

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

HELOISE BEATRIZ QUESADA

**ESTUDO DA BIOSSORÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA POR MEIO
DA CASCA DA SEMENTE DE *Moringa oleifera* Lam.**

CAMPO MOURÃO

2017

HELOISE BEATRIZ QUESADA

**ESTUDO DA BIOSSORÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA POR MEIO
DA CASCA DA SEMENTE DE *Moringa oleifera* Lam.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Ambiental, do Departamento Acadêmico de Ambiental, do Câmpus Campo Mourão, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Flávia Vieira da Silva Medeiros

Co-orientadora: Profa. Dra. Rosangela Bergamasco

CAMPO MOURÃO

2017



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Campo Mourão
Diretoria de Graduação e Educação Profissional
Departamento Acadêmico de Ambiental - DAAMB
Curso de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

ESTUDO DA BIOSSORÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA POR MEIO
DA CASCA DA SEMENTE DE *Moringa oleifera* Lam.

por

HELOISE BEATRIZ QUESADA

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 28 de novembro de 2017 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Profa. Dra. Flávia Vieira da Silva Medeiros

Prof. Dr. Eudes José Arantes

Profa. Dra. Morgana Suszek Gonçalves

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha família, que me apoiou desde o momento em que cogitei fazer o curso de Engenharia Ambiental e durante todas as tomadas de decisão, acompanhando toda a minha adaptação à nova vida e meu crescimento acadêmico. Aos meus pais por terem possibilitado meu estudo em outra cidade e por tantas idas e vindas de Campo Mourão. À minha mãe, em especial, por estar comigo em todos os momentos que sentia saudade de casa e por me ajudar em toda e qualquer dificuldade. Também aos meus avós, por todas as orações para que pudesse tirar boas notas, para que pudesse chegar em casa com segurança e tantas outras situações.

Agora aos amigos: agradeço aos que fazem parte da minha vida desde antes da universidade (A se citar Isabella, minha querida amiga de infância, Caroline, Fernanda, Giovani, Daniella e Lucas) e aos que conquistei durante os 5 anos de UTFPR, principalmente Guilherme R., Guilherme G., Larissa e Ana Flávia, companheiros de tantas horas de estudo, intervalos, almoços, etc. Também não poderia me esquecer de citar Laís, que me inspirou e ensinou sobre as rotinas de laboratório, contribuindo para minha paixão pela pesquisa. Tainara, por ter sido mais que uma companheira de apartamento, e sim minha verdadeira amiga. Renata, por ter “me seguido” e desde então ser tão importante pela companhia, amizade e parceria dentro e fora da universidade. Flávio, pela compreensão, paciência, carinho e companhia, inclusive para as incontáveis horas de estudo.

Agradeço aos professores que tive durante os anos de graduação, por todo conhecimento passado e exemplos de comportamento profissional. Em especial ao professor Eudes, que é exemplo de profissional e ser humano, pela humildade, inteligência, ética e atenção para com os alunos.

Em relação ao meu último ano de graduação, tão imprevisível, e ao meu trabalho de conclusão de curso propriamente dito, devo agradecer à minha orientadora Flávia, por ter me orientado e oferecido tantas oportunidades para que pudesse seguir a sonhada carreira acadêmica. Também à minha co-orientadora Rosângela, por ter me acolhido e confiado sem pensar duas vezes, inclusive na pós-graduação. À minha banca, professora Morgana e Eudes, escolhidos pelo conhecimento e profissionalismo, por toda a contribuição e interesse pelo meu projeto.

Em especial ao Luís, que foi pego de surpresa ao descobrir que teria uma nova “IC” e não mediu esforços e paciência para me dar todo e qualquer tipo de explicação, se tornando um grande amigo desde então. Em especial também a Charleston, que acabou por consequência sendo tão importante para meu crescimento acadêmico. Aos dois, por toda a experiência, conhecimento, maturidade e amizade. Na etapa final, meus agradecimentos ao Rodrigo, pela paciência, interesse e esclarecimentos sobre a temida termodinâmica.

Agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, que forneceu toda a estrutura para minha formação acadêmica, e à Universidade Estadual de Maringá, pela realização do meu Trabalho de Conclusão de Curso.

Por fim, agradeço a Deus, que me permitiu concluir essa etapa e me guiou, colocando em meu caminho todas as pessoas citadas e não citadas, fundamentais em minha vida.

RESUMO

QUESADA, H. B. **Estudo da biossorção do herbicida atrazina por meio da casca da semente de *Moringa oleifera* Lam.** Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2017.

Uma grande quantidade de poluentes orgânicos e inorgânicos encontra-se em quantidades consideráveis em corpos hídricos, e por vezes apresentam resistência à degradação biológica ou não são removidos efetivamente por métodos de tratamento físico-químicos, como o caso do herbicida atrazina. A adsorção é considerada uma boa alternativa para remoção de poluentes, devido ao baixo custo e facilidade de operação. Considerando o exposto, o objetivo do trabalho foi estudar a biossorção de atrazina por meio de cascas de moringa em amostras aquosas. As cascas foram preparadas e tratadas química e termicamente. Então, foram realizados ensaios cinéticos no período de 24h, utilizando 0,3g de adsorvente em contato com 25 mL de solução de atrazina 5 mg L^{-1} . Foram ajustados os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais. Para as isotermas de adsorção, foi variada a concentração de atrazina de 2 a 15 mg L^{-1} e a temperatura de 25 a 45°C . Foram ajustados os modelos de Langmuir e Freundlich. Também foram calculados os parâmetros termodinâmicos: energia livre de Gibbs, entalpia e entropia. No estudo cinético foi observada a máxima remoção de 98,4%, equilíbrio alcançado em 480 min e melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem. No estudo das isotermas, pôde ser verificado que o processo foi favorecido pelo aumento da temperatura. Os valores dos parâmetros termodinâmicos indicaram que a biossorção ocorreu de forma espontânea, endotérmica e reversível. Conforme os resultados obtidos pôde-se comprovar o potencial de biossorção do herbicida atrazina por meio das cascas das sementes de *Moringa oleifera* Lam.

Palavras-chave: Poluição hídrica. Poluentes emergentes. Atrazina. Biossorção. *Moringa oleifera* Lam.

ABSTRACT

QUESADA, H. B. **Study of atrazine biosorption by *Moringa oleifera* Lam. seed shells.** Conclusion major assignment (Environmental Engineering) – Federal University of Technology – Paraná. Campo Mourão, 2016.

A wide range of organic and inorganic pollutants are found at considerable numbers in water resources, and sometimes they manifest some resistance to biological degradation and are not effectively removed by physico-chemical treatments, as in the case of the herbicide named Atrazine. The adsorption process has been considered as a good alternative for contaminants removal due to its low cost and easy operation. Thus, the objective of this work was to study the biosorption of Atrazine by shells of *Moringa oleifera* Lam. seeds in aqueous samples. The shells were chemically and thermally treated. Then, kinetics tests of 24 hours were performed using 0.3 g of the adsorbent previously prepared, in contact with 25 mL of 5 mg L⁻¹ Atrazine solution. The pseudo-first and pseudo-second order models were fitted to the experimental data obtained. For the adsorption isotherms, it was considered the concentration of 2 to 15 mg L⁻¹ and the temperature from 25 to 45 °C. Freundlich and Langmuir models were fitted to experimental data. In addition, it was calculated the thermodynamics parameters: Gibbs free energy, enthalpy and entropy. In the kinetics study, the maximum removal observed was 98.4%, the equilibrium reached in 480 min and the best fitting model was the pseudo-second order model. In the isotherms study, it was observed that the process was favored by the increase of temperature. The values of thermodynamics parameters indicated that the biosorption occurred spontaneously, endothermic and reversible. According to the results, it was verified the high potential of Atrazine biosorption by *Moringa oleifera* Lam seed shells.

Palavras-chave: Water pollution. Emerging pollutants. Atrazine. Biosorption. *Moringa oleifera* Lam.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural da atrazina.....	12
Figura 2 – Processo de adsorção.	14
Figura 3 – Formas possíveis de isotermas de adsorção	17
Figura 4 – Moringa oleifera Lam. (A) Árvore, (B) Flores, (C) Vagens, (D) Casca da semente, (E) Semente.....	20
Figura 5 – Curva de calibração de concentração de atrazina construída em espectrofotômetro.....	26
Figura 6 – Microscopia eletrônica de varredura da casca de semente de <i>Moringa oleifera</i> Lam. in natura	27
Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura da casca de semente de <i>Moringa oleifera</i> Lam. após tratamento térmico e químico	28
Figura 8 – Dados experimentais do estudo cinético de biossorção de atrazina.....	29
Figura 9 – Ajustes dos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais.....	30
Figura 10 – Isotermas de adsorção de atrazina utilizando cascas de semente de <i>Moringa oleifera</i> Lam. tratadas química e termicamente.....	32
Figura 11 - Gráfico de $\ln k_0$ vs $1/T$ para a adsorção de atrazina em cascas de semente de <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições experimentais utilizadas no estudo cinético da bioissorção de atrazina.....	23
Tabela 2 - Condições experimentais utilizadas no estudo de equilíbrio da bioissorção de atrazina.....	24
Tabela 3 - Valores de R^2 dos ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais de bioissorção de atrazina .	30
Tabela 4 – Valores de R^2 dos ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais de bioissorção de atrazina.....	33
Tabela 5 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de atrazina.....	34
Tabela 6 – Cálculo da energia livre de Gibbs para as temperaturas analisadas: 25, 35 e 45°C	43
Tabela 7 – Cálculo da Entalpia e Entropia.....	44

LISTA DE EQUAÇÕES

(1) Equação cinética de pseudo-primeira ordem.....	15
(2) Equação cinética de pseudo-segunda ordem	16
(3) Equação de Langmuir.....	18
(4) Equação de Freundlich.....	18
(5) Equação de Van't Hoff.....	19
(6) Equação da Energia Livre de Gibbs.....	20
(7) Equação da porcentagem de remoção	24
(8) Equação da quantidade adsorvida no tempo t.....	24
(9) Equação da capacidade de remoção no equilíbrio.....	24
(10) Equação da concentração de atrazina	26

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 OBJETIVOS.....	9
2.1 Objetivo geral	9
2.2 Objetivos específicos.....	9
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
3.1 Poluentes Emergentes.....	10
3.2 Agrotóxicos	10
3.3 Atrazina	11
3.5 Adsorção.....	13
3.5.1 Equilíbrio de adsorção.....	15
3.5.2 Cinética de adsorção.....	15
3.5.2 Isotermas de equilíbrio	16
3.5.3 Termodinâmica de adsorção	19
3.6 Moringa oleifera Lam.	20
4 MATERIAL E MÉTODOS	22
4.1 Preparo da casca de <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	22
4.2 Tratamento químico e térmico da casca <i>Moringa oleifera</i> Lam.	22
4.3 Microscopia eletrônica de varredura	23
4.4 Estudo cinético da bioadsorção de atrazina.....	23
4.5 Isotermas de equilíbrio e termodinâmica.....	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1 Curva de calibração de concentração de atrazina	26
5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	27
5.2 Estudo cinético da bioadsorção de atrazina.....	28
5.3 Isotermas de equilíbrio e termodinâmica.....	31
6 CONCLUSÃO	36
APÊNDICE I.....	43

1 INTRODUÇÃO

Os impactos ambientais de origem antrópica podem ser identificados de maneira simples através da avaliação de parâmetros da qualidade das águas superficiais. A mensuração destes, como metais pesados, fósforo e moléculas de agrotóxicos auxilia na determinação do nível de poluição do curso hídrico (RHEINHEIMER et al., 2003). Uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos encontram-se em quantidades consideráveis no corpo hídrico, e por vezes apresentam resistência à degradação biológica ou não são removidos efetivamente por métodos de tratamento físico-químicos (Nascimento et al., 2013).

