

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

HÉLLEN KAROLINE SPRICIGO DE SOUZA

**UTILIZAÇÃO DA SEMENTE, CASCA E VAGEM DA *Moringa oleifera* LAM NO  
PROCESSO DE BIOSSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE DIURON® DE ÁGUAS  
CONTAMINADAS**

Maringá - PR  
2016

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

**Utilização da semente, casca e vagem da *Moringa oleifera* Lam no  
processo de biossorção para remoção de Diuron® de águas contaminadas**

Héllen Karoline Spricigo de Souza  
Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Angélica Marquetotti Salcedo Vieira  
Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosângela Bergamasco

Dissertação de mestrado 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.

Maringá - PR  
2016

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

S729u Souza, Hellen Karoline Spricigo de  
Utilização da semente, casca e vagem da *Moringa oleifera* Lam no processo de biossorção para remoção de Diuron® de águas contaminadas / Hellen Karoline Spricigo de Souza. -- Maringá, 2016.  
98 f. : il. color., figs., tabs.

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Angélica Marquetotti Salcedo Vieira.  
Coorientadora: Prof.ª Dr.ª Rosângela Bergamasco.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.

1. Biossorção. 2. *Moringa oleifera* - Processo de biossorção - Remoção de Diuron® - Águas contaminadas. 3. Diuron® (Herbicida) - Águas contaminadas - Biossorção. I. Vieira, Angélica Marquetotti Salcedo, orient. II. Bergamasco, Rosângela, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 23.ed. 660.284

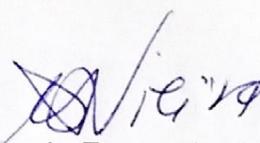
GVS-002714

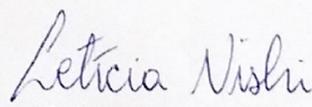
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Hellen Karoline Spricigo de Souza perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 22 de fevereiro de 2016.

COMISSÃO JULGADORA

  
Profª Drª Angélica Marquetotti Salcedo Vieira  
Orientadora / Presidente

  
Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira  
Membro

  
Drª Leticia Nishi  
Membro

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Carlos e Suely, pelo amor,  
carinho, generosidade e apoio incondicional e  
incessante.*

*Ao meu irmão, Alisson, pela amizade, carinho,  
paciência e companheirismo.*

*Aos amigos, pela amizade e companheirismo.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar sempre presente em minha vida, acalmando meu coração e me dando forças para não desistir ao longo desta caminhada.

Aos meus pais, Carlos e Suely, sempre presentes em todos os momentos, sejam eles bons ou ruins, e que sempre me incentivaram e acreditaram no meu potencial até mesmo quando eu não acreditava, meu infinito agradecimento por tudo o que fizeram e ainda fazem por mim.

À meu irmão, Alisson, pela amizade, carinho, paciência e toda a ajuda durante este percurso.

À minha tia Fátima e minhas primas Jéssica e Joice, por todo o apoio, ajuda e amizade.

À todos os demais familiares que sempre me incentivaram e torceram por mim.

À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Angélica Marquetotti Salcedo Vieira, por todo o apoio e orientação prestada ao longo da realização deste trabalho.

À minha coorientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosângela Bergamasco, pelo apoio durante toda a pesquisa e as orientações repassadas.

Ao professor Dr. Marcelo Fernandes Vieira que muito contribuiu para esta pesquisa com suas sugestões, meus sinceros agradecimentos.

Aos pós-doutorandos Daniel Mantovani, Letícia Nishi e Marcela Fernandes Silva por toda atenção, apoio e conhecimentos compartilhados.

À mestranda Josiane Peternela, minha amiga de sempre, pela amizade, companheirismo e pelos momentos de angústia e alegria que compartilhamos.

À doutoranda Priscila Ferri Coldebella, pela amizade e pelos ensinamentos dados durante a execução deste trabalho.

Aos meus amigos de mestrado e doutorado pelos momentos divididos, especialmente à Aline Takaoka, Mariana Oliveira Silva e Pedro Cardines, que se tornaram verdadeiros amigos. Foi bom poder contar com vocês!

À todos os funcionários do departamento de Engenharia Química e Programa de Pós Graduação em Engenharia Química pela disponibilidade, simpatia e gentileza.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À Universidade Estadual de Maringá pela oportunidade de estar realizando esta pesquisa e pelo espaço cedido.

Ao Complexo de Centrais de Apoio à pesquisa (COMCAP) e ao departamento de Física por permitir o uso de seus equipamentos e a todos que trabalham nestes locais pela disponibilidade, simpatia e ajuda prestada.

Ninguém vence sozinho... Obrigada a todos!

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é  
senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria  
menor se lhe faltasse uma gota.”

**Madre Teresa de Calcutá**

## RESUMO

O Diuron® é um herbicida considerado potencialmente tóxico e que causa problemas à saúde humana e ao meio ambiente e tem sido frequentemente detectado em águas superficiais e subterrâneas. Os tratamentos convencionais da água não são efetivos para a remoção de Diuron®, por isso se busca tratamentos alternativos que sejam de baixo custo e eficientes para a remoção desse contaminante das águas. A adsorção é um dos processos que surge como alternativa para isto. A *Moringa oleifera* Lam, como agente coagulante, vem ganhando destaque no tratamento de águas. Seu uso como bioissorvente ainda foi pouco estudado, mas trazem boas perspectivas para a adsorção de contaminantes. Assim, este estudo teve como objetivo a avaliação da bioissorção de Diuron® em vagem, casca da semente (que são considerados resíduos da obtenção das sementes) e semente de *M. oleifera*. Os bioissorventes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) que foi realizada antes e depois da adsorção, e também foi realizada a caracterização textural determinando a área superficial específica (BET), área de microporos (método t), volume e diâmetro de microporos (método HK) e volume e diâmetro de mesoporos (método BJH) de cada um dos bioissorventes. O pH de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) também foi analisado. Foram realizados ensaios em batelada e avaliados os efeitos dos parâmetros tempo de contato, pH, velocidade de agitação, dose e granulometria do bioissorvente no processo de bioissorção. De posse dos parâmetros que significativamente influenciaram na bioissorção, foi realizado o estudo cinético. Foram ajustados os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados cinéticos, sendo que o modelo que melhor se ajustou aos dados para os três adsorventes foi o de pseudo-segunda ordem. Isotermas de adsorção foram obtidas em três temperaturas (25, 35 e 45 °C) e analisadas utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Temkin. Os resultados indicaram que os dados de adsorção de Diuron® na casca, vagem e semente de *M. oleifera* foram mais bem representados pelo modelo de Freundlich. As propriedades termodinâmicas entalpia ( $\Delta H$ ), entropia ( $\Delta S$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) mostraram que a bioissorção de Diuron® foi espontânea e viável para os três adsorventes estudados. A semente apresentou comportamento endotérmico, enquanto a casca da semente e a vagem apresentaram um comportamento exotérmico. Diante dos resultados obtidos, acredita-se que o processo de adsorção de Diuron® pelas partes do fruto da *M. oleifera* ocorra por fisioissorção e quimioissorção. Devido a boa capacidade de remoção de Diuron® (50 a 74%) e baixo custo, pode-se dizer que a semente, casca da semente e vagem da *M. oleifera* são materiais bioissorventes promissores para a eliminação de Diuron® de águas contaminadas.

