

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NATÁLIA CÂNDIDO HOMEM

**ESTUDO DO POTENCIAL DE BIOSSORÇÃO DA *Moringa oleifera* Lam NA
REMOÇÃO DE ATRAZINA EM AMOSTRAS AQUOSAS UTILIZANDO
LEITO FIXO**

MARINGÁ

2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DO POTENCIAL DE BIOSSORÇÃO DA *Moringa oleifera* Lam NA
REMOÇÃO DE ATRAZINA EM AMOSTRAS AQUOSAS UTILIZANDO
LEITO FIXO**

Aluna: Natália Cândido Homem

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Rosângela Bergamasco

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

MARINGÁ

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

H765e Homem, Natália Cândido
Estudo do potencial de bio sorção da *Moringa oleifera* Lam na remoção de atrazina em amostras aquosas utilizando leite fixo / Natália Cândido Homem. - - Maringá, 2016.
86 f. : il., : color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira.
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Rosângela Bergamasco.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química, 2016.

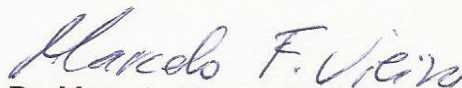
1. Tratamento de água. 2. Atrazina - Herbicida. 3. Bio sorção. 4. *Moringa oleifera* Lam. I. Vieira, Marcelo Fernandes, orient. II. Bergamasco, Rosângela, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 21.ed.628.1
MGC - 001421

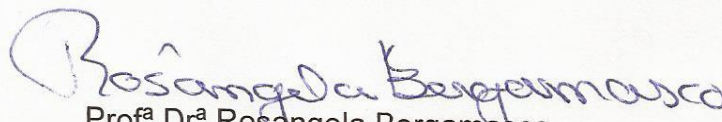
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Natália Cândido Homem perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 17 de fevereiro de 2016.

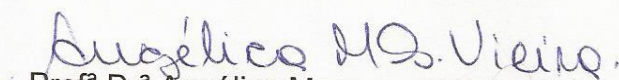
COMISSÃO JULGADORA



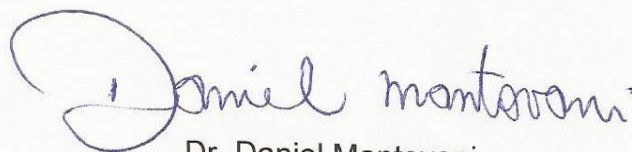
Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira
Orientador / Presidente



Prof^a Dr^a Rosângela Bergamasco
Coorientadora



Prof^a Dr^a Angélica Marquetotti Salcedo Vieira
Membro



Dr. Daniel Mantovani
Membro

EPÍGRAFE

“O sucesso é medido não tanto pela posição que se atinge na vida, mas sim pelos obstáculos que tiveram que ser superados em sua busca.”

Booker T. Washington

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira e Prof^a. Dr^a. Rosângela Bergamasco, por me acolherem e pelos ensinamentos e orientação, imprescindíveis para o desenvolvimento deste trabalho.

À minha mãe, Ivonir Tristão Cândido, por todo amor e por compreender minha ausência e me amparar em todos os momentos, sendo meu porto seguro.

Aos meus avós, Bento Manoel Cândido e Ivone Tristão Cândido, que são a base de tudo e a quem eu dedico especial agradecimento por todo o amor e dedicação recebidos.

Ao meu amado irmão, João Paulo Homem (*in memoriam*), pois sei que está comigo em todos os momentos.

Ao meu noivo, Luiz Fernando Puppín, por ser um ouvinte atento em todos os momentos, e por me incentivar e acreditar em mim. Seu apoio foi o alicerce mais seguro e indispensável para a conclusão desta etapa.

À minha sogra, Maria de Lourdes Puppín, por ter me “adotado” e ser minha segunda mãe.

Aos demais professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelos conhecimentos repassados, que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas de aula e de laboratório (LGCPA), por tornarem esta jornada mais divertida.

Aos pesquisadores de pós-doutorado, Daniel Mantovani, Leticia Nishi e Marcela Fernandes, pela infinita disponibilidade e por estarem sempre a postos para ajudar no que fosse possível.

Aos membros da banca, pelas contribuições para a melhoria deste trabalho.

À CAPES, pelo incentivo e suporte financeiro, de fundamental importância para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE ABREVIATURAS	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Pesticidas	4
3.1.1 Atrazina	6
3.2 Adsorção	12
3.2.1 Adsorção em coluna de leito fixo	13
3.2.2 Capacidade de adsorção do leito fixo	15
3.2.3 Modelagem da curva de ruptura	18
3.2.3.1 Modelo de Adams-Bohart	18
3.2.3.2 Modelo de Thomas	19
3.2.3.3 Modelo de Yoon-Nelson	21
3.2.4 Adsorventes	22
3.2.4.1 Biossorventes	22
3.2.4.2 Moringa oleifera Lam	24
3.3 Estudo da regeneração do adsorvente	25
3.4 Considerações sobre a revisão bibliográfica	26
4. Material e Métodos	27
4.1 Preparo e análise das soluções	27
4.2 Preparação do biossorvente	28
4.3 Caracterização do biossorvente	29
4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	29
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
4.3.3 Ponto de carga zero (pH _{PCZ})	30
4.4 Ensaio de biossorção	30
4.4.1 Empacotamento da coluna	30

4.4.2	Análise da influência dos parâmetros na capacidade de bioissorção do leito	31
4.4.2.1	Efeito da altura de leito	32
4.4.2.2	Efeito da vazão de alimentação	33
4.4.2.3	Efeito do pH	33
4.4.2.4	Efeito da concentração de alimentação	33
4.5	Estudo da regeneração do adsorvente	34
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1	Caracterização do bioissorvente	35
5.2	Ensaio de bioissorção	37
5.2.1	Análise da influência dos parâmetros na capacidade de bioissorção do leito	38
5.2.1.1	Efeito da altura de leito	38
5.2.1.2	Efeito da vazão de alimentação	40
5.2.1.3	Efeito do pH	41
5.2.1.4	Efeito da concentração de alimentação	43
5.2.2	Modelagem matemática dos experimentos	45
5.2.2.1	Modelo de Adams-Bohart	45
5.2.2.2	Modelo de Thomas	49
5.2.2.3	Modelo de Yoon-Nelson.....	54
5.3	Estudo da regeneração do adsorvente	59
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
	REFERÊNCIAS	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do herbicida atrazina.	7
Tabela 2 - Comparação entre os coeficientes de partição de pesticidas.	8
Tabela 3 - Informações gerais sobre o herbicida Atrazina®.	9
Tabela 4 – Valores máximos permitidos de atrazina em água potável encontrados na literatura.	10
Tabela 5 – Parâmetros utilizados para avaliação da influência dos parâmetros altura de leite, vazão de alimentação, pH e concentração de alimentação.	31
Tabela 6 – Resultados obtidos na análise do efeito da altura de leite.	39
Tabela 7 - Resultados obtidos na análise do efeito da vazão de alimentação.	41
Tabela 8 - Resultados obtidos na análise do efeito do pH.	43
Tabela 9 - Resultados obtidos na análise do efeito da concentração de alimentação.	44
Tabela 10 - Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de Adams-Bohart aos dados experimentais.	48
Tabela 11 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de Thomas aos dados experimentais.	52
Tabela 12 – Comparação entre os valores de q_0 experimentais e os calculados a partir do Modelo de Thomas.	53
Tabela 13 - Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de Yoon – Nelson aos dados experimentais.	57
Tabela 14 - Comparação entre os valores de τ experimentais e os calculados a partir do Modelo de Yoon-Nelson.	58
Tabela 15 – Condições escolhidas para o estudo de dessorção do material biossorvente.	59
Tabela 16 - Resultados obtidos nos ensaios de biossorção-dessorção.	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula Estrutural da atrazina (Park <i>et al.</i> , 2014).....	7
Figura 2 – Gráfico representando a relação entre as concentrações iniciais e finais do sistema versus o tempo de operação.	15
Figura 3 - Curvas de ruptura para zona de transferência de massa: (a) estreita; (b) longa. (McCabe, 2001).	16
Figura 4 – (a) Semente, (b) vagem e (c) casca da semente, da planta <i>Moringa oleifera</i> Lam.	24
Figura 5- Etapas do estudo de biossorção.	27
Figura 6 – Cascas de <i>Moringa oleifera</i> Lam <i>in natura</i> (a) e biossorvente pronto (b). ...	29
Figura 7 - Diagrama em escala de laboratório do sistema para testes em coluna. (1. Tanque de alimentação, 2. Bomba peristáltica, 3. Esferas de vidro, 4. Tela de poliamida, 5. Biossorvente, 6. Tanque de coleta de efluente)	32
Figura 8 – Espectros de FTIR da casca de <i>Moringa oleifera</i> Lam antes e após a biossorção.	35
Figura 9 - Microscopia de Varredura Eletrônica da casca da semente de <i>Moringa oleifera</i> Lam - (a) magnitude de 300x e (b) magnitude de 1000x.	36
Figura 10 – Análise de pH _{PCZ} da casca da semente de <i>Moringa oleifera</i> Lam.	37
Figura 11 – Curvas de ruptura para avaliação do efeito da altura de leito na biossorção de ATZ em MO. Condições: C ₀ = 5 mg L ⁻¹ ; Q = 3 mL min ⁻¹ ; pH = 7.....	38
Figura 12 - Curvas de ruptura para avaliação do efeito da vazão de alimentação na biossorção de ATZ em MO. Condições: C ₀ = 5 mg L ⁻¹ ; H = 13,5 cm; pH = 7.....	40
Figura 13 - Curvas de ruptura para avaliação do efeito do pH na biossorção de ATZ em MO. Condições: C ₀ = 5 mg L ⁻¹ ; H = 13,5 cm; Q = 1 mL min ⁻¹	42
Figura 14 - Curvas de ruptura para avaliação do efeito da concentração de alimentação na biossorção de ATZ em MO. Condições: Q = 1 mL min ⁻¹ ; H = 13,5 cm; pH = 7.....	43
Figura 15 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito da altura de leito utilizando o Modelo de Adams-Bohart.	45
Figura 16 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito da vazão de alimentação utilizando o Modelo de Adams-Bohart.	46
Figura 17 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito do pH utilizando o Modelo de Adams-Bohart.	46

Figura 18 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito da concentração de alimentação utilizando o Modelo de Adams-Bohart.....	47
Figura 19 – Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito da altura de leito utilizando o Modelo de Thomas.	49
Figura 20 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito da vazão de alimentação utilizando o Modelo de Thomas.....	50
Figura 21 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito do pH utilizando o Modelo de Thomas.	50
Figura 22 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito da concentração de alimentação utilizando o Modelo de Thomas.	51
Figura 23 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito da altura de leito utilizando o Modelo de Yoon-Nelson.	54
Figura 24 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para o efeito da vazão de alimentação utilizando o Modelo de Yoon-Nelson.	55
Figura 25 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para o efeito do pH utilizando o Modelo de Yoon-Nelson.	55
Figura 26 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para o efeito da concentração de alimentação utilizando o Modelo de Yoon-Nelson.	56
Figura 27 - Curvas de ruptura para avaliação da capacidade de regeneração do biossorvente.....	59
Figura 28 – Gráficos demonstrando a relação entre a capacidade de adsorção (a) e a porcentagem de remoção (b) versus o número de ciclos, na sequência de cinco ciclos de biossorção-dessorção.	61

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Área abaixo da curva de ruptura;
ANA	Agência Nacional de Águas;
ATZ	Atrazina;
C₀	Concentração de alimentação (mg L ⁻¹);
C_{ad}	Concentração adsorvida no leito (mg L ⁻¹);
CNT	Nanotubos de Carbono;
C_t	Concentração do efluente (mg L ⁻¹);
DEQ	Departamento de Engenharia Química;
EC	Comissão Européia;
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária;
F	Velocidade linear (cm min ⁻¹);
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier;
GAC	Carvão ativado granular;
H	Altura do leito (cm);
HA	Hidroxiatrazina;
HCl	Ácido clorídrico;
INCA	Instituto Nacional do Câncer;
KBr	Brometo de potássio;
k_{AB}	Constante do modelo de Adams-Bohart (L mg ⁻¹ min ⁻¹);
k_{TH}	Constante do modelo de Thomas (mL mg ⁻¹ min ⁻¹);
k_{YN}	Constante do modelo de Yoon-Nelson (min ⁻¹);
LGCPA	Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental;
logK_{ow}	Coefficiente de partição octanol-água;
m	Massa de adsorvente (g);
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura;
MO	<i>Moringa oleifera</i> Lam;
MS	Ministério da Saúde;
N₀	Capacidade de adsorção volumétrica do leito (mg L ⁻¹);
NaOH	Hidróxido de sódio;
OMS	Organização Mundial da Saúde;

pH	Potencial Hidrogeniônico;
pH_{PCZ}	Ponto de carga zero;
pK_a	Constante de dissociação ácida;
Q	Vazão volumétrica (mL min ⁻¹);
q₀	Quantidade máxima de adsorção (mg g ⁻¹);
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g ⁻¹);
q_t	Quantidade total adsorvida no leito total (mg);
t_r	Tempo de ruptura (min);
t_s	Tempo de saturação (min);
t_{total}	Tempo total de alimentação ao leito (min);
UEM	Universidade Estadual de Maringá;
UFS	Universidade Federal do Sergipe;
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos;
V_r	Volume de ruptura (mL);
V_{ef}	Volume de efluente enviado ao leito (L);
V_s	Volume de saturação (mL);
W	Quantidade total de adsorbato enviado ao leito (mg);
Y	Porcentagem total de remoção do leito (%);
ZTM	Zona de transferência de massa (cm);
τ	Tempo requerido para o leito atingir 50% da saturação;

**ESTUDO DO POTENCIAL DE BIOSSORÇÃO DA *Moringa oleifera* Lam NA
REMOÇÃO DE ATRAZINA EM AMOSTRAS AQUOSAS UTILIZANDO
LEITO FIXO.**

ORIENTADOR: PROF. DR. MARCELO FERNANDES VIEIRA

COORIENTADORA: PROF^a. DR^a. ROSÂNGELA BERGAMASCO

Defesa de Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 17 de fevereiro de 2016. 88 p.

RESUMO

A atrazina (ATZ; 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s triazina) é um dos herbicidas mais utilizados no mundo. Entretanto, estudos demonstram que o uso de ATZ pode desencadear problemas ambientais graves, como a contaminação de águas superficiais e subterrâneas e, em humanos, pode causar problemas hormonais, afetando principalmente os sistemas reprodutivos e de desenvolvimento. Por conseguinte, esta substância foi incluída nas listas de substâncias prioritárias da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e da Comissão Europeia (EC). Assim, torna-se necessário a investigação de métodos eficazes na remoção deste herbicida em águas contaminadas. A adsorção destaca-se como um dos métodos mais utilizados no tratamento de águas contendo compostos orgânicos e estudos têm sido conduzidos à busca por adsorventes de baixo custo e alta disponibilidade, como biomassas de origem agrícola, biológica, ou subprodutos industriais. As partes da planta *Moringa oleifera* Lam (MO), têm sido empregadas como agente coagulante no tratamento de água e como biossorvente. A semente de MO tem apresentado alta eficiência na remoção de diferentes poluentes em amostras aquosas, como metais e compostos orgânicos. As cascas da semente de MO são consideradas um resíduo proveniente de sua utilização. Desta forma, este estudo explorou o potencial de biossorção das cascas da semente de *Moringa oleifera* Lam (MO), na remoção do herbicida atrazina em amostras aquosas, utilizando o processo de biossorção em coluna de leito fixo. O biossorvente foi caracterizado por Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ponto de carga zero (pH_{PCZ}). A influência dos parâmetros operacionais no processo de biossorção em leito fixo foi avaliada por meio da construção de curvas de ruptura, realizadas para analisar o efeito da altura de leito, vazão de alimentação, pH e concentração de alimentação. A maior capacidade de biossorção de

ATZ em MO ($0,314 \text{ mg g}^{-1}$, com uma porcentagem de remoção de 40%) foi alcançada nas condições de maior altura de leito (13,5 cm), menor vazão de alimentação (1 mL min^{-1}), maior concentração inicial (10 mg L^{-1}) e pH 7. Os modelos de Adams-Bohart, Thomas e Yoon-Nelson foram utilizados para prever o comportamento das curvas de ruptura, apresentando boa correlação com o comportamento experimental. Estudos de regeneração do bioissorvente foram realizados, sendo que o material apresentou um bom potencial de regeneração, podendo ser reutilizado sem reduzir a porcentagem de remoção por, um período mínimo de cinco ciclos de bioissorção-dessorção. Os resultados sugerem que a casca de MO possui potencial como um promissor bioissorvente para remoção de ATZ em sistemas de bioissorção dinâmica.

Palavras-chave: Atrazina; Bioissorção; *Moringa oleifera* Lam; Tratamento de água.

STUDY OF BIOSORPTION POTENTIAL OF *Moringa oleifera* Lam IN ATRAZINE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING FIXED-BED.

ABSTRACT

Atrazine (ATZ; 2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-s triazine) is one of the most widely used herbicide in the world. However, studies have shown that its use can cause environmental problems, such as surface and ground water contamination, and in humans, can cause problems in reproductive and developmental systems. Hence, ATZ was included in the priority substances list of the United States Environmental Protection Agency (US EPA) and European Commission (EC). Thus, suitable treatment methods need to be developed aiming the removal of this herbicide from contaminated water. Adsorption is one of the most used methods to treat water containing organic compounds, and many studies have been conducted in order to obtain adsorbents with low cost and high availability, like agricultural sources biomass, biological, and industrial by-products. The plant parts of *Moringa oleifera* Lam (MO) have been used as coagulating agents for water treatment and as biosorbents. The MO seeds have demonstrated high efficiency in removal of many pollutants in aqueous solutions, such as metals and organic compounds. The seed husks are considered a by-product of its use. This way, this study evaluated the biosorption potential of ATZ by MO seed husks in fixed-bed column. The biosorbent was characterized by FT-IR spectra, scanning electron microscopy (SEM) and point of zero charge (pH_{pzc}). The operating parameters influence in biosorption process was valued by breakthrough curves in which were evaluated the effect of bed height, flow rate, pH and inlet concentration. Higher ATZ sorption capacity of MO (0.314 mg g^{-1} , with a removal percentage of 40%) was achieved at higher bed height, lower flow rate, higher inlet concentration and pH 7. The Adams-Bohart, Thomas and Yoon-Nelson models were used to predict the breakthrough curves, showing agreement with experimental data. Regeneration studies were performed and the biosorbent showed high efficiency of removal of ATZ for, at least, five cycles of biosorption-desorption. The results suggest that MO seed husks have potential as a promising biosorbent on ATZ removal in dynamic biosorption systems.

Keywords: Atrazine; Biosorption; *Moringa oleifera* Lam; Water treatment.

1. INTRODUÇÃO

O aumento na demanda de alimentos, necessária para abastecimento da população mundial, vem desencadeando uma maior preocupação na utilização de técnicas como a irrigação, adubação e utilização de produtos químicos e biológicos, objetivando prevenir e remediar problemas que possam afetar o plantio nas lavouras (Tavella *et al.*, 2011).

Os pesticidas surgiram a partir da necessidade da eliminação de pragas que causam danos às lavouras, comprometendo o alimento e afetando principalmente a comercialização. Também conhecidos como agrotóxicos, são compostos capazes de reduzir e ou eliminar o desenvolvimento dessas pragas em plantações (Waxman, 1998).

Os seres humanos têm utilizado diferentes tipos de pesticidas, há muitos séculos. Atualmente, ocasionado pelo seu uso maciço, resultante da intensa atividade agrícola, estudos demonstram que o uso de pesticidas para controle de organismos pode desencadear problemas ambientais graves, especialmente pela ação da difusão e lixiviação que podem ocorrer durante a sua aplicação, contaminando águas superficiais e subterrâneas (Park *et al.*, 2014; Tao; Tang, 2004). A contaminação de águas por estas substâncias é a segunda maior causa de contaminação de recursos hídricos, perdendo somente para a contaminação por esgotos domésticos, segundo dados levantados pela Agência Nacional das Águas (ANA) (Brasil, 2012).

Dentre os pesticidas empregados na agricultura destacam-se os herbicidas, que correspondem à maior parte comercializada mundialmente. A atrazina (ATZ; 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é um herbicida pertencente ao grupo das s-triazinas, que age de forma seletiva, e pode ser aplicado tanto antes como após o plantio. Sua aplicação se estende por mais de 80 países, sendo o herbicida mais comumente utilizado nos Estados Unidos, e provavelmente no mundo. O Departamento de Agricultura dos EUA aponta que o país utiliza mais de 30.000 toneladas de atrazina anualmente (Hayes *et al.*, 2002), sendo aplicado nas lavouras de milho, cana-de-açúcar e sorgo. No Brasil, sua maior aplicação provém das lavouras de cana-de-açúcar, milho, e outras culturas perenes, no controle de diversas espécies de plantas daninhas dicotiledôneas e algumas gramíneas.

A exposição prolongada de seres humanos ao herbicida atrazina foi investigada, resultando em dados alarmantes que advertem sobre os riscos deste à saúde, afetando principalmente os sistemas reprodutivos e de desenvolvimento. Recentemente, as

Agências de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e da Comissão Européia incluíram esta substância em suas respectivas listas de substâncias prioritárias (Diretiva 2008/105 / EC) (Ec, 2008; Usepa, 2003). No Brasil, a Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde (MS), classifica este herbicida como uma das substâncias químicas que representam risco à saúde (Brasil, 2011).