Considerando a poluição por agrotóxicos, sabe-se que a agricultura é uma significativa fonte de poluentes. A agricultura moderna, visando constante elevação de produtividade e maximização dos lucros, utiliza uma carga elevada de agroquímicos, principalmente herbicidas, inseticidas e fungicidas (GRÜTZMACHER et al., 2008). Segundo dados levantados pela Agência Nacional das Águas (ANA) (2012), a contaminação das águas superficiais por estas substâncias ocupava o segundo lugar, perdendo apenas para a contaminação por esgotos domésticos (BRASIL, 2012).

Dentre os herbicidas utilizados no Brasil, a atrazina ([2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-1, 3,5-triazina]) é empregada principalmente nas culturas de cana-de-açúcar e milho (ÁVILA et al., 2009). Essa substância possui alto potencial de lixiviação, o que caracteriza sua capacidade de contaminação das águas subterrâneas e superficiais (CARMO, 2013).

A exposição prolongada de seres humanos ao herbicida atrazina foi alvo de vários estudos, que advertem sobre os riscos deste à saúde, afetada principalmente devido aos sistemas reprodutivos e de desenvolvimento (HOMEM, 2016). No Brasil, a Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde, classifica este herbicida como uma das substâncias químicas que representam risco à saúde (BRASIL, 2011).

Devido à característica recalcitrante, há uma grande dificuldade de remoção efetiva da atrazina, sendo os processos contidos nas estações convencionais de tratamento de efluentes e água insuficientes (PETROVIK et al., 2003). A adsorção é considerada uma das melhores alternativas para remoção de poluentes orgânicos solúveis e insolúveis, considerando sua natureza universal, baixo custo e facilidade

de operação. Basicamente, esse processo é a acumulação de uma substância, no caso, poluente, na superfície de adsorvente sólido (ALI et al., 2012).

Atualmente há o interesse na transformação de resíduos sólidos orgânicos em adsorventes para a remoção de diversos micropoluentes (SCHRÖDER et al., 2011). Tendo em vista tal constatação, é possível enquadrar as cascas de *Moringa oleifera* Lam. como adsorvente de interesse. Esta é uma planta de porte médio, de origem indiana. Suas sementes têm sido frequentemente utilizadas como coagulante no tratamento de água para abastecimento, sendo a casca um resíduo. Estudos prévios indicaram alto potencial das cascas na remoção de poluentes em amostras aquosas, tais como metais e compostos orgânicos (AKHTAR et al., 2007).

Considerando o exposto, o objetivo do presente trabalho é estudar o potencial de biossorção do herbicida atrazina por meio da casca de *Moringa oleifera* Lam. em amostras aquosas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar o potencial de biossorção do herbicida atrazina por meio da casca de *Moringa oleifera* Lam. em amostras aquosas.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar o adsorvente a partir das cascas de *Moringa oleifera* Lam.;
- Caracterizar o adsorvente através da microscopia eletrônica de varredura;
- Realizar o estudo cinético de biossorção de atrazina;
- Realizar o estudo de isotermas de equilíbrio;
- Definir os parâmetros termodinâmicos do adsorvente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poluentes Emergentes

Poluentes emergentes são definidos como qualquer composto químico presente em uma variedade de produtos comerciais utilizados em grandes quantidades diariamente, tais como medicamentos, embalagens de alimentos, produtos de higiene, agrotóxicos e aditivos industriais. Os poluentes emergentes, apesar de não avaliados periodicamente, apresentam risco à saúde humana e também ao meio ambiente (LA FARRÉ et al., 2008; PETROVIK, 2003).

Ao contrário dos poluentes orgânicos persistentes, os poluentes emergentes não necessitam persistir no ambiente para que sejam causados efeitos negativos, visto que sua alta capacidade de transformação e remoção é compensada pela introdução contínua no ambiente (PETROVIK, 2003).

Uma vez no ambiente, esses poluentes são distribuídos, e alcançam os corpos hídricos, o que se torna um problema para as Estações de Tratamento de Água e posteriormente Efluentes, que em sua maioria não são efetivas na remoção desses tipos de substâncias (PETROVIK, 2003). Ao alcançarem as Estações de Tratamento de Água e Efluentes, podem reagir com os químicos sintéticos, formando outros produtos impactantes ao ecossistema, por vezes mais tóxicos e persistentes (LA FARRÉ et al., 2008).

3.2 Agrotóxicos

No Brasil, a Lei nº 7802/89, também conhecida como “Lei dos agrotóxicos” define os mesmos como produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, cuja finalidade é alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos. Também são incluídos substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 1989).

A agricultura moderna, visando constante elevação de produtividade e maximização dos lucros, utiliza uma carga elevada de agroquímicos, principalmente herbicidas, inseticidas e fungicidas (GRÜTZMACHER et al., 2008). O aumento da produtividade na agricultura é fator principal do crescente uso de pesticidas,

ocasionando impactos ambientais que comprometem a sustentabilidade dos ecossistemas agrícolas, a médio e longo prazo (HOMEM, 2016).

Sobre a classificação dos agrotóxicos, existem diversas classes químicas, como por exemplo os organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, organonitrogenados, triazinas e benzimidazóis. De acordo com o organismo alvo, os pesticidas são classificados em inseticidas, fungicidas, herbicidas, acaricidas, entre outros (RIBEIRO et al., 2008). Quanto à toxicidade, os agrotóxicos estão divididos em quatro classes toxicológicas. A classe I abrange os compostos considerados extremamente tóxicos; a II, os altamente tóxicos, a III, os medianamente tóxicos e a IV, os pouco tóxicos. (SANTOS; SANTOS, 2009).

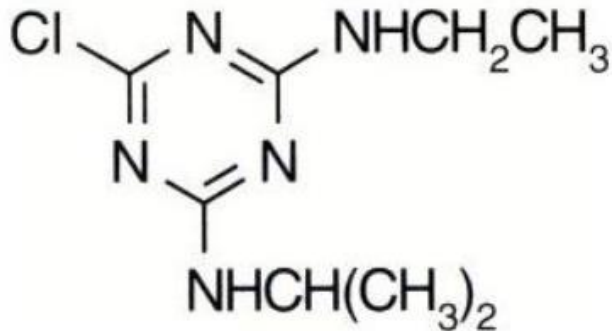
Agrotóxicos, quando utilizados corretamente, causam pouco impacto adverso no meio ambiente. Porém, quando utilizados de maneira indiscriminada e sem as devidas precauções e cuidados em relação a manipulação, produção, estocagem e destino final, põe em risco não só o meio ambiente, mas também a saúde das pessoas que de alguma forma entram em contato com tais produtos. Traços de resíduos de pesticidas encontram-se presentes no solo, água, ar e alimentos, podendo ser perigosos à saúde humana e ao meio ambiente (CASSAL et al., 2013).

Alguns tipos de agrotóxicos podem persistir no ambiente, oferecendo riscos a espécies animais por sua toxicidade e possibilidade de bioacumulação. Efeitos ecotoxicológicos e toxicológicos a longo prazo são pouco conhecidos, devido, em parte, ao fato de que os agrotóxicos pertencem a famílias de substâncias de estruturas químicas muito diferentes, o que dificulta a generalização dos efeitos, inclusive para pesticidas de um mesmo grupo químico. Isso leva à necessidade de considerar cada caso particularmente (MILHOME et al., 2009).

3.3 Atrazina

A atrazina ([2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-1, 3,5-triazina]) é um herbicida pertencente ao grupo das triazinas. Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 1. Ela foi introduzida em 1950, e desde então possui ampla aplicação na agricultura. No Brasil, a atrazina é empregada principalmente nas culturas de cana-de-açúcar e de milho, porém são utilizadas também em culturas de abacaxi, milheto, pinus, seringueira, sisal e sorgo (ÁVILA et al., 2009; STEINBERG; SPIESER, 1995; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2016).

Figura 1 - Fórmula estrutural da atrazina.



Fonte: Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2016).

O herbicida em questão é utilizado para controlar ervas daninhas, inibindo seu crescimento pela interferência da atividade fotossintética das mesmas (STEINBERG; SPIESER, 1995). Nos últimos anos, têm-se discutido sobre sua persistência no meio ambiente e malefícios à saúde humana. Graymore, Stagnitti e Allinson (2001) afirmaram que a atrazina possui alta capacidade de persistência no ambiente, em condições climáticas frias e secas e em pH estável.

Essa substância possui moderada solubilidade em água (33 mg L^{-1}), alto potencial de lixiviação, e baixa biodegradabilidade, características que justificam sua capacidade de contaminação das águas subterrâneas e superficiais (CARMO, 2013; USEPA, 2012). Milhome et al. (2009) considera que a atrazina possui alto potencial de contaminação de águas subterrâneas e superficiais. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) classifica a atrazina como medianamente tóxica (Classe III) (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2016).

Em vários países da Europa a utilização da atrazina nas lavouras é proibida. Na Alemanha, a proibição está em vigência desde 1991, ano em que foi comprovado, mediante monitoramentos de análises de água, que os níveis de concentração do pesticida excederam os limites permitidos pela legislação. Estudos mostraram que dez anos depois de banida, concentrações consideráveis de atrazina ainda encontram-se nas águas subterrâneas na Alemanha (TAPPE et al., 2002).