**Palavras-Chave:** Bioissorção. *Moringa oleifera*. Diuron®.

## ABSTRACT

Diuron® is a herbicide considered potentially toxic and causing problems to human health and the environment and has been frequently detected in surface waters and groundwaters. Conventional water treatments are not effective for the removal of Diuron®, so if you are looking for alternative treatments that are low cost and efficient removal of this contaminant water. Adsorption is a process that arises as an alternative to this. *Moringa oleifera* Lam, as a coagulant agent, has been gaining prominence in water treatment. Its use as a biosorbent was still little studied, but brings good prospects for the adsorption of contaminants. Thus, this study aimed to evaluate the biosorption of Diuron® in pod, seed bark (which are considered waste from obtaining the seeds) and *M. oleifera* seed. The biosorbents were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) which was performed before and after the adsorption, and textural characterization was performed also by determining the specific surface area (BET), the area of micropores (t method), volume and micropores diameter (HK) and volume and mesoporous diameter (BJH) of each of the biosorbents. The pH of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) was also analyzed. Batch tests were conducted and evaluated the effects of parameters contact time, pH, agitation speed, dose and particle size of biosorbent the biosorption process. Possession of the parameters that significantly influenced on biosorption, the kinetic study was performed. Models of pseudo-first and pseudo-second order kinetic data were adjusted, and the model that best fit to the data for the three adsorbents was the pseudo-second order. Adsorption isotherms were obtained at three temperatures (25, 35 and 45° C) and analyzed using the models of Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Temkin. The results indicated that the data of adsorption of Diuron® in the pods, bark and seed of *M. oleifera* were better represented by the Freundlich model. The enthalpy thermodynamic properties ( $\Delta H$ ), entropy ( $\Delta S$ ) and Gibbs free energy ( $\Delta G$ ) showed that the biosorption of Diuron® was spontaneous and viable for three adsorbents studied. The seed showed endothermic behavior, while the seed bark and the pod showed an exothermic behavior. Based on these results, it is believed that the Diuron® adsorption process by the parties of the fruit of *M. oleifera* occurs for physisorption and chemisorption. Due to good capacity of removal of Diuron® (50 to 74%) and low cost, it can be said that the seed, seed bark and pod of *M. oleifera* are biosorbents promising materials for disposal of contaminated waters Diuron®.

**Keywords:** Biosorption. *Moringa oleifera*. Diuron®.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Movimento dos agrotóxicos no ciclo hidrológico .....	20
Figura 2: Estrutura química do diuron .....	23
Figura 3: <i>Moringa oleifera</i> Lam. (A) Árvore, (B) Flores, (C) Vagens, (D) Casca da semente, (E) Semente. ....	37
Figura 4: Etapas do procedimento experimental.....	40
Figura 5: Micrografias obtidas por MEV. Magnitude de 300 x. (A) Semente, (B) Casca e (C) Vagem. ....	46
Figura 6: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K da semente de <i>M. oleifera</i> . .....	47
Figura 7: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K da casca da semente de <i>M. oleifera</i> . ....	48
Figura 8: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K da vagem de <i>M. oleifera</i> . .....	48
Figura 9: Distribuição de poros das partes do fruto de <i>M. oleifera</i> .....	49
Figura 10: Análise do ponto de carga zero (PCZ) para as partes do fruto da <i>M. oleifera</i> . ..	51
Figura 11: Porcentagem de adsorção de diuron em relação ao tempo de contato com o adsorvente. ....	53
Figura 12: Espectros obtidos por FTIR das amostras semente, casca da semente e vagem da <i>Moringa oleifera</i> antes e depois da adsorção do diuron. ....	62
Figura 13: Classificação de isotermas segundo Brunauer <i>et al.</i> (1940). ....	96
Figura 14: Classificação de histereses. ....	97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação toxicológica dos agrotóxicos de acordo com a cor da faixa no rótulo do produto.....	19
Tabela 2: Planejamento Plackett e Burman: Screening de 2 níveis + ponto central.....	44
Tabela 3: Propriedades texturais das partes do fruto da <i>M. oleifera</i> .....	50
Tabela 4: Análise estatística dos parâmetros que influenciam na adsorção do diuron.....	54
Tabela 5: Cinética de adsorção da Semente, Casca da semente e vagem.....	57
Tabela 6: Parâmetros obtidos para isoterms de adsorção para a semente, casca da semente e vagem.....	59
Tabela 7: Parâmetros termodinâmicos da biossorção de diuron na semente, casca da semente e vagem da <i>M. oleifera</i> .....	60

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

BET	Brunauer-Emmet-Teller
DCA	Dicloroanilina
DDE	Diclorodifenildicloroetileno
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DQO	Demanda química de oxigênio
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs
$\Delta H$	Entalpia
$\Delta S$	Entropia
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
<i>M. oleifera</i>	<i>Moringa oleifera</i>
PCZ	Ponto de carga zero
D-R	Dubinin-Radushkevich
2,4 – D	Ácido 2,4 diclorofenoxiacético
3,4-DCA	3,4-dicloroanilina
RPM	Rotação por minuto

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1 Objetivo geral .....	16
2.2 Objetivos específicos .....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Pesticidas e seus impactos .....	17
3.2 Diuron .....	22
3.4 Tratamentos de água para remoção de pesticidas .....	25
3.3 Biossorção.....	26
3.3.1 Fatores que influenciam a biossorção.....	27
3.3.2 Cinética de biossorção .....	29
3.3.3 Isotermas de biossorção.....	31
3.3.4 Análise termodinâmica.....	35
3.4 <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	40
4.1 Preparação dos Biossorventes.....	41
4.1.1 Semente .....	41
4.1.2 Casca e Vagem .....	41
4.2 Caracterização dos adsorventes .....	41
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	41
4.2.2 Brunauer – Emmett – Teller (BET).....	42
4.2.3 Ponto de Carga Zero (PCZ).....	42
4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	42
4.3 Experimentos de Biossorção.....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	46
5.1 Caracterização dos biossorventes .....	46
5.2 Ensaio de biossorção .....	52
6. CONCLUSÕES.....	65
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	67

APÊNDICES .....	85
Apêndice 1: Resultado do planejamento estatístico para a semente de <i>M. oleifera</i> .....	85
Apêndice 2: Resultado do planejamento estatístico para a casca da semente de <i>M. oleifera</i> ....	87
Apêndice 3: Resultado do planejamento estatístico para a vagem de <i>M. oleifera</i> .....	89
Apêndice 4: Cinética de adsorção do diuron para a semente, casca da semente e vagem aplicando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. ....	91
Apêndice 5: Isotermas de adsorção para a semente aplicando os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich. ....	92
Apêndice 6: Isotermas de adsorção para a casca da semente aplicando os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich. ....	93
Apêndice 7: Isotermas de adsorção para a vagem aplicando os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich. ....	94
Apêndice 8: Gráfico de $\ln K_C$ vs $1/T$ para a estimação dos parâmetros termodinâmicos de biossorção de diuron pela semente, casca da semente e vagem da <i>M. oleifera</i> .....	95
ANEXOS .....	96
Anexo 1: Classificação das isotermas de adsorção.....	96

## 1. INTRODUÇÃO

A proteção de plantas na agricultura, por meio do uso de defensivos agrícolas, apresenta características extremamente atraentes, como a simplicidade, a previsibilidade e a necessidade de pouco conhecimento teórico dos processos básicos do agro ecossistema para a sua aplicação (Ghini e Bettiol, 2000). Desta forma, os agrotóxicos são produtos usados nos sistemas de plantio para o controle de doenças, pragas e plantas invasoras que são nocivas à plantação.

Porém, o uso intensivo de defensivos agrícolas tem, reconhecidamente, promovido diversos problemas de ordem ambiental, como a contaminação dos alimentos, do solo, da água e dos animais; a intoxicação de agricultores; a resistência de patógenos, de pragas e de plantas invasoras a certos princípios ativos de agrotóxicos; o desequilíbrio biológico, alterando a ciclagem de nutrientes e da matéria orgânica; a eliminação de organismos benéficos e a redução da biodiversidade (Morandi e Bettiol, 2009).

O Diuron® (daqui em diante será usado o termo diuron), N- (3,4-diclorofenil)-N, N-dimetil-ureia, é um herbicida, pertencente à família fenilamida e da subclasse de fenilureia, usado para controlar uma grande variedade de ervas daninhas e gramíneas anuais e perenes (Rosas *et al.*, 2014). Seu princípio ativo é também utilizado em tintas anti-incrustantes. Estas tintas são aplicadas como sistemas de proteção em embarcações e por possuir diuron em sua composição é uma fonte de poluição do ambiente aquático.

No Brasil, o diuron é usado principalmente nas culturas de cana-de-açúcar, soja, algodão, milho, café e arroz. O diuron é frequentemente detectado em águas superficiais e subterrâneas. Vários estudos sugerem que águas contaminadas com diuron podem ser um precursor da formação da nitrosodimetilamina (NDMA), composto da família das N-nitrosaminas, formado a partir da reação de oxidação do diuron, com elevado potencial carcinogênico (Mitch *et al.*, 2003; Chen e Young, 2009).

Segundo a Portaria 2914 do Ministério da Saúde, a água potável deve ter um valor máximo permitido de diuron de  $90 \mu\text{g L}^{-1}$  (Brasil, 2011), porém as tecnologias convencionais de tratamento de água não são eficientes para a remoção de agrotóxicos da água e, neste contexto, processos alternativos têm sido buscados (Rissato *et al.*, 2004). A adsorção com carvão ativado tem sido o tratamento mais eficiente para a remoção destes da água, mas o seu alto custo torna o seu uso limitado (Buchanan *et al.*, 2013). Desta forma, buscam-se adsorventes alternativos de baixo custo e que apresentem boa eficiência de remoção do diuron, como por exemplo, resíduos

agrícolas e industriais, que têm sido estudados como bio sorventes para a remoção de contaminantes da água.

