIR do Metribuzin

A análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), realiza a mensuração da absorção, reflexão ou transmissão pela radiação eletromagnética no infravermelho de intervalo médio em razão do momento de dipolo entre as interações das moléculas e a radiação infravermelha. Dessa forma, a representação da análise FTIR é apresentada por um gráfico de intensidade de luz absorvida/transmitida *versus* $1/X$, em que X representa o comprimento de onda em *cm*, de modo a ser uma variável proporcional à frequência (ROHMAN *et al.*, 2020). A Figura 9 representa a absorbância *versus* comprimento de onda para a análise FTIR de uma solução de metribuzin de concentração igual à 800 mg L^{-1} .

Figura 9 – Análise Espectroscópica no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) de uma solução de metribuzin



Fonte: Autoria Própria (2022)

Através da Figura 9, podemos avaliar os grupos funcionais presentes em uma amostra de metribuzin com concentração de 800 mg L^{-1} , segundo a literatura, apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Comprimento de Onda para diferentes Grupos Funcionais

Comprimento de Onda (cm^{-1})	Grupo Funcional	Referências
3800 – 3400	Grupo hidroxila (O – H)	(PAVIA <i>et al.</i> , 2009);
3500 – 3100	Estiramento de amins e amidas primárias e secundárias (N – H)	(SIROTIK; BARTOŠOVÁ; LIPOVSKÝ, 2015); (PAVIA <i>et al.</i> , 2009).
3000 – 2850	Alcanos (C – H), dobramento grupo CH ₃	(PAVIA <i>et al.</i> , 2009).
1820 – 1660	Carbonila (C = O)	(SIROTIK; BARTOŠOVÁ; LIPOVSKÝ, 2015); (PAVIA <i>et al.</i> , 2009).
1705 – 1725	Cetona (R – CO – R)	(PAVIA <i>et al.</i> , 2009).
1690 – 1640	Iminas e Oximas (C = N)	(PAVIA <i>et al.</i> , 2009).
1680 – 1630	Amida (R – CON)	(PAVIA <i>et al.</i> , 2009).
1650 – 1600	Grupo carbonila em amins primárias e cetonas	(DALL AGNOL, 2021)
1640 – 1550	Dobramento de amins e amidas primárias e secundárias (N – H)	(PAVIA <i>et al.</i> , 2009)
1450 – 1375	Alcanos (C – H), dobramento CH ₃	(PAVIA <i>et al.</i> , 2009).
1350 – 1000	Amins (C – N)	(PAVIA <i>et al.</i> , 2009)
1150 – 750	Grupo tioéter (R ₁ – S – R ₂)	(SIROTIK; BARTOŠOVÁ; LIPOVSKÝ, 2015).
785 – 540	Cloretos Primários no extremo superior; terciários no extremo inferior (R – Cl)	(PAVIA <i>et al.</i> , 2009)

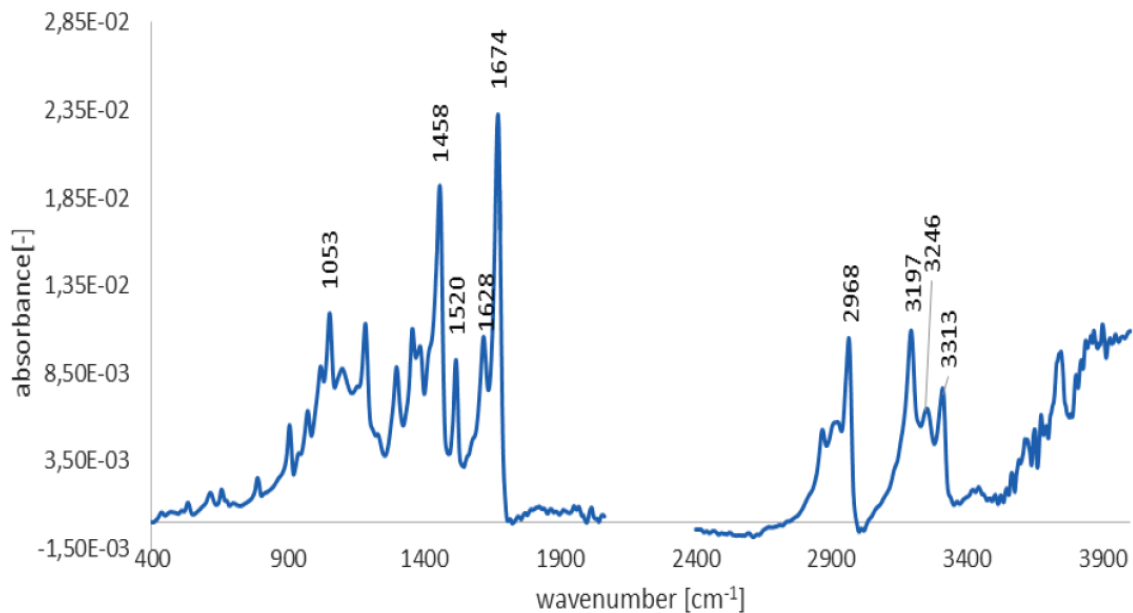
Fonte: Autoria Própria (2023)

Analisando a Figura 9 e comparando com a Tabela 4, podemos observar que o comprimento de onda respectivo à 3303 cm^{-1} é relacionado com sobreposições de grupos funcionais presentes na molécula de metribuzin sendo eles: grupo hidroxila (água), estiramento de amina primária e dobramento do grupo CH₃, representado pela terc-butila ligada ao carbono 6 da molécula.

O pico representado em 1635 cm^{-1} apresenta os seguintes grupos: carbonila em cetona com possibilidade de sobreposição do dobramento de amina primária, juntamente com as iminas presentes nas ligações C = N.

Uma comparação de espectros infravermelhos para o metribuzin pode ser realizada através do trabalho de Sirotiak, Bartošová e Lipovský, os quais realizaram uma espectroscopia no infravermelho para uma solução de metribuzin (Figura 10).

Figura 10 – Espectro Infravermelho para uma solução de metribuzin



Fonte: SIROTIK; BARTOŠOVÁ; LIPOVSKÝ (2015)

Diferente do trabalho de Sirotiak, Bartošová e Lipovský (2015), os comprimentos de ondas respectivos a 3197 cm^{-1} e 3313 cm^{-1} corresponderiam a vibrações de alongamento simétrico e assimétrico, respectivamente. A onda em 1674 cm^{-1} corresponderia à ligação carboxílica da amida e em 1617 cm^{-1} uma pequena onda de dobramento correspondente ao NH_2 . Já a absorção infravermelha das ligações C – N pode ser representada pela onda em 1520 cm^{-1} e o grupo funcional tioéter ($\text{R} - \text{S} - \text{CH}_3$) representado pelo pico em 1053 cm^{-1} (SIROTIK; BARTOŠOVÁ; LIPOVSKÝ, 2015).

Comparado ao estudo, os comprimentos de ondas representantes de dobramento de amina e ligações C – N não apresentaram visibilidade quando comparados ao comprimento de onda em 1053 cm^{-1} , o qual foi relacionado ao tioéter da molécula de metribuzin. Apesar de estar próximo da onda de 708 cm^{-1} encontrada na Figura 9 e próximo dos comprimentos de ondas obtidos para avaliação do grupo funcional, não foi possível afirmar com clareza sobre a presença desse grupo funcional.

Além de tudo, podemos observar que no espectro infravermelho representado pelo estudo de Sirotiak, Bartošová e Lipovský (2015), na Figura 10, os picos de ondas se encerram

em aproximadamente 2400 cm^{-1} e retornam em aproximadamente 2000 cm^{-1} , o que não acontece quando comparado com a análise da Figura 9. Pode-se perceber que três picos bem característicos estão presentes (2158 cm^{-1} , 2031 cm^{-1} e 1975 cm^{-1}), representando outros grupos funcionais de substâncias presentes no produto comercial Sencor® 480, porém não identificados.

5.2 Curva de Calibração

Para a realização da curva de calibração, amostras com concentrações variadas foram realizadas e lidas no Espectrofotômetro UV-Vis, como apresentado na Tabela 5.