A exposição prolongada de seres humanos ao herbicida atrazina foi alvo de vários estudos, que advertem sobre os riscos deste à saúde, afetada principalmente nos sistemas reprodutivos e de desenvolvimento (HOMEM, 2016). No Brasil, a Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de

potabilidade, classifica a atrazina dentre várias outras substâncias químicas que representam risco à saúde. O valor máximo permitido de atrazina presente para que a água se enquadre no padrão de potabilidade recomendado é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

3.5 Adsorção

A adsorção pode ser definida como uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual certos sólidos possuem habilidade de concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas (GOMIDE, 1988). Considerando tal afirmação, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável é a adsorção. Por essa razão, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

O mecanismo de adsorção pode ser explicado a partir de três etapas consecutivas (NASCIMENTO et al., 2014):

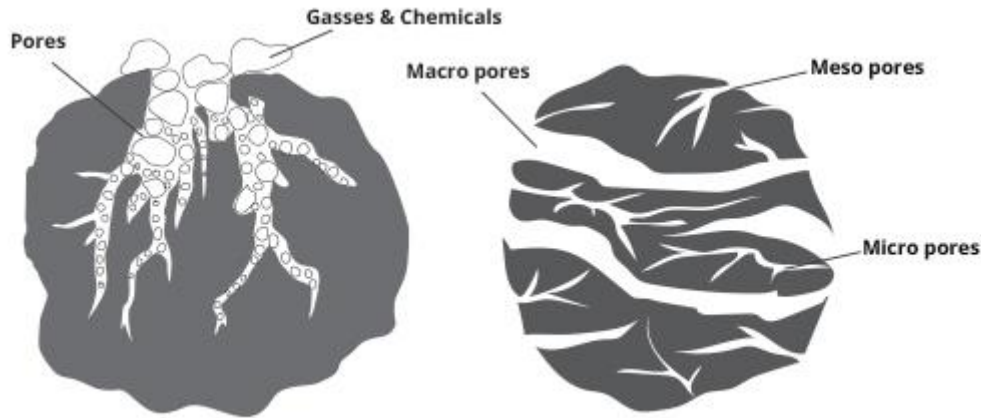
- a) Transferência de massa externa: corresponde à transferência de moléculas do fluido para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula.
- b) Difusão no poro: etapa ocasionada pela difusão de moléculas do fluido para o interior dos poros.
- c) Difusão na superfície: etapa que corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Em relação ao tratamento de água, o processo ocorre entre um adsorvente sólido e a água contaminada. O poluente é chamado de adsorbato e o sólido, adsorvente. A adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas e águas residuárias, sendo empregada a fim de reduzir os níveis de compostos tóxicos no meio ambiente a valores toleráveis (MOREIRA, 2008). As principais vantagens da adsorção referem-se à sua natureza universal, baixo custo, facilidade de operação e eficiência, pois a capacidade de remoção pode superar 99,9%. (ALI; ASIM; KHAN, 2012).

Na Figura 2 pode ser observado o acúmulo de gases e substâncias químicas (adsorbato) na superfície de um sólido poroso (adsorvente), esquematizando o processo de adsorção. A figura ainda diferencia três tipos de poros: macro, meso e

microporos. Segundo Ruthven (1984), os macroporos possuem tamanho maior que 500 Å, os mesoporos, entre 20 e 500 Å e os microporos, menor que 20 Å.

Figura 2 – Processo de adsorção.



Fonte: AquaCache (s/d).

Quando o adsorvente é proveniente de material biológico, o processo pode ser denominado biossorção. Nesse processo, além da adsorção, podem ocorrer também mecanismos de absorção, troca iônica, complexação e precipitação (GADD, 2009). Porém, a biossorção de pesticidas utilizando biomassa inativa (não viva) pode ser explicada pelo mecanismo de adsorção, podendo-se desconsiderar outros processos (AKSU, 2005). A biossorção de poluentes pode ser afetada por vários fatores físicos e químicos, dentre eles a concentração inicial do contaminante, temperatura, pH, dosagem de biossorvente, granulometria do biossorvente e a velocidade de agitação (SOUZA, 2016).

Considerando que todos os materiais biológicos possuem afinidade com metais e outros poluentes, os tipos de biomassa com potencial de biossorção são várias (GADD, 2008). A escolha de um bom adsorvente deve-se basear em suas características. Para bons resultados de adsorção, o mesmo deve conter elevado conteúdo de carbono, resistência à abrasão, estabilidade térmica e poros de diâmetro pequeno, o que resulta na elevação da superfície de contato, e, portanto, na capacidade de adsorção (ALI; ASIM; KHAN, 2012).

3.5.1 Equilíbrio de adsorção

A análise do equilíbrio de adsorção é necessária para o entendimento do processo de adsorção. Quando o adsorbato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons fluem do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. É nesse momento que o sistema atinge o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada (NASCIMENTO et al., 2014).

3.5.2 Cinética de adsorção

A taxa de adsorção é um importante fator para a seleção do adsorvente, portanto a cinética deve ser considerada. A cinética explica o quão rápido a reação química ocorre e ainda indica os fatores que afetam a taxa de reação (CRINI; BADOT, 2008). Os fatores que influenciam na velocidade do processo são: temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorbato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO, 2014).

A cinética de biossorção pode ser analisada por meio de modelos matemáticos que ofereçam perspectivas sobre os mecanismos de adsorção, como superfície de adsorção, reações químicas e mecanismos de difusão. Os modelos mais utilizados são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (SOUZA, 2016; CRINI; BADOT, 2008).

O modelo pseudo-primeira ordem, ou modelo de Lagergren, foi criado em 1898 para a adsorção de ácido oxálico e ácido malônico por carvão. Lagergren foi o primeiro a descrever a adsorção em sistemas líquido-sólidos baseados na capacidade do sólido (HO, 2004). O modelo indica que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos de sólido. A equação encontrada por Lagergren (1898) pode ser expressa pela Equação 1.

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

Onde:

q_t = Capacidade de adsorção no tempo t (mg.g^{-1});

q_e = Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1});

t = Tempo de reação (min) ;

k_1 = Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

O modelo pseudo-segunda ordem foi desenvolvido por Ho e McKey (1999) e assume que a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Os autores expressaram a equação do modelo pseudo-segunda ordem, que pode ser escrita assim como a Equação 2.

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

Onde:

q_t : Capacidade de adsorção no tempo t (mg.g^{-1});

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

t : Tempo de reação (min);

k_2 : Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

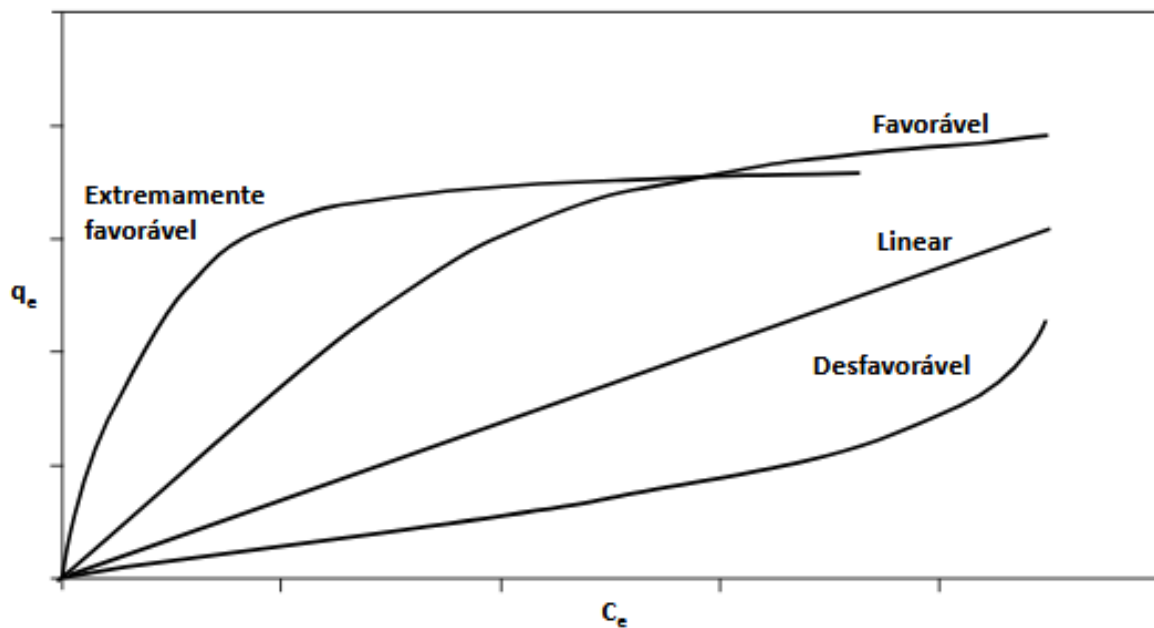
3.5.2 Isotermas de equilíbrio

As isotermas de adsorção descrevem como os poluentes interagem com o material adsorvente, sendo, portanto, importantes para a otimização do uso do mesmo. Além disso, é um estudo útil para se encontrar a máxima capacidade de adsorção, a energia de adsorção e verificar se o processo ocorre em mono ou multicamada. Matematicamente, a isoterma de adsorção é a representação gráfica da relação entre a quantidade adsorvida por uma unidade de massa do adsorvente e a quantidade restante de adsorbato, num ensaio à temperatura constante, na condição de equilíbrio. (CRINI; BADOT, 2008; ZOLGHARNEIN et al., 2011; RANGABHASHIYAM et al., 2014).

O estudo das isotermas verifica a influência da temperatura no processo. Esta afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção, já que o aumento da temperatura pode ocasionar um acréscimo de energia cinética e mobilidade das espécies do adsorbato (NASCIMENTO et al., 2014). Ainda, o aumento de temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorbato (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006).

Os gráficos de isotermas de adsorção podem ter diferentes formas, as quais podem indicar se a adsorção ocorre de maneira extremamente favorável, favorável, linear e desfavorável (Figura 3).

Figura 3 – Formas possíveis de isotermas de adsorção



Fonte: Nascimento et al. (2014), adaptado de Moreira (2008).

Existem vários modelos matemáticos utilizados para descrever o processo de adsorção com relação às isotermas, dentre os mais utilizados, Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir baseia-se na suposição que existe um número definidos de sítios ativos e não há competição entre eles, sendo então a probabilidade de adsorção em um sítio ativo independente da ocupação do sítio vizinho. Assim, a adsorção máxima corresponde à monocamada saturada de moléculas de adsorbato na superfície do adsorvente (EASTOE; DALTON, 2000). Este modelo é apresentado pela Equação 3 (LANGMUIR, 1916).

$$q_e = \frac{q_m b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (3)$$

Onde:

q_m : Capacidade máxima de adsorção (mg de adsorbato / g de biossorvente);

b_L : Constante isotérmica de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$);

C_e : Concentração de equilíbrio do adsorbato na solução ($mg \cdot L^{-1}$).

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução a partir de características empíricas. O modelo aplica-se a superfícies heterogêneas, e, portanto, não traz suposições quanto à capacidade de adsorção de uma monocamada e assume interação entre as moléculas adsorvidas (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996; DIZGE et al., 2008). Pode ser representado pela Equação 4 (FREUNDLICH, 1906):

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Onde:

q_e : Quantidade adsorvida ($mg \cdot g^{-1}$);

k_F : Constante isotérmica de Freundlich ($mg \cdot L^{-1} \cdot (L \cdot g^{-1})^{1/n}$);

C_e : Concentração de equilíbrio do adsorbato na solução ($mg \cdot L^{-1}$);

n : constante característica relacionada com a intensidade ou grau de favorabilidade de adsorção.

É possível ajustar os modelos descritos acima de forma não linearizada, como nas Equações 3 e 4, ou de forma linearizada. Segundo Lima (2009), a desvantagem de transformar uma equação não linear em linear é que, além do parâmetro perder sua interpretação intrínseca, pode ser que a estrutura e distribuição do erro se alterem. Isto é, se os erros do modelo original satisfazem as suposições usuais de normalidade, independência e homogeneidade da variância, os erros do novo modelo normalmente não satisfazem essas suposições.

3.5.3 Termodinâmica de adsorção

Considerando que o movimento é uma propriedade intrínseca da matéria e a energia é a grandeza que caracteriza o movimento, é possível entender que as transformações, sejam elas físicas ou químicas, estão associadas à variações energéticas. A termodinâmica é parte das ciências físicas que examina tais variações (NASCIMENTO, 2014).