A *Moringa oleifera* Lam é uma planta originária do noroeste indiano, rica em proteína e lipídeos que cresce rapidamente e não precisa de muitos cuidados, tem sido estudada como bio sorvente. Ela já é usada na alimentação, indústria e medicina (Kwaambwa e Maikokera, 2007). Em termos de aplicações de tratamento de água, as sementes da *M. oleifera* são a parte mais estudada dessa planta. As sementes em sua forma in natura ou de extrato revelam ser eficazes na remoção de material em suspensão da água. As sementes de *M. oleifera* em diversas formas, extraídas e purificadas, geram menor volume de lodos em comparação com alumínio, suavizam águas duras e agem como adsorvente eficaz de alguns metais (Bhuptawat *et al.*, 2007; Zemmouri *et al.*, 2015). Além disso, a *M. oleifera* é orgânica e biodegradável, não causa danos à saúde, tem um baixo custo e na maioria dos estudos realizados para o tratamento de água ela tem se mostrado eficiente (Bhuptawat *et al.*, 2007; Vieira *et al.*, 2010; Poumaye *et al.*, 2012). Seu uso como bio sorvente ainda requer estudos, mas os trabalhos realizados apontam para um potencial interessante da *M. oleifera* como bio sorvente (Alves *et al.*, 2010; Reddy *et al.*, 2011; Ali *et al.*, 2015).

Diante do exposto, neste trabalho será avaliada a capacidade das partes do fruto da *M. oleifera* (casca, semente e vagem) como bio sorvente para remoção de diuron.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar a capacidade da semente, casca da semente e vagem da *M. oleifera* no processo de biossorção para remoção de diuron de águas contaminadas.

### 2.2 Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar as partes do fruto da *M. oleifera* (casca, semente e vagem) por análise química (FTIR), estrutural (MEV), textural (BET) e determinar o pH do ponto de carga zero para cada biossorvente analisado.
- ✓ Avaliar se há influência significativa dos parâmetros relacionados à capacidade de biossorção da casca, semente e vagem da *M. oleifera* para a remoção de diuron em águas contaminadas; parâmetros como: granulometria e dose do biossorvente, pH da solução inicial e velocidade de agitação.
- ✓ Determinar as curvas cinéticas, isotermas de equilíbrio e parâmetros termodinâmicos para cada biossorvente.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Pesticidas e seus impactos

Não há dúvidas de que a descoberta do potencial de algumas substâncias organossintéticas para o controle de insetos, plantas daninhas e fito patógenos (fungos) indesejáveis aos cultivos agrícolas proporcionou a expansão das áreas cultivadas em todo o mundo, assim como o aumento da produção de alimentos. Talvez por isso, os agrotóxicos tenham se tornado os insumos mais utilizados na produção agrícola de larga escala, tendo seu uso se intensificado com a Revolução Verde, em meados da década de 70, contribuindo para a contaminação do solo e da água. Como o solo reage lentamente às ações dos agentes externos, muitas vezes esconde o iminente perigo de substâncias e elementos nocivos que podem, frequentemente, atingir os seres vivos e provocar a poluição das águas de maneira geral (Steffen *et al.*, 2011).

O uso intensivo dos agrotóxicos está associado a agravos à saúde da população, tanto dos consumidores dos alimentos quanto dos trabalhadores que lidam diretamente com os produtos, à contaminação de alimentos e à degradação do meio ambiente. A exposição humana e ambiental a esses produtos crescem em importância com o aumento das vendas (I.B.G.E., 2008).

O Decreto 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei 7.802/1989, define os agrotóxicos, seus componentes e afins como: Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e 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, bem como as substâncias de produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (Velasco e Capanema, 2006).

Os pesticidas, também conhecidos por agrotóxicos, defensivos agrícolas, praguicidas, agroquímicos e veneno (Peres *et al.*, 2003), utilizados de forma inadequada, geram problemas à saúde pública (Ramos *et al.*, 2002; Peres e Moreira, 2007; Gibson e Koifman, 2008) e ao meio ambiente (Bergström, 2004; Molozzi *et al.*, 2006; Hartemink, 2008). Resíduos de pesticidas são encontrados em corpos de águas superficiais (Molozzi *et al.*, 2006) e subterrâneos (Blanchard e

Lerch, 2000; Lapworth *et al.*, 2006; Sakaliene *et al.*, 2007; Vieira *et al.*, 2009), no solo (Vieira *et al.*, 2009; Pinheiro *et al.*, 2011), no ar (Kromer *et al.*, 2004; Yao *et al.*, 2008) e em alimentos (Cantarutti *et al.*, 2008; Siqueira e Kruse, 2008).

Os defensivos agrícolas classificam-se em (Carraro, 1997):

- ✓ Bactericidas: destinam-se ao controle de doenças causadas por bactérias;
- ✓ Nematicidas: são destinados ao controle de nematoides;
- ✓ Herbicidas: eliminam ou impedem o crescimento de ervas daninhas;
- ✓ Fungicidas: usado no controle de doenças causadas por fungos;
- ✓ Inseticidas: destinam-se ao controle dos insetos;
- ✓ Acaricidas: são destinados ao controle de ácaros.

Quanto à origem, a divisão dos pesticidas envolve os compostos inorgânicos (compostos de mercúrio, bário, enxofre e cobre), os de origem vegetal, bacteriana e fúngica (piretrinos, antibióticos e fitocidas), e os pesticidas orgânicos. Os pesticidas orgânicos, que apresentam átomos de carbono em sua estrutura, constituem o maior grupo de produtos com alta atividade fisiológica. As principais classes desses compostos são os organoclorados e os organofosforados (Sanches *et al.*, 2003).

Os organoclorados apresentam em sua estrutura átomos de carbono e cloro. Os organoclorados causam danos ao meio ambiente e às pessoas devido à grande estabilidade física e química, persistindo no meio ambiente por longo tempo. Já os organofosforados apresentam átomos de carbono e fósforo em sua estrutura. Oferecem como vantagem a fácil degradação. Entretanto, apresentam alta toxicidade e a inibição da enzima Colinesterase (com consequente acúmulo de acetilcolina nas fibras nervosas) como desvantagens. Assim, tais compostos impedem a transmissão de novos impulsos e geram vários danos ao organismo como convulsões, parada respiratória e coma (Sanches *et al.*, 2003).

Os agrotóxicos indicam a classificação toxicológica no rótulo do produto, com faixas indicativas em cor vermelha, amarela, azul e verde, revelando o grau de toxicidade de suas substâncias como extremamente tóxico, altamente tóxico, moderadamente tóxico e pouco tóxico respectivamente (Tabela 1) (Ribeiro *et al.*, 2014).

Tabela 1: Classificação toxicológica dos agrotóxicos de acordo com a cor da faixa no rótulo do produto

<b>Classe</b>	<b>Descrição</b>	<b>Dose capaz de matar um adulto</b>
I - Extremamente tóxico	$DL_{50} < 50 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso vivo	Algumas gotas
II - Altamente tóxico	$DL_{50} - 500 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso vivo	1 colher de chá
III - Moderadamente tóxico	$DL_{50} - 500$ a $5000 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso vivo	1 colher de sopa
IV - Pouco tóxico	$DL_{50} > 5000 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso vivo	2 colheres de sopa