Para o atendimento da legislação em vigor, torna-se necessário o estudo de métodos eficazes na remoção de herbicidas em águas contaminadas. Neste sentido, destaca-se a adsorção, atuando como um dos métodos mais aplicados para tratamento de águas contendo compostos orgânicos (Aksu; Yener, 2001). Em corpos d'água onde os herbicidas são comumente encontrados em baixas concentrações, a adsorção pode ser considerada como o tratamento que apresenta o maior custo benefício (Bahri *et al.*, 2012).

A eficiência do processo de adsorção está diretamente ligada à escolha do material adsorvente. Dessa forma, pesquisas têm sido direcionadas para o desenvolvimento e aplicação de adsorventes alternativos, que possuam alta eficiência, disponibilidade e baixo custo. Vários materiais têm sido estudados para remoção em específico do herbicida atrazina, dentre eles podemos citar os biossorventes desenvolvidos a partir de tortas de sementes oleaginosas, minerais de argila modificados e carvão ativado desenvolvido a partir de resíduos de pneus, dentre outros (Boucher; Steiner; Marison, 2007; Gupta *et al.*, 2011; Park *et al.*, 2014; Rambabu *et al.*, 2012).

A *Moringa oleifera* Lam (MO) é uma planta de porte médio, originária da Índia. Suas sementes têm sido empregadas como agente coagulante no tratamento de água e também como biossorvente, tornando a casca um resíduo de suas aplicações. Atua com alto potencial na remoção de diferentes poluentes em amostras aquosas, como metais e compostos orgânicos (Akhtar *et al.*, 2007b; Araújo *et al.*, 2013).

Dentro deste contexto, o objetivo deste estudo é avaliar o potencial de biossorção da casca da semente de *Moringa oleifera* Lam, para remoção do herbicida atrazina em amostras aquosas, utilizando o processo de biossorção em coluna de leito fixo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste estudo é avaliar o potencial de bioadsorção da casca da semente de *Moringa oleifera* Lam, para remoção do herbicida atrazina em amostras aquosas, utilizando o processo de bioadsorção em coluna de leito fixo.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o material bioadsorvente, desenvolvido a partir da casca de *Moringa oleifera* Lam, por meio de técnicas de caracterização específicas;
- Avaliar os efeitos dos parâmetros vazão de alimentação, concentração de alimentação, altura de leito e pH na capacidade de bioadsorção de atrazina em leito fixo;
- Realizar estudos de dessorção a fim de verificar a capacidade de regeneração do bioadsorvente desenvolvido;
- Ajustar modelos matemáticos aos dados experimentais do processo de bioadsorção em coluna de leito fixo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Pesticidas

Pesticidas são substâncias químicas ou biológicas utilizadas para exterminar e ou controlar pestes. Estes são principalmente compostos orgânicos sintéticos, mas também existem compostos naturais derivados de plantas ou minerais (Waxman, 1998).

No Brasil, a Lei nº 7802/89, também conhecida como “Lei dos agrotóxicos”, 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 e seus componentes, e afins, e dá outras providências.

Para os efeitos da Lei nº 7802/89 (Brasil, 1989) e do decreto nº 4074/02 (Brasil, 2002), que a regulamenta, consideram-se agrotóxicos:

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

Popularmente chamados de defensivos agrícolas ou pesticidas, os agrotóxicos visam controlar seres vivos considerados indesejáveis em função da conservação de outros seres vivos, produtos ou do meio ambiente. Os agrotóxicos possuem em sua composição substâncias químicas tóxicas, denominadas ingredientes ativos, que interferem na atividade biológica normal dos seres vivos alvos de controle. O ingrediente ativo é o agente químico, físico ou biológico que confere eficácia aos agrotóxicos e afins (Brasil, 1989).

A diversidade de uso dos produtos agrotóxicos deve-se aos seus diferentes modos de ação, que podem agir contra plantas (herbicidas), insetos (inseticidas), fungos

(fungicidas), microrganismos de solo (nematicidas), moluscos (moluscicidas), entre outros (Rebello; Vasconcelos, 2010).

O Brasil é um país rico em extensão e uma das suas principais atividades é a agricultura, sendo um dos líderes mundiais na produção e exportação de vários produtos agropecuários em termos de volume (Mapa, 2014). O aumento da produtividade na agricultura é fator principal ao uso crescente de pesticidas, ocasionando impactos ambientais, que comprometem a sustentabilidade dos ecossistemas agrícolas, a médio e longo prazos. Segundo o Inca (2015), no Brasil, a venda de agrotóxicos saltou de US\$ 2 bilhões para mais de US\$7 bilhões entre 2001 e 2008, alcançando valores recordes de US\$ 8,5 bilhões em 2011. Já em 2009, alcançou a posição de maior consumidor mundial de agrotóxicos, ultrapassando a marca de 1 milhão de toneladas, o que equivale a um consumo médio de 5,2 kg de veneno agrícola por habitante.

O estado do Paraná é o terceiro maior consumidor de agrotóxicos do Brasil, consumindo, somente no ano de 2011, 96,1 milhões de quilos de agrotóxicos, o que representa mais de 9 quilos por hectare de área plantada (Ipardes, 2013).

O modelo de cultivo impulsionado pelo intenso uso de agrotóxicos gera grandes malefícios, como poluição ambiental e intoxicação de trabalhadores e da população em geral. As intoxicações por agrotóxicos são caracterizadas por efeitos como irritação da pele e olhos, coceira, cólicas, vômitos, diarreias, espasmos, dificuldades respiratórias, convulsões e morte. Os efeitos adversos decorrentes da exposição crônica aos agrotóxicos podem aparecer muito tempo após a exposição, dificultando a correlação com o agente. Dentre os efeitos associados à exposição crônica a ingredientes ativos de agrotóxicos podem ser citados infertilidade, impotência, abortos, malformações, neurotoxicidade, desregulação hormonal, efeitos sobre o sistema imunológico e câncer (Inca, 2015).

Os pesticidas estão associados à eutrofização dos corpos d'água superficiais e à contaminação de aquíferos. Podem ser persistentes, móveis e tóxicos no ambiente aquático, podendo-se acumular nos sedimentos e na biota (Brasil, 2012).

O uso de agrotóxicos para controle de organismos é uma preocupação atual, pois eles permeiam no solo e escoam para águas superficiais e subterrâneas, ocasionando problemas em diferentes partes do mundo (Park *et al.*, 2014). Geng *et al.* (2013) investigaram a presença de atrazina na água subterrânea da província de Jilin na China.

Os autores identificaram resíduos deste composto em mais de 90% das amostras, com valores médios de $0,1068 \mu\text{g L}^{-1}$.

Cabeza *et al.* (2012) investigaram durante 3 anos (2008 a 2010) a ocorrência de 166 compostos poluentes emergentes e 4 metais pesados em águas subterrâneas no delta de Llobregat, na província de Barcelona, Espanha. Os autores relatam que apenas 3 poluentes emergentes foram encontrados em concentrações maiores do que o limiar, estando dentre eles a atrazina e o diuron.

A contaminação por pesticidas em solos e águas superficiais e subterrâneas do Brasil, no período de 1992 a 2011, foi avaliada por pesquisadores da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Segundo os autores, foram encontrados pesticidas organoclorados como o DDT, herbicidas das classes das triazinas, como a atrazina e a simazina e derivados de ureia, como o diuron em águas subterrâneas de diferentes regiões do país (Gomes; Barizon, 2014).

Em decorrência da significativa importância, tanto em relação à sua toxicidade quanto à escala de uso no país, os agrotóxicos possuem uma ampla cobertura legal no Brasil, com um grande número de normas legais. Os agrotóxicos, para serem produzidos, exportados, importados, comercializados e utilizados devem ser previamente registrados em órgão federal, de acordo com as diretrizes e exigências dos órgãos federais responsáveis pelos setores da saúde, do meio ambiente e da agricultura (Inca, 2015).

Aproximadamente 50% do total de pesticidas utilizados na agricultura mundial é composta por herbicidas. Somente no Brasil, existem cerca de 500 marcas de herbicidas comerciais registrados. Dentre eles, os mais utilizados são o glifosato, 2,4-D e a atrazina (Abate; Masini, 2005).

3.1.1 Atrazina

Atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é um herbicida pertencente ao grupo das s-triazinas (S. Cohen, 1984). A Figura 1 e a Tabela 1 apresentam sua fórmula estrutural e algumas de suas propriedades físico-químicas, respectivamente.

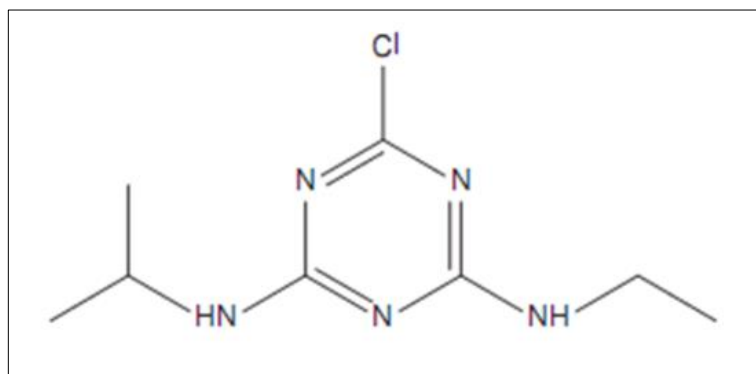


Figura 1 – Fórmula Estrutural da atrazina (Park *et al.*, 2014).

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do herbicida atrazina.

Fórmula molecular	Massa molar (g mol⁻¹)	Pressão de vapor a 20°C (mPa)	pKa, (21°C)	Densidade (g cm⁻³)
C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215,69	0,04	1,7	1,187

Fonte: Kidd (1991).

Além das propriedades apresentadas, a atrazina apresenta caráter polar, fracamente básico e sua estabilidade pode ser explicada pela configuração eletrônica de seu anel heterocíclico. A hidrólise ácida ou alcalina da atrazina produz um de seus mais abundantes produtos de degradação, a hidroxiatrazina (HA; 2-hidroxi-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina), que possui caráter não fitotóxico e não apresenta atividade herbicida (Eisler, 1989; Kearney, 1988). A degradação para hidroxiatrazina ocorre com mais facilidade em valores de pH mais baixos, próximos de seu pKa (1,68), pois em pHs próximos a esse valor aproximadamente 50% das moléculas de atrazina estão protonadas, o que estimularia o ataque nucleofílico ao átomo de carbono do anel, ligado ao cloro. Na faixa de pH acima de 3, menos de 1% das moléculas estão protonadas (Martin-Neto; Vieira; Sposito, 1994).

A atrazina possui como característica baixa solubilidade em água (33 mg L⁻¹ em 25°C), com coeficiente de partição octanol-água (logK_{ow}) de 2,68, e é solúvel em alguns solventes orgânicos como éter, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila. Sua solubilidade em água é praticamente independente do pH da solução, entretanto, aumenta bastante em soluções cujo pH é menor que 2,0 (Javaroni; Landgraf; Rezende,

1999). O coeficiente de partição octanol-água é definido como a razão entre as concentrações do herbicida em n-octanol e em água, e essa relação indica a hidrofobicidade dos herbicidas. Assim, quanto maior o $\log K_{ow}$, maior a hidrofobicidade do pesticida, e conseqüentemente, menor a solubilidade em água (Rodrigues; De Almeida, 1998). Segundo Boucher *et al.* (2007), compostos hidrofóbicos são geralmente caracterizados por possuírem alta toxicidade e longa permanência no meio ambiente. A Tabela 2 apresenta o coeficiente de partição de alguns pesticidas e sua solubilidade em ppm.

Tabela 2 - Comparação entre os coeficientes de partição de pesticidas.

Pesticidas	$\log K_{ow}$	Solubilidade (ppm)
Atrazina	2,68	33
Carbaril	1,59	120
Paration	3,83	11

Fonte: Boucher *et al.* (2007)

Por ser utilizada, principalmente, para o controle de ervas daninhas, a atrazina pode ser aplicada tanto antes como após o plantio, para folhas largas, alguns gramados e usos não agrícolas. A Tabela 3 apresenta algumas informações sobre o herbicida Atrazina® registrado pela empresa NORTOX, o qual foi utilizado neste estudo.

Tabela 3 - Informações gerais sobre o herbicida Atrazina®.

Descrição	Herbicida seletivo de ação sistêmica pertencente ao grupo químico triazina, atuando como pré e pós-emergência precoce no controle da maioria das plantas daninhas nas culturas de cana-de-açúcar, milho e sorgo.
Registro	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) nº 00596
Classe	Herbicida seletivo, de ação sistêmica, de pré e pós-emergência precoce do Grupo Químico Triazina.
Utilizado em	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cana-de-Açúcar; ▪ Milho; ▪ Sorgo.
Para controle de	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Beldroega (<i>Portulaca oleracea</i>) ▪ Capim-colchão (<i>Digitaria horizontalis</i>) ▪ Capim-carrapicho (<i>Cenchrus echinatus</i>) ▪ Capim-marmelada (<i>Brachiaria plantaginea</i>) ▪ Capim-pé-de-galinha (<i>Eleusine indica</i>) ▪ Picão-preto (<i>Bidens pilosa</i>) ▪ Poaia-branca (<i>Richardia brasiliensis</i>) ▪ Carrapicho-de-carneiro (<i>Acanthospermum hispidum</i>) ▪ Caruru-roxo (<i>Amaranthus hybridus</i>) ▪ Caruru-de-mancha (<i>Amaranthus viridis</i>) ▪ Nabo-bravo (<i>Raphanus raphanistrum</i>) ▪ Pega-pega (<i>Desmodium adscendens</i>) ▪ Tiririca (<i>Cyperus sesquiflorus</i>) ▪ Flor-amarela (<i>Melampodium perfoliatum</i>) ▪ Flor-de-ouro (<i>Melampodium divaricatum</i>) ▪ Malva-branca (<i>Sida cordifolia</i>) ▪ Guanxuma (<i>Sida rhombifolia</i>)

Fonte: Nortox (2015).

Estudos demonstraram que a atrazina possui potencial como desregulador endócrino, apresentando potencial de risco à saúde humana, afetando os sistemas reprodutivo e de desenvolvimento. Conseqüentemente, a atrazina foi classificada, dentre outras substâncias, nas listas de substâncias prioritárias da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e da Comissão Européia (Diretiva 2008/105/EC) (Ec, 2008; Usepa, 2003). No Brasil, a Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, também 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). Para a Organização Mundial da Saúde (OMS), o limite de ATZ na água para consumo humano é de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) (Oms, 2011).

A Tabela 4 apresenta alguns valores máximos permitidos da atrazina em água potável.

Tabela 4 – Valores máximos permitidos de atrazina em água potável encontrados na literatura.

País/Continentes	Valor máximo permitido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referências
Europa	0,1	(Ec, 2008)
Estados Unidos	3	(Usepa, 2003)
Canadá	1,8	(Rambabu <i>et al.</i> , 2012)
Brasil	2	(Brasil, 2011)
OMS	100	(Oms, 2011)

O uso de pesticidas para controle de organismos pode desencadear problemas ambientais graves, pois, por meio de difusão e lixiviação durante a sua aplicação, podem contaminar águas superficiais e subterrâneas, trazendo grande perigo para organismos não-alvo e seres humanos (Park *et al.*, 2014; Tao; Tang, 2004). Dentro deste contexto, para o atendimento da legislação em vigor e diminuição dos impactos ambientais, torna-se necessário o estudo de métodos eficazes na remoção de herbicidas em águas

contaminadas. Dentre as técnicas utilizadas podemos citar: precipitação, oxidação química, filtração lenta, coagulação/floculação, sedimentação, degradação biológica, degradação fotoquímica ou química, processos de separação por membranas, técnicas eletroquímicas e troca iônica. Segundo Akhtar *et al.* (2007a), cada método possui seus méritos e limitações, dependendo da aplicação.

Efluentes contendo pesticidas, além de tóxicos, geralmente são muito diluídos, o que dificulta o tratamento por métodos convencionais, sendo este, um fator determinante na escolha do tema deste estudo.

Muitos pesquisadores têm demonstrado bons resultados na remoção em específico do herbicida atrazina, utilizando a adsorção com diferentes agentes adsorventes (Zolgharnein; Shahmoradi; Ghasemi, 2011). Gupta *et al.* (2011) estudaram a remoção dos pesticidas metoxicloro, metil paration e atrazina em amostras aquosas, utilizando carvão ativado preparado a partir de resíduos de pneus, obtendo valores de capacidade máxima de adsorção de 112 mg g⁻¹, 88,9 mg g⁻¹ e 104,9 mg g⁻¹, respectivamente.

Rambabu *et al.* (2012) estudaram a remoção de atrazina em amostras aquosas, utilizando como adsorventes carvão ativado granular (GAC) e nanotubos de carbono (CNT), obtendo valores de capacidade máxima de adsorção de 63,9 mg g⁻¹ para o CNT e 178,1 mg g⁻¹ para o GAC.

Boucher *et al.* (2007) propuseram um novo adsorvente desenvolvido utilizando a torta de prensa de algumas sementes oleaginosas, dentre elas as sementes de *Moringa oleifera* Lam. O material foi utilizado para remoção de atrazina em amostras aquosas, sendo que o estudo de biossorção foi desenvolvido em batelada, obtendo resultados positivos para as tortas desenvolvidas a partir das sementes de *Moringa oleifera* Lam.

Park *et al.* (2014) investigaram a remoção dos herbicidas atrazina e imazaquim, utilizando montmorilonita, obtendo valores de capacidade máxima de adsorção para a atrazina em torno de 0,7 mg g⁻¹.

Ovez; Höll (2008) utilizaram um polímero sintético biodegradável como adsorvente para remoção de simazina e atrazina. Como resultado do seu estudo obtiveram como valor da capacidade máxima de adsorção 27,54 mg g⁻¹, para a atrazina.

De acordo com os trabalhos apresentados na literatura, a adsorção se destaca como um método promissor na remoção do herbicida atrazina em amostras aquosas.

3.2 Adsorção

O processo de adsorção baseia-se na separação de componentes de uma mistura por meio do fenômeno físico de transferência de massa. É um fenômeno que envolve uma fase fluida e uma fase sólida, no qual um componente da fase fluida, denominado adsorvato, é transferido para a superfície de um sólido, denominado adsorvente. Essa transferência acontece até que ocorra o equilíbrio entre as concentrações do adsorvato na solução e no adsorvente. Em muitos processos de separação de misturas de gases ou líquidos, o fluido é colocado em contato com pequenas partículas de um sólido poroso que seletivamente adsorve certos componentes da mistura alimentada. A eficiência do processo possui alta dependência do equilíbrio fluido-sólido e das taxas de transferência de massa (McCabe, 2001).

Segundo Ruthven (1984), o processo de adsorção pode ocorrer de forma física, envolvendo apenas forças intermoleculares relativamente fracas, ou de forma química, na qual há essencialmente a formação de uma ligação química entre a molécula de adsorbato e a superfície do adsorvente. Embora essa distinção possa ser conceitualmente útil, existem muitos casos intermediários onde nem sempre é possível distinguir um sistema em particular sem equívocos.

A adsorção física ocorre geralmente de forma reversível, e é decorrente de forças de atração intermolecular fracas entre as moléculas da superfície do adsorvente e as moléculas adsorvidas, como as interações de van der Waals e interações eletrostáticas. Nesse caso, o calor de adsorção é pequeno, e a adsorção pode ocorrer em mono ou multicamadas, caracterizada normalmente por ser um processo exotérmico, que possui como característica ser favorecido à temperaturas mais baixas (Ruthven, 1984).

A adsorção química ocorre geralmente de forma irreversível, e é resultado de uma interação intensa, em que há formação de ligações químicas entre as moléculas da superfície do adsorvente e adsorvato, ocorrendo transferência de elétrons. O calor de adsorção envolvido é semelhante aos calores de reação, a adsorção ocorre em uma monocamada e temperaturas mais elevadas favorecem a adsorção, pois a variação de entalpia é positiva, o que caracteriza um processo endotérmico (Ruthven, 1984).

As aplicações do processo de adsorção em fase líquida incluem a remoção de componentes orgânicos em água potável, impurezas coloridas de soluções de açúcar e óleos vegetais, e água de líquidos orgânicos. Também pode ser utilizado para recuperar

produtos de reação que não são facilmente separados por destilação ou cristalização. Alguns adsorventes podem ser utilizados para adsorção em fase líquida ou fase gasosa, embora os adsorventes com poros maiores são mais utilizados para adsorção em fase líquida (McCabe, 2001). O estudo de adsorção em fase líquida pode ser conduzido em batelada ou em colunas de leito fixo.

3.2.1 Adsorção em coluna de leito fixo

A adsorção utilizando coluna de leito fixo é um processo prático para realização de ciclos de adsorção/dessorção, pois faz o melhor uso do gradiente de concentração conhecido e permite uma utilização mais eficiente da capacidade do adsorvente, resultando em uma melhor qualidade do efluente. Possui também um elevado número de vantagens, incluindo operações de alto rendimento e relativamente fácil transição a partir do processo em escala laboratorial. Um grande volume de água residual pode ser tratado continuamente por meio de uma quantidade definida de adsorvente na coluna (Aksu; Gönen, 2004; Rao; Viraraghavan, 2002).

Neste tipo de operação, o fluido a ser tratado é colocado em contato com o sólido adsorvente, já empacotado no leito, através de uma corrente em fluxo ascendente ou descendente, a uma taxa de alimentação constante (Geankoplis, 1993).