As características de adsorção de um material podem ser expressas quanto aos parâmetros termodinâmicos, como Energia Livre de Gibbs, Entalpia e Entropia. Esses são parâmetros termodinâmicos importantes para estudo do mecanismo de adsorção que pode confirmar a viabilidade, espontaneidade e troca de calor para o processo de biossorção (ZOLGHARNEIN et al., 2011).

Esses parâmetros são afetados por mudanças de temperatura e podem ser calculados com a utilização do coeficiente de equilíbrio termodinâmico obtido a diferentes temperaturas e concentrações (CRINI; BADOT, 2008). Os parâmetros termodinâmicos são calculados pela Equação 5 (VAN'T HOFF, 1884).

$$\ln K_0 = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5)$$

Onde:

ΔH : Entalpia ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$);

ΔS : Entropia ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);

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

T: Temperatura (K);

K_0 : Constante de equilíbrio, dada por $C_e - C_0 / C_e$.

Os valores de ΔH e ΔS são calculados contruindo o gráfico de $\ln K_c$ por $1/T$. O valor da entalpia pode ser encontrado através do coeficiente angular da curva e a entropia, do coeficiente linear. A energia livre de Gibbs (ΔG) em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, é estimada pela Equação 6:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_0 \quad (6)$$

O valor da energia livre de Gibbs relaciona-se com a espontaneidade da reação, sendo que valores negativos indicam que a reação é espontânea e valores positivos indicam que para que a reação prossiga, é necessária entrada de energia (CRINI; BADOT, 2008).

3.6 *Moringa oleifera* Lam.

A *Moringa oleifera* Lam. é uma planta de tamanho médio pertencente à família Moringaceae (Figura 4). É originária do norte da Índia, porém encontrada no Egito, Filipinas, Tailândia, Malásia, Paquistão, Singapura, Cuba, Jamaica e Nigéria. A planta cresce em quase todos os tipos de solo e principalmente em planícies tropicais (RAMACHANDRAN; PETER; GOPALAKRISHNAN, 1980; SUNDARAJ et al., 1970).

Figura 4 – *Moringa oleifera* Lam. (A) Árvore, (B) Flores, (C) Vagens, (D) Casca da semente, (E) Semente.



Adaptado de: Araújo et al. (2013) e Dhakar et al. (2011)

A *Moringa oleifera* Lam. possui diversos usos, principalmente na culinária e medicina fitoterápica. Quase todas as partes da planta (folhas, flores, sementes, raízes e cascas) podem ser utilizadas como alimento, fins medicinais e terapêuticos, preparação de cosméticos, lubrificantes mecânicos e para elaboração potencial de biodiesel (RAMACHANDRAN; PETER; GOPALAKRISHNAN, 1980; GHASI; NWOBODO; OFILI, 2000; NDABIGENGESERE E NARASIAH, 1998; FUGLIE, 2001; ABALIWANO et al., 2008).

Há alguns anos tem-se estudado o potencial de suas sementes como coagulante e auxiliar de floculação no tratamento de água devido ao seu conteúdo proteico e seu potencial de adsorção de poluentes orgânicos (AKHTAR, 2007). Diversos pesquisadores têm concluído que estas se destacam como um dos mais promissores coagulantes naturais (AMAGLOH; BENANG, 2009; MADRONA et al., 2010; PRITCHARD et al., 2010; NISHI et al., 2011).

Considerando a utilização das sementes de moringa na adsorção de poluentes, é possível enquadrar suas cascas como um resíduo. Portanto, essas podem ser consideradas como adsorvente de interesse, já que atualmente visa-se a transformação de resíduos sólidos orgânicos em adsorventes para a remoção de diversos micropoluentes (SCHRÖDER et al., 2011).

Relacionando sua composição com o potencial de adsorção, a vagem e a casca de moringa são compostas principalmente por lignina, hemicelulose e celulose, além de conter vários aminoácidos, ácidos graxos, vitaminas, compostos glucosinolatos e fenólicos. Como consequência, em sua composição existe vários grupos funcionais como alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, fenólicos, ligações éter e grupos aminos. Estes grupos têm forte capacidade de ligação atuando como sítios ativos no processo de adsorção, o que indica o potencial das cascas e vagem como biossorventes (POLLARD et al., 1995; PAGNANELLI et al., 2003; MELESSE; BERIHUN, 2013).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os processos e experimentos relativos às seções 4.1, 4.2, 4.4 e 4.5 foram realizados no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental da Universidade Estadual de Maringá – Campus Sede. As sementes de *Moringa oleifera* Lam. foram adquiridas da Universidade Federal de Aracaju, em Aracaju – SE.

4.1 Preparo da casca de *Moringa oleifera* Lam.

Primeiramente foram selecionadas sementes saudáveis de *Moringa oleifera* Lam., cujas cascas foram retiradas manualmente. Então, essas foram trituradas em liquidificador industrial (Poli LS04MB), lavadas por imersão em água deionizada à aproximadamente 45°C e secas em estufa micro processada com circulação de ar (SX CR/42) à 105°C por um período aproximado de 12h. A metodologia foi adaptada de Akhtar et al. (2007).

4.2 Tratamento químico e térmico da casca *Moringa oleifera* Lam.

O tratamento químico foi realizado com a agitação das cascas primeiramente em contato com metanol 0,1M durante 4h, em agitador mecânico. Após tríplice lavagem com água deionizada, as mesmas foram agitadas em contato com ácido nítrico 0,1M durante 4h. Após esse período, foi realizada a tríplice lavagem novamente. Esse processo possui função de remover a matéria orgânica e inorgânica da superfície do adsorvente (AKHTAR et al., 2007).

O tratamento térmico foi realizado em forno mufla (Forno Jung 10.012) a 300°C durante o período de 1h, visando o aumento da área superficial (AKHTAR, 2007). Após atingir a temperatura ambiente, o adsorvente foi colocado em um dessecador e separado por tamanho de partícula por meio de peneiramento. As peneiras utilizadas possuíam abertura de 850 µm, 500 µm, 350 µm e 250 µm. O tamanho selecionado para os experimentos de adsorção foi o de 500 µm, baseado no estudo realizado por Coldebella et al. (2017).

4.3 Microscopia eletrônica de varredura

A fim de caracterizar estruturalmente o adsorvente, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com auxílio do equipamento Superscan SS 550 (Shimadzu) localizado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá, Campus sede. Através do equipamento foram obtidas imagens das cascas de moringa sem tratamento e após tratamento químico e térmico.

4.4 Estudo cinético da bioadsorção de atrazina

Para realizar o estudo cinético da bioadsorção de atrazina, foram realizados ensaios de adsorção em duplicata, utilizando o adsorvente tratado quimicamente e termicamente e solução de atrazina comercial, com concentração de 500 g L^{-1} , doada pela empresa Nortox ®. As condições experimentais foram adaptadas do estudo realizado por Coldebella et al. (2017), exemplificadas na Tabela 1.

As amostras foram colocadas em mesa agitadora (Tecnal TE-4200), retiradas em intervalos definidos durante o período total de 24h e filtradas em membranas de acetato de celulose de $45 \mu\text{m}$. As leituras da concentração final de atrazina foram feitas com auxílio de uma curva de calibração de absorção a 222 nm (ÁVILA et al., 2009) por concentração de atrazina, construída em espectrofotômetro (Hach DR 5000).

Tabela 1 - Condições experimentais utilizadas no estudo cinético da bioadsorção de atrazina.

Condições Experimentais	
Massa de adsorvente (g)	0,3
Tamanho de partícula (μm)	500
Concentração Inicial de atrazina (mg.L^{-1})	5
Volume da solução (mL)	25
pH	4
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25
Velocidade de agitação (rpm)	120
Tempo total de contato (h)	24

Foram construídos gráficos de porcentagem de remoção (Equação 7) e capacidade de adsorção (Equação 8) por tempo, em minutos. No segundo gráfico, foram ajustados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais, exemplificados no item 3.5.1, utilizando o software

Origin ®. O modelo que melhor representou os dados experimentais foi escolhido a partir do coeficiente de determinação (R^2).

$$\% \text{ remoção} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (7)$$

$$q_t = \frac{V \cdot (C_0 - C_t)}{m} \quad (8)$$

Onde:

q_t : Capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1});

V = Volume da solução de atrazina (L);

C_0 = Concentração inicial de atrazina (mg L^{-1});

C_t = Concentração de atrazina no tempo t (mg L^{-1});

m = Massa de adsorvente (g).

4.5 Isotermas de equilíbrio e termodinâmica

Para o estudo de equilíbrio, foram construídas isotermas de adsorção. Para isso foram realizados ensaios de adsorção, em duplicata, no qual se variou a concentração de atrazina e temperatura, segundo as condições experimentais (Tabela 2) adaptadas do estudo realizado por Coldebella et al. (2017). A quantidade adsorvida (q_e) foi calculada pela Equação 9.

Tabela 2 - Condições experimentais utilizadas no estudo de equilíbrio da bioadsorção de atrazina.

Condições Experimentais	
Massa de adsorvente (g)	0,3
Tamanho de partícula (μm)	500
Concentração Inicial de atrazina (mg.L^{-1})	2, 5, 10, 15
Volume da solução (mL)	25
pH	4
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25, 35, 45
Velocidade de agitação (rpm)	120
Tempo de contato (h)	8

$$q_e = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{m} \quad (9)$$

Onde:

q_e : Quantidade adsorvida (mg g^{-1});

C_e : Concentração de equilíbrio de atrazina na solução (mg L^{-1});

C_0 = Concentração inicial de atrazina (mg L^{-1});

V = Volume da solução (L);

m = Massa de adsorvente (g).

A partir dos dados encontrados, foi construído um gráfico de concentração por quantidade adsorvida, e ao mesmo foi ajustado aos modelos de Langmuir e Freundlich, exemplificados no item 3.5.2, também utilizando o *software* Origin ®. O modelo que melhor representava os dados experimentais foi escolhido a partir do coeficiente de determinação R^2 .

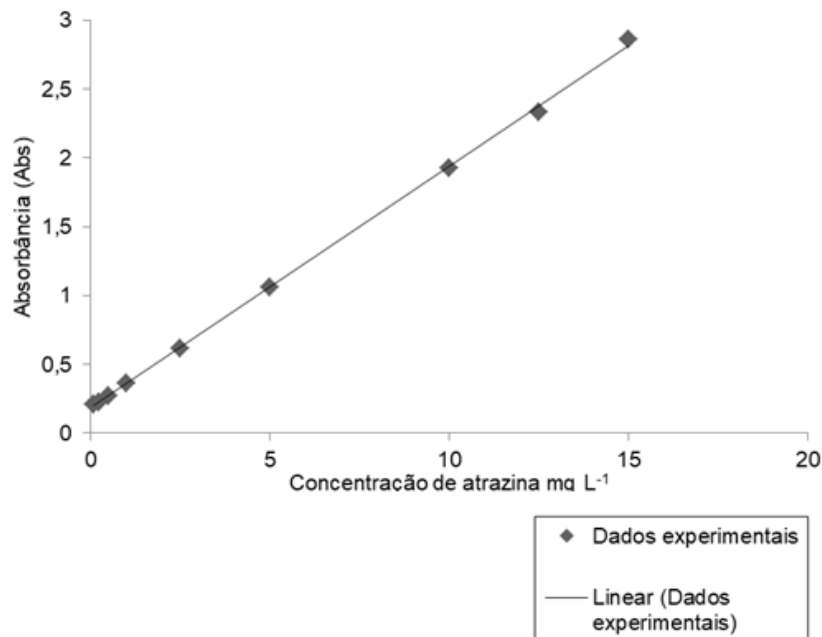
Os parâmetros termodinâmicos foram calculados tendo como base o item 3.5.3, utilizando os dados obtidos no estudo das isotermas de equilíbrio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Curva de calibração de concentração de atrazina

Para que fosse possível calcular as concentrações finais e iniciais de atrazina, foi construída uma curva de calibração em espectrofotômetro, apresentada na Figura 5. A linha de tendência linear da curva obteve coeficiente de determinação (R^2) de 0,995, o que indica o bom ajuste da curva e alta correlação entre as variáveis. A partir da equação da reta, foi possível calcular a concentração do contaminante a partir de valores de absorvância em espectrofotômetro no comprimento de onda 222 nm (Equação 10).