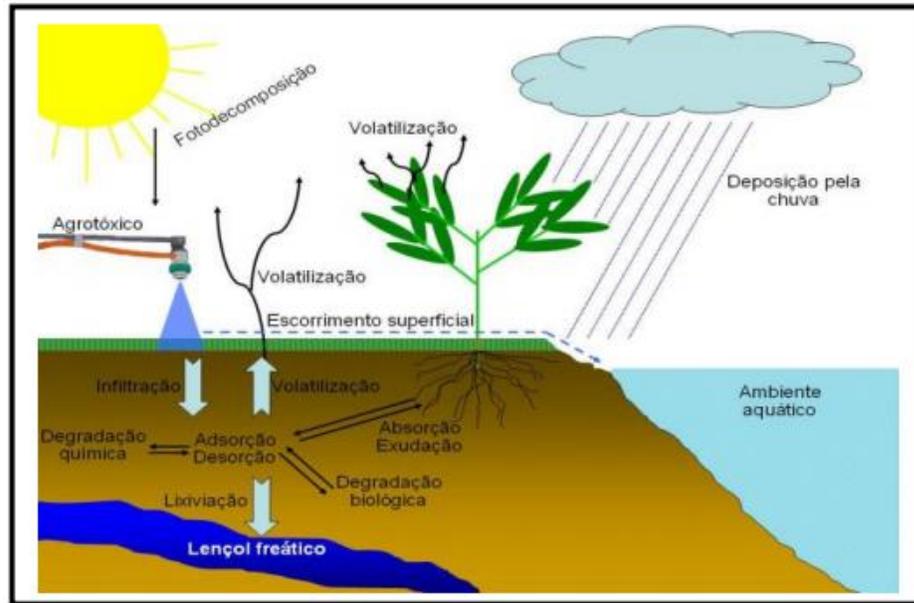
Fonte: Ribeiro *et al.* (2014)

A classificação toxicológica desses produtos baseia-se na dose letal 50 ( $DL_{50}$ ), que diz respeito à dose suficiente para matar 50% de um lote de animais em estudo (ratos), sendo a dose estabelecida comparativamente com a ingestão por uma pessoa adulta (Ribeiro *et al.*, 2014).

De acordo com Ribeiro e Vieira (2010), a água é uma das vias primárias pelas quais os agrotóxicos são transportados dos locais que foram aplicados para outros compartimentos do ciclo hidrológico. Os contaminantes podem atingir as águas superficiais - por meio do escoamento das águas da chuva e da irrigação; ou subterrâneas - pela drenagem e percolação (passagem lenta de um líquido através de um meio filtrante) no solo.

O processo natural que governa a velocidade e o transporte de pesticidas no ambiente pode ser agrupado nas seguintes categorias: lixiviação, volatilização, degradação, sorção e absorção pelas plantas (Figura 1). A absorção pela planta é geralmente o menor componente. A perda por volatilização ocorre a partir das partículas do solo, da planta e da umidade do solo. Os pesticidas podem ser degradados no solo por processos microbiológicos ou químicos, produzindo metabólitos e compostos mais simples, como amônia e dióxido de carbono (Ribeiro *et al.*, 2007).

Figura 1: Movimento dos agrotóxicos no ciclo hidrológico



Fonte: (Steffen *et al.*, 2011)

O estudo do movimento de agroquímicos no ambiente envolve muitos fatores, sendo o destino das moléculas de agrotóxicos no sistema solo extremamente dependente das propriedades físicas, químicas e biológicas do mesmo, das propriedades físico-químicas das moléculas de cada produto e das condições meteorológicas do ambiente (Steffen *et al.*, 2011).

Após entrar no ambiente aquático e dependendo das características físico-químicas, esses resíduos de agrotóxicos podem se ligar ao material particulado em suspensão quanto se depositar no sedimento de fundo ou ser absorvido por organismos aquáticos para serem destoxificados ou acumulados. A natureza da interação do pesticida com partículas de sedimento dependerá da solubilidade do pesticida em água e das características do sedimento, tais como teor de matéria orgânica, argila e pH (Dellamatrice e Monteiro, 2014).

Os agrotóxicos mais intensamente aplicados são os herbicidas (mais de 50% do total), usados no controle de ervas daninhas, seguidos dos inseticidas, fungicidas e acaricidas. O amplo uso de herbicidas está associado à difusão no Brasil do plantio direto, técnica agrícola que reduz o revolvimento do solo favorecendo o crescimento de ervas daninha (I.B.G.E., 2008).

Pinheiro e Rosa (2008) avaliaram o risco de degradação das águas superficiais e subterrâneas da bacia do rio Itajaí em Santa Catarina, mais especificamente na região do Alto Vale do Itajaí, ocasionado pela utilização de pesticidas pelos produtores rurais. Os herbicidas

foram os que apresentaram maior valor de exposição dos agrotóxicos utilizados no Alto do Vale do Itajaí. Dentre os herbicidas que tiveram maior valor estava o diuron para águas superficiais e o Foramsulfuron para águas subterrâneas.

Moreira *et al.* (2012) analisaram a contaminação de águas superficiais e de chuvas por agrotóxicos em dois municípios do estado do Mato Grosso, Lucas do Rio Verde e Campo Verde. As análises mostraram a presença de resíduos de diferentes agrotóxicos nas amostras de águas superficiais e de chuva coletadas nos dois municípios. Foram detectados atrazina, metolacoloro, clorpirifós, endosulfan alfa e beta, flutriafol e permetrina. As maiores prevalências foram das substâncias endosulfan alfa e beta, flutriafol e metolacoloro. Associados a estes dados, resultados das análises ecotoxicológicas mostraram a presença de anomalias em uma espécie de anfíbio anuro coletado em uma das duas localidades, compatíveis com exposição a agrotóxicos.

Bortoluzzi *et al.* (2006) investigaram a presença de agrotóxicos em águas superficiais de cursos d'água em uma microbacia hidrográfica de cabeceira em Agudo - RS com cultivo de fumo. Verificou-se a presença de princípios ativos dos agrotóxicos imidacloprid, atrazina e clomazone, comprometendo assim a qualidade das águas superficiais oriundas da microbacia hidrográfica.

Na Austrália, atrazina e diuron foram encontrados em amostras de água com concentrações variando de 0,05 até 4,26  $\mu\text{g L}^{-1}$  (McMahon *et al.*, 2005). Também foram encontrados atrazina (0,1–0,3  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), diuron (0,2–10,1  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), lindano (0,08–0,19  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), dieldrina (0,05–0,37  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), diclorodifeniltricloroetano (DDT) (0,05–0,26  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) e diclorodifenildicloroetileno (DDE) (0,05–0,26  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) em sedimentos e/ou ervas marinhas (Haynes, Müller, *et al.*, 2000).

Schulz (2003) estudou a contaminação por agrotóxicos em amostras de água na África. Os níveis máximos de inseticidas totais (azinfos metil, clorpirifos, endosulfan, e protiofos) encontrado foram de 0,03 a 0,26  $\mu\text{g L}^{-1}$  em água filtrada e 305 a 870  $\mu\text{g kg}^{-1}$  em partículas suspensas na água.

No estudo de Thurman *et al.* (2000) amostras de águas de 32 lagos do Texas foram analisadas, nas quais os principais pesticidas detectados foram diuron, fluometuron, metacoloro, norflurazon e prometrina. A concentração média dos pesticidas foi de 7,2 a 30  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Verifica-se que a concentração da maioria dos pesticidas em água é baixa, isso se deve ao fato de serem geralmente pouco solúveis em água e/ou devido ao efeito de diluição. Isto, no entanto, não exclui a possibilidade de que concentrações muito altas venham ocorrer após

pesadas chuvas, especialmente quando as áreas ao redor de um pequeno córrego tenham sido recentemente tratadas com altas doses de pesticidas. Mesmo em concentrações baixas, os pesticidas representam riscos para algumas espécies de organismos aquáticos que podem concentrar estes produtos até 1000 vezes. Não existe nível seguro previsível para pesticidas em água quando pode ocorrer biomagnificação (quando há acumulo/aumento na concentração de contaminantes de um nível trófico para outro ao longo da cadeia alimentar) (De Carvalho Dores e De-Lamonica-Freire, 2001).

No Brasil, a Portaria 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. Ela estabelece valores máximos de 29 pesticidas para o padrão de potabilidade de água, entre eles estão o diuron ( $90 \mu\text{g L}^{-1}$ ), glifosato ( $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ), atrazina ( $2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e ácido 2,4 - diclorofenoxiacético (2,4-D) ( $30 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (Brasil, 2011).

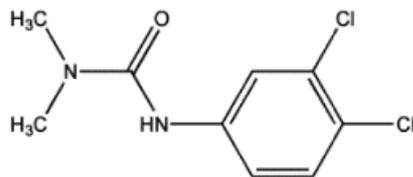
De acordo com Parliament (2008), foram determinados 33 poluentes orgânicos prioritários na União Européia e dentre eles estão alguns herbicidas como, alaclor, atrazina, DDT, diuron, simazina, entre outros.

Dentre os herbicidas, o diuron é bastante detectado em águas (Köck-Schulmeyer *et al.*, 2012), e pode causar danos à saúde humana, assim despertou o interesse em estudar meios de tratamento para remoção de diuron de águas contaminadas.