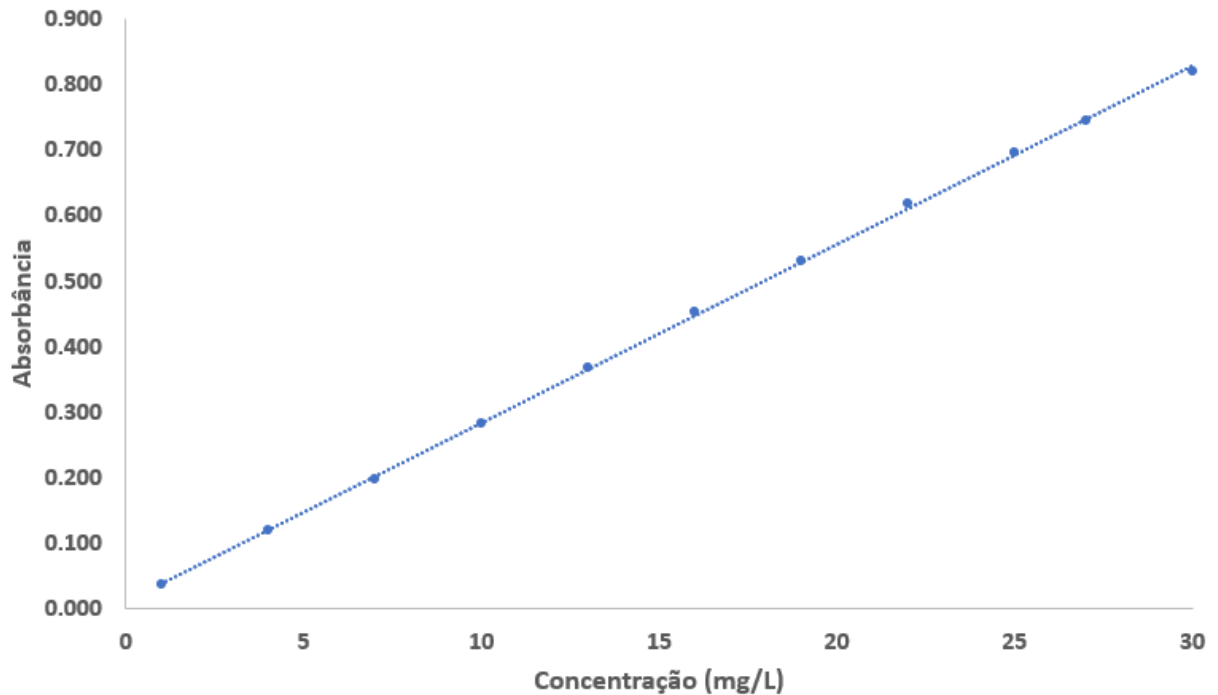
Tabela 4 – Dados da Curva de Calibração do metribuzin

Concentração (mg L^{-1})	Absorbância Média
1	$0,038 \pm 0,007$
4	$0,119 \pm 0,005$
7	$0,199 \pm 0,002$
10	$0,283 \pm 0,004$
13	$0,369 \pm 0,001$
16	$0,454 \pm 0,001$
19	$0,530 \pm 0,005$
22	$0,617 \pm 0,003$
25	$0,696 \pm 0,002$
27	$0,744 \pm 0,001$
30	$0,819 \pm 0,003$

Fonte: Autoria Própria (2023)

Com os dados obtidos na Tabela 5, foi possível construir a curva de calibração do metribuzin, plotando o gráfico de absorbância *versus* concentração, demonstrado pela Figura 11 e sendo utilizada após os ensaios de adsorção, para quantificação do metribuzin em soluções aquosas.

Figura 11 – Curva de Calibração do metribuzin



Fonte: Autoria Própria (2023)

Com a curva de calibração plotada, obteve-se a equação da reta e o coeficiente de correlação gerados a partir da linha de tendência, apresentados na Tabela 6. Com a equação da reta é possível realizar o cálculo de concentração do metribuzin (C_M), em mg L^{-1} , em relação a absorbância (A).

Tabela 5 – Dados adquiridos com base na Curva de Calibração

Variável	Resposta
Equação da Reta	$A = 0,0272 \cdot C_M + 0,0124$
Coefficiente de Correlação (R^2)	0,9997

Fonte: Autoria Própria (2023)

5.2 Biossorvente e Biochar da Casca de Banana

A Tabela 7 apresenta a massa resultante de casca de banana triturada após os processos de secagem, trituração e peneiramento.

Tabela 6 – Massa das Cascas de Banana, em gramas, para os processos de Secagem, Trituração e Peneiramento

Secagem/Peneiramento	Massa de Casca de Banana resultante da Secagem (g)	Massa de Casca de Banana resultante da Trituração (g)	Massa de Casca de Banana resultante do Peneiramento (g)
1°	172,22	160,57	102,47
2°	180,30	179,91	110,41
3°	173,62	172,35	70,06
4°	168,27	167,70	55,68

Fonte: Autoria Própria (2023)

Em ambos os casos é possível notar perda de massa entre os processos, do processo de secagem para o processo de trituração, alguns apontamentos podem ser levantados, sendo eles: perda de parte da biomassa que permaneceu no papel manteiga, utilizado para realizar a secagem das cascas; perda de uma parte de biomassa que incrustou no liquidificador utilizado para moagem; na passagem da biomassa triturada de um recipiente para outro.

Já no caso dos processos de trituração e peneiramento, conforme as cascas eram trituradas, diferentes granulometrias eram formadas após o processo, acarretando perda das partículas que não atingiam a granulometria padrão de 48 mesh.

Após esses procedimentos, a massa resultante do peneiramento foi utilizada para síntese do bioissorvente e do carvão ativado da casca de banana, cada um passando por tratamentos químicos diferentes, descritos no tópico 4.2 desse trabalho, apresentados na Figura 12 e 13.

Figura 12 – Bioissorvente da Casca de Banana em granulometria de 48 mesh



Fonte: Autoria Própria (2023)

Figura 13 – Carvão Ativado da Casca de Banana em granulometria de 48 mesh

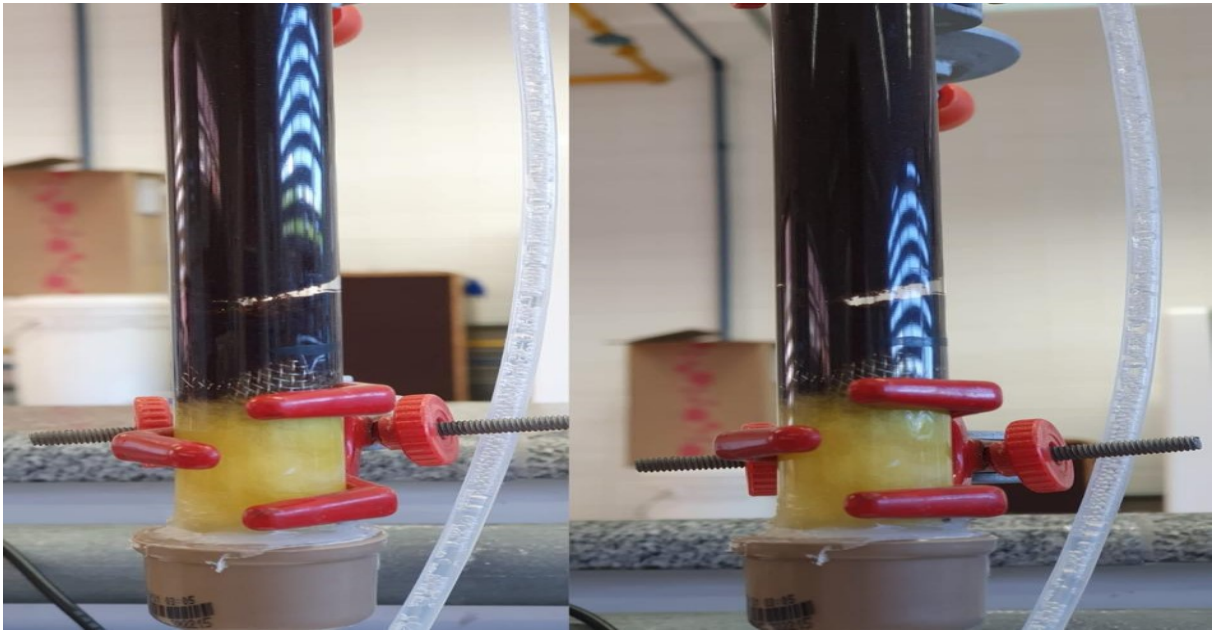


Fonte: Autoria Própria (2022)