Os recipientes e colunas que mantêm o adsorvente numa posição fixa, fornecem vantagens distintas sobre os seus homólogos, em que o adsorvente pode se mover. Em primeiro lugar, tal equipamento é simples e relativamente barato de fabricar. Em segundo lugar, o atrito mínimo ocorre quando o adsorvente permanece fixo em uma posição, embora deva notar-se que, o atrito nos processos de leito fixo, onde estão sujeitas a frequentes mudanças de pressão e direção do fluxo, continua a ser um problema prático na indústria. Leitos fixos são mecanicamente mais simples do que leitos móveis (Thomas, W. J., 1998).

Na adsorção em leito fixo, as concentrações na fase fluida e sólida variam com o tempo, bem como a posição no leito. Inicialmente, a maior parte da transferência de massa ocorre próximo ao início do leito, onde o fluido inicialmente entra em contato com o adsorvente. Após alguns minutos, o sólido próximo ao início do leito está praticamente saturado e a maior parte da transferência de massa passa a ocorrer um pouco mais longe

da região inicial do leito. O gradiente de concentração assume uma forma de “S” (McCabe, 2001).

O projeto de uma coluna de leito fixo tem início com testes laboratoriais para determinação das curvas de ruptura (Ali; Gupta, 2007), pois, o desempenho de colunas de leito fixo é descrito por meio do comportamento destas curvas, que relacionam as curvas de concentração versus o tempo de operação. Um dos elementos mais importantes associados ao projeto de uma coluna de adsorção de leito fixo é predizer quando a coluna alcançará o ponto de saturação, para um dado conjunto de condições de um afluente (Shahalam *et al.*, 1997).

O tempo para atingir o ponto de ruptura e a forma da curva de ruptura são características muito importantes para determinar a operação e a resposta dinâmica de uma coluna de biossorção. A curva de ruptura seria uma função em forma de degrau para separações favoráveis, no que seria considerado o comportamento ideal. Desta forma, haveria um salto instantâneo da concentração de efluente a partir de zero para a concentração de alimentação no momento em que a capacidade da coluna é atingido (Aksu; Gönen, 2004).

Para avaliar o desempenho da adsorção em coluna de leito fixo, é necessário analisar os parâmetros da curva de ruptura (Nguyen *et al.*, 2015). A determinação experimental dos parâmetros da curva de ruptura é altamente dependente das condições de operação da coluna, como a vazão de alimentação, concentração de alimentação e altura do leito (Kavianinia *et al.*, 2012). O tempo de ruptura (t_r) e o volume no tempo de ruptura (V_b) podem ser determinados como o tempo e volume quando a concentração de saída do leito (C_t) atinge 10% da concentração de entrada do soluto ($C_t/C_0=0,1$). Similarmente, o tempo de saturação (t_s) e o volume no tempo de saturação (V_s) podem ser definidos como o tempo e volume quando a concentração de saída do leito (C_t) atinge 90% da concentração de entrada do soluto ($C_t/C_0=0,9$) (Nguyen *et al.*, 2015). O comportamento real, o comportamento ideal, o ponto de ruptura e o ponto de saturação estão representados na Figura 2.

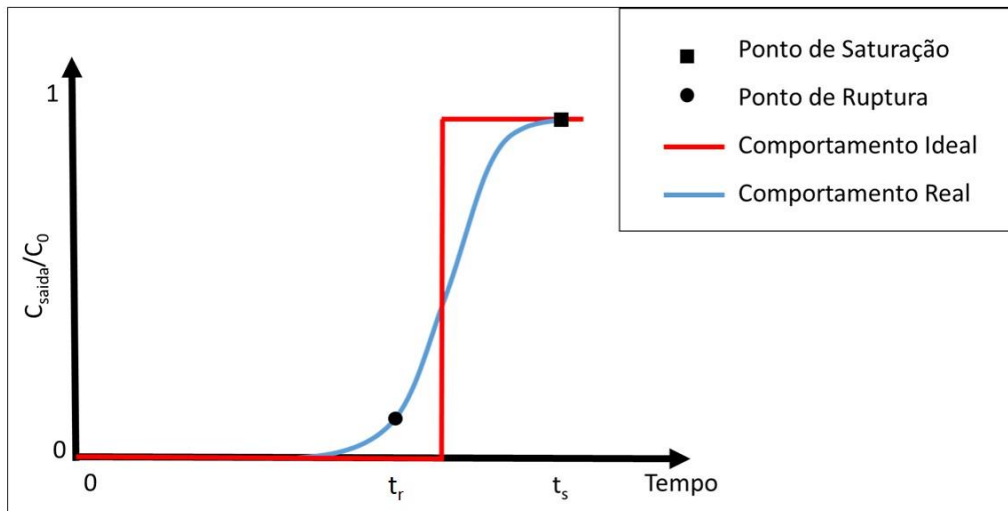


Figura 2 – Gráfico representando a relação entre as concentrações iniciais e finais do sistema versus o tempo de operação.

3.2.2 Capacidade de adsorção do leito fixo

A dinâmica de adsorção de um leito fixo pode ser descrita por meio das informações obtidas pela construção da curva de ruptura. A zona de transferência de massa (ZTM) é a superfície do leito onde ocorre o processo de sorção. O tempo de ruptura (t_r) e o tempo de saturação (t_s) são utilizados para avaliar a ZTM do leito, a partir da seguinte Equação (Nguyen *et al.*, 2015):

$$ZTM = H \frac{t_s - t_r}{t_s} \quad (1)$$

Na qual H é a altura do leito em centímetros (cm).

Se o comprimento da ZTM for relativamente pequeno comparado à altura total do leito, a curva de ruptura será mais inclinada, como mostra a Figura 3 (a), e dessa forma, a maior parte da capacidade de adsorção do sólido será utilizada até o ponto de ruptura. Entretanto, se a ZTM for quase tão longa quanto o leito, a curva de ruptura é geralmente

extensa, conforme pode ser observado na Figura 3 (b), e nesse caso, menos da metade da capacidade do leito será utilizada (McCabe, 2001).

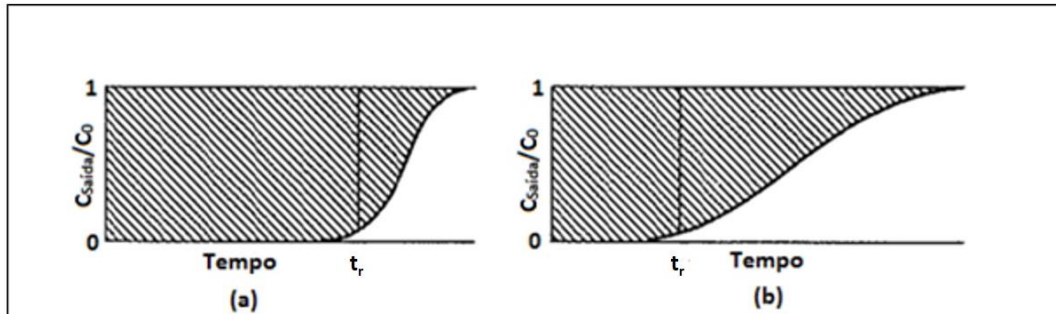


Figura 3 - Curvas de ruptura para zona de transferência de massa: (a) estreita; (b) longa. (McCabe, 2001).

Segundo Mohammed *et al.* (2016), para uma determinada concentração de alimentação e vazão de alimentação, a capacidade total de adsorção do soluto no leito, q_t , pode ser obtida pelo cálculo da área abaixo da curva de ruptura, dada pela Equação 2:

$$q_t = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt \quad (2)$$

Na qual:

- q_t = quantidade de soluto adsorvida no leito (mg);
- t_{total} = tempo total de alimentação (min);
- Q = vazão volumétrica de alimentação ($mL \min^{-1}$);
- A = área abaixo da curva de ruptura.
- C_{ad} = concentração adsorvida no leito ($mg L^{-1}$);

O termo “ C_{ad} ” apresentado na Equação 2, pode ser obtido por meio do cálculo da diferença entre a concentração de alimentação do leito e a concentração do efluente, dado pela Equação 3:

$$C_{ad} = C_0 - C_t \quad (3)$$

Na qual:

- C_{ad} = concentração adsorvida no leito ($mg L^{-1}$);
- C_0 = concentração de alimentação do leito ($mg L^{-1}$);
- C_t = concentração do efluente ($mg L^{-1}$);

A quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) ou capacidade máxima do leito, indica a quantidade total de soluto adsorvido (q_t) por unidade de massa de adsorvente (m) ao final do tempo total de alimentação.

$$q_e = \frac{q_t}{m} \quad (4)$$

A quantidade total de adsorbato enviada ao leito ao final do tempo total de alimentação (W_t), pode ser calculada utilizando a Equação 5.

$$W_t = \frac{C_0 Q t_s}{1000} \quad (5)$$

Na qual:

- C_0 = concentração alimentação do leito ($mg L^{-1}$);
- Q = vazão de alimentação ($mL min^{-1}$);
- t_s = tempo de saturação do leito (min);

Relacionando a quantidade total de adsorbato enviada ao leito ao final do tempo total de alimentação (W_t) com a quantidade máxima adsorvida (q_t) podemos obter a porcentagem total de remoção do leito (Y).

$$Y = \frac{q_t}{W_t} \cdot 100 \quad (6)$$

3.2.3 Modelagem da curva de ruptura

Um projeto bem sucedido de um processo de adsorção em leito fixo requer uma previsão da curva de ruptura (Meng *et al.*, 2013). Vários modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para descrever e analisar os dados de colunas em escala de laboratório, com a finalidade de aplicações industriais (Kavianinia *et al.*, 2012). Porém, de acordo com Calero *et al.* (2009), o desenvolvimento de um modelo que descreva o perfil de concentração, descrito pelas curvas de ruptura, é complicado na maioria dos casos, já que a concentração do adsorbato na solução, que se move através do leito, apresenta mudanças continuamente, e como consequência, o processo não opera em estado estacionário.

O processo de sorção em leito fixo pode ser comandado por diferentes mecanismos, como a transferência de massa do líquido para a superfície do sólido, difusão e/ou reação na superfície do sólido. As equações fundamentais dos modelos dependem deste mecanismo, e incluem a realização de balanços de massa entre as fases sólida e líquida. Estas equações são diferenciais por natureza, e geralmente requerem métodos complexos para serem resolvidas. Por esta razão, diferentes modelos matemáticos mais simples têm sido desenvolvidos, com o objetivo de prever o comportamento dinâmico da coluna, e permitir que sejam estimados alguns parâmetros cinéticos. Todavia, esses modelos não contêm nenhuma consideração de transferência de massa, portanto, são menos rigorosos que outros modelos teóricos (Calero *et al.*, 2009).

Os modelos de Adams-Bohart, Thomas e Yoon-Nelson têm sido frequentemente utilizados na modelagem do processo de adsorção em sistemas contínuos, para os mais variados tipos de adsorventes. Pesquisas têm descrito estes como métodos capazes de prever diferentes partes das curvas de ruptura, na maioria dos casos (Gong *et al.*, 2015; Kavianinia *et al.*, 2012; Lim; Aris, 2014; Meng *et al.*, 2013; Paudyal *et al.*, 2013).

3.2.3.1 Modelo de Adams-Bohart

A correlação matemática básica que correlaciona C_0/C_t e tempo de serviço da coluna (t), para um sistema de fluxo contínuo, foi originalmente proposta por Bohart e Adams em 1920 (Bohart; Adams, 1920). O modelo foi originalmente desenvolvido para um sistema de adsorção gás-carvão, entretanto, sua abordagem pode ser aplicada com

êxito na descrição quantitativa de outros sistemas (Kavianinia *et al.*, 2012). Este modelo assume que o equilíbrio não é instantâneo, considerando que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do sólido e à concentração das espécies sorvidas (Lim; Aris, 2014; Meng *et al.*, 2013).

Sua Equação pode ser expressa como apresentado pela Equação 7 (Meng *et al.*, 2013):

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{k_{AB} C_0 t - (k_{AB} N_0 \frac{H}{F})} \quad (7)$$

Ou então na sua forma linearizada expressa pela Equação (8) (Calero *et al.*, 2009):

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = k_{AB} C_0 t - k_{AB} N_0 \frac{H}{F} \quad (8)$$

Onde:

- C_t = concentração do efluente ($mg L^{-1}$);
- C_0 = concentração de alimentação ($mg L^{-1}$);
- k_{AB} = constante cinética ($L mg^{-1} min^{-1}$);
- t = tempo (min);
- N_0 = capacidade de adsorção volumétrica do leito ($mg L^{-1}$);
- H = altura do leito (cm);
- F = velocidade linear ($cm min^{-1}$);

A velocidade linear (F) pode ser obtida pela relação entre a vazão volumétrica ($mL min^{-1}$) e a área de seção da coluna (cm^2) (Gong *et al.*, 2015).

Este modelo é apropriado para analisar a parte inicial da curva de ruptura ($C_t/C_0=0 - 0,15$) (Calero *et al.*, 2009; Meng *et al.*, 2013; Nguyen *et al.*, 2015).

3.2.3.2 Modelo de Thomas

Dentre as teorias que predizem a relação entre concentração e o tempo, este pode ser considerado o modelo mais utilizado para avaliação do desempenho de colunas (Meng *et al.*, 2013). Desenvolvido por Thomas, H. C. (1944), este modelo assume principalmente duas condições:

- a) A adsorção não é limitada por interações químicas, mas por transferência de massa na interface;
- b) Os dados experimentais seguem isotermas de Langmuir e cinética de segunda-ordem.

Ao contrário do modelo de Adams-Bohart, o modelo de Thomas pode ser utilizado para descrever completamente a curva de ruptura (Foo; Lee; Hameed, 2013) ou também para descrever a parte da curva de ruptura situada entre o ponto de ruptura e o ponto de saturação (Calero *et al.*, 2009). O modelo de Thomas pode ser expresso de forma não-linear pela Equação 9 (Aksu; Gönen, 2004; Meng *et al.*, 2013).

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[(k_{TH}/Q)(q_0 m - C_0 V_{ef})]} \quad (9)$$

Que após linearização assume a forma expressa na Equação 10:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} - 1 = \frac{k_{TH} q_0 m}{Q} - k_{TH} C_0 V_{ef} \quad (10)$$

Onde:

- C_0 = concentração de alimentação ($mg L^{-1}$);
- C_t = concentração do efluente ($mg L^{-1}$);
- k_{TH} = coeficiente da transferência de massa ($mL mg^{-1} min^{-1}$);
- q_0 = capacidade de adsorção ($mg g^{-1}$);
- Q = vazão de alimentação ($mL min^{-1}$);
- m = massa de adsorvente (g);
- V_{ef} = volume de efluente enviado à coluna (L);

3.2.3.3 Modelo de Yoon-Nelson

Em 1984, Yoon e Nelson desenvolveram um modelo para investigar a adsorção e a curva de ruptura de vapores e adsorbatos gasosos em carvão ativado (Yoon; Nelson, 1984). O modelo é utilizado para sistemas de componente único e baseia-se no pressuposto de que a taxa de diminuição da probabilidade de adsorção, para cada molécula de adsorbato, é proporcional à probabilidade de adsorção do adsorbato e à probabilidade de ruptura do adsorbato no adsorvente (Kundu; Gupta, 2007).

Pode ser considerado como um modelo de aplicação relativamente simples, pois não requer informações detalhadas sobre as características do adsorvente, como, o tipo de adsorvente, e as propriedades físicas do leito (Gong *et al.*, 2015). Sua forma linear pode ser expressa de acordo com a Equação 11 (Nguyen *et al.*, 2015).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN} t - \tau k_{YN} \quad (11)$$

Na qual:

- $C_0 =$ concentração de alimentação ($mg L^{-1}$);
- $C_t =$ concentração do efluente ($mg L^{-1}$);
- $k_{YN} =$ constante do modelo de Yoon – Nelson (min^{-1});
- $t =$ tempo (min);
- $\tau =$ tempo requerido para o leito atingir 50% da saturação (min);

Os valores de k_{YN} e τ podem ser encontrados por meio do gráfico linear de $\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right)$ versus t .

Recentemente, muitos autores têm utilizado a adsorção em coluna de leito fixo para estudar a remoção de contaminantes diversos. Karunarathne; Amarasinghe (2013) estudaram a remoção de fenol em amostras aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir de bagaço de cana-de-açúcar; Kavianiinia *et al.* (2012) estudaram a remoção de cobre em amostras aquosas utilizando hidrogel de quitosana modificado; Meng *et al.* (2013) utilizaram um adsorvente desenvolvido a partir de um mineral do grupo dos silicatos para remoção de ácido salicílico. Lim; Aris (2014) estudaram a remoção de

chumbo e cádmio em amostras aquosas utilizando um adsorvente desenvolvido a partir de esqueletos de calcários, que consistem em carbonato de cálcio. A eficiência do processo de adsorção em leito fixo está diretamente relacionada à seleção do material adsorvente.

3.2.4 Adsorventes

A escolha do material adsorvente é um ponto fundamental para obtenção de uma alta eficiência no processo de remoção do soluto. Para ser definido como possuindo alto potencial adsorvente, o material deve possuir algumas propriedades que favoreçam o processo adsorvente, como: alta área superficial específica, alta seletividade, cinética de transferência de massa favorável, baixa ou nenhuma solubilidade, nenhuma tendência a realizar reações químicas indesejáveis e, finalmente, baixo custo.

Adsorção utilizando carvão ativado como agente adsorvente é o método mais eficiente e promissor nos processos de tratamento de águas residuais (Ali; Gupta, 2007). Porém, a utilização deste adsorvente apresenta algumas desvantagens. O carvão ativado é um adsorvente de alto custo, e quanto melhor sua qualidade, mais caro ele se torna. Sua regeneração tanto térmica, quanto química é um processo dispendioso, impraticável em grande escala e ocasiona a geração de subprodutos (Aksu; Yener, 2001). Outro problema é que ainda há poucas informações disponíveis na literatura sobre a adsorção de atrazina utilizando este adsorvente (Rambabu *et al.*, 2012).

Buscando minimizar os custos, estudos têm sido direcionados para o desenvolvimento e aplicação de adsorventes alternativos. Vários materiais têm sido testados, como os biossorventes desenvolvidos a partir de tortas de sementes oleaginosas, minerais de argila modificados e carvão ativado desenvolvido a partir de resíduos de pneus, dentre outros (Boucher *et al.*, 2007; Gupta *et al.*, 2011; Park *et al.*, 2014).

3.2.4.1 Biossorventes

Volesky; Holan (1995), definem a biossorção como um processo físico-químico que consiste na sorção, geralmente por adsorção, de uma substância química em uma matriz/superfície biológica. Aksu; Gönen (2004), descrevem que o termo biossorção é

empregado para indicar um número de processos independentes (adsorção física e química, troca iônica, complexação, quelação e microprecipitação) que ocorrem essencialmente na parede da célula.

A principal atração do processo de biossorção é o custo-benefício e o bom desempenho de remoção; matérias-primas que são ou abundantes (algas marinhas) ou resíduos de outras operações industriais (resíduos de fermentação, resíduos de processo de lodo ativado), podem ser aplicados como biossorventes apresentando desempenho muitas vezes comparável com os de resinas de troca iônica (Aksu; Gönen, 2004).

A biossorção utilizando biomassa viva ou morta tem recebido maior atenção na última década como um método promissor para remoção de metais (Kavianinia *et al.*, 2012). De acordo com Farooq *et al.* (2010), o processo de remoção de contaminantes por materiais biossorventes apresenta-se mais eficiente utilizando biomassas inativas, também conhecidas como “mortas”. Isso se deve principalmente à conservação dos sítios ativos presentes na superfície do material, não havendo necessidade de nutrientes para as atividades metabólicas da célula, e também, a possibilidade de armazenamento da biomassa por extensos períodos de tempo.

O mecanismo de biossorção pode depender da natureza química dos poluentes (espécie, tamanho, carga iônica), tipo de biomassa, a preparação e as propriedades superficiais específicas do material e condições ambientais (pH, temperatura, força iônica). Como poluentes orgânicos hidrófobos mostram uma elevada tendência a acumular-se sobre as células microbianas ou lamas, a biomassa microbiana pode ser usada como um adsorvente de origem biológica para a remoção de substâncias orgânicas perigosas de concentração muito baixa a partir do efluente (Aksu; Gönen, 2004).

A busca por materiais adsorventes que possuam baixo custo e alta disponibilidade, conduziu à investigação de materiais de origem agrícola e biológica, juntamente com os subprodutos industriais (Aksu; Gönen, 2004). Diversas pesquisas têm sido realizadas objetivando o estudo do potencial de utilização de diversas plantas, como por exemplo, as partes do fruto da planta *Moringa oleifera* Lam (Akhtar *et al.*, 2007a;2007b; Araújo *et al.*, 2013).

Além da alta eficiência, uma das maiores vantagens em trabalhar com adsorventes alternativos é a possibilidade de utilizar materiais que são subprodutos de outros processos e que são geralmente descartados, diminuindo o impacto ambiental e agregando

valor ao subproduto. Muitos estudos têm sido direcionados nesse sentido, o que justifica o estudo do desenvolvimento de um material adsorvente proveniente da casca da *Moringa oleifera* Lam, sendo este material um subproduto da utilização da semente em diferentes aplicações.

3.2.4.2 *Moringa oleifera* Lam

A planta *Moringa oleifera* Lam é uma árvore tropical que cresce naturalmente na Índia, região Sul-Saariana e América do Sul (Warhurst; Mcconnachie; Pollard, 1997). Pertence à família Moringaceae que é composta apenas de um gênero (*Moringa*) e 14 espécies (Ndabigengesere; Narasiah, 1998a).