### 3.2 Diuron

O diuron, N- (3,4-diclorofenil)-N, N-dimetil-ureia, é um herbicida pertencente à família fenilamida e da subclasse de fenilureia (Giacomazzi e Cochet, 2004). É conhecido como um herbicida fotossistema II (PSII), que perturba a capacidade da planta para a fotossíntese (Ali *et al.*, 2014; Holmes, 2014). Representa uma importante classe de herbicidas de contato, aplicado no controle de plantas daninhas, de folhas largas e gramíneas, tanto em pré como em pós emergência (Katsumata *et al.*, 2009). Ele é usado principalmente nas culturas de cana-de-açúcar, soja, algodão, milho, café, frutas cítricas e superfícies cultivadas, incluindo margens de estradas, caminhos de ferro e parques (Cardoso *et al.*, 2013). A Figura 2 apresenta a estrutura química do diuron.

Figura 2: Estrutura química do diuron

Fonte: Salvestrini *et al.* (2002)

A dispersão deste composto na agricultura leva à poluição do meio aquático por lixiviação do solo (Louchart *et al.*, 2000; Thurman *et al.*, 2000; Giacomazzi e Cochet, 2004).

Segundo o Instituto Francês de Meio Ambiente (IFEN) o diuron está entre as principais substâncias contaminantes nas águas de superfície da França (Detoc, 2001). O diuron também está presente no solo, onde pode ser submetido à repartição levando a 3,4-dicloroanilina (3,4-DCA). O 3,4-DCA é dito como um produto ainda mais tóxico que o diuron (Salvestrini *et al.*, 2002). De acordo com os estudos laboratoriais efetuados por Tixier *et al.* (2000) e Tixier *et al.* (2001) com microrganismos isolados a partir do solo, foi demonstrado que o produto de degradação 3,4-DCA acumula-se no meio. Assim, a poluição da água e do solo por diuron tornou-se um problema mais grave, devido à formação de 3,4-DCA, que apresenta elevada persistência nestes meios e assim intensifica a contaminação das águas e dos solos (Giacomazzi e Cochet, 2004).

O diuron é relativamente persistente no solo, com uma meia-vida de 1 mês a 1 ano. A sua persistência no solo é devido a uma combinação de três propriedades: a estabilidade química, baixa solubilidade em água e forte adsorção às partículas do solo (Goody *et al.*, 2002). Ele é frequentemente detectado em águas subterrâneas e superficiais e é muito utilizado em todo o mundo (Chen *et al.*, 2011; Camenzuli *et al.*, 2012).

O diuron é um composto cristalino incolor na sua forma pura, não iônico e com uma solubilidade em água de  $42 \text{ mg L}^{-1}$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ele permanece como um sólido a temperatura ambiente com um ponto de fusão de  $158\text{-}159 \text{ }^\circ\text{C}$ . A pressão de vapor é  $0,009 \text{ mPa}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e a constante da Lei de Henry de  $0,000051 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$  sugerindo que o diuron não é volátil a partir da água ou do solo. A sua taxa de hidrólise é negligenciável a pH neutro mas aumenta à medida que as condições se tornam fortemente ácida ou alcalina, conduzindo para o seu principal derivado, 3,4-DCA. Ele tem um baixo a moderado coeficiente de partição octanol-água ( $\log K_{ow}$

= 2,6). Sua classificação toxicológica é III – moderadamente tóxico (Giacomazzi e Cochet, 2004).

O princípio ativo do diuron pode ser aplicado em tintas anti-incrustantes. Essas tintas são aplicadas como sistemas de proteção, com a finalidade de combater a formação e o estabelecimento de comunidades bioincrustantes (*fouling*) sobre superfícies expostas à água. Usualmente, tintas anti-incrustantes são aplicadas em embarcações comerciais e de passeio, plataformas petrolíferas, tubulações submarinas, comportas de represas, tanques destinados à aquicultura, dentre outras estruturas (Castro *et al.*, 2011).

Utilizado como tinta anti-incrustante, o diuron é uma fonte de poluição do ambiente aquático. No meio aquático japonês, 86% das amostras analisadas apresentaram uma concentração de diuron de até 3,05  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Okamura *et al.*, 2003). Na Holanda, também foi detectado diuron em águas costeiras e marinhas em um nível mais elevado que o máximo permitido que é de 430  $\text{ng L}^{-1}$  (Lamoree *et al.*, 2002). Outros estudos também relataram a contaminação da água por diuron contidos em tintas anti-incrustante (Boxall *et al.*, 2000; Okamura *et al.*, 2002; Thomas *et al.*, 2002; Ali *et al.*, 2014)

Diuron é frequentemente encontrado em monitoramento de águas doces e marinhas (Shaw *et al.*, 2010; Kennedy *et al.*, 2012; Lewis *et al.*, 2012; Davis *et al.*, 2013; Holmes, 2014). Outros estudos também mostraram que o diuron tem causado impacto ambiental negativo em plantas marinhas (Haynes, Ralph, *et al.*, 2000; Negri *et al.*, 2015), manguezais (Duke *et al.*, 2005; Duke, 2008) e corais (Jones, 2005; Negri *et al.*, 2005; Lewis *et al.*, 2009).

Devido a característica não iônica do diuron, Ahangar *et al.* (2009) estudaram o efeito da presença de lipídeos na adsorção de diuron em diversos solos. Eles verificaram que no solo onde foi removido lipídeos obteve-se um aumento na afinidade de adsorção do diuron, indicando que os lipídeos presentes naturalmente nesses solos “bloqueiam” os sítios de sorção e, assim, reduz a afinidade de sorção dos solos.

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos EUA, o diuron está na lista de contaminantes cancerígenos para os seres humanos (Usepa, 1997). Esta afirmação se baseia em um bioensaio de 2 anos que demonstrou carcinomas em bexiga de ratos de ambos os sexos, carcinomas renais em ratos machos e carcinomas nas glândulas mamárias em ratos fêmeas após a exposição dietética para 2500 ppm de diuron (Ihlaseh-Catalano *et al.*, 2014; Huovinen *et al.*, 2015).

Pelo exposto acima, verifica-se que o diuron assume caráter destacado enquanto contaminante. Sua presença nos mananciais pode trazer dificuldades para o tratamento da água em virtude da eventual necessidade de tecnologias mais complexas do que aquelas normalmente usadas para a potabilização (Neto e Sarcinelli, 2009).

### 3.4 Tratamentos de água para remoção de pesticidas

A eficiência com que os micro poluentes orgânicos são removidos da água depende da concentração inicial e das suas propriedades físico-químicas iniciais (por exemplo, o coeficiente de partição octanol-água, as características de separação água-sólido) e via de degradação (que pode produzir metabolitos tóxicos), além de algumas características das águas que os contêm e as condições de operação utilizadas na estação de tratamento (Azzouz e Ballesteros, 2013).

A tecnologia de tratamento de água convencional mais amplamente aplicado consiste basicamente de aeração, coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção (Abaliwano *et al.*, 2008).

Os tratamentos de água convencionais não são efetivos na remoção de pesticidas organoclorados e, em muitos casos, a concentração desses pesticidas na água de consumo é similar à dos mananciais (Rissato *et al.*, 2004). Neste contexto, diversas técnicas têm sido testadas para a eliminação de pesticidas em águas. A eliminação de diuron a partir de soluções aquosas foi investigada usando adsorção (Al Bahri *et al.*, 2012; Bahri *et al.*, 2012; Maqueda *et al.*, 2013), fotocatalise (Malato *et al.*, 2003; Bamba *et al.*, 2008; Carrier, Marion *et al.*, 2009; Katsumata *et al.*, 2009), processo Fenton e Foto-Fenton (Paterlini e Nogueira, 2005; Benitez *et al.*, 2007; Oturan *et al.*, 2011), eletro-Fenton (Edelahi *et al.*, 2003; Oturan *et al.*, 2008; Oturan *et al.*, 2010), ozonização (Feng *et al.*, 2008; Quiñones *et al.*, 2015), oxidação química *in situ* (Zhou *et al.*, 2013), oxidação húmida catalítica de ar (Carrier, M. *et al.*, 2009), entre outros.