5.4 Dinâmica de Adsorção

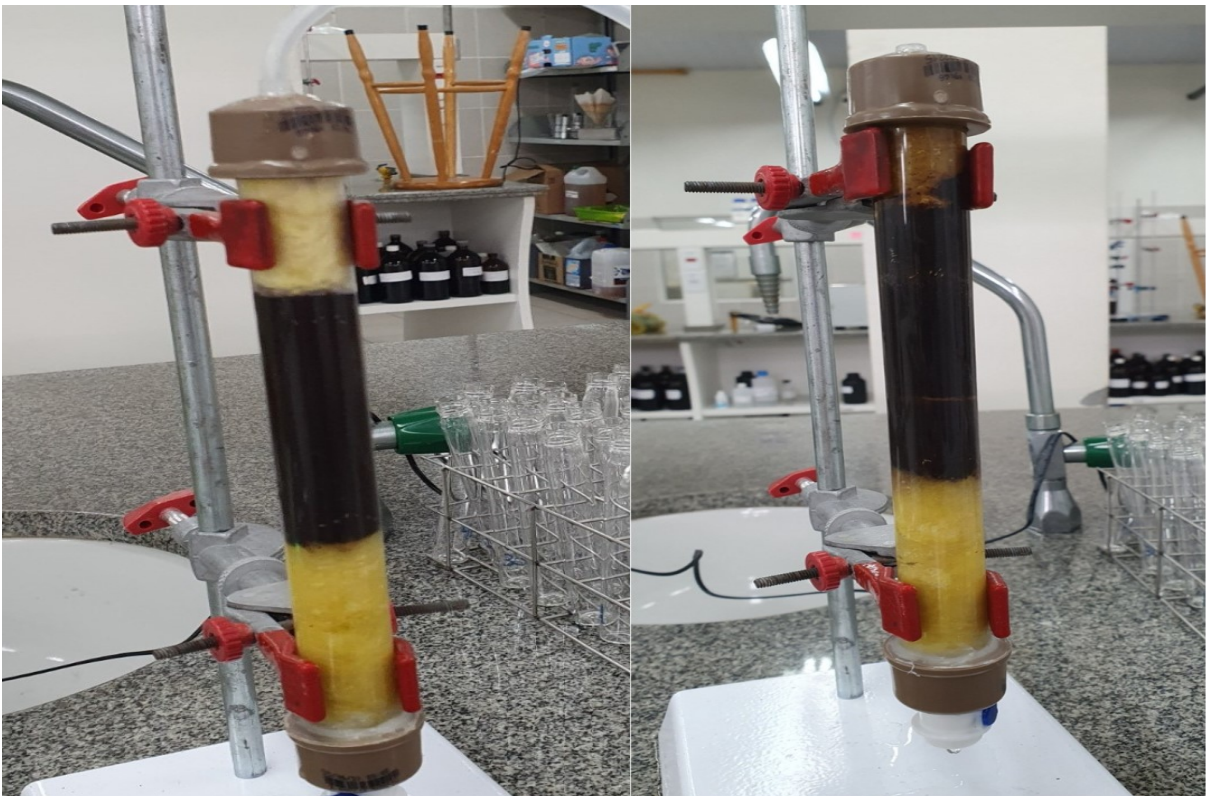
Foram realizadas três tentativas de obtenção da curva de ruptura utilizando o biossorvente de casca de banana. O primeiro experimento, apresentou movimentação clara no leito (Figura 14) e entupimento após 130 minutos de experimento. Dois novos experimentos foram realizados, visto que a segunda tentativa apresentou entupimento do leito apenas com a passagem de água destilada, portanto, antes do contato com a solução de metribuzin. Já o terceiro ensaio apresentou movimentação do leito em poucos minutos após seu início, juntamente com entupimento do leito, como mostrado na Figura 15.

Figura 14 – Movimentação do empacotamento do leito durante o primeiro experimento com o Biossorbente da Casca de Banana



Fonte: Autoria Própria (2023)

Figura 15 – Movimentação do empacotamento do leito durante o terceiro experimento com o Biossorbente da Casca de Banana



Fonte: Autoria Própria (2023)

É possível notar que, em todos os experimentos utilizando o bioissorvente da casca de banana ocorreu entupimento do leito, podendo estar diretamente ligado pela forma com que é realizado o tratamento químico para síntese do bioissorvente.

Segundo a PUBCHEM, o NaOH é uma substância fortemente higroscópica (PUBCHEM, 2003). Substâncias higroscópicas apresentam alta afinidade com água, absorvendo água de forma espontânea e na temperatura ambiente em que a substância se encontra (HELMENSTINE, 2021). Ainda, segundo a PUBCHEM, o NaOH quando exposto ao ar, além de absorver umidade, pode absorver moléculas de CO₂, as quais reagem com o NaOH e formam carbonato de cálcio (PUBCHEM, 2003).

A dinâmica de adsorção para o biochar da casca de banana foi realizada em dois experimentos, o primeiro realizando um teste de passagem de água pela coluna, sendo descartado logo após o teste e o segundo realizando a passagem da solução de metribuzin, utilizado para coleta de dados e modelagem matemática. A Tabela 8 apresenta os demais parâmetros da coluna de leito fixo com seus respectivos valores e unidades.

Tabela 7 – Parâmetros da Coluna de Leito Fixo obtidos pelos experimentos utilizando Bioissorvente e Biochar

Parâmetros	Bioissorvente	Biochar	Unidade
Capacidade de Adsorção no Ponto de Ruptura (Q_x)	0,03	7,59	$mg\ g^{-1}$
Capacidade Máxima de Adsorção (Q_s)	44,63	0,99	$mg\ g^{-1}$
Densidade de Empacotamento (ρ_e)	0,91	0,32	$g\ mL^{-1}$
Fluxo Volumétrico (Q)	12	12	$mL\ min^{-1}$
Massa de Adsorvente (M_L)	28,67	5	g
Tempo de Ruptura (t_r)	0,17	4,16	min
Tempo para Estabelecimento da ZTM (t_x)	4.265,46	10,35	min
Tempo para Movimentação da ZTM (t_s)	4.265,29	6,19	min
Volume de Exaustão (V_x)	51.185,52	124,2	mL
Volume de Ruptura (V_b)	2,04	49,92	mL
Volume do Leito (V_l)	31,42	15,71	mL

Fonte: Autoria Própria (2023)

Como é possível observar na Tabela 8, a capacidade de adsorção no ponto de ruptura se apresentou mais eficiente para o biochar, alcançando uma capacidade de 7,59 $mg\ g^{-1}$. Já para a capacidade máxima de adsorção, o leito com bioissorvente apresentou a maior capacidade (44,63 $mg\ g^{-1}$) comparado ao biochar (0,99 $mg\ g^{-1}$). Esse fato é explicado devido ao tempo ser

diretamente proporcional no cálculo da capacidade máxima de adsorção e capacidade de adsorção no ponto de ruptura, de modo que, quanto maior o tempo, maior será Q_s e Q_x .

Além disso, o experimento utilizando bioissorvente, não obteve a saturação do leito, o qual foi interrompido devido ao seu entupimento. Assim, o tempo de estabelecimento da ZTM, para esse experimento, foi estimado utilizando o modelo de Yan. Como o tempo de experimento do biochar foi relativamente rápido (19 minutos), devido à saturação do leito, foi encontrada uma baixa capacidade máxima de adsorção.

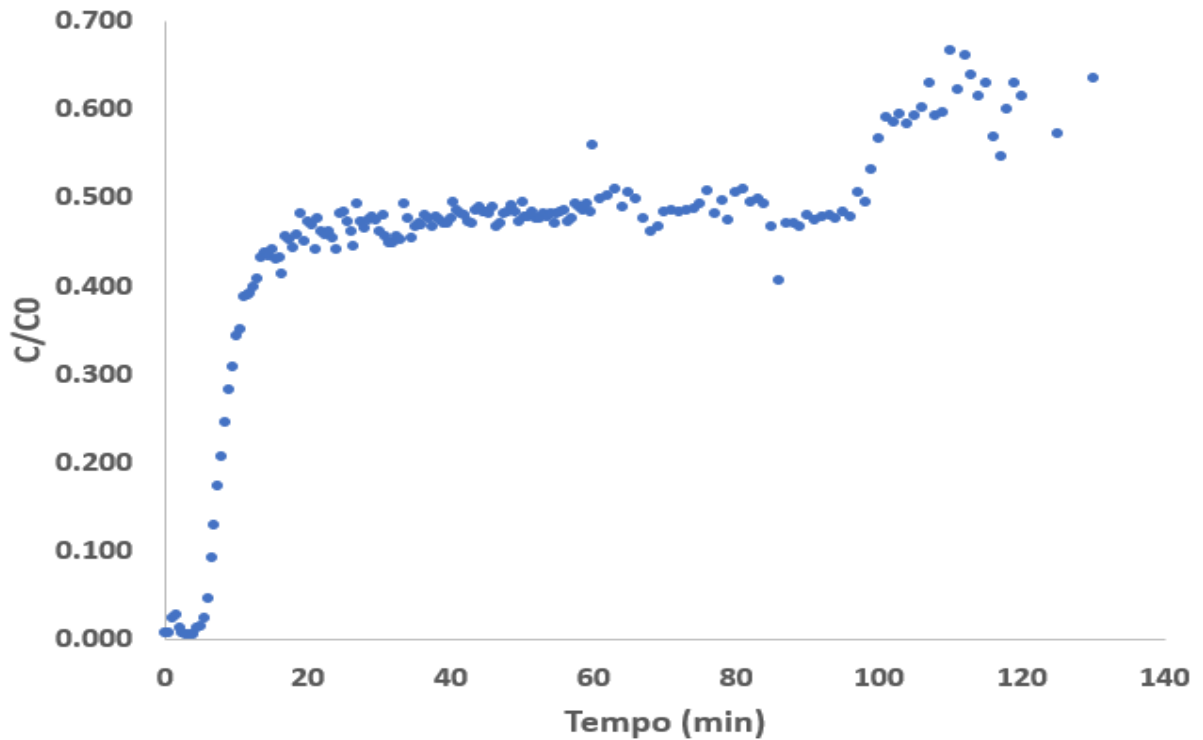
O tempo de ruptura, calculado pelo modelo de Yan, apresenta grande discrepância entre o bioissorvente (0,17 min) e o biochar (4,16 min), o que pode ser explicado devido à quantidade de massa inserida, implicando na altura do leito, que para o biochar era a metade da altura utilizada para o bioissorvente e a concentração inicial da solução de metribuzin, que era maior para o experimento com o biochar do que para o bioissorvente.