Figura 5 – Curva de calibração de concentração de atrazina construída em espectrofotômetro



$$C = \frac{(\text{Abs } 222 - 0,1822)}{0,1753} \quad (10)$$

Onde:

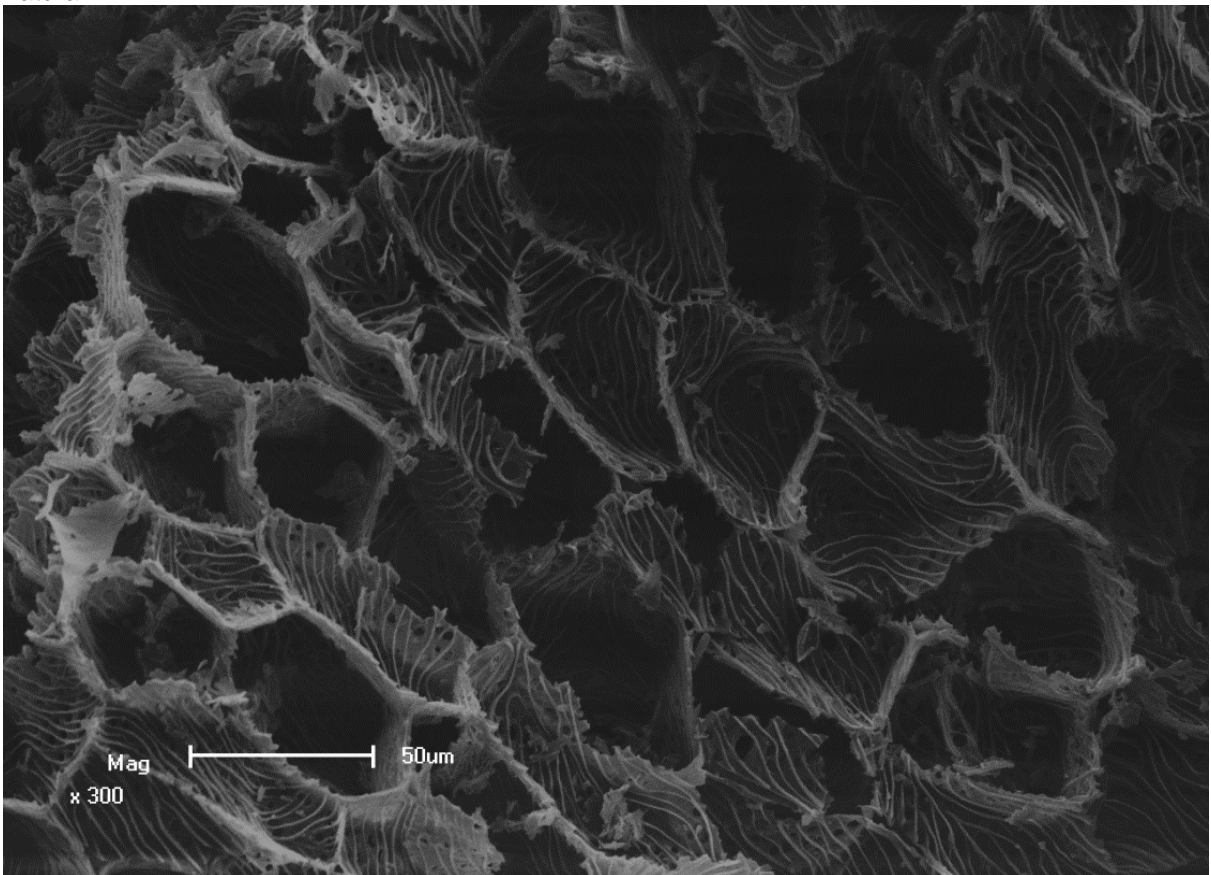
C = Concentração de atrazina (mg L⁻¹);

Abs 222 = Absorbância no comprimento de onda 222 nm (Abs).

5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

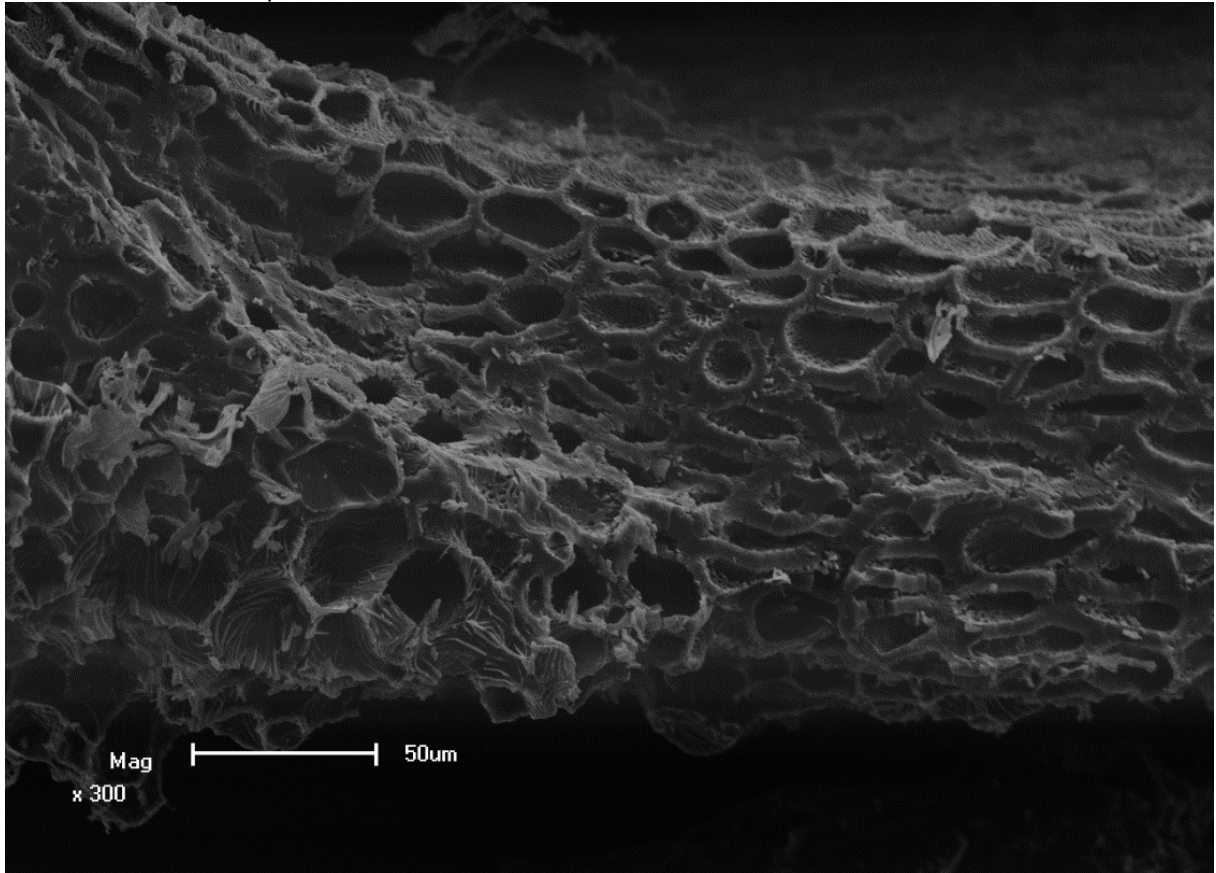
Nas Figuras 6 e 7 são apresentadas as imagens referentes às cascas das sementes de *Moringa oleifera* Lam. *in natura* e após tratamento químico e térmico (tamanho de partícula 500 μ m), obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) com 300 x de ampliação. É possível observar alta porosidade em ambos os materiais.

Figura 6 – Microscopia eletrônica de varredura da casca de semente de *Moringa oleifera* Lam. *in natura*



As cascas de semente de moringa *in natura* (Figura 6) apresentaram características fibrosas, também observadas por Coldebella et al. (2017). Os autores justificaram tal característica pela própria constituição química do material, rica em celulose e lignina.

Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura da casca de semente de *Moringa oleifera* Lam. após tratamento térmico e químico



Após tratamento químico e térmico (Figura 7), é possível observar redução da quantidade de fibras presentes no material e melhor definição dos poros, nos quais acontece o processo de adsorção. Reddy et al. (2012) afirmaram que após o tratamento químico de um material lignocelulósico, alguns componentes podem ser afetados, o que explica a redução na quantidade de fibras e degradação observada.

5.2 Estudo cinético da bioadsorção de atrazina

Na Figura 8 são apresentados os dados experimentais do estudo cinético de bioadsorção de atrazina realizado em 24h (1440min). É possível observar que até 120min, a adsorção aconteceu a altas taxas, variando de 13 a 83%, no intervalo de 1 a 120 min. Em aproximadamente 480 min, a velocidade de bioadsorção diminuiu, indicando que o sistema entrou em equilíbrio, alcançando remoção de 96%. A partir desse tempo, não há variações significativas de remoção de atrazina, sendo a máxima de 98,4% verificada em 1080 min.