De acordo com Di Bernardo Dantas *et al.* (2011); Buchanan *et al.* (2013) e Nam *et al.* (2014), a tecnologia que tem sido usada com êxito para a remoção de pesticidas é o processo de adsorção usando o carvão ativado. Apesar de o carvão ativado apresentar uma boa capacidade de adsorção de pesticidas, o custo desses adsorventes associados às dificuldades e o alto custo de regeneração, torna seu uso limitado em grande escala. Assim, pesquisas têm sido focadas em adsorventes alternativos na tentativa de desenvolver adsorventes de baixo custo e eficientes, por

exemplo, utilizando subprodutos ou resíduos advindos da agricultura ou da indústria (Aksu, 2005; Gebrekidan *et al.*, 2015). A biossorção ganhou importante credibilidade para remoção de contaminantes da água devido ao seu baixo custo, alta seletividade e excelente desempenho (Kumari *et al.*, 2006). Diante disso, essa pesquisa será focada no processo de biossorção.

### 3.3 Biossorção

Biossorção é uma subcategoria de adsorção. A adsorção pode ser definida como uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (Gomide, 1988). Assim, biossorção pode ser definida como a remoção/ligação das substâncias desejadas da solução aquosa por um material biológico. Tais substâncias podem ser orgânicas e inorgânicas e estarem em suas formas solúveis ou insolúveis (Michalak *et al.*, 2013).

As principais vantagens da biossorção em relação aos métodos convencionais de tratamento de águas incluem: baixo custo e minimização de produtos químicos e/ou lodo biológico (Kratochvil e Volesky, 1998; Gadd, 2009; Ashraf *et al.*, 2011).

O mecanismo de ligação do sorbato sobre o biossorvente no mecanismo de biossorção é um processo complexo. A ligação do contaminante por materiais naturais pode ocorrer através de biossorção física (interação eletrostática e forças de van der Waals) ou química - deslocamento de íons (troca iônica) ou próton (deslocamento de prótons), complexação e quelação (interação iônica e covalente) (Crist *et al.*, 1999; Davis *et al.*, 2003; Michalak *et al.*, 2013). Os fatores que influenciam o processo de biossorção podem ser distinguidos como: propriedades físicas e químicas do contaminante (p. ex., peso molecular, estado de oxidação), propriedades do biossorvente (p. ex., a estrutura da superfície da biomassa) e os parâmetros de processo (p.ex., pH, temperatura, concentração de biossorvente, concentração do sorbato) (Aksu, 2005; Michalak *et al.*, 2013).

A análise da influência dos parâmetros sobre as propriedades de biossorção de solventes é um pré-requisito para entender o mecanismo de biossorção que é complexo e não foi termodinamicamente explicado ainda (Michalak *et al.*, 2013). A seguir serão abordados os fatores que influenciam a biossorção.

### 3.3.1 Fatores que influenciam a bioissorção

A bioissorção de poluentes pode ser afetada por vários fatores físicos e químicos, e estes fatores irão determinar o desempenho global da bioissorção de um determinado bioissorvente. Os fatores que podem afetar o processo de bioissorção são: concentração inicial do contaminante, temperatura, pH, dosagem de bioissorvente, granulometria do bioissorvente e a velocidade de agitação. A seguir serão abordados quais os efeitos que esses fatores causam na bioissorção.

#### *Efeito da concentração inicial do contaminante*

A concentração inicial do contaminante é um parâmetro importante uma vez que uma dada massa de material sorvente pode adsorver uma única quantidade fixa de adsorbato (Benaissa, 2008). O efeito da concentração inicial de contaminante depende da relação entre a concentração do contaminante e os locais de ligação disponíveis na superfície do adsorbente. Geralmente, a porcentagem de remoção de contaminante diminui com um aumento na concentração inicial de contaminante, isto acontece devido à saturação dos locais de adsorção na superfície do adsorbente (Salleh *et al.*, 2011).

#### *Efeito da temperatura*

A temperatura é um indicador para a natureza da adsorção se é um processo endotérmico ou exotérmico (Bharathi e Ramesh, 2013). O efeito da temperatura sobre o sistema de bioissorção, afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das moléculas do adsorbato e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intra-partícula do adsorbato (Silva *et al.*, 2014). Se há um aumento da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura, a adsorção é um processo endotérmico (Bharathi e Ramesh, 2013). Também pode ocorrer diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura, quando isto ocorre indica que a adsorção é um processo exotérmico. O aumento da temperatura pode diminuir as forças de adsorção entre

as espécies de contaminante e os locais ativos na superfície do adsorvente, como resultado disto tem-se a diminuição da capacidade de adsorção (Salleh *et al.*, 2011).

#### *Efeito do pH*

O pH da solução afeta a atividade dos grupos funcionais nos biossorventes e a competição com íons coexistentes em solução (Fomina e Gadd, 2014). Geralmente, em solução de pH baixo, a superfície do adsorvente aparece carregada positivamente, assim, a porcentagem de remoção vai diminuir para adsorção de contaminante catiônico, enquanto que para contaminante aniônico a porcentagem de remoção irá aumentar (Salleh *et al.*, 2011). Por outro lado, em uma solução de pH elevado, a superfície do adsorvente aparece carregada negativamente, com isso a porcentagem de remoção de contaminante vai aumentar para adsorção de contaminante catiônico e diminuir para a adsorção de contaminante aniônico (Bharathi e Ramesh, 2013).

#### *Efeito da dosagem de biossorvente*

Um aumento da concentração de biomassa geralmente aumenta a quantidade de soluto biossorvido. Como a concentração de biossorvente aumenta, o número de partículas adsorventes que rodeiam os íons do adsorbato também aumenta, por conseguinte, mais íons poderão ser adsorvidos às suas superfícies. Assim, o aumento de adsorção com o aumento da dose de adsorvente pode ser atribuído à disponibilidade de mais sítios de adsorção (Wasewar, 2010).

Em alguns casos, a quantidade de contaminante adsorvido por unidade de peso de adsorvente ( $q$ ) diminui com o aumento da dose de adsorvente. Isto é devido ao fato de que com maior dose de adsorvente a concentração de íons contaminante por unidade de peso de adsorvente cai para um valor mais baixo e o sistema atinja o equilíbrio com menores valores de " $q$ ", indicando assim que os locais de adsorção permanecem insaturados (Amarasinghe e Williams, 2007).

### *Efeito da granulometria do biossorvente*

Normalmente, a porcentagem de remoção do adsorvato aumenta com a diminuição do tamanho de partícula do biossorvente. Isto ocorre devido ao aumento da área superficial com a diminuição do tamanho das partículas do biossorvente (Mittal *et al.*, 2008).

### *Efeito da velocidade de agitação*

Se há um aumento na velocidade de agitação, pode haver aumento na taxa de remoção do poluente, devido a uma minimização da resistência de transferência de massa entre o biossorvente e o poluente (Bharathi e Ramesh, 2013).

Além de saber quais os fatores que influenciam na biossorção, são necessários também conhecer a cinética e a isoterma de biossorção, além dos parâmetros termodinâmicos. A seguir, se abordarão estes três estudos, respectivamente.

## **3.3.2 Cinética de biossorção**

A cinética descreve a velocidade de remoção do contaminante da solução, que por sua vez controla o tempo de permanência para acumulação do contaminante na interface sólido-líquido. Dessa forma é possível prever a velocidade com que o poluente é removido da solução aquosa para desenvolver sistemas de tratamento adequado (Ho e Mckay, 1999a).

A cinética de biossorção pode ser analisada por meio de modelos matemáticos que ofereçam perspectivas sobre os mecanismos de adsorção. Os modelos mais utilizados são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

### *Modelo de pseudo-primeira ordem*

A equação de pseudo-primeira ordem, que também é conhecida como equação de Lagergren, foi desenvolvida em 1898 para a adsorção de ácido oxálico e ácido malônico por carvão, foi a primeira a ser desenvolvida para sistemas de sorção líquido/sólido tendo por base a

capacidade de sorção do sólido (Ho e Mckay, 1999b; Yuh-Shan, 2004; Ho, 2006). Este modelo assume que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos de sólido (De Carvalho *et al.*, 2010).