O estabelecimento da Zona de Transferência de Massa apresenta grande diferença para o bioissorvente (4265,46 min) quando comparado ao biochar (10,35 min). Isso se deve ao fato de que o experimento com bioissorvente não apresentou saturação total, sendo estimado o tempo de estabelecimento da ZTM através do modelo de Yan, o único modelo ajustado aos dados experimentais para o bioissorvente ($R^2 = 0,8866$), apresentando parâmetros do modelo pouco confiáveis. Além disso, o experimento com bioissorvente apresenta, em aproximadamente 97 minutos, a concentração de saída da coluna equivalente à 50% da concentração inicial. Já para o caso do biochar, o modelo de Yan também foi utilizado para realizar o cálculo do estabelecimento da ZTM, apresentando parâmetros de modelo mais confiáveis ($R^2 = 0,9629$), apesar de não ser o modelo com melhor adaptação aos dados experimentais neste caso.

5.5 Curva de *breakthrough* e Análise dos Modelos Matemáticos

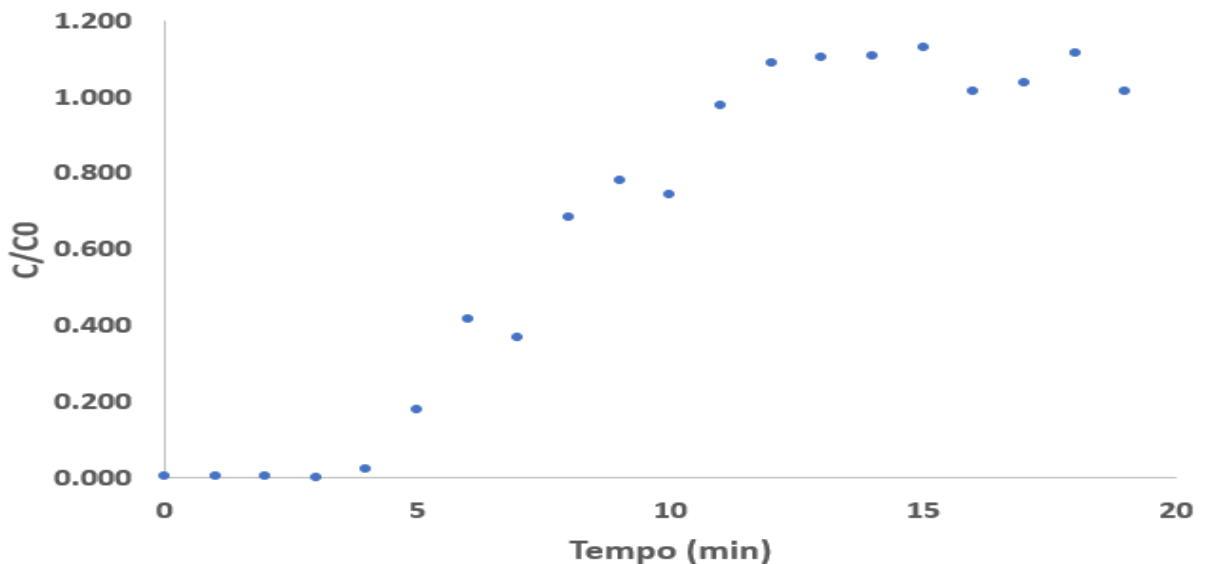
As curvas de ruptura obtidas para ambos os experimentos estão apresentadas nas Figuras 16 e 17 para o bioissorvente e biochar, respectivamente.

Figura 16 – Curva de *breakthrough* obtida para o Biossorvente



Fonte: Autoria Própria (2023)

Figura 17 – Curva de *breakthrough* obtida para o Biochar



Fonte: Autoria Própria (2023)

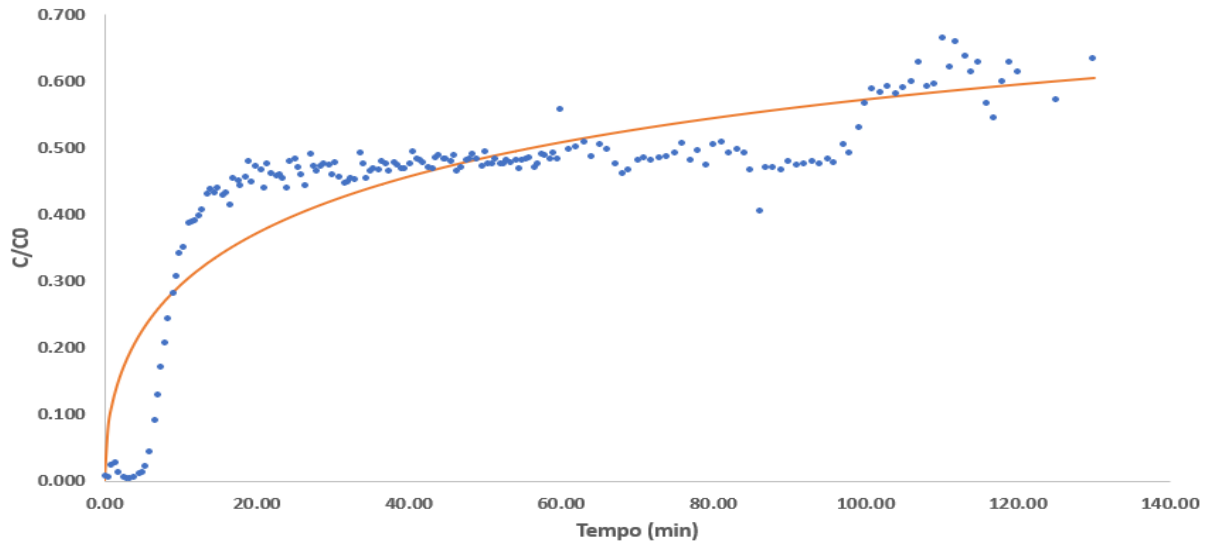
Avaliando a Figura 16 é possível observar que ocorre um pico entre os tempos de 0 até 3 minutos, o qual pode ser descrito pela troca de solução que estava alimentando a coluna, a qual era preenchida, em sua totalidade, com água destilada e só então alimentada com a solução de metribuzin. Outro ponto a ser analisado na Figura 16 é a movimentação do leito, no tempo

de 100 minutos e entupimento no tempo de 130 minutos, estando relacionadas às características do bioissorvente que, apesar de não atingir a saturação, conseguiu tratar grande parte do efluente.

Já na Figura 17 é possível perceber que os pontos, entre 11 e 19 minutos, ultrapassaram o valor de 1, de modo que existem variáveis que contribuem para o formato da curva de ruptura sendo eles: taxa de remoção, mecanismo do processo de adsorção, natureza do equilíbrio de adsorção, velocidade do fluido, concentração de adsorvato na alimentação e a altura do leito adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Além disso, segundo Worch, (2012) sistemas multicomponentes podem ser influenciados pela competição dos locais de adsorção existentes, relacionados ao efeito de equilíbrio e podem apresentar deslocamento de componentes anteriormente adsorvidos, além de apresentarem interações durante o transporte para os locais de adsorção, relacionadas ao efeito cinético. Com isso, a presença de pontos com valores acima de 1 na curva de ruptura pode estar ligada ao deslocamento de componentes anteriormente adsorvidos juntamente da velocidade do leito que pode ter provocado esse fator. Como avaliado na análise FTIR, o Sencor® 480 é composto de metribuzin (480 g L^{-1}) e outras substâncias na composição do produto comercial. Devido a esse fato, outra possível explicação seria o equilíbrio entre adsorção e dessorção de metribuzin, de modo que, após a dessorção, ocorre a adsorção de outro composto presente na solução, permanecendo nesse equilíbrio de hora adsorvido e hora dessorvido.