As partes do seu fruto, apresentadas na Figura 4, principalmente as sementes, têm sido empregadas como agente coagulante no tratamento de água e como biossorvente.

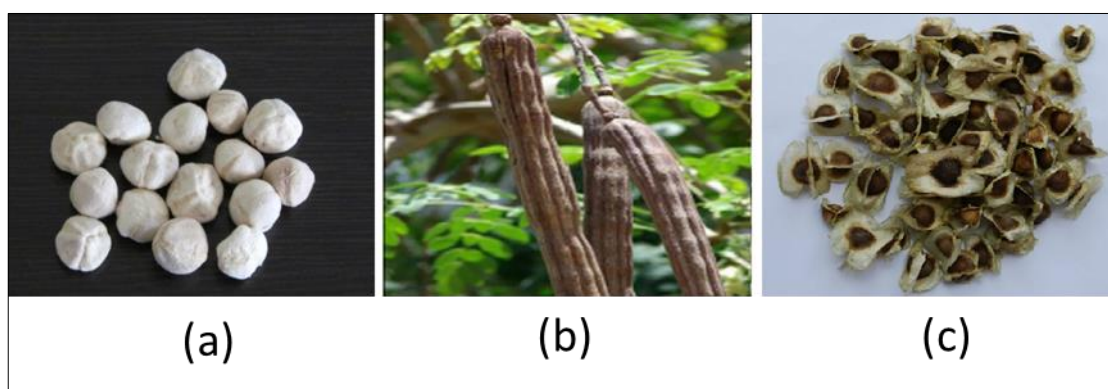


Figura 4 – (a) Semente, (b) vagem e (c) casca da semente, da planta *Moringa oleifera* Lam.

Quase todas as partes da planta podem ser utilizadas, destacando-se as aplicações dessas nos setores alimentícios, para fins medicinais e terapêuticos, na preparação de cosméticos, lubrificantes mecânicos e, recentemente, para elaboração de biodiesel (Ndabigengesere; Narasiah, 1998b).

Estudos focados no potencial de utilização da *Moringa oleifera* Lam como biossorvente têm recebido atenção nos últimos anos. Araújo *et al.* (2013) utilizou as sementes de *Moringa oleifera* Lam para tratamento de águas contaminadas por metais pesados. Akhtar *et al.* (2007a) utilizaram diferentes resíduos agrícolas como o farelo de arroz, a casca de arroz, as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e vagens de *Moringa*

oleifera como biossorventes na remoção do pesticida organofosforado metilparation em águas superficiais e subterrâneas, sendo que a vagem da *Moringa oleifera* apresentou bons resultados. Akhtar *et al.* (2007b) também estudaram a remoção de compostos orgânicos (BTEC) utilizando a vagem de *Moringa oleifera* Lam. Boucher *et al.* (2007) utilizaram como biossorvente a torta de prensa de algumas sementes oleaginosas, dentre elas as sementes de *Moringa oleifera* Lam. O estudo de adsorção foi desenvolvido em batelada, objetivando a remoção de atrazina, sendo os melhores resultados obtidos para as tortas desenvolvidas a partir das sementes de *Moringa oleifera* Lam. Porém, estudos utilizando a casca da semente de *Moringa oleifera* Lam como biossorvente para remoção de atrazina não foram encontrados na literatura.

3.3 Estudo da regeneração do adsorvente

A regeneração do material adsorvente é um fator de importância crucial para tornar o processo de adsorção economicamente viável (Martín-Lara *et al.*, 2012), pois o adsorvente que possua não somente alta capacidade de adsorção, mas também demonstre propriedades de dessorção favoráveis, contribui para uma diminuição considerável do custo global do processo (Meng *et al.*, 2013). Do ponto de vista ambiental, a regeneração do leito é recomendada pois, geralmente, o adsorvente utilizado é depositado em aterros, trazendo danos ao meio ambiente (Sabio *et al.*, 2004).

O processo de regeneração do adsorvente pode ser realizado por meio de diferentes métodos, como a extração do adsorbato por solventes orgânicos, utilização de métodos químicos, eletroquímicos, térmicos e biológicos. Estudos demonstram que muitos dos adsorventes encontrados na literatura podem ser reutilizados efetivamente após o processo de regeneração (Lata; Singh; Samadder, 2015).

Segundo Kavianinia *et al.* (2012), se o processo de adsorção ocorre de forma física, a eluição do adsorbato pode ocorrer facilmente em solução aquosa. Porém, se o processo de adsorção ocorre de forma química, por troca-iônica ou mesmo uma combinação dos dois, a eluição do adsorbato se torna mais difícil, podendo ser necessária a utilização de eluentes fortes, como soluções ácidas ou básicas.

3.4 Considerações sobre a revisão bibliográfica

Baseado na revisão bibliográfica apresentada, fica demonstrada a existência de uma lacuna de conhecimento na bio sorção do herbicida atrazina utilizando materiais alternativos, pois, apesar de existir uma vasta gama de estudos onde o processo de bio sorção para remoção de contaminantes em amostras aquosas é utilizado, não foram encontradas na literatura referências utilizando como bio sorvente a casca da semente de *Moringa oleifera* Lam, ou quaisquer outros materiais bio sorventes, na remoção em específico deste herbicida. Além disso, o uso de bio sorventes em leito fixo carece de projetos de estudo que proporcionem informações para o desenvolvimento de processos de adsorção eficientes e que possuam boa relação custo-benefício.

Desta forma, o presente trabalho pretende contribuir para um melhor entendimento das características bio sortivas da casca de *Moringa oleifera* Lam e da influência dos parâmetros analisados em leito fixo, para remoção de atrazina em amostras aquosas.

4. MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi realizado no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA), do Departamento de Engenharia Química (DEQ), da Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, Paraná, Brasil. As etapas relacionadas a estruturação da parte experimental do estudo realizado estão apresentadas na Figura 5.

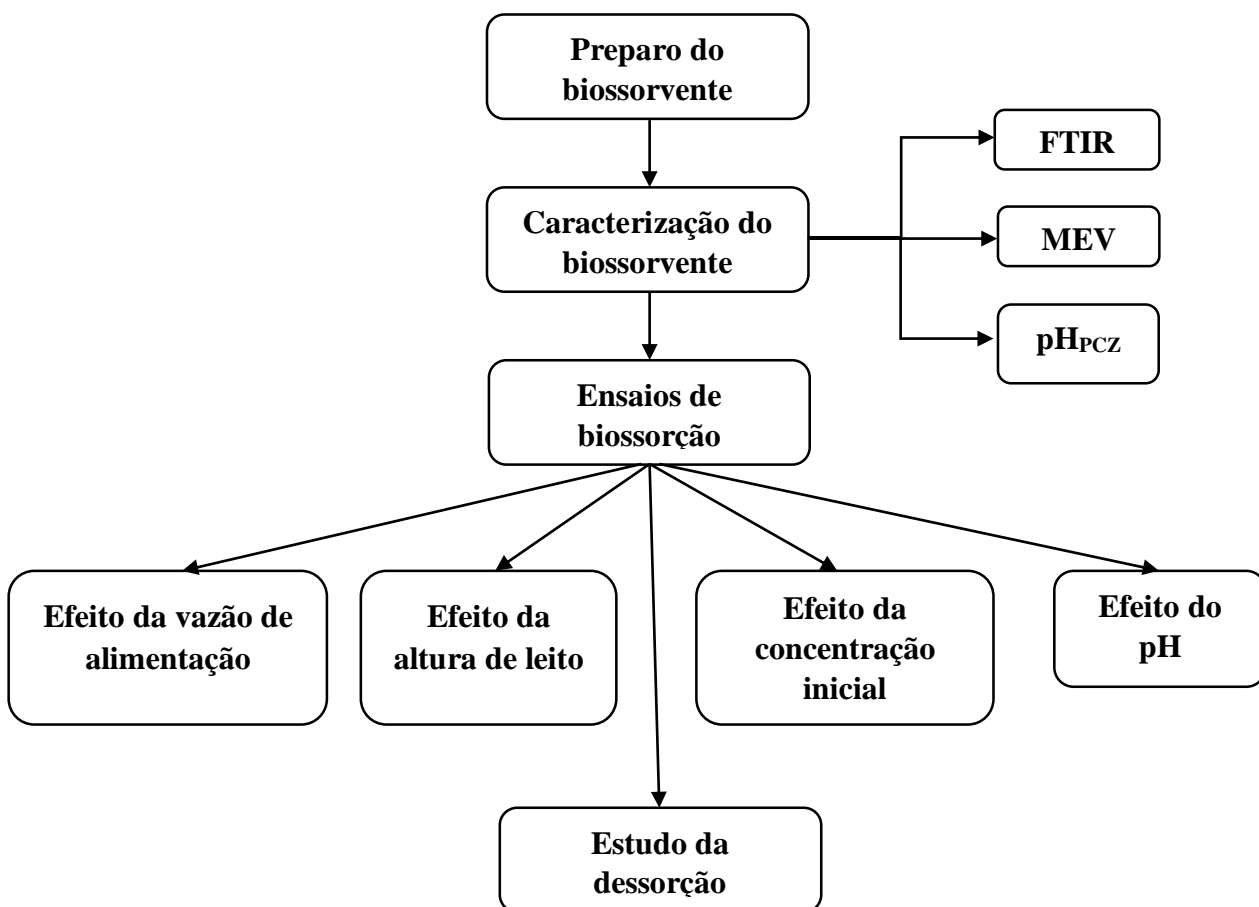


Figura 5- Etapas do estudo de biossorção.

4.1 Preparo e análise das soluções

Foram preparadas soluções sintéticas para os ensaios de biossorção, a partir do produto comercial Atrazina[®], cedido pela empresa NORTOX, localizada em Arapongas no Paraná. As soluções, com concentrações pré-definidas, foram preparadas adicionando-

se a atrazina em água de osmose e submetidas à agitação em agitador magnético (IKA, Modelo RH-KT/C), por um período de 10 minutos, para completa dissolução do herbicida.

Para determinação das concentrações das soluções de atrazina, amostras foram analisadas em cubeta de quartzo utilizando um espectrofotômetro UV-VIS (HACH DR 5000). Inicialmente, realizou-se uma varredura nos comprimentos de onda 190 nm a 500 nm, a partir de uma solução de atrazina de 5 mg L⁻¹ para determinação do comprimento de onda a ser utilizado. O comprimento de onda de 222 nm apresentou a maior absorvidade conforme a varredura, sendo escolhido para as análises posteriores. Posteriormente, foi desenvolvida uma curva de calibração no equipamento, com concentrações de atrazina variando de 0,1 mg L⁻¹ a 10 mg L⁻¹ e com coeficiente de correlação de $R^2 = 0,9991$.

4.2 Preparação do bioissorvente

As cascas da semente de *Moringa Oleifera* Lam, utilizadas neste estudo, foram fornecidas pela Universidade Federal de Sergipe (UFS), Brasil, e o material bioissorvente foi desenvolvido com base na metodologia apresentada por Akhtar *et al.* (2007b), com algumas modificações.

Inicialmente, as cascas da semente de *Moringa Oleifera* Lam foram trituradas em um liquidificador industrial, lavadas com água deionizada a aproximadamente 60°C, e secas em estufa a 105°C, por 24 horas. Posteriormente, para obtenção da granulometria desejada, o material foi novamente triturado, peneirado nas peneiras Tyler/Mesh 20, 28, 32, 48, 100 e 150, e armazenado em frascos fechados, para utilização nos ensaios de bioissorção. O tamanho médio de partículas escolhido para este experimento foi de 600 µm, correspondente ao coletado na peneira de Tyler/Mesh 28, com o objetivo de tornar o processo aplicável e minimizar problemas operacionais, como entupimento e perda de carga do leito (Volesky, 2001).

Na Figura 6 estão apresentadas as cascas da semente de *Moringa oleifera* Lam antes da preparação para utilização como bioissorvente (a), e após, o material bioissorvente pronto e na granulometria desejada (b).

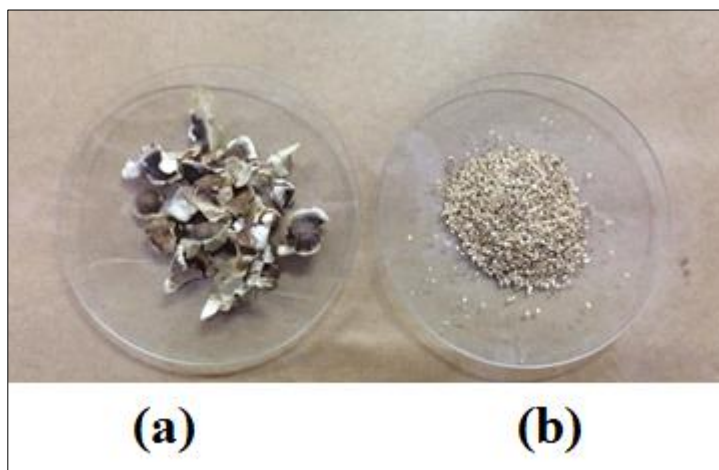


Figura 6 – Cascas de *Moringa oleifera* Lam *in natura* (a) e biossorvente pronto (b).

4.3 Caracterização do biossorvente

Testes foram realizados com o objetivo de caracterizar o material biossorvente de acordo com suas propriedades morfológicas e químicas.

4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para determinação dos grupos funcionais presentes na composição do material biossorvente utilizou-se o método de Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Amostras de biossorvente foram preparadas na forma de pastilhas, utilizando o reagente químico KBr e aproximadamente 1% de amostra. As leituras foram realizadas utilizando um espectrômetro de FTIR-BOMEN 100 com 21 scans/min e resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliação das características morfológicas, foram obtidas micrografias em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Para realização das análises foram utilizadas várias resoluções micrométricas (μm) e voltagens de aceleração (em kV). As

leituras foram realizadas no equipamento Shimadzu, Modelo SS-550 SuperScan Scanning Electron Microscope.

4.3.3 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado utilizando o “experimento dos 11 pontos” desenvolvido por Regalbuto; Robles (2004). Neste método, são utilizadas 11 amostras de água deionizada, com valores de pH ajustados de 1 a 12. A mesma massa de adsorvente foi colocada em contato com todas as amostras e deixada sob agitação por 1 hora, com posterior medição do pH final, após o intervalo de tempo definido. As leituras de pH foram realizadas em pHmetro Thermo Scientific, Modelo Orion VersaStar.

4.4 Ensaio de biossorção

A metodologia utilizada para o estudo da biossorção de atrazina em leito fixo foi baseada no trabalho de Meng *et al.* (2013).

4.4.1 Empacotamento da coluna

Os ensaios de biossorção em leito fixo foram conduzidos em uma coluna de vidro de 28 cm de altura e 0,9 cm de diâmetro interno. O biossorvente foi empacotado na coluna com base na metodologia “slurry method” descrita por Zach-Maor; Semiat; Shemer (2011).

O biossorvente foi deixado em contato com água de osmose por 12h e, após esse período, colocou-se a mistura sob agitação, em agitador magnético, por 15 minutos. Na sequência, preencheu-se $\frac{1}{4}$ da coluna (~ 7 cm) com esferas de vidro. Em seguida, adicionou-se um pequeno pedaço de tela de poliamida, com o objetivo de separar o biossorvente das esferas de vidro, e encheu-se a coluna com água de osmose. Adicionou-se a massa adequada de biossorvente umedecido, seguido de outro pedaço de tela de poliamida, e uma camada de esferas de vidro de aproximadamente $\frac{1}{4}$ de coluna (~ 7 cm), para garantir que a altura do leito não fosse alterada durante todo o ensaio.

4.4.2 Análise da influência dos parâmetros na capacidade de biossorção do leito

A avaliação do desempenho de um processo de adsorção em leito fixo pode ser obtida por meio da análise de parâmetros que possam apresentar influência no processo. Dentre estes parâmetros, os mais utilizados são a temperatura, vazão de alimentação, tamanho da partícula, concentração inicial do adsorbato, pH da solução inicial e altura de leito (Meng *et al.*, 2013; Nguyen *et al.*, 2015). Neste estudo, a fim de avaliar a capacidade de biossorção do material desenvolvido na remoção de atrazina em leito fixo, foram construídas curvas de ruptura para avaliar os parâmetros altura de leito, concentração de alimentação, pH da solução inicial e vazão de alimentação. Para tanto utilizou-se de um planejamento univariado, que se baseia na otimização de uma variável por vez, conforme estabelecido na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados para avaliação da influência dos parâmetros altura de leito, vazão de alimentação, pH e concentração de alimentação.

Parâmetro avaliado	H (cm)	Q (mL min ⁻¹)	pH	C ₀ (mg L ⁻¹)
Altura de leito	4,5	3	7	5
	9	3	7	5
	13,5	3	7	5
Vazão de alimentação	Altura de leito escolhida	1	7	5
		3	7	5
		5	7	5
pH	Altura de leito escolhida	Vazão de alimentação escolhida	4	5
			7	5
			10	5
Concentração de alimentação	Altura de leito escolhida	Vazão de alimentação escolhida	pH escolhido	5
				7,5
				10

Para a construção destas curvas, foram realizados ensaios onde soluções sintéticas contaminadas com atrazina foram alimentadas ao leito, em fluxo ascendente, por uma bomba peristáltica Masterflex. Amostras do efluente foram coletadas, nos tempos 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 90, 110 minutos e assim, sucessivamente, a cada 20 minutos, até que o ponto de saturação do leito fosse atingido ($C_t/C_0 = 0,9$), e analisadas imediatamente em espectrofotômetro UV-VIS (HACH DR 5000), para obtenção da concentração de atrazina na saída do leito. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente ($25\pm 1^\circ\text{C}$) e em duplicata.

A Figura 7 apresenta um diagrama em escala de laboratório do sistema de adsorção em coluna de leito fixo utilizado neste estudo.

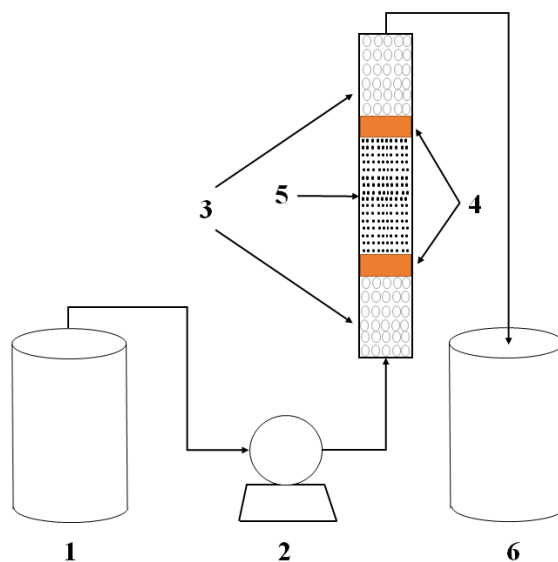


Figura 7 - Diagrama em escala de laboratório do sistema para testes em coluna. (1. Tanque de alimentação, 2. Bomba peristáltica, 3. Esferas de vidro, 4. Tela de poliamida, 5. Bioadsorvente, 6. Tanque de coleta de efluente)

4.4.2.1 Efeito da altura de leito

Para avaliar o efeito da altura de leito na bioadsorção de atrazina, variou-se a massa de bioadsorvente empacotada no leito. Foram utilizadas as massas de 1, 2 e 3 gramas de bioadsorvente, que corresponderam a 4,5, 9, e 13,5 centímetros de altura de leito, respectivamente. Durante estes ensaios, fixou-se a vazão de alimentação (Q) em 3 mL min^{-1} , a concentração inicial de alimentação (C_0) em 5 mg L^{-1} , e o pH em 7. Amostras do

efluente foram coletadas nos tempos pré-determinados, conforme descrito no item 4.4.2, e analisadas imediatamente em espectrofotômetro UV-VIS (HACH DR 5000).

4.4.2.2 Efeito da vazão de alimentação

A vazão de alimentação pode influenciar na eficiência do processo de adsorção em leito fixo, especialmente devido ao tempo de contato da solução no leito. Assim, para garantir um tempo de retenção favorável dos compostos na coluna, é necessário investigar o efeito da vazão de alimentação na biossorção de atrazina. Para isto, variou-se a vazão de alimentação em 1, 3 e 5 mL min⁻¹ e foram fixados os parâmetros altura de leito (H) em 13,5 cm, a concentração inicial de alimentação (C₀) em 5 mg L⁻¹ e o pH em 7. Amostras do efluente foram coletadas nos tempos pré-determinados, conforme descrito no item 4.4.2, e analisadas imediatamente em espectrofotômetro UV-VIS (HACH DR 5000).

4.4.2.3 Efeito do pH

Com o objetivo de investigar a influência do pH da solução de atrazina no processo de biossorção em leito fixo, foram realizados 3 ensaios com soluções sintéticas de atrazina na concentração de 5 mg L⁻¹, com o pH variando em 4, 7 e 10. Nestes ensaios, a coluna foi empacotada com 13,5 cm de altura de leito e foi utilizada a vazão de alimentação de 1 mL min⁻¹. O pH das soluções foi ajustado utilizando soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹. Amostras do efluente foram coletadas nos tempos pré-determinados, conforme descrito no item 4.4.2, e analisadas imediatamente em espectrofotômetro UV-VIS (HACH DR 5000).