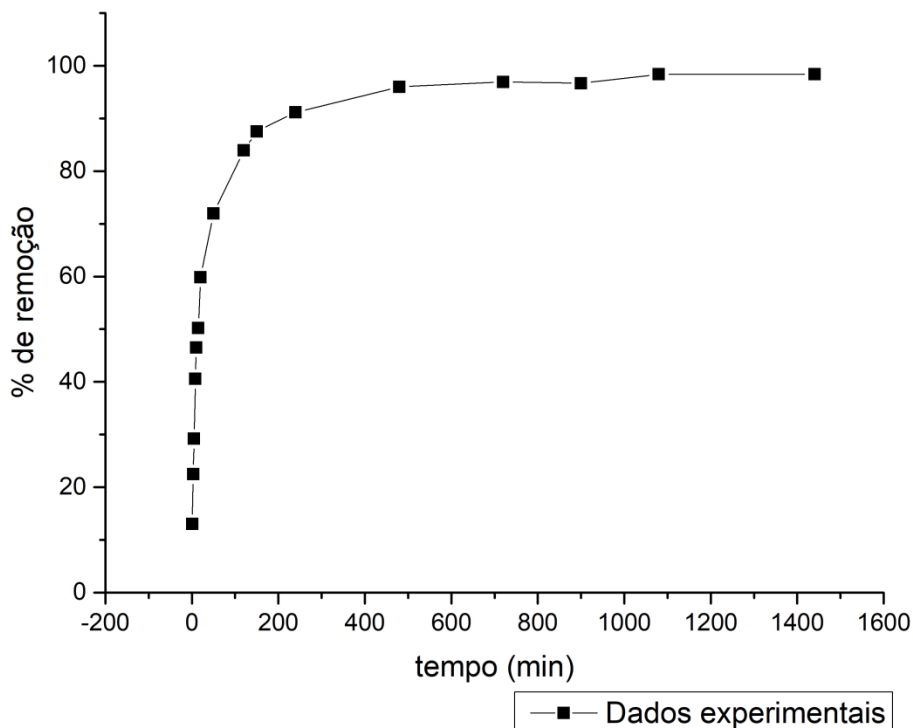


Figura 8 – Dados experimentais do estudo cinético de bioadsorção de atrazina.

Coldebella et al. (2017) em estudo similar, utilizando 0,1g de adsorvente, obteve 98,73% de remoção de atrazina, podendo-se equiparar aos resultados encontrados. Vale ressaltar que a composição das sementes e consequentemente da casca de *Moringa oleifera* Lam. pode se diferenciar frente a variações de temperatura e estresse hídrico (SALES et al., 2011). Como o material utilizado pelos autores não foi o mesmo utilizado no presente trabalho, tal situação pode justificar a necessidade de maior massa para a mesma remoção.

Lladó et al. (2015), compararam três carvões ativados para adsorção de atrazina: carvões comerciais feitos a partir de carvão betuminoso e linhita e carvão experimental feito a partir de lodo de esgoto. Os autores obtiveram remoções de aproximadamente 87,5, 45 e 12,5% para os carvões citados, respectivamente. Em comparação com os dados encontrados no presente estudo, observa-se a alta eficiência das cascas das sementes de moringa como bioadsorventes de atrazina.

Mailler et al. (2016) compararam a remoção de atrazina após 45min de contato com 4 carvões ativados comerciais, advindos de madeira, linhita, turfa e casca de coco. Os resultados foram respectivamente: 40, 35, 37 e 12%. Comparando com o atual trabalho, aos 50 min de contato com as cascas de

semente de *Moringa oleifera* Lam houve uma remoção de 71,96% de atrazina, o que reforça o potencial do adsorvente.

Aos dados experimentais foram ajustados os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (Figura 9). O valor de R^2 para o primeiro modelo foi de 0,945 e para o segundo, 0,989 (Tabela 3).

Figura 9 – Ajustes dos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais

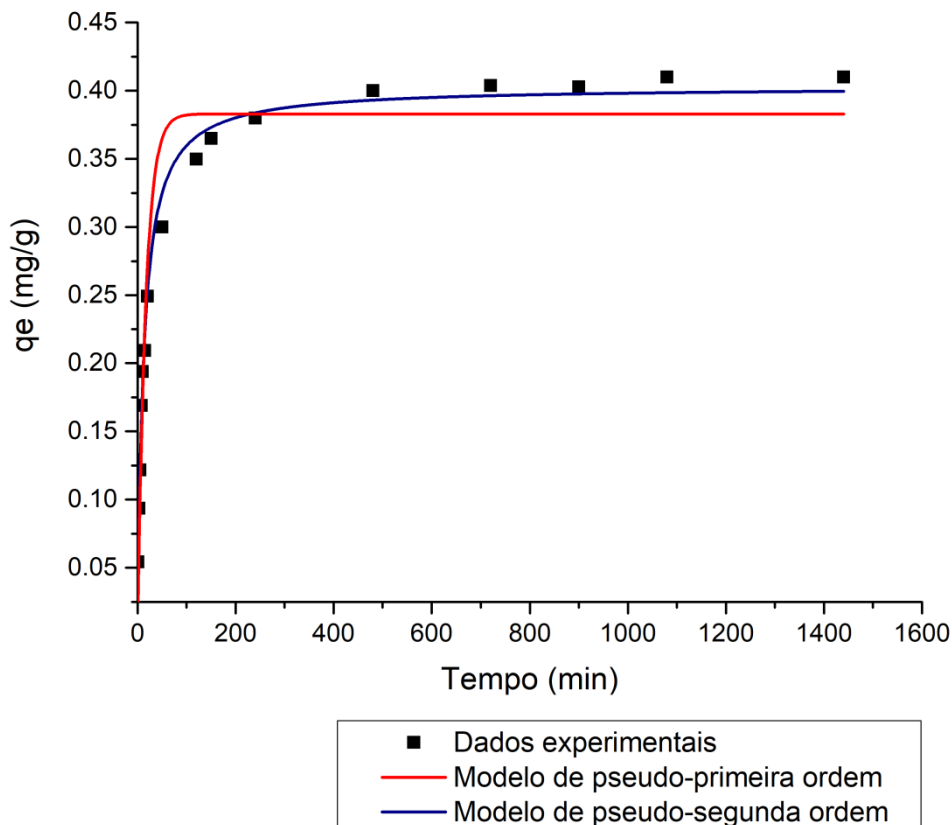


Tabela 3 - Parâmetros dos ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais de biossorção de atrazina

Modelos cinéticos	q_e (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2
Pseudo-primeira ordem	0,0677	0,0383	0,945
Pseudo-segunda ordem	0,2058	0,0403	0,989

Observando a diferença entre os pontos experimentais e os dos modelos, além do valor de R^2 , pode-se concluir que o modelo de pseudo-segunda ordem ajusta-se melhor aos dados experimentais. Nota-se também que o valor do q_e experimental ($0,405 \text{ mg L}^{-1}$) aproxima-se mais do valor de q_e calculado por tal modelo. Esse tem como pressuposto que a etapa limitante da velocidade da

adsorção é a processo de quimissorção (Ho e McKay, 1999). Na maioria dos casos, a equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren não se ajusta bem para toda a faixa de tempo e, geralmente, é aplicável apenas para os 20-30 minutos iniciais do processo de biossorção (AKSU, 2001; CRINI; BADOT, 2008).

Coldebella et al. (2017) explicou que o bom ajuste do modelo é justificado pelo fato de que a atrazina se adere à superfície da casca de moringa através de ligações de hidrogênio. Alahabadi; Moussavi (2017) em seu estudo de biossorção de atrazina com carvão ativado a partir da biomassa de *Calligonum Comosum*, também observaram melhor correlação ($R^2 > 0,99$) do modelo em questão com os dados experimentais. Os autores informaram que o modelo indica que tanto a concentração de atrazina quanto a do biossorvente afetam o processo de adsorção nas condições selecionadas. Oves; Holl (2008) em seu estudo de adsorção de atrazina por meio do polímero biodegradável PCL concluíram que o processo obedece a cinética de pseudo-segunda ordem por consequência de uma reação química.

Nascimento et al. (2014) difere os processos de fisissorção e quimissorção, as duas classificações da adsorção quanto à intensidade. Na fisissorção, a ligação do adsorbato com a superfície do adsorvente corresponde a uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waalls. Já a quimissorção envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas, resultando em uma reação química. Tal fato gera uma nova ligação química e, portanto, mais forte que o caso da fisissorção.

Apesar de conceitos distintos, os dois processos não são independentes, e muitas vezes as ligações de hidrogênio podem ser descritas como processos de adsorção física, como observado também por Coldebella et al. (2017). Nascimento et al. (2014) então diferenciam a quimissorção pelo fato dessa ser altamente específica, ou seja, nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorbato.

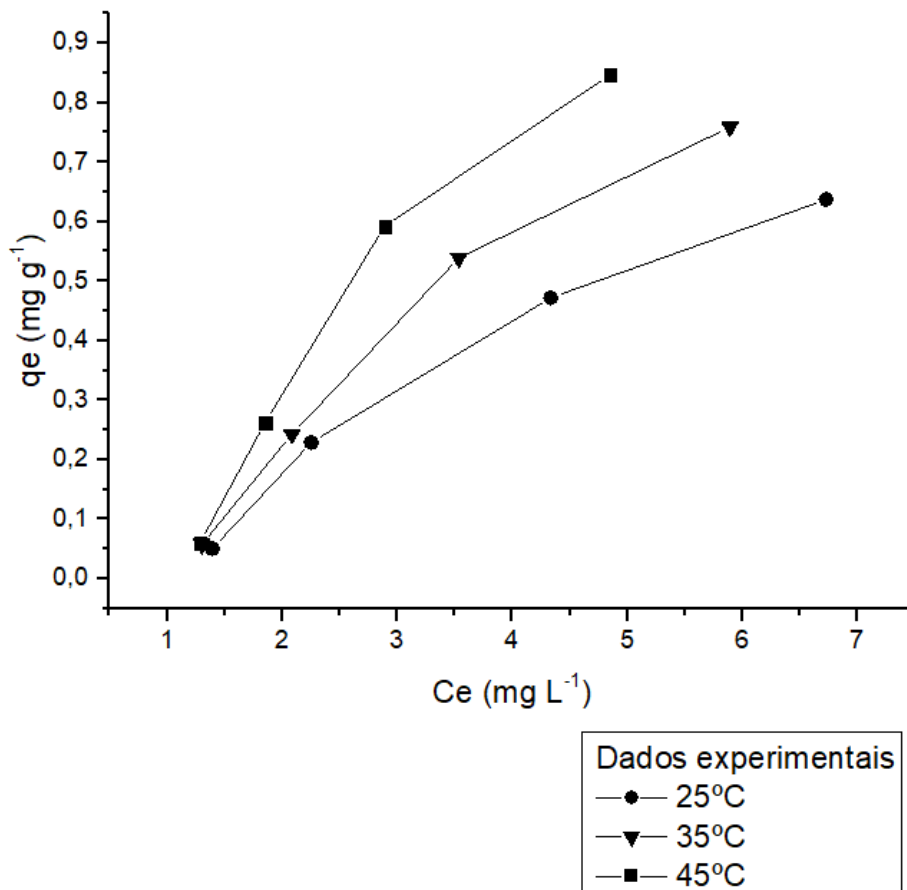
5.3 Isotermas de equilíbrio e termodinâmica

O gráfico relativo às isotermas de adsorção nas temperaturas 25, 35 e 45 °C está apresentado na Figura 10. É possível observar o decaimento da quantidade adsorvida (q_e) conforme o aumento da concentração de equilíbrio de atrazina, o que

indica proximidade da capacidade máxima do adsorvente. Tal comportamento seria melhor verificado se concentrações maiores tivessem sido avaliadas, o que não foi possível devido ao limite superior de detecção do espectrofotômetro utilizado. Porém, mesmo com poucos pontos, comparando o gráfico obtido com a Figura 3, é possível enquadrar a bioadsorção como favorável.

Ainda sobre a Figura 10, observa-se que a quantidade adsorvida é favorecida pelo aumento da temperatura, principalmente quando utilizadas maiores concentrações da solução do contaminante.

Figura 10 – Isotermas de adsorção de atrazina utilizando cascas de semente de *Moringa oleifera* Lam. tratadas química e termicamente.