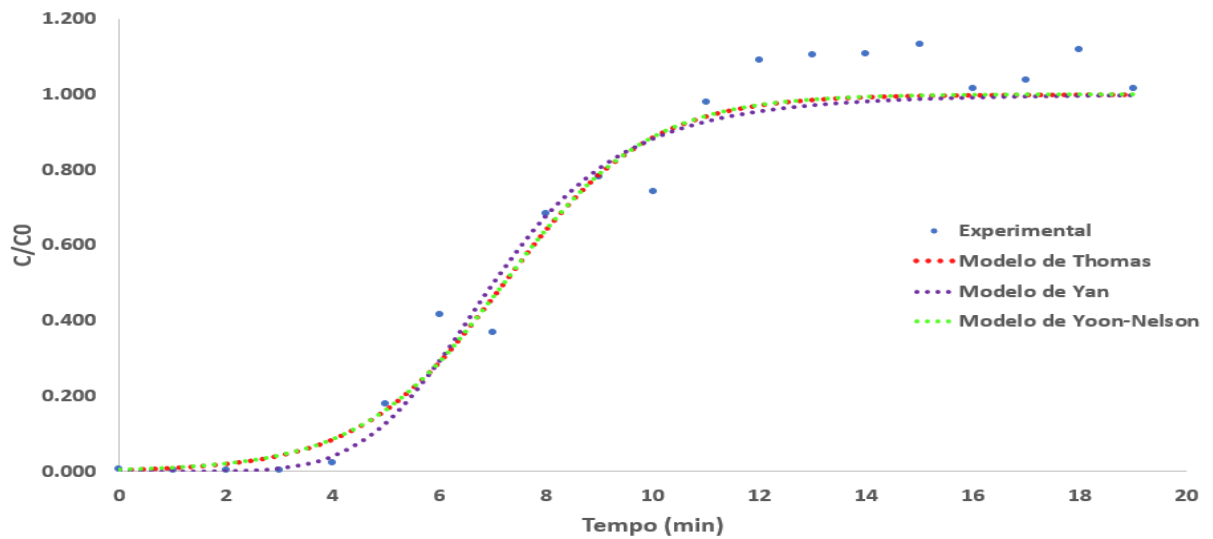
Conforme as Equações 1, 2, e 3 foram realizadas as modelagens matemáticas para os modelos de Thomas, Yan e Yoon-Nelson com a finalidade de obtenção dos parâmetros do modelo. As curvas de ruptura obtidas pelos modelos estão representadas pelas Figura 18 para o bioissorvente e Figura 19 para o Biochar. Já os parâmetros encontrados para cada modelo estão apresentados na Tabela 9.

Figura 18 – Curva de Ruptura obtida para o Modelo de Yan através do experimento utilizando Biossorvente



Fonte: Autoria Própria (2023)

Figura 19 – Curva de Ruptura obtida para os Modelos de Thomas, Yan e Yoon-Nelson através do experimento utilizando Biochar



Fonte: Autoria Própria (2023)

Tabela 8 – Parâmetros encontrados para os Modelos Empíricos de Thomas, Yan e Yoon-Nelson para o Biochar da Casca de Banana

Modelo	Parâmetro	Valores		Unidade
		Biossorvente	Biochar	
Thomas	Constante de Thomas (K_{Th})	0,2	0,9225	$mL\ min^{-1}\ g^{-1}$
	Capacidade Máxima de Adsorção (q_{Th})	9,223	13,84	$mg\ g^{-1}$
	Coefficiente de Correlação (R^2)	Negativo	0,9677	–
Yan	Constante de Yan (a_y)	0,5074	5,645	–
	Capacidade Máxima de Adsorção (q_Y)	11,75	13,46	$mg\ g^{-1}$
	Coefficiente de Correlação (R^2)	0,8866	0,9629	–
Yoon-Nelson	Constante de Velocidade de Yoon-Nelson (K_{YN})	0,15	0,738	min^{-1}
	Tempo para 50% de Ruptura (τ)	45,39	7,207	min
	Capacidade Máxima de Adsorção (q_{YN})	9,49	13,84	$mg\ g^{-1}$
	Coefficiente de Correlação (R^2)	Negativo	0,9677	–

Fonte: Autoria Própria (2023)

A Figura 18 apresenta os dados experimentais para o biossorvente ajustados para o modelo de Yan, sendo o único modelo que apresentou ajuste aos dados, apresentando R^2 igual à 0,8866, quando comparados aos modelos de Thomas e Yoon-Nelson que apresentaram R^2 negativos e menores que -1. Através do modelo de Yan é possível obter a capacidade de adsorção para o biossorvente que foi equivalente à 11,75 mg de metribuzin para cada grama de adsorvente. Devido ao fato da coluna apresentar movimentação e entupimento do leito, não foi possível obter a saturação completa do adsorvente e, além disso, o ajuste do modelo de Yan, encontrado para os dados experimentais do biossorvente, não apresenta grande confiabilidade, apresentando, dessa forma, um valor não confiável para a capacidade de adsorção do biossorvente.

Uma nova modelagem matemática para o experimento utilizando biossorvente foi realizada, removendo os pontos divergentes após 100 minutos. Com isso, novamente os

modelos de Thomas e Yoon-Nelson não se ajustaram aos dados. Já o modelo de Yan apresentou resultado inferior ao é apresentado neste trabalho.

Através da Figura 19 é possível observar que os modelos de Thomas e Yoon-Nelson ficaram sobrepostos para o ajuste aos dados do biochar. Na Tabela 9 os respectivos modelos apresentaram o mesmo valor do Coeficiente de Correlação de Pearson ($R^2 = 0,9677$), além do mesmo valor da capacidade de adsorção do adsorvente ($13,84 \text{ mg g}^{-1}$), quando comparados ao modelo de Yan ($13,46 \text{ mg g}^{-1}$). Um possível motivo para a sobreposição das curvas, como descrito e apresentado na Tabela 1 por Farias *et al.*, já citado neste trabalho, seria a sobreposição dos modelos, a qual já é esperada devido a função de crescimento logística de dois parâmetros que ambos os modelos são derivados, fornecendo ajustes iguais (FARIAS *et al.*, 2021).

Em relação a capacidade de adsorção do bioadsorvente, o estudo de Stavrinou, Aggelopoulos e Tsakiroglou de 2020 visa a adsorção de azul de metileno, em leito fixo e batelada, utilizando como adsorvente a casca de banana. As cascas não passaram por tratamento químico, apenas foram lavadas, secas, trituradas e peneiradas. O estudo para a coluna de leito fixo contou com duas concentrações iniciais diferentes, três diferentes massas de adsorvente e dois fluxos volumétricos. Os parâmetros da coluna foram: diâmetro de 0,0168 m, altura da coluna de 0,0665 m, altura de leito conforme a massa inserida, porosidade do leito 0,35 e densidade aparente do leito 590 kg m^{-3} . O resultado obtido por Stavrinou, Aggelopoulos e Tsakiroglou foi de que quando utilizado o maior fluxo volumétrico (3 mL min^{-1}), a maior massa de adsorvente (7,29 g) e a menor concentração (100 mg L^{-1}), obtendo um valor de capacidade de adsorção para a casca de banana igual à $222 \pm 5,3 \text{ mg g}^{-1}$ (STAVRINO; AGGELOPOULOS; TSAKIROGLOU, 2020).

Já o estudo de Atiba-Oyewo, Onyango, Wolkersdorfer de 2019, utiliza a casca de banana como um nanoadsorvente para adsorção, em leito fixo, de terras raras e minerais radioativos de água de mina. O estudo contou com uma coluna de 300 mm de altura com 20 mm de diâmetro interno juntamente da modelagem matemática dos modelos de Thomas e Bohart-Adams. Os experimentos foram realizados utilizando Urânio (U), Tório (Th), Lantânio (La) e Gadolínio (Gd), que, segundo o modelo de Thomas, apresentaram capacidades de adsorção iguais à: 7,9, 3,10, 3,0 e $2,16 \text{ mg g}^{-1}$ e tempo de ruptura de 120, 180, 210 e 360 minutos, respectivamente (ATIBA-OYEWO; ONYANGO; WOLKERSDORFER, 2019).