4.4.2.4 Efeito da concentração de alimentação

A eficiência do processo de biossorção pode ser afetada pela concentração de atrazina alimentada ao leito. Para investigar o efeito deste parâmetro, foram realizados 3 ensaios onde foram fixados os parâmetros altura de leito (H) em 13,5 cm, vazão de alimentação (Q) em 1 mL min⁻¹, e o pH em 7, e variou-se a concentração inicial (C₀) em 5, 7,5 e 10 mg L⁻¹. Amostras do efluente foram coletadas nos tempos pré-determinados,

conforme descrito no item 4.4.2, e analisadas imediatamente em espectrofotômetro UV-VIS (HACH DR 5000).

4.5 Estudo da regeneração do adsorvente

A regeneração do material adsorvente é de importância fundamental na viabilização do processo de adsorção, em escala laboratorial e industrial (Kavianinia *et al.*, 2012). Neste estudo, a fim de verificar a capacidade de regeneração do biossorvente desenvolvido a partir das cascas de *Moringa oleifera* Lam, foram realizados cinco (5) ciclos de biossorção-dessorção, onde o leito foi operado conforme os parâmetros selecionados por meio das curvas de ruptura realizadas anteriormente.

Inicialmente, uma solução sintética contaminada com atrazina foi alimentada ao leito, em fluxo ascendente, a uma vazão de alimentação constante. Amostras foram coletadas em tempos pré-determinados e analisadas em espectrofotômetro para quantificar a concentração de atrazina na saída do leito. Quando o leito atingiu a saturação ($C_t/C_0 = 0,9$), a alimentação da coluna foi substituída por água de osmose, mantendo-se a mesma vazão de alimentação, a fim de realizar a eluição do adsorbato. Novamente, amostras foram coletadas em tempos pré-determinados e analisadas em espectrofotômetro para quantificar a concentração de atrazina na saída do leito, até que a concentração de atrazina na saída do leito se estabilizasse no menor valor encontrado.

Após a eluição do adsorbato, a alimentação da coluna foi novamente substituída por uma solução sintética contaminada com atrazina para realização de um novo ciclo de biossorção, e assim, sucessivamente, até que os cinco ciclos de biossorção-dessorção fossem realizados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do biossorvente

A análise de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), apresentada na Figura 8, foi realizada com o objetivo de verificar os grupos funcionais presentes na superfície do biossorvente.

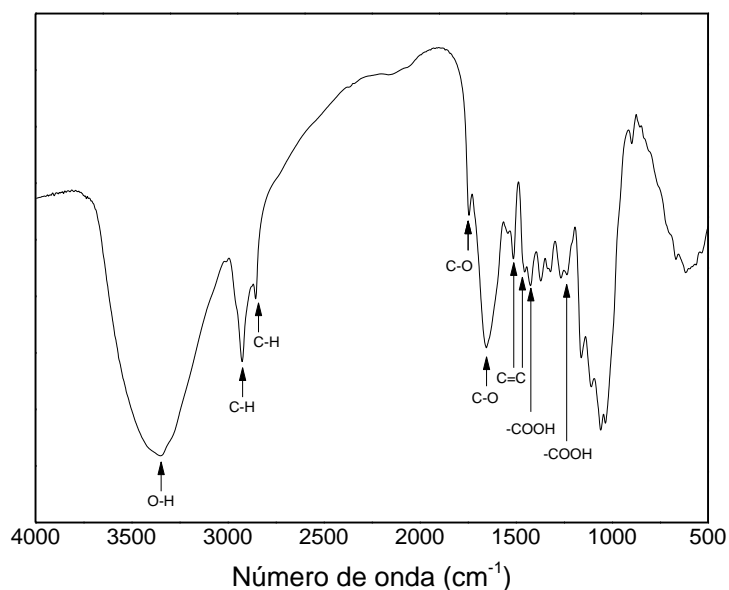


Figura 8 – Espectros de FTIR da casca de *Moringa oleifera* Lam antes e após a biossorção.

A partir do espectro de FTIR apresentado na Figura 8, foi possível identificar a presença de diversos grupos funcionais, o que sugere que as cascas de semente da *Moringa oleifera* possuem uma natureza complexa.

A banda larga centrada em 3354 cm^{-1} , pode ser atribuída ao estiramento das ligações OH presentes em proteínas, ácidos graxos, carboidratos e lignina, entre outras estruturas químicas (Araújo *et al.*, 2013). As bandas em 2923 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} são referentes a estiramentos de ligações (C-H), presentes nos compostos orgânicos (Alves; Borges; Coelho, 2011). Duas bandas estreitas, em 1743 e 1654 cm^{-1} , indicam a presença do grupo C-O (Chao; Chang; Nieva, 2014). Bandas em 1321 e 1234 cm^{-1} indicam a presença de ácidos carboxílicos. Bandas fracas em 1514 cm^{-1} e 1454 cm^{-1} podem ser atribuídas a C=C (vibrações em anéis aromáticos) (Reddy *et al.*, 2011).

O espectro provindo da análise de FTIR indica que a superfície do biossorbente possui grande variedade de grupos funcionais. De acordo com Chao *et al.* (2014), subprodutos gerados pela agricultura usualmente possuem em sua composição diferentes grupos funcionais, como álcoois, aldeídos, cetonas, carboxilas, fenóis e éteres, possivelmente devido a presença de lignina e celulose em sua composição.

Na Figura 9 estão apresentadas as micrografias, obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizadas com o objetivo de estudar as características morfológicas das cascas da semente de *Moringa oleifera* Lam.

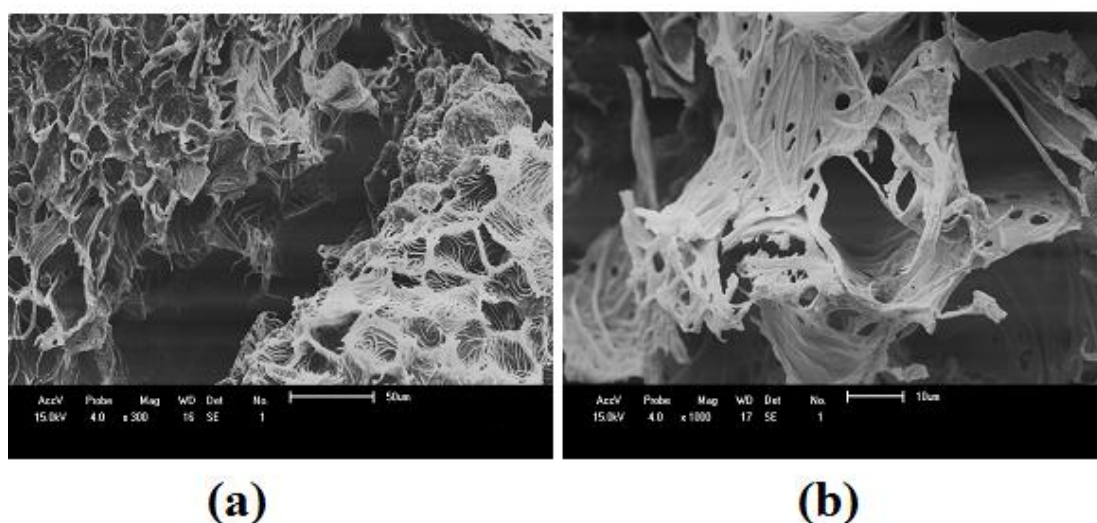


Figura 9 - Microscopia de Varredura Eletrônica da casca da semente de *Moringa oleifera* Lam - (a) magnitude de 300x e (b) magnitude de 1000x.

A partir das micrografias, podemos observar que o material apresenta-se com morfologia superficial heterogênea. A estrutura apresenta natureza relativamente porosa, com distribuição de poros assimétricos, o que pode fornecer uma alta área superficial interna, e indica que o material possui características favoráveis para o processo de biossorção em amostras aquosas. Também é possível observar que o material possui característica bastante fibrosa inerente a própria constituição química das cascas de *Moringa oleifera*, que são ricas em celulose e lignina (Reddy *et al.*, 2011).

O ponto de carga zero é definido como sendo o pH no qual o material apresenta carga superficial neutra (Regalbuto; Robles, 2004). A Figura 10 apresenta os resultados

obtidos pela análise de pH_{PCZ} da casca da semente de casca da semente de *Moringa oleifera* Lam.

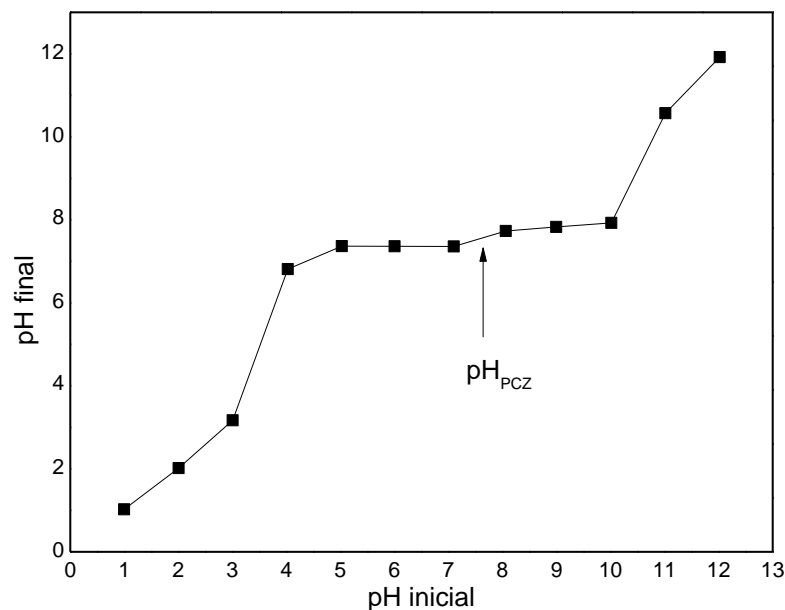


Figura 10 – Análise de pH_{PCZ} da casca da semente de *Moringa oleifera* Lam.

A partir da Figura 10 é possível visualizar que os valores de pH de 1 a 3 apresentaram dependência com o pH inicial, e que a partir do pH 4, ocorre início do platô, que se estende até o pH 10. Nesta faixa de pH, o pH final demonstrou ser independente do pH inicial. Após o pH 10, podemos verificar que o aumento do pH inicial causou novamente um aumento do valor do pH final.

O valor do pH_{PCZ} pode ser determinado por meio da média aritmética dos valores de pH do platô. Para o bioissorvente utilizado neste estudo, o pH_{PCZ} foi de 7,48.

O pH da solução de alimentação é um fator importante, pois, qualquer bioissorvente será positivamente carregado em um $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, e negativamente carregado em um $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ (Šljivić *et al.*, 2009).

5.2 Ensaio de bioissorção

O estudo da capacidade de bioissorção do material desenvolvido a partir das cascas de *Moringa oleifera* Lam, para remoção de atrazina em leito fixo, foi realizado conforme

metodologia descrita no item 4.4. Os resultados obtidos serão discutidos nos tópicos subsequentes.

5.2.1 Análise da influência dos parâmetros na capacidade de bioadsorção do leito

A partir de um planejamento univariado conforme descrito no item 4.4.2, foram construídas curvas de ruptura para avaliar o efeito dos parâmetros altura de leito, concentração de alimentação, pH da solução inicial e vazão de alimentação.

5.2.1.1 Efeito da altura de leito

As curvas de ruptura realizadas para avaliação do efeito altura de leito na bioadsorção de atrazina utilizando as cascas de *Moringa oleifera* Lam, variando entre 4,5 cm (1 grama de adsorvente), 9 cm (2 gramas de adsorvente) e 13,5 cm (3 gramas de adsorvente), estão apresentadas na Figura 11. A Tabela 6 apresenta os resultados destes ensaios, obtidos por meio das equações apresentadas no item 3.2.2.

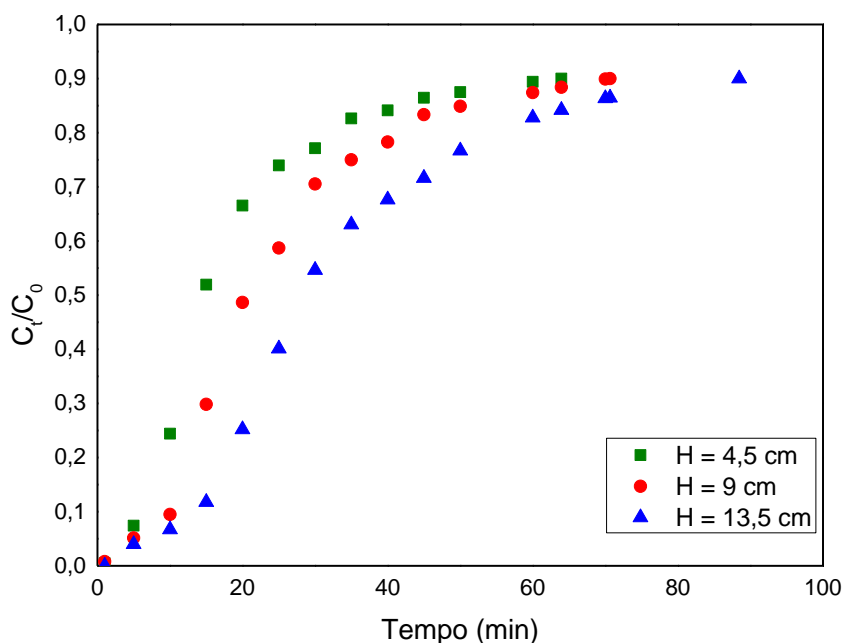


Figura 11 – Curvas de ruptura para avaliação do efeito da altura de leito na bioadsorção de ATZ em MO. Condições: $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $Q = 3 \text{ mL min}^{-1}$; $\text{pH} = 7$.

A partir da Figura 11 é possível visualizar que, com o aumento da altura de leito de 4,5 para 13,5 centímetros, houve um aumento no tempo de saturação (t_s), arbitrado como o tempo onde $C_t/C_0 = 0,9$, de 63 para 88 minutos. Em contraste, a inclinação da curva de ruptura diminuiu com o aumento da altura de leito, o que resultou na ampliação da zona de transferência de massa, de 4,02 cm para 11,48 cm, como pode ser visto na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados obtidos na análise do efeito da altura de leito.

H (cm)	t_r (min)	t_s (min)	ZTM (cm)	q_e (mg g⁻¹)	q_t (mg)	Y (%)
4,5	6	63	4,02	0,302	0,302	33%
9	10	70	7,71	0,205	0,411	38%
13,5	13	88	11,48	0,170	0,509	40%

Com o aumento da altura de leito, obteve-se um aumento na quantidade adsorvida total (q_t) que passou de 0,302 mg com 4,5 cm, para 0,509 mg em 13,5 cm de altura de leito. O tempo de ruptura (t_r), arbitrado como o tempo onde $C_t/C_0 = 0,1$, também apresentou aumento, e a eficiência de remoção (Y) aumentou de 33% para 40%.

O resultado sugere que a altura de leito é um parâmetro que apresenta considerável interferência no processo de biossorção da atrazina em leito fixo. O aumento da altura do leito acarreta numa maior capacidade de biossorção, o que pode ser atribuído a um aumento dos sítios de adsorção disponíveis, devido a maior quantidade de massa no leito.

Outros autores reportaram resultados similares ao analisar o efeito da altura de leito na adsorção em leito fixo. Meng *et al.* (2013) sugeriram que o aumento da altura de leito melhora a capacidade de serviço do leito, e pode ocasionar uma movimentação da zona de transferência de massa no leito, o que aumenta o tempo de contato da solução com o adsorvente na coluna. Christoforidis *et al.* (2015) concluíram que o aumento da altura de leito afeta o tempo de residência da solução no leito, o que resulta num aumento do desempenho da coluna. Calero *et al.* (2009) estudaram a influência da altura de leito concomitante a influência da concentração de alimentação do leito. Da mesma forma, seus resultados também apresentaram aumento na capacidade de adsorção total do leito (q_t) com o aumento da altura de leito, independente da concentração de alimentação utilizada.

Assim, considerando os resultados obtidos neste item, a maior altura de leito (13,5 cm) foi escolhida para os ensaios posteriores.

5.2.1.2 Efeito da vazão de alimentação

Ensaios foram realizados com o objetivo de avaliar o efeito da vazão de alimentação na biossorção de atrazina, utilizando as cascas de *Moringa oleifera* Lam. As curvas de ruptura construídas estão apresentadas na Figura 12 e a Tabela 7 apresenta os resultados para este parâmetro, obtidos por meio das equações apresentadas no item 3.2.2.

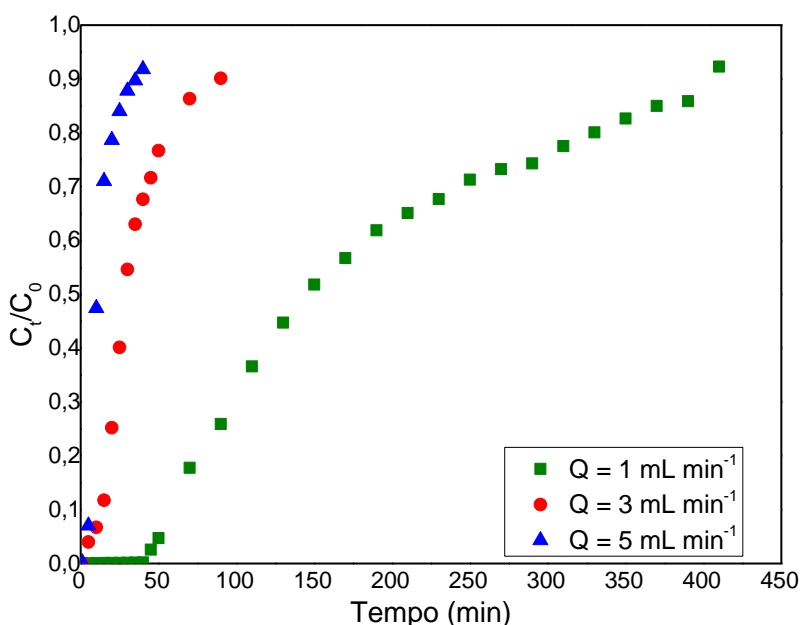


Figura 12 - Curvas de ruptura para avaliação do efeito da vazão de alimentação na biossorção de ATZ em MO. Condições: $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $H = 13,5 \text{ cm}$; $\text{pH} = 7$.

Pode-se observar na Figura 12 que, com o aumento da vazão de alimentação, a curva de ruptura apresenta maior inclinação, ocorrendo uma diminuição evidente no tempo de saturação, que passou de 402 minutos em 1 mL min^{-1} , para 35 minutos em 5 mL min^{-1} . Esse resultado representa uma diminuição de 92,2% do tempo de serviço da coluna.

Como pode ser observado na Tabela 7, com o aumento da vazão de alimentação, a quantidade adsorvida total (q_t) apresentou um declínio de 0,872 mg para 0,353 mg. O

tempo de ruptura (t_r) apresentou o mesmo comportamento, diminuindo de 58 minutos para 5 minutos, e a eficiência de remoção (Y) também apresentou diminuição, de 46% para 38%.

Tabela 7 - Resultados obtidos na análise do efeito da vazão de alimentação.

Q (mL min⁻¹)	t_r (min)	t_s (min)	ZTM (cm)	q_e (mg g⁻¹)	q_t (mg)	Y (%)
1	58	402	11,55	0,291	0,872	46%
3	13	70	10,97	0,170	0,509	40%
5	5	35	11,46	0,118	0,353	38%

Segundo Christoforidis *et al.* (2015), em geral é esperado que uma vazão de alimentação mais lenta forneça um maior tempo de residência e, conseqüentemente, um aumento na capacidade do leito. Resultados similares foram apresentados por autores que avaliaram este parâmetro ao estudar a remoção de diversos contaminantes em leito fixo (Acheampong *et al.*, 2013; Lim; Aris, 2014; Meng *et al.*, 2013; Paudyal *et al.*, 2013).

Desta forma, os resultados obtidos neste tópico apresentam coerência, uma vez que a maior vazão de alimentação resultou num menor tempo de saturação, conduzindo a um baixo desempenho do leito e conseqüentemente, menor capacidade de adsorção. Assim, para os ensaios posteriores, foi adotada a menor vazão utilizada neste estudo (1 mL min⁻¹).

5.2.1.3 Efeito do pH

De acordo com Gunther; Gunther (1970), os herbicidas são influenciados por mudanças de pH e podem se comportar como espécies protonadas ou neutras. Desta forma, a influência do pH da solução inicial no processo de biossorção de atrazina utilizando as cascas de *Moringa oleifera* Lam foi investigada, conforme descrito no item 4.4.2.3.

Na Figura 13, que apresenta os valores obtidos nos ensaios de investigação da influência do pH, pode-se observar que a biossorção de atrazina não foi afetada pela

mudança do pH, apresentando o mesmo comportamento para as curvas de rupturas nos três valores de pH utilizados neste estudo.