A fim de distinguir as equações cinéticas baseadas na capacidade de adsorção dos sólidos das equações baseadas na concentração de adsorbato na solução, a equação de velocidade de primeira ordem de Lagergren foi chamada de pseudo-primeira ordem (Yuh-Shan, 2004; Ho, 2006). Esta equação pode ser expressa da seguinte forma (Lagergren, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = K(q_e - q_t) \quad (1)$$

Após a integração e aplicando as condições de contorno  $q_t=0$  a  $q_t=q_t$  em  $t=0$  a  $t=t$ , a forma integral da equação torna-se:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

A equação analítica pode ser expressa como:

$$q_t = q_e [1 - e^{-k_1 t}] \quad (3)$$

Em que:

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

$q_e$ : Capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$t$ : tempo de reação (min)

$k_1$ : Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

#### *Modelo de pseudo-segunda ordem*

O modelo de pseudo-segunda ordem pressupõe que a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (De Carvalho *et al.*, 2010). Este modelo também é baseado na capacidade de adsorção do sólido, por isso o uso do termo pseudo (Ho, 2005; 2006). Segundo Ho *et al.* (2000) é dada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Após a integração e aplicando as condições de contorno  $q_t=0$  a  $q_t=q_t$  em  $t=0$  a  $t=t$ , a forma integral da equação torna-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

Que pode ser escrita da seguinte forma:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

Em que:

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

$q_e$ : Capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$t$ : tempo de reação (min)

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

### 3.3.3 Isotermas de bioadsorção

A representação gráfica da relação entre a quantidade adsorvida por uma unidade de massa do adsorvente e a quantidade restante de adsorbato, num ensaio à temperatura constante, na condição de equilíbrio é a isoterma de bioadsorção. Ela dá informações sobre a distribuição do soluto adsorvido entre as fases líquidas e sólidas em diferentes concentrações de equilíbrio (Rangabhashiyam *et al.*, 2014). Para isto, vários modelos de isotermas são amplamente empregados (Basha *et al.*, 2009). Neste estudo serão analisados os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Temkin.

### *Modelo de Langmuir*

O modelo de Langmuir é baseado no pressuposto de que adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente, que a energia de adsorção é constante, e que não há nenhuma transmigração de adsorbato no plano da superfície (Salman H. Abbas, 2014). Este modelo é apresentado pela seguinte equação (Langmuir, 1916):

$$q_e = \frac{q_m \cdot b_L \cdot C_e}{1 + b_L \cdot C_e} \quad (7)$$

Em que  $q_m$ : capacidade máxima de adsorção (mg de adsorbato / g de biossorvente),  $b_L$ : constante isotérmica de Langmuir ( $L \text{ mg}^{-1}$ ),  $C_e$ : concentração de equilíbrio do adsorbato na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Este modelo clássico incorpora duas constantes facilmente interpretáveis:  $q_m$ , que corresponde a adsorção máxima atingível por um sistema; e  $b_L$ , que está relacionado com a afinidade entre o sorbato e adsorvente. Assim, um elevado  $q_m$  e um alto  $b_L$  é desejável (Vijayaraghavan e Yun, 2008). Este modelo é baseado em 4 hipóteses (Salman H. Abbas, 2014):

- ✓ A superfície dos adsorventes é uniforme, ou seja, todos os sítios de adsorção são equivalentes.
- ✓ Não há interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.
- ✓ Toda adsorção ocorre através do mesmo mecanismo.
- ✓ Moléculas são adsorvidas em sítios definidos na superfície do adsorvente.

A característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pela constante adimensional  $R_L$ , referida como fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, que segundo Rangabhashiyam *et al.* (2014) é expressa por:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (8)$$

Em que  $C_0$  é a concentração inicial de adsorbato ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante relacionada com a energia de adsorção (constante de Langmuir). O valor  $R_L$  indica a natureza de adsorção, se

$R_L > 1$  a natureza de adsorção é desfavorável, se  $R_L = 1$  é linear, se  $0 < R_L < 1$  é favorável e se  $R_L = 0$  é irreversível.

#### *Modelo de Freundlich*

Este modelo é aplicado à adsorção em superfícies heterogêneas com interação entre as moléculas adsorvidas (Matouq *et al.*, 2015). Pode ser representado da seguinte forma (Freundlich, 1906):

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (9)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $k_F$  é a constante de Freundlich que está relacionada com a afinidade de adsorção ( $\text{mg L}^{-1}(\text{L g}^{-1})^{1/n}$ ) e  $n$  é uma constante característica relacionada com a intensidade ou grau de favorabilidade de adsorção.

Em média, uma adsorção favorável tende a ter a constante  $n$  de Freundlich entre 1 e 10. Maior valor de  $n$  (menor valor de  $1/n$ ) implica uma interação mais forte entre biossorvente e o sorbato, enquanto que  $1/n$  igual a 1 indica adsorção linear levando a idênticas energias de adsorção para todos os sítios (Febrianto *et al.*, 2009).

#### *Modelo de Dubinin-Radushkevich*

A isoterma de sorção de Dubinin-Radushkevich é mais geral do que a isoterma de Langmuir uma vez que não assume uma superfície homogênea ou potencial de sorção constante (Areco e Dos Santos Afonso, 2010; Abdel -Aty *et al.*, 2013). Ela é usada para avaliar a natureza do processo de sorção como química ou física e avaliar a energia média de sorção (Matouq *et al.*, 2015). A equação de D-R é expressa como (Dubinin e Radushkevich, 1947):

$$q_e = Q_m \exp\left(-K \left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2\right) = Q_m \exp(-K \varepsilon^2) \quad (10)$$

Em que  $Q_m$  é a capacidade máxima de sorção do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $\varepsilon$  é o potencial de Polanyi, que é igual a  $RT \ln(1+1/C_e)$ , onde  $R$  é a constante universal dos gases ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta (K).  $K$  é a constante de energia de adsorção em  $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$  e está relacionada com a energia média de sorção ( $E$ ). A energia média de sorção ( $E$ ) pode ser calculada da seguinte forma (Dubinin e Radushkevich, 1947):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K}} \quad (11)$$

A energia média de sorção,  $\text{kJ mol}^{-1}$ , é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente. Se o processo de adsorção é de natureza física, a média da energia de adsorção é de 1 a 8  $\text{kJ mol}^{-1}$ , enquanto que, no caso de adsorção química é maior do que 8  $\text{kJ mol}^{-1}$  (Dubinin e Radushkevich, 1947).

#### *Modelo de Temkin*

A isoterma de Temkin assume que o calor de adsorção de todas as moléculas em uma camada diminui linearmente devido as interações adsorvente-adsorbato e a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme das energias de ligação, até a máxima energia de adsorção (Reddy *et al.*, 2010b). A isoterma de Temkin é representada pela seguinte equação (Temkin e Pyzhev, 1940):

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) = B_1 \ln(K_T C_e) \quad (12)$$

Em que a constante  $B_1=RT/b$  e está relacionada com o calor de adsorção,  $R$  é a constante universal dos gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (K),  $b$  é a variação da energia de adsorção ( $\text{J mol}^{-1}$ ) e  $K_T$  é a constante de ligação do equilíbrio ( $\text{L mg}^{-1}$ ) correspondente para a máxima energia de ligação.

### 3.3.4 Análise termodinâmica

A temperatura é um parâmetro muito importante na adsorção. O aumento ou diminuição desta pode causar uma mudança na quantidade de adsorbato removido. Uma mudança de temperatura pode provocar uma mudança nos parâmetros termodinâmicos de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ). Esses parâmetros são importantes para entender o mecanismo de adsorção (Farooq *et al.*, 2010).

Os parâmetros termodinâmicos são calculados pela seguinte equação (Van't Hoff, 1884):

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (13)$$

Em que  $\Delta H$  é a entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $\Delta S$  é a entropia ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) e  $K_c$  é a constante de equilíbrio que é dada por  $q_e/C_e$  (Salvestrini *et al.*, 2014). Os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  são calculados plotando-se  $\ln K_c$  versus  $1/T$ . A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) em  $\text{kJ mol}^{-1}$ , é estimada usando a equação:

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (14)$$

Em que  $R$  é a constante dos gases em  $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  e  $T$  é a temperatura em  $\text{K}$ .

A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) é a troca de energia livre entre reagentes e produtos; este parâmetro mede a capacidade do sistema para realizar o trabalho. Reações com  $\Delta G$  negativo ocorrem espontaneamente e as reações com  $\Delta G$  positivo requerem uma entrada de energia para que a reação prossiga. A entalpia ( $\Delta H$ ) é o calor emitido ou absorvido por uma reação a uma pressão constante. Reações que absorvem o calor têm  $\Delta H$  positivo e aqueles que produzem calor têm  $\Delta H$  negativos. A entropia ( $\Delta S$ ) é uma medida estatística do número de estados ou conformações acessíveis. Valor  $\Delta S$  positivo é uma indicação de que a desordem ou o número de acesso do sistema está aumentando e vice-versa (Aksu, 2002; Uslu e Tanyol, 2006; Scheufele *et al.*, 2016).