O estudo de Piol *et al.* de 2021, diferente dos outros, utiliza dolomita e casca de banana em conjunto, como adsorvente para remoção de simultânea de cromato e fosfato em duas colunas de leito fixo em série. Os adsorventes não passaram por tratamento químico, apenas foram secos, moídos e peneirados. O estudo utilizou os modelos de Thomas, Adams-Bohart e

Yoon-Nelson para realizar a modelagem matemática dos dados. Dentre os modelos, o que melhor se adaptou aos dados foi o de Thomas que, para o primeiro caso estudado (reator com casca de banana seguido de dolomita), obteve uma capacidade de adsorção de $0,00926 \text{ mg g}^{-1}$ para o cromato e $0,000492 \text{ mg g}^{-1}$ para o fosfato (PIOL *et al.*, 2021).

Em relação a capacidade de adsorção do biochar, o estudo de Garbin de 2018 traz a utilização de biochar da casca de banana com a finalidade de realizar a adsorção de manganês utilizando leito fixo. Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram utilizados para encontrar a capacidade de adsorção do biochar, de modo que, o segundo, apresentou melhor adaptação, apresentando uma capacidade de adsorção de $0,3209 \text{ mg g}^{-1}$ (GARBIN, 2018).

Outro estudo relacionado com a remoção de metribuzin em coluna de leito fixo, utiliza outra matéria-prima como adsorvente, é o caso de Essandoh *et al.* apresentando, em 2016, um estudo que visa remover metribuzin de uma solução aquosa utilizando biochar (*Panicum virgatum*) magnético e não magnético de baixo custo. Os resultados de capacidade de adsorção para o biochar não magnético chegaram em 223 mg g^{-1} , já para o magnético o máximo alcançado foi de 205 mg g^{-1} , os quais foram encontrados através do modelo de Langmuir (ESSANDOH *et al.* 2016).

Comparativamente, os estudos citados acima, apresentaram valores maiores e menores de capacidades de adsorção do que as apresentadas neste trabalho. Esse fator pode estar diretamente ligado com o efluente que se deseja tratar, podendo apresentar uma melhor afinidade entre adsorvente (casca de banana) e adsorvato (efluente), além dos respectivos tratamentos utilizados, que podem impactar na afinidade, favorecendo ou desfavorecendo a adsorção.

6 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados no presente trabalho demonstram eficiência para remoção de metribuzin em leito fixo utilizando biossorvente e biochar derivados da casca de banana. Os dados encontrados e calculados através das modelagens matemáticas demonstraram melhor eficiência para o biochar quando comparados ao biossorvente, o qual apresentou movimentação e entupimento do leito, acarretando em uma curva de ruptura de difícil obtenção, além da não saturação do leito, podendo indicar que o biossorvente possa ter uma capacidade de adsorção possivelmente mais elevada do que a do biochar.

A análise de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR, para o produto comercial Sencor® 480 apresentou os grupos funcionais característicos da molécula de metribuzin, além das ligações que ela realiza. Outros picos foram apresentados e comparados com outra literatura que apresenta o espectro infravermelho para o metribuzin, de modo que não puderam ser identificados e, assim, podem representar as outras substâncias presentes no produto.

Os dados coletados a partir do experimento com biossorvente apresentaram um valor relativamente baixo para a capacidade de adsorção no ponto de ruptura de $0,03 \text{ mg g}^{-1}$ devido ao baixo tempo de ruptura obtido de 0,17 minutos. Já a capacidade máxima de adsorção apresentou valor de $44,63 \text{ mg g}^{-1}$ devido ao elevado tempo estimado para o estabelecimento da zona de transferência de massa que foi de 4.265,46 minutos. Já para a parte de modelagem matemática, os dados apresentaram ajuste apenas para o modelo de Yan, com coeficiente de correlação (R^2) equivalente à 0,8866, além de apresentar uma capacidade de adsorção de $11,75 \text{ mg g}^{-1}$, segundo o modelo. Os modelos de Thomas e Yoon-Nelson não apresentaram bom resultado ao ajuste.

Para os dados coletados a partir do experimento com biochar, a capacidade de adsorção no ponto de ruptura apresentou valor de $7,59 \text{ mg g}^{-1}$, com um tempo de ruptura de 4,16 minutos. Já a capacidade máxima de adsorção foi de $0,99 \text{ mg g}^{-1}$, com um tempo de estabelecimento da ZTM de 10,35 minutos. Para as modelagens matemáticas, ambos os modelos apresentaram bons resultados para esse experimento, sendo que o modelo de Yan apresentou R^2 igual à 0,9629, não ficando tão distante dos modelos de Thomas e Yoon Nelson, que apresentaram ajustes iguais com R^2 igual à 0,9677 e capacidade de adsorção de $13,84 \text{ mg g}^{-1}$, segundo ambos os modelos.

Dessa forma, através do presente estudo, é possível concluir que tanto o biossorvente quanto o biochar, são eficazes para remoção de efluentes contaminados com metribuzin, de

modo que, para o caso do leito fixo, o biochar apresentou melhor eficiência do que o bioissorvente, cujo apresentou movimentação no leito, não saturação completa do leito e entupimento durante o experimento e, mesmo assim, apresentou valor de capacidade de adsorção próximo ao do biochar. Com isso, novos estudos podem sugerir uma melhor forma de se trabalhar com o bioissorvente derivado da casca de banana em leito fixo.

Por fim, novas formas para a realização do experimento podem ser estudadas e aplicadas ao presente estudo como: a diminuição do fluxo volumétrico afluyente a coluna, aumento da massa de adsorvente inserida na coluna, aumento do comprimento ou diâmetro da coluna, aumento da granulometria do bioissorvente e uma nova forma de tratamento químico para o bioissorvente.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA de Defesa Agropecuária do Paraná - ADAPAR. Disponível em: https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2020-11/sencor_480_131120.pdf. Acesso em: 30 mar. 2022.
- Agência de Informação Embrapa Importância econômica e social.** Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia40/AG01/arvore/AG01_28_41020068055.html#:~:text=Consumida%20pelas%20mais%20diversas%20camadas,total%20das%20despesas%20com%20alimenta%C3%A7%C3%A3o.>. Acesso em: 31 mar. 2022.
- Agrotóxico.** Disponível em: <https://www.inca.gov.br/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxicos>. Acesso em: 30 mar. 2022.
- ALJAMALI; ALDUJAILI; ALFATLAWI. Physical and Chemical Adsorption and its Applications. **International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics**, vol. 7, no. 2, p. 9, 2021. Disponível em: <https://chemical.journalspub.info/index.php?journal=JTCK&page=index>. Acesso: 11 mar. 2023.
- AMARO, G., FIDELIS, E., da SILVA, R. S., & de MEDEIROS, C. M. (2021). Concentração Espacial da Produção de Bananas (*Musa spp.*) no Brasil.
- ANANTHARAMAN; BEGUM. **Mass Transfer: Theory and Practice.** Tiruchirappalli: PHI Learning Private Limited, 2013. *E-book* (445 p.). ISBN 978-81-203-4169-2. Disponível em: https://moys.gov.iq/attachments/Mass_transfer_Theory_and_Practice.pdf. Acesso em: 12 mar. 2023.
- ANVISA. **Água mineral, adicionada de sais ou com sabor? Entenda.** 7 Apr. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2018/agua-mineral-adicionada-de-sais-ou-com-sabor-entenda#:~:text=Quais%20são%20os%20sais%20minerais,,%20magnésio,%20potássio%20e%20sódio.> Acesso em: 13 mai. 2023.
- ARANHA, Ana. **Mistura de agrotóxicos na água contínua sem controle; Fiocruz propõe maior rigidez.** 16 maio 2020. Disponível em: <https://www.brasildefato.com.br/2020/05/16/mistura-de-agrotoxicos-na-agua-continua-sem-controle-fiocruz-propoe-maior-rigidez>. Acesso em: 16 jun. 2022.
- Áreas Territoriais | IBGE.** Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/organizacao-do-territorio/estrutura-territorial/15761-areas-dos-municipios.html?=&t=o-que-e>. Acesso em: 30 mar. 2022.
- ATIBA-OYEWO; ONYANGO; WOLKERSDORFER. Synthesis and application of alginate immobilised banana peels nanocomposite in rare earth and radioactive minerals removal from mine water. **IET Nanobiotechnology**, v. 13, n. 7, p. 756-765, 8 ago. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2018.5399>. Acesso em: 7 jun. 2023.
- BATISTEL, Nathali Ribeiro. **Estudo de Adsorção de Cr(VI) em Coluna de Leito Fixo Utilizando Rejeito de Carvão de Beneficiamento de Moatize.** 2018. 86 p. Mestrado — UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018. Disponível

em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/194583/001093912.pdf?sequence=1>. Acesso em: 11 jun. 2022.