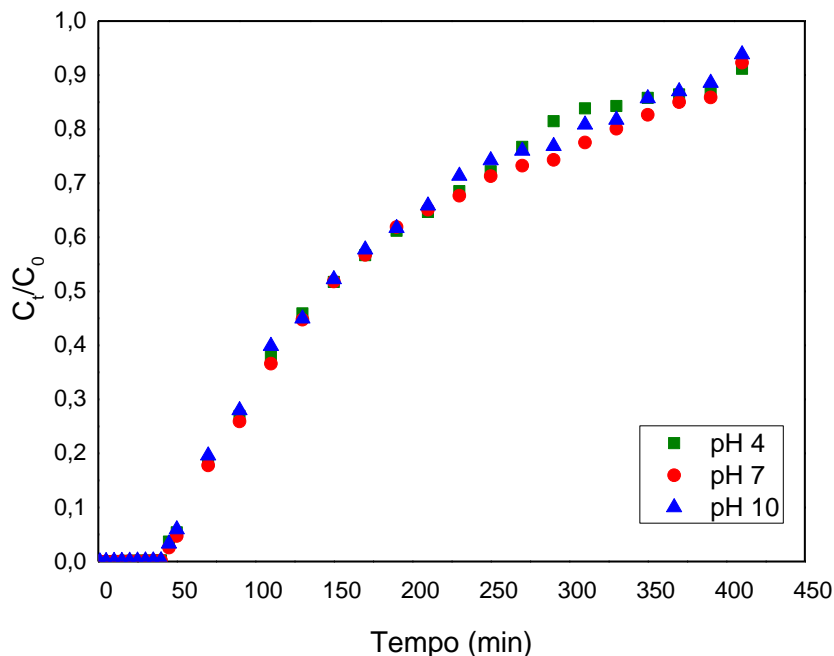


Figura 13 - Curvas de ruptura para avaliação do efeito do pH na biossorção de ATZ em MO. Condições: $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $H = 13,5 \text{ cm}$; $Q = 1 \text{ mL min}^{-1}$.

Park *et al.* (2014) apresentaram resultados similares ao observar o efeito do pH na adsorção de atrazina, utilizando materiais modificados desenvolvidos a partir de montmorillonita. Os autores afirmam que em baixos valores de pH a atrazina apresenta protonação de sua molécula e se apresenta em sua forma catiônica. Porém, ao estudar a variação de pH da solução inicial entre 2 a 7, a quantidade adsorvida de atrazina não apresentou variação significativa.

Tao; Tang (2004) relataram que a máxima adsorção de atrazina em sedimentos foi observada em valores de pH próximos ao seu pKa (1,68), quando suas espécies catiônicas e neutras se apresentam em igualdade. Contudo, como o pH mínimo utilizado neste estudo foi o pH 4, este comportamento não pôde ser observado, sugerindo que somente a espécie neutra de atrazina foi biossorvida pelas cascas de MO. Isto pode ser observado pelos valores obtidos conforme item 3.2.2 e apresentados na Tabela 8, que apresenta resultados similares para todos os parâmetros analisados, nos três valores de pH testados.

Tabela 8 - Resultados obtidos na análise do efeito do pH.

pH	t_r (min)	t_s (min)	ZTM (cm)	q_e (mg g ⁻¹)	q_t (mg)	Y (%)
4	57	404	11,59	0,280	0,840	45%
7	58	402	11,55	0,291	0,872	46%
10	55	395	11,59	0,273	0,818	46%

Deste modo, optou-se pela utilização do pH 7 nos ensaios posteriores, especialmente por ser o mais próximo ao pH natural da solução de atrazina (pH \approx 6,5), visando a diminuição dos custos do processo.

5.2.1.4 Efeito da concentração de alimentação

A fim de avaliar o efeito da concentração de alimentação na biossorção de atrazina, utilizando as cascas de *Moringa oleifera* Lam em leito fixo, foram realizados ensaios variando este parâmetro, conforme descrito anteriormente no item 4.4.2.4. As curvas de ruptura construídas estão apresentadas na Figura 14.

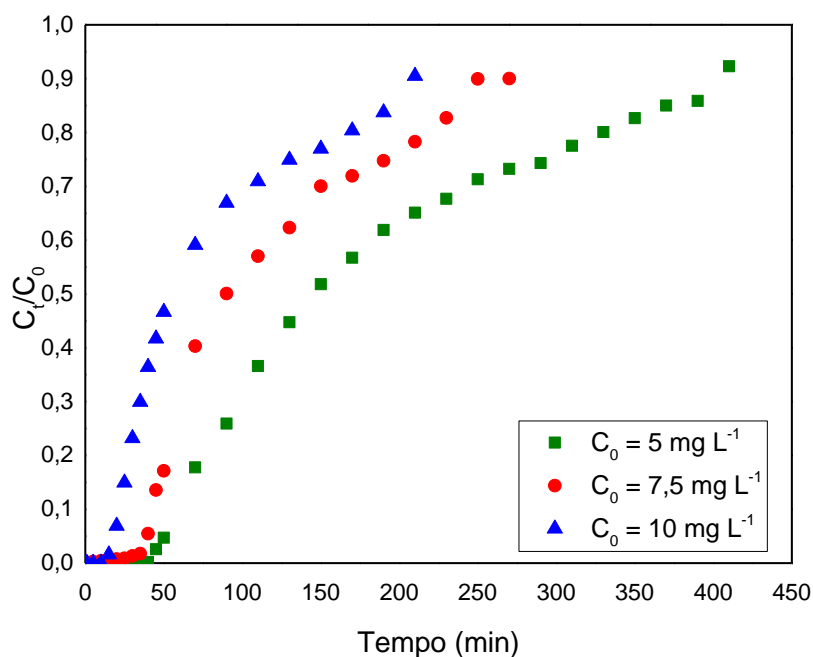


Figura 14 - Curvas de ruptura para avaliação do efeito da concentração de alimentação na biossorção de ATZ em MO. Condições: $Q = 1 \text{ mL min}^{-1}$; $H = 13,5 \text{ cm}$; $\text{pH} = 7$.

Pode-se observar na Figura 14 que com o aumento da concentração de alimentação de atrazina o leito saturou mais rapidamente, conduzindo a menores tempos de ruptura e saturação. Segundo Kavianinia *et al.* (2012), este comportamento se deve à maior concentração de adsorbato sendo alimentada ao leito nas concentrações mais altas, o que fornece maior força motriz para o processo de transferência de massa superar a resistência à transferência de massa.

A Tabela 9, que apresenta os resultados obtidos nestes ensaios por meio das equações apresentadas no item 3.2.2, evidencia que a quantidade adsorvida total (q_t) apresentou aumento com o aumento da concentração de alimentação, sendo de 0,872 mg para a concentração de 5 mg L⁻¹ e 0,942 mg para a concentração de 10 mg L⁻¹. Em contrapartida, ao aumentar a concentração de alimentação de 5 mg L⁻¹ para 10 mg L⁻¹, o tempo de saturação (t_s) apresentou diminuição de 402 minutos para 190 minutos e o tempo de ruptura (t_r), diminuiu de 58 minutos para 21 minutos.

Tabela 9 - Resultados obtidos na análise do efeito da concentração de alimentação.

C₀ (mg L⁻¹)	t_r (min)	t_s (min)	ZTM (cm)	q_e (mg g⁻¹)	q_t (mg)	Y (%)
5	58	402	11,55	0,291	0,872	46%
7,5	30	270	12,00	0,301	0,903	49%
10	21	190	11,94	0,314	0,942	40%

De acordo com Mohammed *et al.* (2016), menores concentrações de alimentação resultam num menor gradiente de concentração, contribuindo de forma positiva para um transporte mais lento de moléculas em comparação a maiores concentrações de alimentação. Os resultados encontrados neste estudo estão de acordo com outros estudos, que reportam o mesmo comportamento em leito fixo, indicando que a concentração de alimentação pode afetar de forma significativa a curva de ruptura (Awual; Jyo, 2011; Gong *et al.*, 2015; Kavianinia *et al.*, 2012; Nguyen *et al.*, 2015).

A concentração de alimentação de 5 mg L⁻¹ foi escolhida para o estudo de dessorção, pois permite uma melhor visualização do comportamento da curva de ruptura.

5.2.2 Modelagem matemática dos experimentos

Os modelos escolhidos foram ajustados aos dados experimentais obtidos neste estudo utilizando o software Origin Pro[®] versão 9.0.

5.2.2.1 Modelo de Adams-Bohart

O modelo desenvolvido por Adams-Bohart foi utilizado neste estudo com objetivo de prever o comportamento da parte inicial das curvas de ruptura, onde $C_t/C_0 < 0,1$. As Figuras 15, 16, 17 e 18 apresentam os gráficos obtidos pelo ajuste do modelo de Adams-Bohart aos dados experimentais.

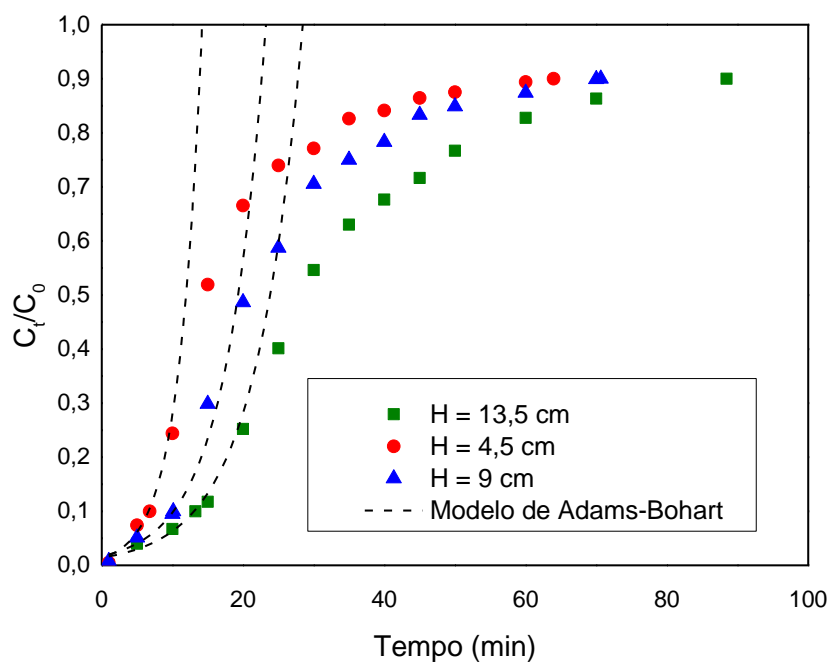


Figura 15 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito da altura de leito utilizando o Modelo de Adams-Bohart.

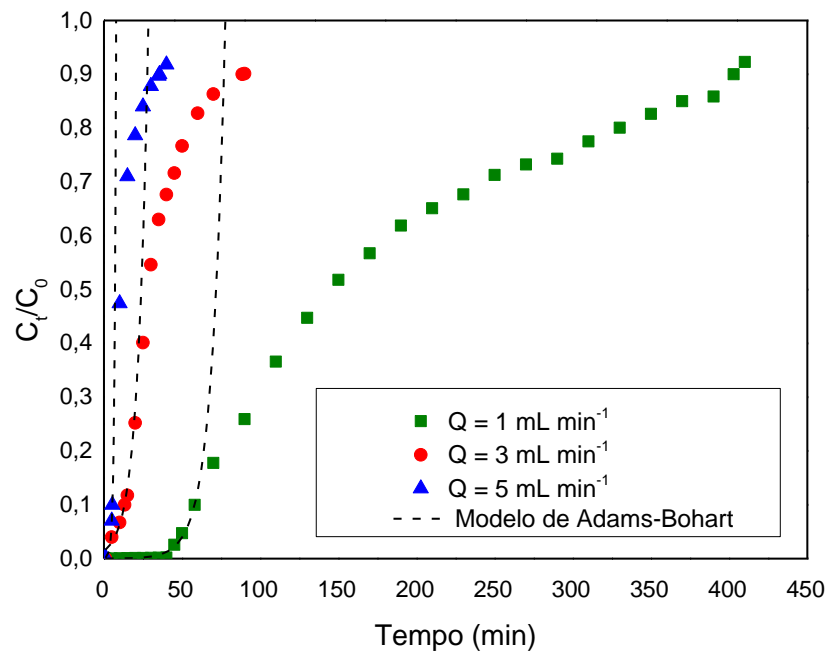


Figura 16 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito da vazão de alimentação utilizando o Modelo de Adams-Bohart.

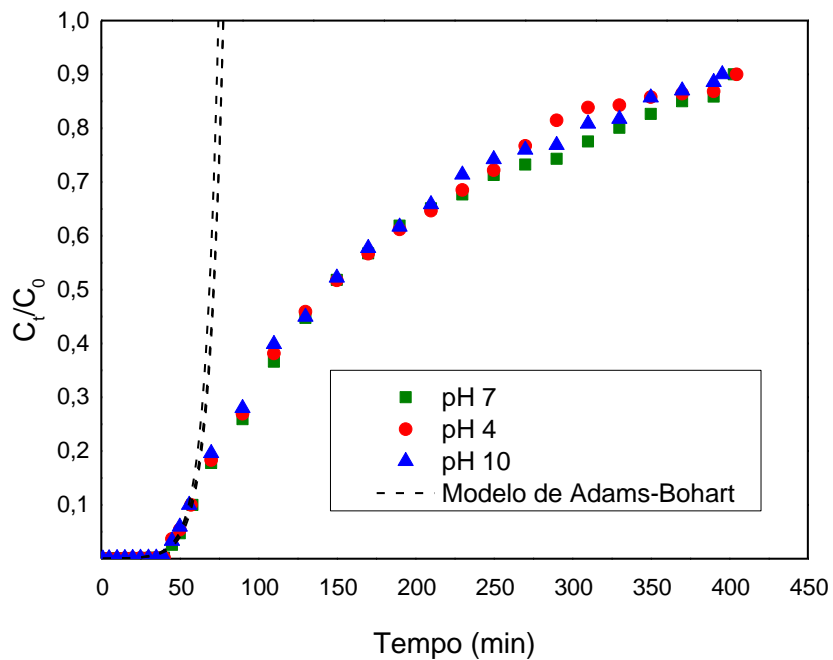


Figura 17 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito do pH utilizando o Modelo de Adams-Bohart.

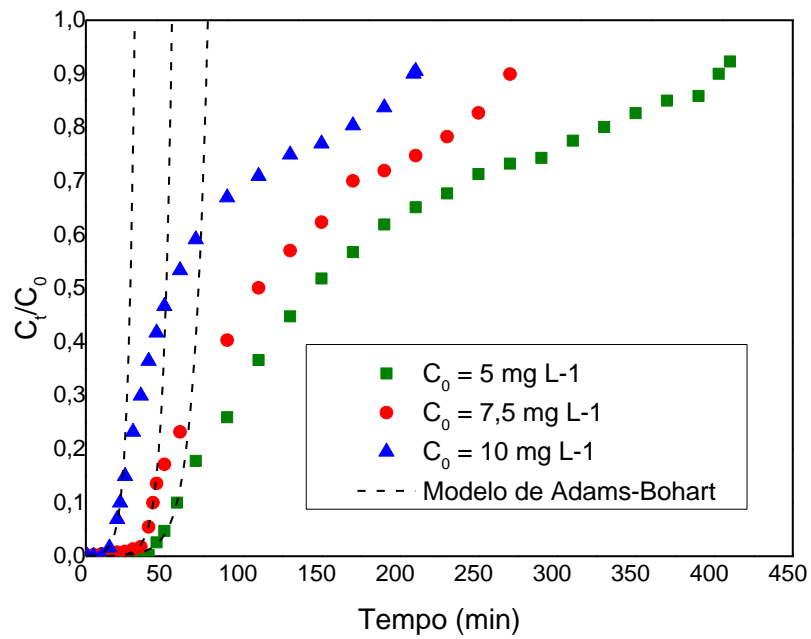


Figura 18 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito da concentração de alimentação utilizando o Modelo de Adams-Bohart.

A Tabela 10 apresenta os valores da capacidade de adsorção volumétrica do leito (N_0) e da constante cinética do modelo de Adams-Bohart (k_{AB}) obtidos por meio do ajuste não linear do modelo aos dados experimentais.

Tabela 10 - Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de Adams-Bohart aos dados experimentais.

	H (cm)	N₀ (mg L ⁻¹)	k_{AB} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	R²
Altura do leito	4,5	74,46	0,06064	0,92358
	9	60,89	0,03518	0,9505
	13,5	49,71	0,02992	0,92676
	Q (mL min ⁻¹)	N₀ (mg L ⁻¹)	k_{AB} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	R²
Vazão de alimentação	1	45,20	0,02336	0,9767
	3	49,72	0,02992	0,8901
	5	22,51	0,19055	0,9999
	pH	N₀ (mg L ⁻¹)	k_{AB} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	R²
pH	4	45,21	0,02216	0,9635
	7	45,20	0,02336	0,9788
	10	43,40	0,02437	0,9695
	C₀ (mg L ⁻¹)	N₀ (mg L ⁻¹)	k_{AB} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	R²
Concentração de alimentação	5	45,20	0,02336	0,9788
	7,5	47,82	0,02583	0,9773
	10	36,17	0,02486	0,9905

Pode-se observar por meio da Tabela 10 que os valores de k_{AB} apresentam um aumento quando ambas, vazão de alimentação e concentração inicial, aumentam, mas, diminuem quando há um aumento na altura de leito. Segundo Aksu; Gönen (2004), esse comportamento sugere que a cinética do sistema é dominada por transferência de massa externa na parte inicial da adsorção no leito.

Com o aumento da altura de leito e da vazão de alimentação, a capacidade de adsorção volumétrica do leito (N_0) diminuiu de 74,46 para 49,71 mg L⁻¹ para a altura de leito e de 45,20 para 22,50 mg L⁻¹ para a vazão de alimentação. Já para a concentração de alimentação, a capacidade de adsorção volumétrica do leito (N_0) não apresentou uma tendência.

Por meio das Figuras 15, 16, 17, 18 e da Tabela 10 pode-se concluir que, neste estudo, o modelo de Adams-Bohart reproduziu adequadamente a parte inicial da curva de ruptura ($C_t < 0,1C_0$). Os ajustes apresentaram coeficiente de correlação $R^2 > 0,9$ em 11 dos 12 casos analisados, o que indica que o modelo é válido para prever o comportamento da bioadsorção de ATZ em leito fixo utilizando MO, pois há concordância entre os valores experimentais e os calculados.

5.2.2.2 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas está entre os modelos mais comumente utilizados para prever o comportamento de curvas de ruptura. As Figuras 19, 20, 21 e 22 apresentam os gráficos obtidos pelo ajuste do modelo de Thomas aos dados experimentais.

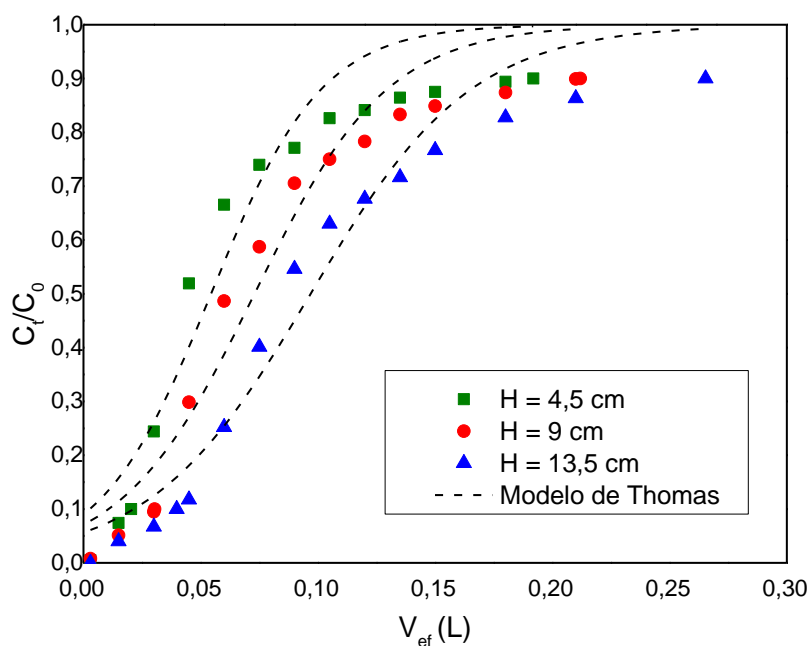


Figura 19 – Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito da altura de leito utilizando o Modelo de Thomas.

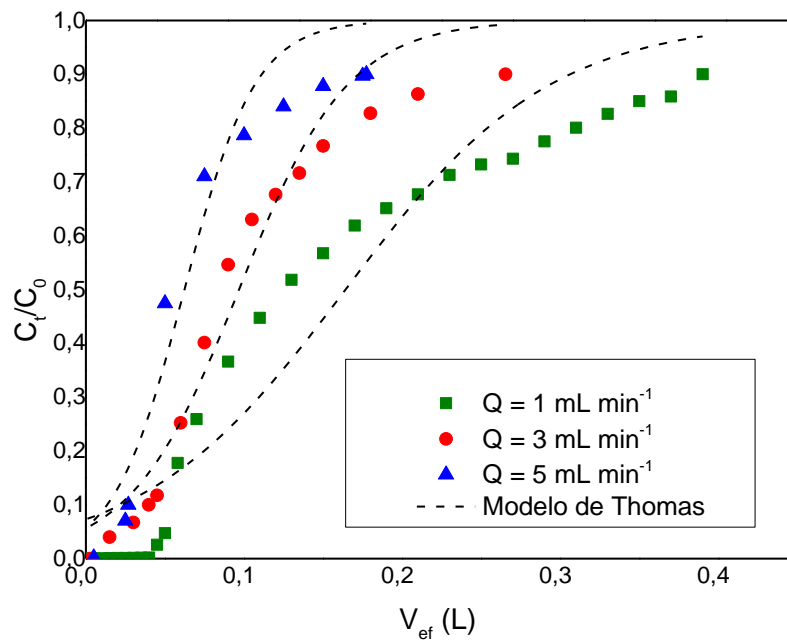


Figura 20 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito da vazão de alimentação utilizando o Modelo de Thomas.