Aos dos dados experimentais então foram ajustados os modelos de Langmuir e Freundlich. Os valores dos parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 4. Nota-se que os valores de capacidade máxima (q_m) de adsorção calculados pelo modelo matemático de Langmuir são incoerentes. Tal resultado pode ser justificado pela pouca quantidade de concentrações utilizadas para a construção das isotermas de equilíbrio.

Tabela 4 – Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de atrazina em cascas de semente de *Moringa oleifera* Lam.

	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg g ⁻¹)	k_L (L mg ⁻¹)	R ²	k_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{1/n})	n_F	R ²
25°C	198,11	4,92 10 ⁻⁴	0,92425	0,0883	0,9443	0,92707
35°C	790,06	1,65 10 ⁻⁴	0,89922	0,1089	0,8936	0,91061
45°C	16.142,73	1,07 10 ⁻⁵	0,84198	0,1287	0,8190	0,87758

Os valores de R² encontrados não se diferenciaram entre si, e principalmente para a temperatura de 25°C, ambos os modelos se ajustaram aos dados. A utilização de maior número de pontos no gráfico, inclusive de concentrações maiores do que as analisadas no presente estudo, poderia ter contribuído para valores do coeficiente de determinação mais próximos a um e diferenciação entre os modelos analisados. Porém, situação semelhante ocorreu no estudo de Coldebella et al. (2017), no qual obtiveram valores de R² muito próximos.

Coldebella (2016) explicou que um bom ajuste da equação de Freundlich indica que a superfície é heterogênea. Todavia, a biossorção de atrazina também concorda com o modelo de Langmuir, que apresenta o pressuposto da monocamada. Após o tratamento químico e térmico ocorreu um aumento dos microporos, facilitando a adsorção da atrazina na superfície primeiramente em monocamada e num segundo momento, possivelmente em multicamadas pelas interações entre as próprias moléculas de atrazina.

A autora ainda trouxe uma hipótese de que nos microporos do adsorvente somente duas moléculas do contaminante são aderidas em sua superfície, ocorrendo biossorção em monocamada. Após a saturação desses microporos, o restante do preenchimento se dá por multicamada até a saturação total. Portanto, considerou que os ambos os modelos de Langmuir e Freundlich representaram adequadamente os dados de equilíbrio de biossorção de atrazina pelas cascas de semente moringa tratadas química e termicamente.

Segundo Gadd (2008), ambos os modelos de Langmuir e Freundlich adequam-se em diversos estudos de biossorção. Lladó et al. (2015) concluíram que a biossorção da atrazina pelo carvão obtido com lodo de esgoto obedecia à equação de Langmuir. Já Mandal; Singh (2017) observaram bom ajuste do modelo de Freundlich para a biossorção de atrazina com biocarvões feitos com palha de arroz

com diferentes tratamentos, concluindo que a adsorção decresce com o aumento da concentração do pesticida.

Assim como no presente estudo, Oves; Holl (2008) no estudo de adsorção de atrazina por meio do polímero biodegradável PCL concluíram que ambos os modelos se adequaram aos dados experimentais.

Os parâmetros termodinâmicos calculados para a biossorção de atrazina estão descritos na Tabela 4. Maiores detalhes dos respectivos cálculos estão contidos no Apêndice I.

Tabela 5 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de atrazina

T (°C)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)
25	-2,940	15,932	0,0635
35	-3,814		
45	-4,201		

Coldebella et al. (2017) obteve valores de energia livre de Gibbs de -10,49, -11,32 e -12,28 kJ mol⁻¹, para as temperaturas de 25, 35 e 45°C, respectivamente. Os encontrados neste trabalho (-2,94, -3,81 e -4,20 kJ mol⁻¹) poderiam estar mais próximos aos dos autores se um maior número de concentrações tivesse sido analisado, visto que a correlação entre os dados experimentais e o ajuste linear para o cálculo de K_0 foi baixo (em média 0,5). A entalpia e entropia encontrados por Coldebella et al. (2017) foi de 16,14 kJ mol⁻¹ e 0,089 kJ K⁻¹ mol⁻¹, os quais melhor se aproximaram dos presentes dados (15,93 kJ mol⁻¹ e 0,06 kJ K⁻¹ mol⁻¹).

O fluxo de energia entre sistema e vizinhança pode caracterizar o critério de espontaneidade. Os processos em que a energia sai do sistema, ou seja, quando $\Delta G^\circ < 0$, são denominados de exergônicos, e, portanto, espontâneos. Além disso, valores negativos da energia de Gibbs indicam que o processo é favorável (NASCIMENTO, 2014; ZOLGHARNEIN et al., 2011).

Oves e Holl (2008) obtiveram valores de ΔG° de -2,103, -2,059 e -2,041 kJ mol⁻¹ para a adsorção de atrazina pelo polímero PCL nas mesmas temperaturas avaliadas. Já Alahabadi; Moussavi (2017) em seu estudo de biossorção do herbicida com carvão ativado encontraram -3,5 e -6,1 kJ mol⁻¹ nas temperaturas 20 e 30°C.

Em relação à entalpia, valores positivos de ΔH° indicam que a biossorção é endotérmica. O valor da entalpia complementa a discussão das isotermas de equilíbrio, nas quais foi observado que o aumento da temperatura favorece a remoção de atrazina. Segundo Nascimento (2014), valores de Entalpia até 25 kJ

mol^{-1} podem ser indicativos de que existe fisiossorção. Coldebella et al. (2017) explica o resultado pelas interações entre a atrazina e sítios ativos da casca da semente de moringa, eletrostáticas e ligações de hidrogênio, que estão contidas no processo de fisiossorção.

Assim como o presente trabalho, Ovez e Holl (2008) também concluíram que a adsorção da atrazina pelo polímero estudado acontece por fisiossorção ($\Delta H^{\circ} = 3,019 \text{ kJ mol}^{-1}$), também justificando o resultado pelas ligações de hidrogênio. Já Alahabadi; Moussavi (2017) encontraram um elevado valor de entalpia ($224,6 \text{ kJ mol}^{-1}$), concluindo que a atrazina é quimiossorvida pela biomassa de *Calligonum comosum*.

Já em relação à entropia, valores positivos de ΔS° são indicativos de aleatoriedade da interação entre o adsorvente e o herbicida na interface sólido-líquido (OVEZ; HOLL, 2008). Porém, Coldebella et al. (2017) explica que o valor baixo de ΔS° implica que nenhuma mudança de entropia significativa aconteceu durante a adsorção de atrazina pela casca da semente de moringa. Assim como os dois resultados, Ahalabadi; Moussavi (2017) e Ovez; Holl (2008) encontraram baixos valores positivos de entropia: $0,0409$ e $0,0308 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectivamente.

Resumindo os resultados quanto aos parâmetros termodinâmicos, a biossorção de atrazina nas cascas de semente de *Moringa oleifera* Lam. ocorre de forma espontânea, endotérmica e reversível.

6 CONCLUSÃO

Conforme os resultados obtidos, pôde-se comprovar o alto potencial de bioissorção do herbicida atrazina por meio das cascas das sementes de *Moringa oleifera* Lam., alcançando a máxima remoção de 98,4%. Tal resultado pôde ser justificado pela alta porosidade observada nas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Em relação ao estudo cinético, foi possível afirmar que o equilíbrio da adsorção ocorreu em aproximadamente 480 min e que o modelo pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. No estudo das isotermas de equilíbrio, pôde ser verificado que o processo de bioissorção foi favorecido pelo aumento da temperatura, porém as quatro concentrações analisadas (2, 5, 10 e 15 mg L⁻¹) não foram suficientes para determinar a capacidade máxima de adsorção e para o bom ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Os valores dos parâmetros termodinâmicos calculados indicaram que a bioissorção de atrazina nas cascas de semente de *Moringa oleifera* Lam. ocorre de forma espontânea, endotérmica e reversível, considerando os valores negativos da energia livre de Gibbs (-2,940, -3,814 e -4,201 kJ mol⁻¹ para as temperaturas 25, 35 e 45°C, respectivamente) e os valores positivos da entalpia e entropia (15,932 kJ mol⁻¹ e 0,063 kJ K⁻¹ mol⁻¹).

Além da eficiência de remoção do herbicida em estudo, as cascas de semente de moringa podem ser enquadradas como resíduos sólidos, o que gera maior interesse pelo seu aproveitamento na sua utilização como bioissorvente de poluentes.

REFERÊNCIAS

ABALIWANO, J., GHEBREMICHAEL, K. AND AMY, G. Application of the purified Moringa oleifera coagulant for surface water treatment. **Water Mill Working Paper Series**, v.5, n.19, 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Regularização de produtos – Agrotóxicos: Monografias autorizadas**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas>>. Acesso em: 04 abr 2017.

ALAHABADI, A.; MOUSSAVI, G. Preparation, characterization and atrazine adsorption potential of mesoporous carbonate-induced activated biochar (CAB) from Calligonum Comosum biomass: Parametric experiments and kinetics, equilibrium and thermodynamic modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 40-52, 2017.

AMAGLOH, F. K.; BENANG, A. Effectiveness of Moringa oleifera seed as coagulant for water purification. **African Journal of Agricultural Research**, v.4, n.2, p.119-123, 2009.

AQUACACHE. AquaStream Modular Filter Arrays. Disponível em <<http://aqua-cache.com/components/wpu>>. Acesso em 13 set 2017.

AKHTAR, M.; HASANY, S. M.; BHANGER, M. I.; IQBAL, S. Sorption potential of Moringa oleifera pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 546-556, 2007.

AKSU, Z.; YENER, J. A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents. **Waste Management**, v. 21, n. 8, p. 695-702, 2001.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v.40, n.3, p. 997-1026, 2005

ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the **removal of organic pollutants from wastewater**. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 170-183, 2012.

ÁVILA, L. G.; LEITE, S. B.; DICK, D. P.; POHLMANN, A. Formulações de atrazina em xerogéis: síntese e caracterização. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1727-1733. 2009.

BAHRI, M. A.; CALVO, L.; LEMUS, J.; GILARRANZ, M. A.; PALOMAR, J.; RODRIGUEZ, J. J. Mechanistic understanding of the behavior of diuron in the adsorption from water onto activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 198-199, p. 346-354, 2012.

BRASIL. **Lei nº 7.802, de 11 de Julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. 1989. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L7802.htm>.

BRASIL. **Panorama da Qualidade das Águas Superficiais no Brasil. Agência Nacional de Águas**. (ANA) - Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos. 2012. Disponível em: <<http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2012/PanoramaAguasSuperficiaisPortugues.pdf>>.

BRASIL. **Portaria nº 2914 de 12 de Dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>.

CARMO, D. A. do; CARMO, A. P. B. do; PIRES, J. M. B.; OLIVEIRA, J. L. M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Revista Ambiente & Água**, v. 8, n. 1, p. 133-143, 2013.

CASSAL, V. B. et al. Agrotóxicos: uma revisão de suas consequências para a saúde pública. **Electronic Journal of Management, Education and Environmental Technology (REGET)**, v. 18, n. 1, p. 437-445, 2014.