BEHLOUL, Mourad *et al.* Adsorption study of metribuzin pesticide on fungus *Pleurotus mutilus*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 119, p. 687-695, abr. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.07.005>. Acesso em: 14 jun. 2022.

CANADA, Health. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document – Metribuzin - Canada.ca**. Canada.ca. Disponível em: <<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-metribuzin.html#a2.2>>. Acesso em: 14 jun. 2022.

CANADA, Health. **Metribuzin in Drinking Water: Guideline Technical Document for Public Consultation - Canada.ca**. Canada.ca. Disponível em: <<https://www.canada.ca/en/health-canada/programs/consultation-metribuzin-drinking-water/document.html>>. Acesso em: 2 jun. 2022.

CARA, Irina Gabriela *et al.* Assessment of some straw-derived materials for reducing the leaching potential of Metribuzin residues in the soil. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 586-594, dez. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.141>. Acesso em: 16 jun. 2022.

CARA, Irina Gabriela *et al.* Environmental Remediation of Metribuzin Herbicide by Mesoporous Carbon—Rich from Wheat Straw. **Applied Sciences**, v. 11, n. 11, p. 4935, 27 maio 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/app11114935>. Acesso em: 16 jun. 2022.

CARNEIRO *et al.* **Dossiê ABRASCO: Um Alerta Sobre os Impactos dos Agrotóxicos na Saúde**. Rio de Janeiro / São Paulo: Expressão Popular, 2015. *E-book* (628 p.). ISBN 978-85-7743-256-1. Disponível em: https://www.abrasco.org.br/dossieagrototoxicos/wp-content/uploads/2013/10/DossieAbrasco_2015_web.pdf. Acesso em: 16 jan. 2023.

CELESTINO. **Princípios de Secagem de Alimentos**. Planaltina: EMBRAPA, 2010. *E-book* (49 p.). ISBN 1517-5111. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/77765/1/doc-276.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2023.

DALL AGNOL, Patricia. **AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIN EM MEIO AQUOSO POR ADSORÇÃO EM CASCA DE BANANA COMPARADO A ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL**. 19 maio 2021. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/26288>. Acesso em: 8 jun. 2022.

DERCO; VRANA (ed.). **Biosorption**. InTech, 2018. *E-book*. ISBN 9781789234725. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/intechopen.68261>. Acesso em: 30 mai. 2023.

ELMI, Fatemeh; DAMGHANI, Farshid Mohammadi; TALESHEI, Mojtaba Shokrollahzadeh. Kinetic and Isotherm Studies of Adsorption of the Metribuzin Herbicide on an Fe₃O₄/CNT@PDA Hybrid Magnetic Nanocomposite in Wastewater. **ACS Publications**,

16 mar. 2020. Disponível em: <https://doi-org.ez48.periodicos.capes.gov.br/10.1021/acs.iecr.9b07077>. Acesso em: 16 jun. 2022.

ESPECTROFOTÔMETRO UV VIS, aplicações e dicas de compra. Aqui. 23 mar. 2022. Disponível em: <https://www.splabor.com.br/blog/espectrofotometro-2/espectrofotometro-uv-vis-aplicacoes-e-uso/>. Acesso em: 16 jan. 2023.

EST: Banana facts. Disponível em: <<https://www.fao.org/economic/est/est-commodities/oilcrops/bananas/bananafacts/en/#.YlhESujMK3A>>. Acesso em: 14 abr. 2022.

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. **ETC/ICM Technical Report 1/2020: pesticides in European rivers, lakes and groundwaters – Data assessment.** [S. l.: s. n.], 2020. Disponível em: <https://www.eionet.europa.eu/etcs/etc-icm/products/etc-icm-report-1-2020-pesticides-in-european-rivers-lakes-and-groundwaters-data-assessment/@@download/file/Pesticides%20in%20European%20rivers,%20lakes%and%20groundwaters%20-%20Data%20assessment.pdf>. Acesso em: 14 jun. 2022.

FARIAS, M.B de *et al.* Fixed-bed adsorption of bisphenol A onto organoclay: Characterisation, mathematical modelling and theoretical calculation of DFT-based chemical descriptors. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 11, set. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106103>. Acesso em: 11 jun. 2022.

FERREIRA; PENA. ESTUDO DA SECAGEM DA CASCA DO MARACUJÁ AMARELO. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 12, n. 1, p. 15-28, 30 jun. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.15871/1517-8595/rbpa.v12n1p15-28>. Acesso em: 20 jan. 2023.

FOMINA, Marina; GADD, Geoffrey M. Bioresource Technology. **ELSEVIER**, v. 160, p. 12, 3 jan. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.102>. Acesso em: 11 jun. 2022.

GARBIN, Beatriz. Adsorção de Manganês de Águas Subterrâneas em Cascas e Biochar de Banana. 2018. 42 f. TCC (Graduação) – Curso de Engenharia Ambiental, Departamento Acadêmico de Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2018.

GETACHEW, T.; HUSSEN, A.; RAO, V. M. Defluoridation of water by activated carbon prepared from banana (*Musa paradisiaca*) peel and coffee (*Coffea arabica*) husk. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 6, p. 1857–1866, 2014. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s13762-014-0545-8>>. Acesso em: 7 jun. 2022.

GONZÁLEZ-LÓPEZ *et al.* A discussion on linear and non-linear forms of Thomas equation for fixed-bed adsorption column modeling. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, vol. 20, no. 2, p. 875-884, 6 Mar. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.24275/rmiq/fen2337>. Acesso em: 7 mai. 2023.

HAQ, Atta ul *et al.* **Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for the sorption of metribuzin from aqueous solution using banana peels, an agro-based biomass.** 12 abr. 2015. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/277613461_Kinetic_Equilibrium_and_Therm>

odynamic_Studies_for_the_Sorption_of_Metribuzin_from_Aqueous_Solution_Using_Banana_Peels_an_Agro-Based_Biomass>. Acesso em: 30 mai. 2022.

HELMENSTINE. **Hygroscopic Definition and Examples**. 14 July 2021. Disponível em: <https://sciencenotes.org/hygroscopic-definition-and-examples/>. Acesso: 13 mai 2023.

HILL, C. G.; ROOT, T. W. **Introduction to chemical engineering kinetics and reactor design**. Hoboken: Wiley, 2014.

IBAMA. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. 29 Nov. 22. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acessado em: 22 mai. 2023.

IMPRESA NACIONAL. **PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021 - DOU - Imprensa Nacional**. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562#:~:text=consumo%20de%20SAC.-,Art.,e%20demais%20disposi%C3%A7%C3%B5es%20deste%20Anexo.&text=II%20%2D%20as%20concentra%C3%A7%C3%B5es%20de%20ferro,4%20mg%2FL%2C%20respectivamente>>. Acesso em: 31 mar. 2022.

ISAAC O, K'Owino; OKELLO, Veronica A.; MASIKA, Kevin. Kinetics of Degradation of Metribuzin in aqueous solution using Zero Valent Iron Nanoparticles. **Journal of Al-Nahrain University**, v. 21, p. 9, 1 jun. 2018. Disponível em: <https://anjs.edu.iq/index.php/anjs/article/view/1710/1526>. Acesso em: 16 jun. 2022.

JAFARI *et al.* Experimental design for the optimization of paraquat removal from aqueous media using a fixed-bed column packed with Pinus Eldarica stalks activated carbon. **Chemosphere**, v. 291, p. 132670, mar. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132670>. Acesso em: 16 maio 2023.

KUMAR *et al.* Removal of Atrazine, Metribuzin, Metolachlor and Alachlor by Granular Carbon. **Journal of Environmental & Analytical Toxicology**, v. 03, n. 07, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000196>. Acesso em: 15 mai. 2023.

LAZZERI, Thais. **Agrotóxicos: Brasil libera quantidade até 5 mil vezes maior do que Europa**. 27 nov. 2017. Disponível em: <https://reporterbrasil.org.br/2017/11/agrotoxicos-alimentos-brasil-estudo/>. Acesso em: 16 jun. 2022.

LIU *et al.* Preparation, environmental application and prospect of biochar-supported metal nanoparticles: A review. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 388, p. 122026, Apr. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122026>. Acesso em: 30 mai 2023.
M. RUTHVEN, D. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: Wiley-Interscience, 1984.