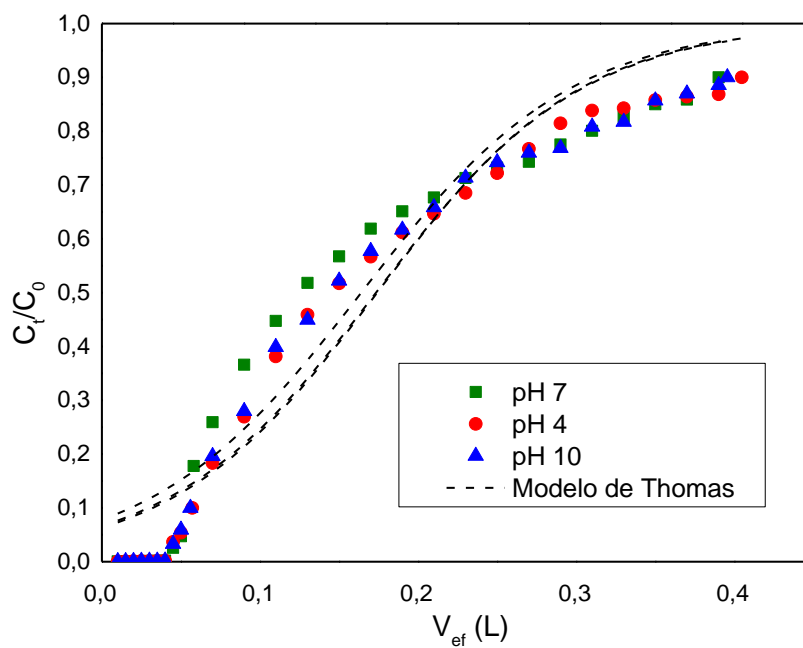


Figura 21 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito do pH utilizando o Modelo de Thomas.

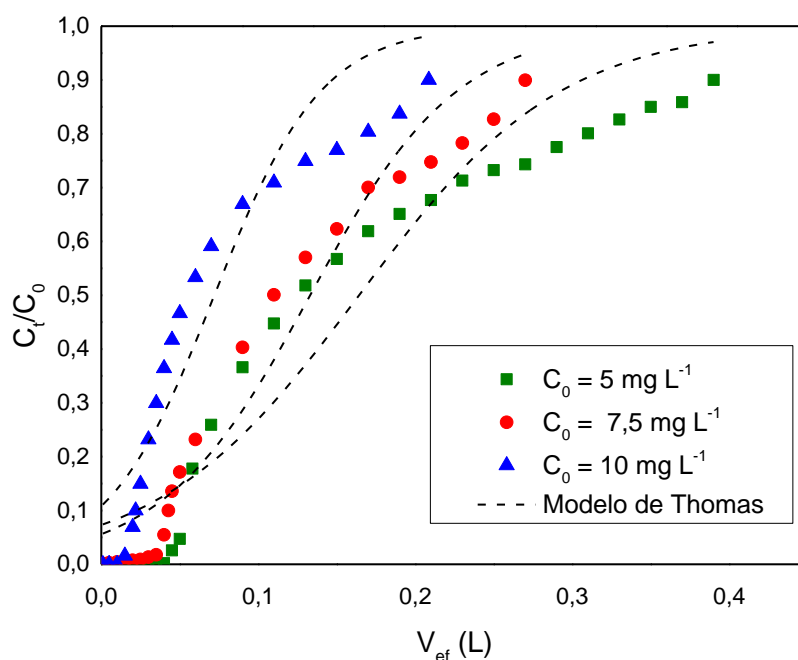


Figura 22 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito da concentração de alimentação utilizando o Modelo de Thomas.

Os valores do coeficiente de transferência de massa (k_{th}) e da capacidade máxima de adsorção do leito (q_0) foram determinados através do ajuste não linear do modelo de Thomas aos dados experimentais e estão apresentados na Tabela 11.

Observando a Tabela 11, verifica-se que o modelo apresentou um bom ajuste aos dados experimentais obtidos a partir da análise da influência dos parâmetros na biossorção da ATZ em MO utilizando leito fixo, apresentando coeficiente de correlação $R^2 > 0,9$ em 11 dos 12 casos analisados.

É possível observar por meio das Figuras 19, 20, 21 e 22 que, à medida que a altura do leito aumenta, a capacidade máxima de adsorção (q_0) apresenta redução, comportamento que se assemelha ao encontrado experimentalmente e que está de acordo com o esperado.

Tabela 11 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de Thomas aos dados experimentais.

	H (cm)	q₀ (mg g ⁻¹)	k_{th} (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	R²
Altura do leito	4,5	0,27225	25,491	0,9201
	9	0,18045	21,165	0,9446
	13,5	0,16145	17,470	0,9550
	Q (mL min ⁻¹)	q₀ (mg g ⁻¹)	k_{th} (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	R²
Vazão de alimentação	1	0,27366	3,095	0,9195
	3	0,16145	21,165	0,9550
	5	0,10387	44,940	0,9308
	pH	q₀ (mg g ⁻¹)	k_{th} (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	R²
pH	4	0,29018	3,096	0,9490
	7	0,27341	3,013	0,9145
	10	0,28885	3,051	0,9435
	C₀ (mg L ⁻¹)	q₀ (mg g ⁻¹)	k_{th} (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	R²
Concentração de alimentação	5	0,2366	3,095	0,9195
	7,5	0,33251	2,831	0,9472
	10	0,24011	2,932	0,8816

Pode-se observar também que a capacidade máxima de adsorção (q_0) apresenta redução quando há aumento do parâmetro vazão de alimentação, enquanto o coeficiente de transferência de massa (k_{th}) apresenta aumento, o que sugere que em vazões mais altas o leito atinge a saturação mais rápido, sendo o tempo de residência insuficiente para que haja um bom desempenho do processo.

Para a variação do pH, o modelo de Thomas também seguiu a tendência dos dados experimentais. Entretanto, para o parâmetro concentração de alimentação, o modelo de Thomas não apresenta tendência, se demonstrando inadequado para representar o sistema em concentrações mais altas.

A Tabela 12 apresenta uma comparação entre os valores da capacidade máxima de adsorção (q_0) obtida por meio dos dados experimentais e pelo modelo de Thomas, e o desvio percentual (D) entre eles.

Tabela 12 – Comparação entre os valores de q_0 experimentais e os calculados a partir do Modelo de Thomas.

		Calculado	Experimental	Desvio Percentual
Altura do leito	H	q_0	q_e	D
	(cm)	(mg g^{-1})	(mg g^{-1})	(%)
	4,5	0,27225	0,30229	11,03
	9	0,18045	0,20527	13,75
	13,5	0,16145	0,16956	5,02
Vazão de alimentação	Q	q_0	q_e	D
	(mL min^{-1})	(mg g^{-1})	(mg g^{-1})	(%)
	1	0,27366	0,29067	6,22
	3	0,16145	0,16956	5,02
	5	0,10387	0,11767	13,29
pH	pH	q_0	q_e	D
		(mg g^{-1})	(mg g^{-1})	(%)
	4	0,29018	0,28002	3,63
	7	0,27366	0,29067	6,22
	10	0,28885	0,27277	5,90
Concentração de alimentação	C_0	q_0	q_e	D
	(mg L^{-1})	(mg g^{-1})	(mg g^{-1})	(%)
	5	0,27366	0,29067	6,22
	7,5	0,33251	0,30086	10,52
	10	0,24011	0,31402	30,78

Como pode ser visto na Tabela 12, os valores encontrados por meio do modelo de Thomas para q_0 se assemelham aos encontrados experimentalmente. O desvio percentual variou entre 3,63 e 30,78%, sendo que o maior desvio foi obtido para a maior concentração de alimentação, parâmetro que também obteve o menor coeficiente de correlação.

Os resultados são coerentes com outros estudos que utilizaram este modelo para prever o comportamento de curvas de ruptura encontrados na literatura. Lim; Aris

(2014) utilizaram o modelo de Thomas para prever o comportamento das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito da concentração de alimentação no processo de adsorção. Os autores relatam que, ao contrário do esperado, ao aumentar a concentração de alimentação de 50 para 100 mg L⁻¹, os valores de q_0 calculados por meio do modelo de Thomas passaram de 20,32 para 17,76 mg L⁻¹, e os valores de k_{TH} também apresentaram redução.

5.2.2.3 Modelo de Yoon-Nelson

Considerado um modelo teórico simples, o modelo desenvolvido por Yoon e Nelson foi utilizado para investigar o comportamento das curvas de ruptura no processo de bioadsorção de ATZ em MO.

Os valores de k_{yn} e τ foram determinados a partir do ajuste linear do modelo de Yoon-Nelson aos dados experimentais, apresentados nas Figuras 23, 24, 25 e 26, e os resultados encontram-se apresentados na Tabela 13.

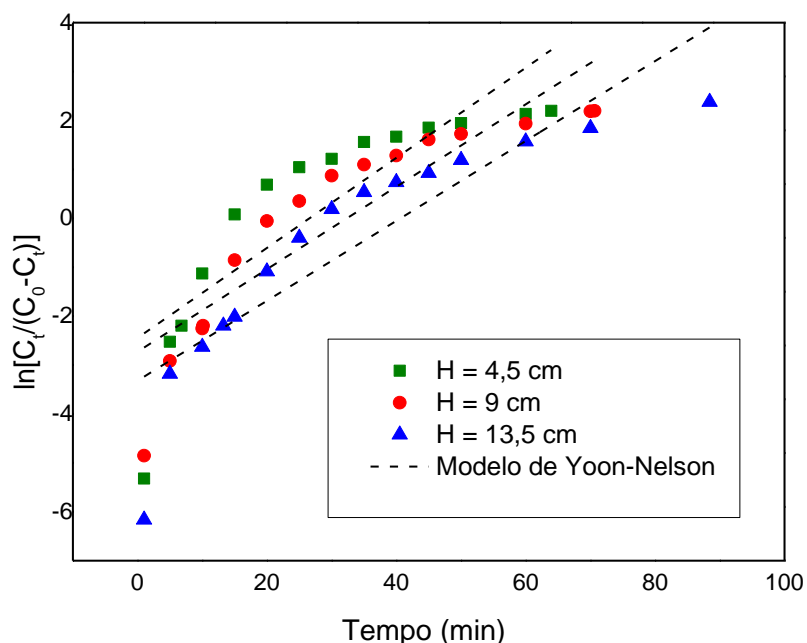


Figura 23 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito da altura de leito utilizando o Modelo de Yoon-Nelson.

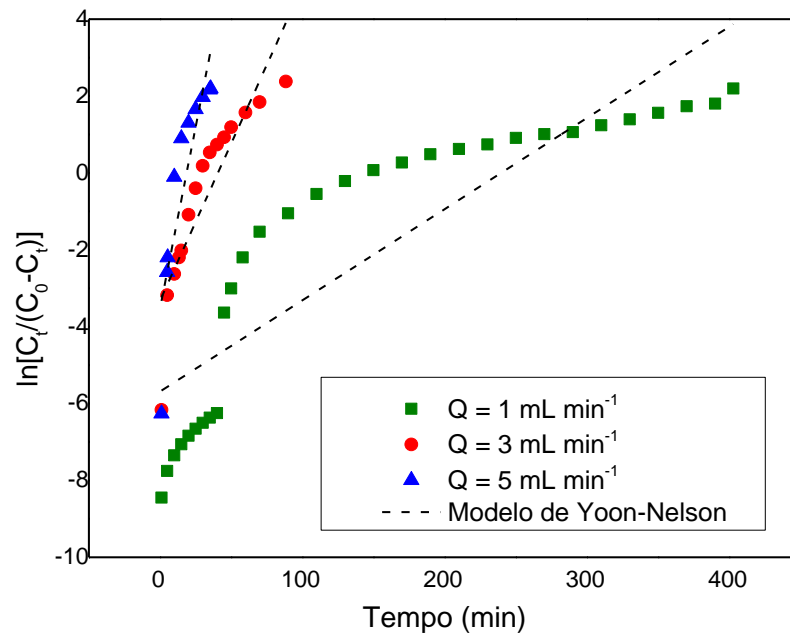


Figura 24 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para o efeito da vazão de alimentação utilizando o Modelo de Yoon-Nelson.

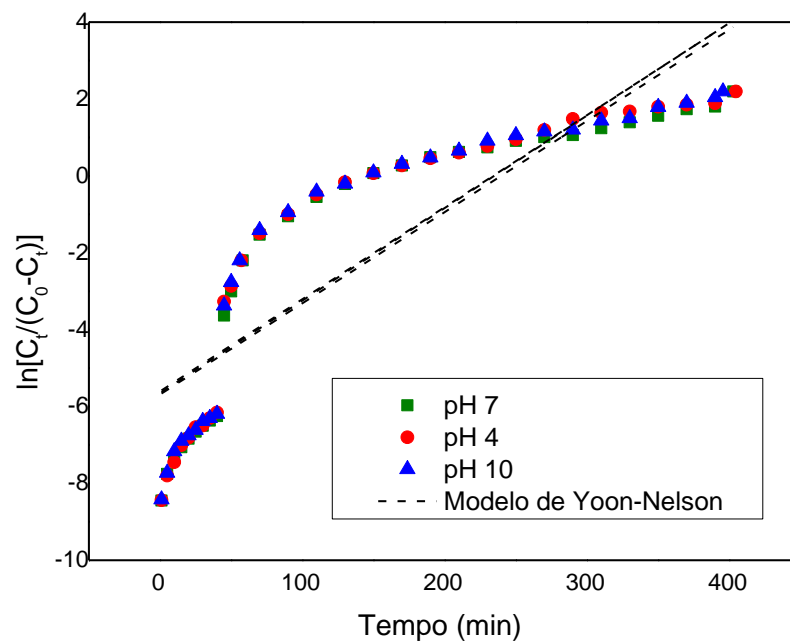


Figura 25 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para o efeito do pH utilizando o Modelo de Yoon-Nelson.

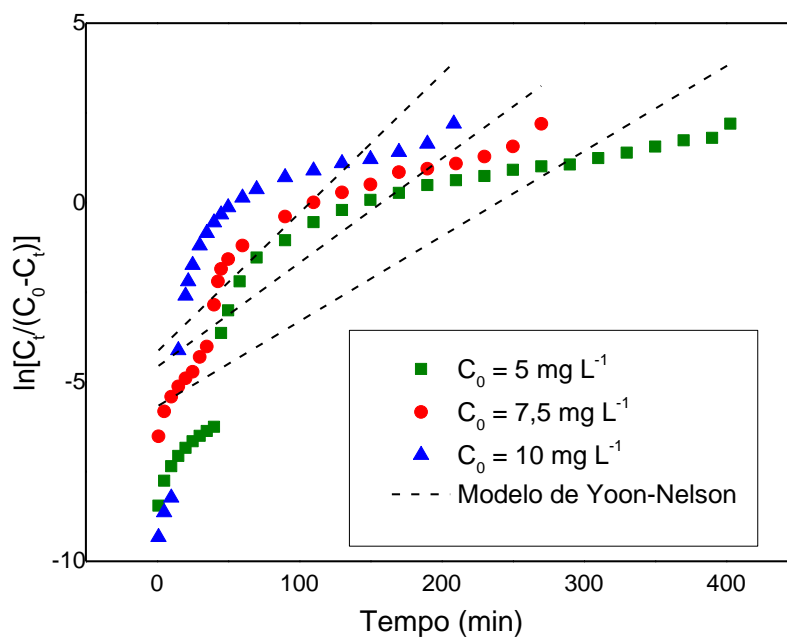


Figura 26 - Modelagem das curvas de ruptura obtidas para o efeito da concentração de alimentação utilizando o Modelo de Yoon-Nelson.

Podemos observar na Tabela 13 que, dentre os 3 modelos apresentados, o modelo de Yoon-Nelson apresentou os menores coeficientes de correlação ($R^2 < 0,8$ na maioria dos casos). Contudo, o tempo para que o leito atinja 50% da saturação (τ) foi calculado, e apresentou resultados próximos aos valores de τ obtidos experimentalmente, o que indica que mesmo obtendo baixos coeficientes de correlação, o método foi eficiente em prever o comportamento das curvas de ruptura apresentadas.

Como já era esperado, com o aumento dos parâmetros vazão e concentração inicial, os valores de τ apresentaram redução e os valores de k_{YN} aumentaram. Já com o aumento da altura de leito, observou-se que os valores de τ apresentaram aumento e os valores de k_{YN} , redução. Estes resultados correspondem ao comportamento esperado, pois, para maiores vazões e concentrações de alimentação, a saturação do leito tende a ocorrer mais rapidamente, ao passo de que em alturas de leito maiores, a saturação tende a ser mais lenta.

Tabela 13 - Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de Yoon – Nelson aos dados experimentais.

	H (cm)	τ (min)	k_{YN} (min ⁻¹)	R²
Altura do leito	4,5	26	0,09208	0,7014
	9	32	0,08428	0,7917
	13,5	40	0,08169	0,7762
	Q (mL min ⁻¹)	τ (min)	k_{YN} (min ⁻¹)	R²
Vazão de alimentação	1	239	0,02373	0,7609
	3	40	0,08169	0,7762
	5	18	0,18842	0,7291
	pH	τ (min)	k_{YN} (min ⁻¹)	R²
pH	4	233	0,02395	0,7645
	7	239	0,02373	0,7609
	10	234	0,02407	0,7659
	C₀ (mg L ⁻¹)	τ (min)	k_{YN} (min ⁻¹)	R²
Concentração de alimentação	5	239	0,02373	0,7609
	7,5	157	0,02902	0,8224
	10	107	0,03868	0,5066

A Tabela 14 apresenta uma comparação entre os valores de τ obtidos por meio dos dados experimentais e pelo modelo de Yoon-Nelson, e o desvio percentual (D) entre eles.

Os valores de τ encontrados por meio do ajuste do modelo de Yoon-Nelson reproduziram adequadamente os valores encontrados experimentalmente, apresentando baixos valores de desvio percentual, que variaram entre 3,15 e 20,40%. O maior desvio percentual foi obtido para a menor altura de leito, parâmetro que também obteve o menor coeficiente de correlação dentre os analisados.

Tabela 14 - Comparação entre os valores de τ experimentais e os calculados a partir do Modelo de Yoon-Nelson.

		Calculado	Experimental	Desvio Percentual
Altura do leito	H	τ	τ	D
	(cm)	(min)	(min)	(%)
	4,5	26	31	20,40
	9	32	35	9,21
	13,5	40	44	8,86
Vazão de alimentação	Q	τ	τ	D
	(mL min ⁻¹)	(min)	(min)	(%)
	1	239	201	18,96
	3	40	44	8,86
	5	18	17	5,31
pH	pH	τ	τ	D
		(min)	(min)	(%)
	4	233	202	15,63
	7	239	201	18,96
	10	234	197	18,69
Concentração de alimentação	C₀	τ	τ	D
	(mg L ⁻¹)	(min)	(min)	(%)
	5	239	201	18,96
	7,5	157	135	16,98
	10	107	104	3,155

Outros autores apresentaram resultados semelhantes, como por exemplo, Calero *et al.* (2009), que também ajustaram o modelo de Yoon-Nelson aos dados experimentais em seu estudo, que avaliou a bioadsorção de Cr (III) em leito fixo utilizando caroços de azeitona como material bioadsorvente. Os autores descrevem que o modelo apresentou baixos valores de coeficiente de correlação, principalmente para as concentrações de 25 e 50 mg L⁻¹. Entretanto, o modelo representou adequadamente os dados experimentais, sendo então considerado um modelo válido para prever o comportamento das curvas de ruptura da bioadsorção de Cr(III) em caroços de azeitona.

5.3 Estudo da regeneração do adsorvente

A capacidade de regeneração do material bioissorvente foi avaliada por meio da comparação do desempenho de bioissorção do material, quando submetido a uma sequência de cinco (5) ciclos de bioissorção-dessorção.

A coluna foi operada conforme as condições apresentadas na Tabela 15. A Figura 27 apresenta as curvas de ruptura obtidas nestes ensaios.

Tabela 15 – Condições escolhidas para o estudo de dessorção do material bioissorvente.

Parâmetros	Siglas	Valores
Altura de leito	H (cm)	13,5
Vazão de alimentação	Q (mL min ⁻¹)	1
Potencial Hidrogênionico da solução de alimentação	pH	7
Concentração de alimentação	C ₀ (mg L ⁻¹)	5

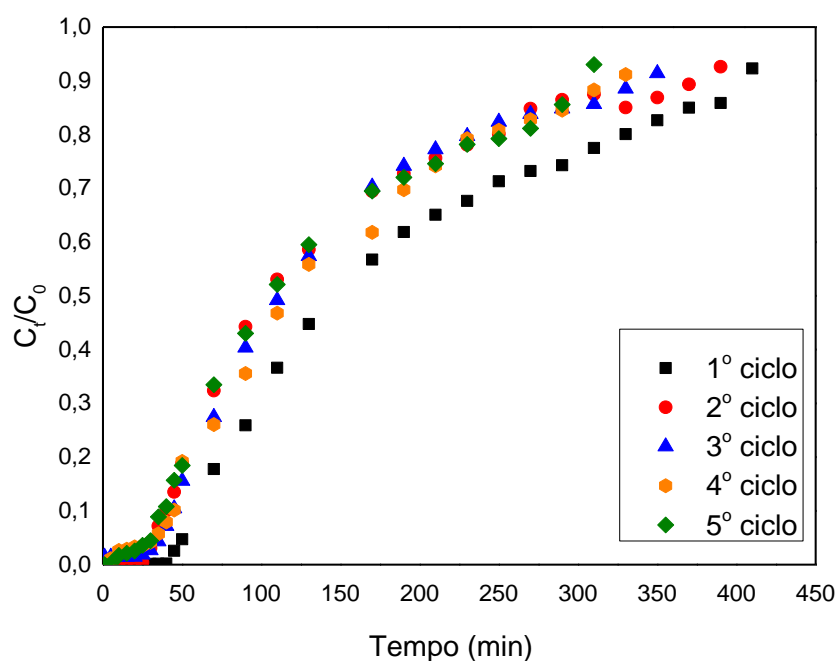


Figura 27 - Curvas de ruptura para avaliação da capacidade de regeneração do bioissorvente.