COLDEBELLA, P. F. **Utilização da Moringa oleifera Lam no processo de biossorção para remoção de atrazina no tratamento de água para consumo humano**. 2016. 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2016.

COLDEBELLA, P. F.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; NISHI, L.; VALVERDE, K. C.; CAVALCANTI, E. B.; DOS SANTOS, A.; BERGAMASCO, R. Potential effect of chemical and thermal treatment on the Kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies for atrazine biosorption by the Moringa oleifera pods. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, n. 5, p. 961-973, 2017.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

CRINI, G.; BADOT, P. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v.33, n. 4, p. 399-447, 2008.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**, v.124, p. 89-101, 2006.

DIZGE, N.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; KARA, S. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 737-746, 2008.

EASTOE, J.; DALTON, J. S. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air water interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 85, p. 103-144, 2000.

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in losungen [Adsorption in solution]. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385-471, 1906.

FUGLIE, L. J. The miracle tree: The multiple attributes of moringa. Wageningen (Países Baixos): Technical Centre for Agricultural and Rural Cooperation Wageningen. 2001.

GADD, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 83, n. 1, p. 13-28, 2009.

GHASI, S.; NWOBODO, E.; OFILI, J.O. Hypocholesterolemic effects of crude extract of leaf of *Moringa oleifera* Lam in high-fat diet fed wistar rats. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 69, n.1, p.21-25, 2000.

GOMIDE, Reynaldo. **Operações Unitárias: Operações de transferência de massa**, vol. 4, São Paulo: R. 1988.

GRAYMORE, M; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environment International**, v. 26, n. 7-8, p. 483-495, 2001.

GRÜTZMACHER, D. D., GRÜTZMACHER, A. D., AGOSTINETTO, D., LOECK, A. E., ROMAN, R., PEIXOTO, S. C., & ZANELLA, R. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 6, p.632-637, 2008.

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

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

HOMEM, N. C. **Estudo do potencial de biossorção da Moringa oleifera Lam na remoção de atrazina em amostras aquosas utilizando leito fixo**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016.

LA FARRÉ, M.; PÉREZ S.; KANTIANI, L.; BARCELÓ, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **Trends in analytical chemistry**, v. 27, n.11, p. 133-143, 2008.

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

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

MADRONA, G. S., SERPELLONI, G. B., VIEIRA, A. M. S., NISHI, L., CARDOSO, K. C. AND BERGAMASCO, R. Study of the Effect of Saline Solution on the Extraction of the *Moringa oleifera* Seed's Active Component for Water Treatment. **Water, Air and Soil Pollution**, v.211, n.4, p. 409-415, 2010.

MAILLER, R; GASPERINI, J.; COQUET, Y.; DEROME, C.; BULETÉ, A.; VULLIET, E.; BRESSY, A.; VARRAULT, G.; CHEBBO, G.; ROCHER, V. Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1102-1109, 2016.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MELESSE, A.; BERIHUN, K. Chemical and mineral compositions of pods of *Moringa stenopetala* and *Moringa oleifera* cultivated in the lowland of Gamogofa Zone. **Journal of Environmental and Occupational Science**, v.2, n.1, p.6, 2013.

MOREIRA, S. de A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MILHOME, M.A.L.; SOUZA, D. de O.B de; LIMA, F. de A.F.; NASCIMENTO, R.F. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 3, p.363-372, 2009.

NASCIMENTO, R.F. do; LIMA, A.C.A. de; VIDAL, C.B; MELO, D. de Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NDABIGENGESERE, A., NARASIAH, K. S. AND TALBOT, B. G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*. **Water Research**, v.29, n.2, p.703-710, 1995.

NISHI, L.; MADRONA, G. S.; GUILHERME, A. L. F.; VIEIRA, A. M. S.; ARAUJO, A. A.; UGRI, M. C. B. A.; BERGAMASCO, R. Cyanobacteria Removal by coagulation/Flocculation with Seeds of the Natural Coagulant *Moringa oleifera* Lam. Icheap-10: 10th International Conference on Chemical and Process Engineering, Pts 1-3, 24: 1129-1134. 2011.

- OVEZ, Bikem; HÖLL, Wolfgang H. Adsorption of Atrazine and Simazine from Aqueous Solutions onto Poly (ϵ -Caprolactone). *CLEAN–Soil, Air, Water*, v. 36, n. 10-11, p. 900-904, 2008.
- PAGNANELLI, F.; MAINELLI, S.; VEGLIÒ, F.; TORO, L. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling. **Chemical Engineering Science**, v.58, n.20. p.4709-4717, 2003.
- PETROVIK, M.; GONZALEZ S.; BARCELÓ, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n.10, 2003.
- POLLARD, S. J. T., THOMPSON, F. E. AND MCCONNACHIE, G. L. Microporous Carbons from Moringa oleifera Husks for Water-Purification in Less-Developed-Countries. **Water Research**, v.29, n.1, p. 337-347, 1995.
- PRITCHARD, M.; RAVEN, T.; KANDAWIRE, T.; EDMONDSON, A.; O'NEILL, J. A comparison between Moringa oleifera and chemical coagulants in the purification of drinking water—An alternative sustainable solution for developing countries. **Physics and Chemistry of the Earth**, v.35, n.13, p.798-805. 2010.
- RAMACHANDRAN, C.; PETER, K.V.; GOPALAKRISHNAN, P.K. Drumstick (Moringa oleifera): A Multipurpose Indian Vegetable. **Economic Botany**, v. 34, n. 3, p. 276-283, 1980.
- RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; GIRI NANDAGOPAL, M. S.; SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 398-414, 2014.
- REDDY, D. H. K.; RAMANA, D. K. V.; SESHIAIAH, K.; REDDY, A. V. R. Biosorption of Ni (II) from aqueous phase by Moringa oleifera bark, a low cost biosorbent. **Desalination**, v. 268, n.1, p.150-157, 2011.
- REDDY, D. H. K.; SESHIAIAH, K.; REDDY, A. V. R.; LEE, S. M. Optimization of Cd (II), Cu (II) and Ni (II) biosorption by chemically modified Moringa oleifera leaves powder. *Carbohydrate Polymers*, v. 88, n. 3, p. 1077-1086, 2012.
- RHEINHEIMER, D.S.; GONÇALVEZ, C.S.; PELLEGRINI, J.B.R. Impacto das atividades agropecuárias na qualidade da água. **Ciência & Ambiente**, v. 27, n. 2, p.85-96, 2003.
- RIBEIRO, M.L.; LOURENCETTI, C.; POLESE, L.; NAVICKIENE, S.; OLIVEIRA, L.C. de. Pesticidas: usos e riscos para o meio ambiente. **Holos Enviroment**, v.8, n.1., p.53-71, 2008.
- RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SALES, J. G. C.; NETO, R. P.; ALBRECHT, A.; DANDOLINI, J. S. Avaliação da eficiência produtiva de óleo e proteína em sementes de moringa oleifera lam.

Relacionada com suas posições na planta e aos quadrantes geográficos. In: III Encontro Nacional de Moringa. Anais... Aracaju, 2011.

SANTOS, C.Z.G. dos; SANTOS, J.E.G. dos. **Rótulos de embalagem de agrotóxico: uma abordagem ergonômica.** In: PASCHOARELLI, L.C., and MENEZES, M.S., Design e ergonomia: aspectos tecnológicos. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2009. 279 p.

SCHRÖDER, E., THOMASKE, K., OECHSLER, B., HERBERGER, S. **Progress in Biomass and Bioenergy Production**, v. 18, p. 333-356, 2011.

SOUZA, H. K. S. de. Utilização da semente, casca e vagem da *Moringa oleifera* Lam no processo de biossorção para remoção de Diuron® de águas contaminadas. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016.

STEINBERG, C.E.W.; SPIESER, O.H. Effects of atrazine on swimming behavior of zebrafish, *Brachydanio rerio*. **Water Research**, v. 29, n.3, p. 981-985, 1995.

SUNDARAJ, J. S.; MUTHUSWAMY, S.; SHANMUGAVELU, K. G.; BALAKRISHNAN. **A guide on Horticulture.** 2 ed. Coimbatore: Velan Pathippagam, 1970.

TAPPE, W.; GROENEWEG, J.; JANTSCH, B. Diffuse atrazine pollution in German aquifers. **Biodegradation**, v.13, n.1, p. 3-10, 2002.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Decision Documents for Atrazine. Washington DC: EPA. 2006. Disponível em: <http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDS/atrazine_combined_docs.pdf>. Acesso em 22 set 2017.

VAN'T HOFF, J. Etudes de dynamique chimique. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, v.3, n.10, p. 333-336, 1884.

ZOLGHARNEIN, J., SHAHMORADI, A. AND GHASEMI, J. Pesticides Removal Using Conventional and Low-Cost Adsorbents: A Review. **Clean-Soil, Air, Water**, v.39, n.12, p. 1105-1119, 2011.

APÊNDICE I – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos da biossorção de atrazina por meio de cascas de semente de *Moringa oleifera* Lam.

Tabela 6 – Cálculo da energia livre de Gibbs para as temperaturas analisadas: 25, 35 e 45°C

Temperatura 25°C		
Concentração inicial (C ₀)	Concentração no equilíbrio (C _e)	(C ₀ - C _e)/ C _e
2	0,39361	4,081172
5	2,25214	1,220111
10	4,33428	1,307188
15	6,72732	1,229714
Ajuste linear		Intercepto (K ₀)
y = -0,3842x + 3,2763		3,2763
Energia Livre de Gibbs		
ΔG° (kJ mol ⁻¹) = - ln K ₀ . R . T		-2,94017
Temperatura 35°C		
Concentração inicial (C ₀)	Concentração no equilíbrio (C _e)	(C ₀ - C _e)/ C _e
2	0,3031	5,598482
5	2,0845	1,398657
10	3,53565	1,828334
15	5,89161	1,545993
Ajuste linear		Intercepto (K ₀)
y = -0,6238x + 4,4354		4,4354
Energia Livre de Gibbs		
ΔG° (kJ mol ⁻¹) = - ln K ₀ . R . T		-3,81448
Temperatura 45°C		
Concentração inicial (C ₀)	Concentração no equilíbrio (C _e)	(C ₀ - C _e)/ C _e
2	0,28523	6,011885
5	1,8503	1,702264
10	2,89104	2,458963
15	4,84769	2,094257
Ajuste linear		Intercepto (K ₀)
y = -0,7424x + 4,8994		4,8994
Energia Livre de Gibbs		
ΔG° (kJ mol ⁻¹) = - ln K ₀ . R . T		-4,20137

Tabela 7 – Cálculo da Entalpia e Entropia

T (K)	1/T	Ko	ln ko
298	0,003356	3,2763	1,186715
308	0,003247	4,4354	1,489618
318	0,003145	4,8994	1,589113
Ajuste linear		Coeficiente angular (- $\Delta H/R$)	Coeficiente linear ($\Delta S/R$)
y = -1916,4x + 7,6483		-1916,4	7,6483
		Entalpia (ΔH) (kJ mol⁻¹)	Entropia (ΔS) (kJ mol⁻¹)
		15,9329	0,06358

Figura 11 - Gráfico de ln k₀ vs 1/T para a adsorção de atrazina em cascas de semente de *Moringa oleífera* Lam.