MAHESHWARI, Utkarsh; GUPTA, Suresh. **Removal of Cr (VI) from wastewater using activated neem bark in a fixed-bed column: interference of other ions and kinetic modelling studies** Utkarsh. 9 fev. 2015. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2015.1030709?journalCode=tdwt20>. Acesso em: 11 jun. 2022.

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5. ed. New York: McGRAW-HILL, 1993. *E-book* (1154 p.). ISBN 0-07-

044844-2. Disponível

em: https://www.academia.edu/37476371/McCabe_W_L_Smith_J_C_Harriott_P_Unit_Operations_in_Chemical_Engineering. Acesso em: 8 jun. 2022.

NASA confirma dados da Embrapa sobre área plantada no Brasil. Disponível em:

<<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/30972114/nasa-confirma-dados-da-embrapa-sobre-area-plantada-no-brasil#:~:text=No%20Brasil%20contaram%2Dse%20apenas,1%2C87%20bilh%C3%A3o%20de%20hectares.>>. Acesso em: 30 mar. 2022.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 31 mar. 2022.

NIAZI, N. *et al.* **Environmental Materials and Waste Resource Recovery and Pollution Prevention.** ELSEVIER, 2016. *E-book* (725 p.). ISBN 978-0-12-803837-6. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803837-6.00007-X>. Acesso em: 14 jun. 2022.

OLIVEIRA, K; CABRAL, P; DA SILVA, R; *et al.* **REAPROVEITAMENTO DA CASCA DE BANANA PARA TRATAMENTO DE SOLUÇÕES AQUOSAS CONTENDO COBRE.** Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br/s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeqic2017/117.pdf>>. Acesso em: 29 mai. 2022.

PAVIA *et al.* **Introduction to Spectroscopy.** 4th ed. Bellingham: BROOKS/COLE Cengage Learning, 2009. *E-book* (708 p.). ISBN 978-0-495-11478-9. Disponível em: https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Introduction_to_Spectroscopy_4e_by_Pavia.pdf. Acesso em: 12 mai 2023.

PEREIRA, Niomar. Diagnósticos de câncer crescem de forma preocupante no Sudoeste do PR. **JORNAL DE BELTRÃO**, Francisco Beltrão, ano 33, n. 7.423, p. 15, 1 abr. 2022.

PERRY, Robert H.; GREEN, Don W.; MALONEY, James O. (ed.). **Perry's Chemical Engineers' Handbook.** 7. ed. McGraw-Hill, 1997. *E-book* (2582 p.). ISBN 0-07-115448-5. Disponível em: https://www.academia.edu/35127939/Perry_s_Chemical_Engineers_Handbook. Acesso em: 8 jun. 2022.

PIOL *et al.* Simultaneous removal of chromate and phosphate using different operational combinations for their adsorption on dolomite and banana peel. **Journal of Environmental Management**, v. 288, p. 112463, jun. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112463>. Acesso em: 7 jun. 2023.

PUBCHEM. **Metribuzin.** Disponível em:

<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Metribuzin#section=Structures>>. Acesso em: 29 mai. 2022.

PUBCHEM. **Sodium Hydroxide.** 26 Mar. 2003. Disponível

em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodiumhydroxide#section=Experimental-Properties>. Acesso em: 13 mai 2023.

ROCHA, Emily Crochiquia Lopes; PEREIRA, Paulo Roberto Alves. ANÁLISE DA PERDA DE CARGA E DA POROSIDADE EM LEITO FIXO. **Laboratory of Visual Communications**, v. 1, p. 5, 2019. Disponível em: <https://lcv.fee.unicamp.br/images/BTSym-19/Papers/204.pdf>. Acesso em: 25 mar. 2022.

ROHMAN *et al.* The use of FTIR and Raman spectroscopy in combination with chemometrics for analysis of biomolecules in biomedical fluids: A review. **Biomedical Spectroscopy and Imaging**, vol. 8, no. 3-4, p. 55-71, 27 Jan. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3233/bsi-200189>. Acesso em: 1 mai. 2023.

SAMIR, Derouiche; ASMA, Serouti; OM SELMA, Rezzag Mohcen. **Risk of Metribuzin (Triazinone Herbicide) on Hematological and Renal Structure and Function of Pregnant Rabbits**. 15 mar. 2019. Disponível em: <https://scialert.net/abstract/?doi=ajbs.2019.192.198>. Acesso em: 16 jun. 2022.

SAMIR, Derouiche; OM SELMA, Rezzag Mohcem; ASMA, Serouti. The Effect of Herbicide Metribuzin on Environment and Human: A Systematic Review. **Pharmaceutical and Biosciences Journal**, v. 8, p. 6, 1 jul. 2020. Disponível em: <https://pharmabiosciencejournal.com/index.php/pbj/article/view/1732/1242>. Acesso em: 15 jun. 2022.

SHAHBANDEH. **Production volume of bananas worldwide from 2010 to 2021**. 19 Jan. 2023. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/716037/global-banana-market-volume/#:~:text=Volume%20of%20bananas%20produced%20worldwide%202010-2021&text=This%20statistic%20shows%20the%20production,been%20generally%20increasing%20since%202010>. Acesso em: 28 mai. 2023.

SHERWANI; ARIF; KHAN. Modes of Action of Different Classes of Herbicides. **Herbicides, Physiology of Action, and Safety**. InTech, 2015. ISBN 9789535122173. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/61779>. Acesso em: 31 mai. 2023.

SILVA, Claudineia R.; GOMES, Taciana F.; ANDRADE, Graziela C. R. M.; *et al.* Banana Peel as an Adsorbent for Removing Atrazine and Ametryne from Waters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 10, p. 2358–2363, 2013. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23305150/>. Acesso em: 7 jun. 2022.

SIROTIK; BARTOŠOVÁ; LIPOVSKÝ. Spectrometric Determinations of Selected Herbicides in Modelled Aqueous Solutions. **Journal of Environmental Protection, Safety, Education and Management**, vol. 3, no. 6, p. 9, 2015. Disponível em: https://www.sszp.eu/wp-content/uploads/2015_No-6-3_Journal-JEPSEM_p-77__Sirotiak-Bartosova-Lipovsky_f-.pdf. Acesso em: 12 mai. 2023.

SONOBE. **Remoção de microcistina por filtros de carvão ativado granular: aplicação de modelos matemáticos para obtenção de parâmetros de dimensionamento**. 2018. Universidade de São Paulo, 2018. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-19062018-165550/>. Acesso em: 15 mai. 2023.

SPLABOR. **O Que é Granulometria? Conheça as Peneiras Granulométricas e Agitador**. 30 out. 2018. Disponível em: <https://www.splabor.com.br/blog/mesa-vibratoria-para-peneiras/o-que-e-granulometria-conheca-as-peneiras-granulometricas-e-seu>

agitador/#::~text=

Granulometria%20ou%20análise%20granulométrica,do%20produto%20e%20suas%20partículas. Acesso em: 20 jan. 2023.

STAVRINOU; AGGELOPOULOS; TSAKIROGLOU. A Methodology to Estimate the Sorption Parameters from Batch and Column Tests: The Case Study of Methylene Blue Sorption onto Banana Peels. **Processes**, v. 8, n. 11, p. 1467, 16 nov. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/pr8111467>. Acesso em: 7 jun. 2023.

STEGEHAKE, C.; RIESE, J.; GRÜNEWALD, M. Modeling and Validating Fixed-Bed Reactors: A State-of-the-Art Review. **ChemBioEng Reviews**, v. 6, n. 2, p. 28–44, 7 mar. 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). **R.E.D Facts Metribuzin**, 1998. Disponível em: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/fs_PC101101_1-Feb-98.pdf. Acesso em: 15 jun. 2022.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. **Metribuzin (Ref: DPX G2504)**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/469.htm>>. Acesso em: 14 abr. 2022.

VELAYUTHAM, Thiyagarajan. **The importance of water in our daily lives**. 12 abr. 2019. Disponível em: <https://www.indiahomehealthcare.com/blogpost/the-importance-of-water-in-our-daily-lives/>. Acesso em: 14 jun. 2022.

WANG *et al.* Role of biochar toward carbon neutrality. **Carbon Research**, vol. 2, no. 1, 16 Jan. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s44246-023-00035-7>. Acesso em: 30 mai 2023.

WORCH. **Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes, and Modeling**. De Gruyter, 2012. *E-book* (344 p.). ISBN 9783110240238. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/9783110240238>. Acesso em: 22 jun. 2023.

YAN; VIRARAGHAVAN; CHEN. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science & Technology**, v. 19, n. 1, p. 25-43, fev. 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1260/0263617011493953>. Acesso em: 6 jun. 2023.