Ao observar a Figura 27 fica evidente que as curvas de ruptura não apresentam comportamento distinto, mantendo basicamente o mesmo formato para todos os ciclos. Entretanto, houve uma diminuição no tempo de saturação, que passou de 402 minutos, no primeiro ciclo, para 301 minutos no quinto ciclo.

Os resultados obtidos nos ensaios de bioissorção-dessorção estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Resultados obtidos nos ensaios de bioissorção-dessorção.

Número de Ciclos	t_s (min)	q_e (mg g ⁻¹)	Y (%)
1	402	0,297	46
2	374	0,239	39
3	340	0,232	42
4	321	0,222	46
5	301	0,214	45

A quantidade bioissorvida de ATZ por grama de MO no quinto ciclo, apresentou uma pequena diminuição com relação ao bioissorvente no primeiro ciclo, passando de 0,297 mg g⁻¹ para 0,214 mg g⁻¹. Porém, como a porcentagem de remoção é obtida considerando-se a quantidade de atrazina enviada ao leito até o tempo de saturação, este parâmetro manteve-se praticamente constante, como pode ser visualizado na Figura 28. Desta forma, apesar de apresentar uma redução na capacidade de adsorção de aproximadamente 27,9%, o material bioissorvente apresenta um bom potencial de regeneração, podendo ser reutilizado por vários ciclos.

A Figura 28 apresenta gráficos da relação entre a capacidade de adsorção (a) e a porcentagem de remoção (b), versus o número de ciclos, na sequência de cinco ciclos de bioissorção-dessorção.

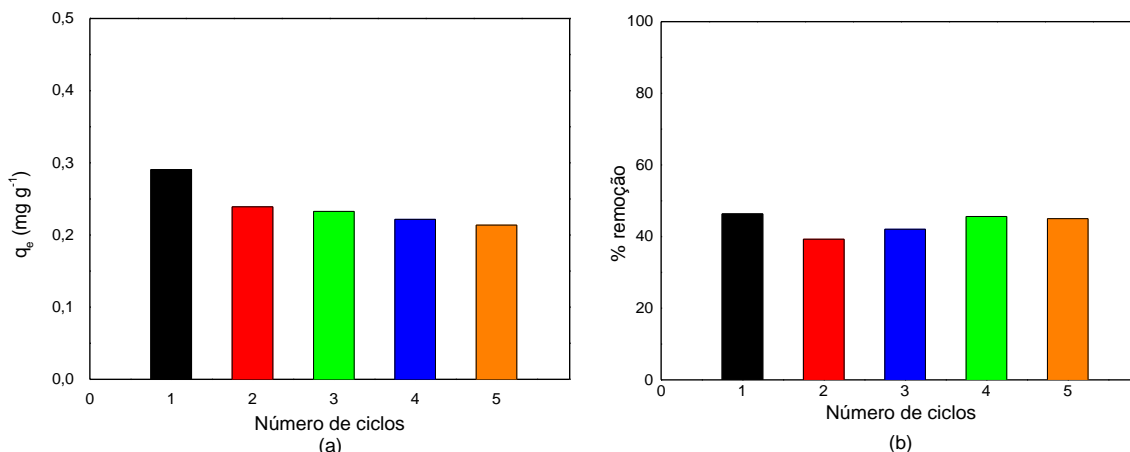


Figura 28 – Gráficos demonstrando a relação entre a capacidade de adsorção (a) e a porcentagem de remoção (b) versus o número de ciclos, na sequência de cinco ciclos de biossorção-dessorção.

É importante salientar o fato de que a regeneração do material biossorvente foi realizada utilizando-se água de osmose como eluente, o que sugere que a biossorção pode ter ocorrido de forma física.

Considerando os trabalhos encontrados na literatura que utilizam o processo de adsorção para remoção de atrazina com diferentes materiais adsorventes (Boucher *et al.*, 2007; Gupta *et al.*, 2011; Ovez; Höll, 2008; Park *et al.*, 2014; Rambabu *et al.*, 2012; Zolgharnein *et al.*, 2011), o biossorvente desenvolvido com as cascas de *Moringa oleifera* Lam e utilizado neste estudo apresenta a vantagem de, além de possuir boa capacidade de biossorção, pôde ser regenerado utilizando um processo fácil e de baixo custo. Esta característica destaca-o como um material diferenciado com relação aos outros materiais adsorventes apresentados na literatura, que necessitam de processos de eluição com solventes ácidos ou básicos (Christoforidis *et al.*, 2015; Kavianiinia *et al.*, 2012; Nguyen *et al.*, 2015; Paudyal *et al.*, 2013).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A biossorção de atrazina em leito fixo utilizando como material biossorvente as cascas da semente de *Moringa oleifera* Lam foi investigada neste estudo.

Inicialmente, o material biossorvente foi caracterizado a fim de elucidar suas propriedades morfológicas e químicas.

A partir da análise de espectroscopia na região do infravermelho foi possível identificar a presença de diversos grupos funcionais, indicando que as cascas de *Moringa oleifera* Lam possuem natureza complexa. Por meio das micrografias realizadas na análise de microscopia eletrônica de varredura, foi possível verificar que o material apresenta morfologia superficial heterogênea, com estrutura relativamente porosa, e distribuição de poros assimétricos, o que pode fornecer uma alta área superficial interna e beneficiar o processo de biossorção. Na análise do ponto de carga zero foi verificado que na faixa entre os pHs 4 a 10, o pH inicial demonstrou ser independente do pH final, o que sugere que nesta faixa a carga superficial do biossorvente é neutra.

Após a etapa de caracterização, foram obtidas curvas de ruptura a fim de avaliar o efeito dos parâmetros altura de leito, vazão de alimentação, pH e concentração de alimentação, na capacidade de biossorção deste herbicida.

A altura de leito demonstrou ser um parâmetro que apresenta considerável influência no processo de biossorção da atrazina em leito fixo, uma vez que um aumento na altura de leito causou aumento na quantidade adsorvida total, nos tempos de ruptura e saturação, e na eficiência de remoção. A variação da vazão de alimentação também apresentou influência no processo. Contudo, com o aumento da vazão de alimentação houve diminuição no tempo de residência do adsorbato na coluna, o que acarretou na diminuição da quantidade adsorvida e nos tempos de ruptura e saturação.

Na análise do efeito da concentração de alimentação foi verificado que a quantidade adsorvida aumenta para concentrações mais altas. Entretanto, os tempos de ruptura e saturação diminuem, devido a maior concentração de adsorbato alimentada a coluna. Para análise da influência do pH, obteve-se resultados similares para a quantidade adsorvida e tempos de ruptura e saturação, o que indica que a faixa de pHs estudada não interferiu no processo de biossorção de atrazina em *Moringa oleifera* Lam.

A maior capacidade de biossorção de atrazina em *Moringa oleifera* Lam foi alcançada nas condições de maior altura de leito, menor vazão de alimentação, maior concentração inicial e pH intermediário.

Estudos de regeneração do material biossorvente foram realizados, utilizando-se água de osmose como eluente. O material apresentou um bom potencial de regeneração, podendo ser reutilizado sem reduzir a porcentagem de remoção por, no mínimo, cinco ciclos de biossorção-dessorção.

Os modelos de Adams-Bohart, Thomas e Yoon-Nelson foram utilizados para descrever o comportamento das curvas de ruptura obtidas experimentalmente. O modelo de Adams-Bohart se mostrou adequado para reproduzir a parte inicial da curva de ruptura, apresentando boa correlação com os dados experimentais. O modelo de Thomas foi utilizado para prever o comportamento da curva de ruptura completa, sendo, dentre os três modelos utilizados, o modelo que reproduziu com maior precisão os dados obtidos experimentalmente. O modelo de Yoon-Nelson apresentou os menores coeficientes de correlação. Contudo, os valores de τ encontrados através do ajuste do modelo de Yoon-Nelson reproduziram adequadamente os valores encontrados experimentalmente, apresentando baixos valores de desvio percentual, que variaram entre 3,15 e 20,40%.

Os resultados obtidos neste estudo indicam que as cascas de *Moringa oleifera* Lam possuem potencial como um promissor biossorvente para remoção do herbicida atrazina em leito fixo, pois, além de possuir boa capacidade de biossorção, o material pôde ser regenerado utilizando um processo simples e de baixo custo, destacando-o como um material diferenciado em relação aos outros materiais biossorventes apresentados na literatura.

REFERÊNCIAS

ABATE, G.; MASINI, J. C. Sorption of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine onto organovermiculite. **Journal of the Brazilian Chemical Society** v. 16, n. 5, p. 936-943, 2005.

ACHEAMPONG, M. A.; PAKSHIRAJAN, K.; ANNACHHATRE, A. P.; LENS, P. N. L. Removal of Cu(II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 841-848, 2013.

AKHTAR, M.; HASANY, S. M.; BHANGER, M. I.; IQBAL, S. Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 66, n. 10, p. 1829-1838, 2007a.

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, Mar 22 2007b.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 5, p. 599-613, 2004.

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

ALI, I.; GUPTA, V. K. Advances in water treatment by adsorption technology. **Nature Protocols**, v. 1, n. 6, p. 2661-2667, 2007.

ALVES, V. N.; BORGES, S. S. O.; COELHO, N. M. M. Direct Zinc Determination in Brazilian Sugar Cane Spirit by Solid-Phase Extraction Using *Moringa oleifera* Husks in a Flow System with Detection by FAAS. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2011, p. 8, 2011.

ARAÚJO, C. S. T.; CARVALHO, D. C.; REZENDE, H. C.; ALMEIDA, I. L. S.; COELHO, L. M.; COELHO, N. M. M.; MARQUES, T. L.; ALVES, V. N. Bioremediation of Waters Contaminated with Heavy Metals Using *Moringa oleifera* Seeds as Biosorbent. **Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches**, 2013.

AWUAL, M. R.; JYO, A. Assessing of phosphorus removal by polymeric anion exchangers. **Desalination**, v. 281, p. 111-117, 2011.

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.

BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. **Journal of the Franklin Institute**, v. 189, n. 5, p. 669, 1920.

BOUCHER, J.; STEINER, L.; MARISON, I. W. Bio-sorption of atrazine in the press-cake from oilseeds. **Water Research**, v. 41, n. 15, p. 3209-3216, 2007.

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. **Decreto Nº 4.074, de 4 de Janeiro de 2002**. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. 2002. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm >.

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 >.

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> >.

CABEZA, Y.; CANDELA, L.; RONEN, D.; TEIJON, G. Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010.

The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). **Journal of Hazardous Materials**, v. 239–240, p. 32-39, 2012.

CALERO, M.; HERNÁINZ, F.; BLÁZQUEZ, G.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M. A. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 886-893, 2009.

CHAO, H.-P.; CHANG, C.-C.; NIEVA, A. Biosorption of heavy metals on Citrus maxima peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3408-3414, 2014.

CHRISTOFORIDIS, A. K.; ORFANIDIS, S.; PAPAGEORGIU, S. K.; LAZARIDOU, A. N.; FAVVAS, E. P.; MITROPOULOS, A. C. Study of Cu(II) removal by Cystoseira crinitophylla biomass in batch and continuous flow biosorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 334-340, 2015.

EC. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the council. **Official Journal of the European Union**, 2008.

EISLER, R. Atrazine hazards to fish, wildlife and invertebrates: a synoptic review. **Biological Report**, v. 85, p. 1-18, 1989.

FAROOQ, U.; KOZINSKI, J. A.; KHAN, M. A.; ATHAR, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5043-5053, 2010.

FOO, K. Y.; LEE, L. K.; HAMEED, B. H. Preparation of tamarind fruit seed activated carbon by microwave heating for the adsorptive treatment of landfill leachate: A laboratory column evaluation. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 599-605, 2013.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport process and unit operations**. 3^a edição. New Jersey: Prentice Hall International, 1993.

GENG, Y.; MA, J.; JIA, R.; XUE, L.-Q.; TAO, C.-J.; LI, C.-J.; MA, X.-D.; LIN, Y. Impact of Long-Term Atrazine Use on Groundwater Safety in Jilin Province, China. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 12, n. 2, p. 305-313, 2013.

GOMES, M. A. F.; BARIZON, R. R. M. **Panorama da Contaminação Ambiental por Agrotóxicos e Nitrato de origem Agrícola no Brasil: cenário 1992/2011.** 2014. Disponível em: < <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/102756/1/Doc-98.pdf> >.

GONG, J.-L.; ZHANG, Y.-L.; JIANG, Y.; ZENG, G.-M.; CUI, Z.-H.; LIU, K.; DENG, C.-H.; NIU, Q.-Y.; DENG, J.-H.; HUAN, S.-Y. Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. **Applied Surface Science**, v. 330, p. 148-157, 2015.

GUNTHER, F. A.; GUNTHER, J. D. **Single Pesticide Volume: The Triazine Herbicides.** Springer New York, 1970.

GUPTA, V. K.; GUPTA, B.; RASTOGI, A.; AGARWAL, S.; NAYAK, A. Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. **Water Research**, v. 45, n. 13, p. 4047-4055, 2011.

HAYES, T. B.; COLLINS, A.; LEE, M.; MENDOZA, M.; NORIEGA, N.; STUART, A. A.; VONK, A. Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 99, n. 8, p. 5476-5480, April 16 2002.

INCA. **Acerca dos agrotóxicos.** 2015. Disponível em: < http://www1.inca.gov.br/inca/Arquivos/comunicacao/posicionamento_do_inca_sobre_os_agrotoxicos_06_abr_15.pdf >.

IPARDES. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável por Bacias Hidrográficas do Paraná.** 2013. Disponível em: < <http://www.meioambiente.pr.gov.br/arquivos/File/indicadores.pdf> >.

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

KARUNARATHNE, H. D. S. S.; AMARASINGHE, B. M. W. P. K. Fixed Bed Adsorption Column Studies for the Removal of Aqueous Phenol from Activated Carbon Prepared from Sugarcane Bagasse. **Energy Procedia**, v. 34, p. 83-90, 2013.

KAVIANINIA, I.; PLIEGER, P. G.; KANDILE, N. G.; HARDING, D. R. K. Fixed-bed column studies on a modified chitosan hydrogel for detoxification of aqueous solutions from copper (II). **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 875-886, 2012.

KEARNEY, C. P., KAUFMAN, D. D. **Herbicides Chemistry: Degradation and Mode of Action**. Taylor & Francis, 1988.

KIDD, H. **The Agrochemicals Handbook**. The Royal Society of Chemistry. Nottingham, UK., 1991.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. As(III) removal from aqueous medium in fixed bed using iron oxide-coated cement (IOCC): Experimental and modeling studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 129, n. 1–3, p. 123-131, 2007.

LATA, S.; SINGH, P. K.; SAMADDER, S. R. Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 4, p. 1461-1478, 2015/04/01 2015.

LIM, A. P.; ARIS, A. Z. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. **Biochemical Engineering Journal**, v. 87, p. 50-61, 2014.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Vegetais. Exportação.**, 2014. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/exportacao> >.

MARTÍN-LARA, M. A.; BLÁZQUEZ, G.; RONDA, A.; RODRÍGUEZ, I. L.; CALERO, M. Multiple biosorption–desorption cycles in a fixed-bed column for Pb(II) removal by acid-treated olive stone. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 3, p. 1006-1012, 2012.

MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, E. M.; SPOSITO, G. Mechanism of Atrazine Sorption by Humic Acid: A Spectroscopic Study. **Environmental Science & Technology**, v. 28, n. 11, p. 1867-1873, 1994/10/01 1994.

MCCABE, W. L. **Unit Operations Of Chemical Engineering**. 6th. McGraw-Hill, 2001.

MENG, M.; FENG, Y.; ZHANG, M.; LIU, Y.; JI, Y.; WANG, J.; WU, Y.; YAN, Y. Highly efficient adsorption of salicylic acid from aqueous solution by wollastonite-based

imprinted adsorbent: A fixed-bed column study. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 331-339, 2013.

MOHAMMED, N.; GRISHKEWICH, N.; WAEIJEN, H. A.; BERRY, R. M.; TAM, K. C. Continuous flow adsorption of methylene blue by cellulose nanocrystal-alginate hydrogel beads in fixed bed columns. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 1194-1202, 2016.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S. Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. **Water Research**, v. 32, n. 3, p. 781-791, Mar 1998a.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S. Use of *Moringa oleifera* seeds as a primary coagulant in wastewater treatment. **Environmental Technology**, v. 19, n. 8, p. 789-800, Aug 1998b.

NGUYEN, T. A. H.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; PHAM, T. Q.; LI, F. M.; NGUYEN, T. V.; BUI, X. T. Adsorption of phosphate from aqueous solutions and sewage using zirconium loaded okara (ZLO): Fixed-bed column study. **Science of The Total Environment**, v. 523, p. 40-49, 2015.

NORTOX. **Herbicidas: Atrazina 500 SC**. 2015. Disponível em: <<http://www.nortox.com.br/produto/herbicidas/atrazina>>.

OMS. **Guidelines for drinking-water quality - 4th ed.**, 2011. Disponível em: <http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151_eng.pdf>.

OVEZ, B.; HÖLL, W. 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.

PARK, Y.; SUN, Z.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Removal of herbicides from aqueous solutions by modified forms of montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 415, p. 127-132, 2014.

PAUDYAL, H.; PANGENI, B.; INOUE, K.; KAWAKITA, H.; OHTO, K.; ALAM, S. Adsorptive removal of fluoride from aqueous medium using a fixed bed column packed with Zr(IV) loaded dried orange juice residue. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 713-720, 2013.

RAMBABU, N.; GUZMAN, C. A.; SOLTAN, J.; HIMABINDU, V. Adsorption Characteristics of Atrazine on Granulated Activated Carbon and Carbon Nanotubes. **Chemical Engineering & Technology**, v. 35, n. 2, p. 272-280, 2012.

RAO, J. R.; VIRARAGHAVAN, T. Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 2, p. 165-171, 2002.

REBELO, R. F.; VASCONCELOS, R. A. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental**. 2010. Disponível em: <
[http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade Ambiental/produtos agrotoxicos comercializados brasil 2009.pdf](http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/produtos_agrotoxicos_comercializados_brasil_2009.pdf)>.

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. 1-3, p. 150-157, 2011.

REGALBUTO, J.; ROBLES, J. The engineering of Pt/carbon catalyst preparation. **University of Illinois, Chicago**, 2004.

RODRIGUES, B. N.; DE ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. Ed. dos Autores, 1998.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Wiley-Interscience, 1984.

S. COHEN, S. C., R. CARSEL, C. ENFIELD. Treatment and Disposal of Pesticide Waste. **American Chemical Society**, p. 297-325, 1984.

SABIO, E.; GONZÁLEZ, E.; GONZÁLEZ, J. F.; GONZÁLEZ-GARCÍA, C. M.; RAMIRO, A.; GAÑAN, J. Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol. **Carbon**, v. 42, n. 11, p. 2285-2293, 2004.

SHAHALAM, A. B.; BIOUSS, A.; AYOUB, G. M.; ACRA, A. Competitive adsorption phenomena of petrochemicals — benzene, toluene, and xylene in hexane in fixed-beds of sands. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 95, n. 1-4, p. 221-235, 1997/04/01 1997.

ŠLJIVIĆ, M.; SMIČIKLAS, I.; PEJANOVIĆ, S.; PLEĆAŠ, I. Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 1, p. 33-40, 2009.

TAO, Q.-H.; TANG, H.-X. Effect of dye compounds on the adsorption of atrazine by natural sediment. **Chemosphere**, v. 56, n. 1, p. 31-38, 2004.

TAVELLA, L. B.; SILVA, I. N.; FONTES, L. O.; DIAS, J. R. M.; SILVA, M. I. L. O uso de agrotóxicos na agricultura e suas consequências toxicológicas e ambientais. **ACSA - Agropecuária Científica no Semi-Árido**, v. 07, n. 02, p. 06-12, 2011.

THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 10, p. 1664-1666, 1944/10/01 1944.

THOMAS, W. J. **Adsorption technology and design**. Butterworth-Heinemann (Elsevier Science & Technology Books), 1998.

USEPA. **Atrazine Interim Reregistration Eligibility Decision (IRED) Q&A's**. 2003. Disponível em: < <http://www.epa.gov/oppsrrd1/reregistration/atrazine/> >.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2-3, p. 203-216, 2001.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of Heavy Metals. **Biotechnology Progress**, v. 11, n. 3, p. 235-250, 1995.

WARHURST, A. M.; MCCONNACHIE, G. L.; POLLARD, S. J. T. Characterisation and applications of activated carbon produced from Moringa oleifera seed husks by single-step steam pyrolysis. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 759-766, Apr 1997.

WAXMAN, M. F. **The Agrochemical and Pesticides Safety Handbook**. Lewis, 1998.

YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, n. 8, p. 509-516, 1984/08/01 1984.

ZACH-MAOR, A.; SEMIAT, R.; SHEMER, H. Fixed bed phosphate adsorption by immobilized nano-magnetite matrix: experimental and a new modeling approach. **Adsorption**, v. 17, n. 6, p. 929-936, 2011/12/01 2011.

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