Uma ampla variedade de biomateriais disponíveis na natureza tem sido empregada como biossorbente para a remoção de determinados poluentes. Todos os tipos de biomassa de

organismos microbianos, de animais, plantas e produtos derivados, têm recebido grande interesse em relação à remoção de uma variedade de substâncias (Al-Masri *et al.*, 2010; Michalak *et al.*, 2013). No entanto, nos últimos anos, a atenção tem sido dirigida para biossorventes de resíduos agrícolas e industriais (Michalak *et al.*, 2013; Witek-Krowiak e Harikishore Kumar Reddy, 2013). Dentre os biossorventes naturais que tem sido estudado, pode-se citar: casca de arroz (Manique *et al.*, 2012), resíduos de farelo de soja (Witek-Krowiak e Harikishore Kumar Reddy, 2013), casca de coco (Acheampong *et al.*, 2013), bagaço de cana (Khoramzadeh *et al.*, 2013), casca de banana e laranja (Annadurai *et al.*, 2003), casca de avelã (Demirbaş, 2003), *Moringa oleifera* Lam (Bhatti *et al.*, 2007; Reddy *et al.*, 2010a), entre outros. Neste trabalho, a atenção será voltada para a *Moringa oleifera* Lam.

### 3.4 *Moringa oleifera* Lam

*Moringa oleifera* Lam (*M. oleifera*) é uma planta nativa do norte da Índia, que atualmente é encontrada em todos os trópicos (Folkard e Sutherland, 1996) e pertence à família *Moringaceae* (Junior *et al.*, 2013). Ela consegue sobreviver a longos períodos de estiagem, em lugares quentes e não tem exigências quanto ao tipo de solo (sobrevive em solos pobres) e está disponível ao longo do ano (Marandi e Sepehr, 2011).

*M. oleifera* é conhecida como uma árvore de multiusos, diferentes partes da planta contem um perfil importante de minerais, e são uma boa fonte de proteínas, vitaminas, beta-caroteno, aminoácidos e vários compostos fenólicos (Anwar *et al.*, 2007). Além disso, apresenta atraente capacidade de purificação de água e tem sido utilizada na alimentação humana e animal, bem como na medicina e na indústria (Pinto *et al.*, 2015). Várias partes desta planta (Figura 3), tais como as folhas, raízes, sementes, cascas, flores e vagens agem como estimulantes cardíacos e circulatórios, possuem antitumoral, antipirético, anti-epiléptico, anti-inflamatórios, anti-úlceras, diurético, anti-hipertensivo, redução do colesterol, antioxidante, atividades antidiabético, hepatoprotetora, antibacterianos e antifúngicos, entre outras coisas (Anwar *et al.*, 2007).

Figura 3: *Moringa oleifera* Lam. (A) Árvore, (B) Flores, (C) Vagens, (D) Casca da semente, (E) Semente.



Fonte: Araújo *et al.* (2013) e Dhakar *et al.* (2011)

Em termos de tratamento de água, são vários os estudos que tem sido desenvolvido.

Poumaye *et al.* (2012) avaliaram a semente de *M. oleifera* como coagulante e verificaram que a semente de *M. oleifera* é eficaz no clareamento de águas, mas que a etapa de filtração é necessária para a remoção da matéria orgânica introduzida pelo coagulante.

Bhuptawat *et al.* (2007) aplicaram extrato aquoso de sementes de *M. oleifera* em uma sequência de tratamento de águas residuais composto por coagulação-floculação-sedimentação-filtração de areia. Conseguiram remoção de 50% de DQO, esse valor foi alcançado tanto em doses de 50 e 100 mg L<sup>-1</sup> de *M. oleifera*.

A capacidade de adsorção de *M. oleifera* é altamente favorecida devido a maior parte dela conter quantidades consideráveis de celulose interligadas com a lignina na sua estrutura (Ndibewu *et al.*, 2011). A lignina é uma molécula heterogênea de complexo biopolimérico que é dotado com diversos grupos funcionais diferentes, tais como metoxil, hidroxilo-alifático, carboxilo e fenólico (Boeriu *et al.*, 2004; Shin e Rowell, 2005). Ela tem uma estrutura de polímero aromático, tridimensional com um peso molecular aparente infinito, favorecendo assim a bioadsorção para ser uma das técnicas promissora para o tratamento de águas para remoção de compostos orgânicos através do uso de *M. oleifera* como um adsorvente de baixo custo (Park *et al.*, 2006; Ndibewu *et al.*, 2011). Alguns estudos de bioadsorção usando *M. oleifera* são descritos abaixo.

Akhtar *et al.* (2007) avaliaram a capacidade das vagens de *M. oleifera* como bioadsorvente para remoção de compostos orgânicos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e cumeno). Eles obtiveram capacidades máximas de adsorção de 625 mg g<sup>-1</sup> para benzeno, 830 mg g<sup>-1</sup> para o tolueno, 1061

mg g<sup>-1</sup> para etilbenzeno e 1081 mg g<sup>-1</sup> para o cumeno. As eficiências de remoção variaram de 65 a 85%.

Reddy *et al.* (2010a) modificaram as folhas de *M. oleifera* para utilizarem como biossorvente para remoção de Pb (II) de soluções aquosas. A capacidade de biossorção foi de 209,54 mg g<sup>-1</sup> a 313 K. O estudo mostrou que biossorção de Pb (II) pelas folhas de *M. oleifera* foi espontânea, endotérmica e viável na temperatura de 293-313 K.

Reddy *et al.* (2010b) utilizaram casca de *M. oleifera* na biossorção de Pb<sup>2+</sup> de soluções aquosas. Obteve-se capacidade de adsorção de 34,6 mg g<sup>-1</sup> e uma remoção de até 99,38% de Pb<sup>2+</sup>. Os dados de equilíbrio foram melhores descritos pelo modelo de Freundlich e a cinética pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

Mataka *et al.* (2010) investigaram o potencial da semente de *M. oleifera* para a remoção de íons de cádmio (II) da água, utilizando uma concentração de 7 mg L<sup>-1</sup> de cádmio e uma dose de 2,5 g/100 mL conseguiu-se uma remoção de 53,8% de cádmio.

Adelaja *et al.* (2011) estudaram a adsorção de Pb<sup>2+</sup> utilizando vagens de *M. oleifera*. O estudo avaliou várias condições como o pH, a dosagem de adsorvente e a concentração de contaminante. A partir das experiências de adsorção realizadas, verificou-se que a adsorção foi influenciada pelo pH e a concentração de contaminante. A remoção máxima obtida foi de 48,4% em pH 7.

A casca de *M. oleifera* também foi utilizada como biossorvente por Reddy *et al.* (2011) para a remoção de Ni (II) de soluções aquosas. Os modelos que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o pseudo-segunda-ordem para a cinética e Langmuir para os dados de equilíbrio. Os resultados do estudo indicaram que a casca *M. oleifera* pode ser utilizado com sucesso para a separação de Ni (II) de soluções aquosas.

Junior *et al.* (2013) avaliaram a eficácia do uso da torta de *M. oleifera* como material adsorvente dos metais cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cromo (Cr) de soluções contaminadas. A porcentagem média de remoção do contaminante na solução pelo adsorvente foi de 80,2% para Cd, 69,2% de Pb, e 86,7% para Cr.

Ali *et al.* (2015) avaliaram folhas de *M. oleifera* para a remoção de cádmio (II) a partir de água. Foram estudados os efeitos de dosagem de biossorvente, de tamanho das partículas, tempo de contato, concentração de Cd (II) e efeito de pH. A análise estatística dos parâmetros estudados

mostraram que todos os parâmetros tem um efeito sobre a remoção Cd (II), exceto o pH. Obtiveram uma remoção de até 81% de Cd (II).

Ainda há poucos estudos que utilizam folhas, cascas e vagem da *M. oleifera* como bioissorvente. A maioria dos estudos que utilizam a *M. oleifera* como bioissorvente são para a remoção de metais e o uso da semente é o mais investigado. Foi utilizado, por exemplo, semente de *M. oleifera* como bioissorvente para remoção de Ni, Cu e Zn (Kalavathy e Miranda, 2010), Cd, Cr e Ni (Sharma *et al.*, 2007), Cd (Alves *et al.*, 2010), Zn (Bhatti *et al.*, 2007), As (III) e As (V) (Kumari *et al.*, 2006), entre outros.

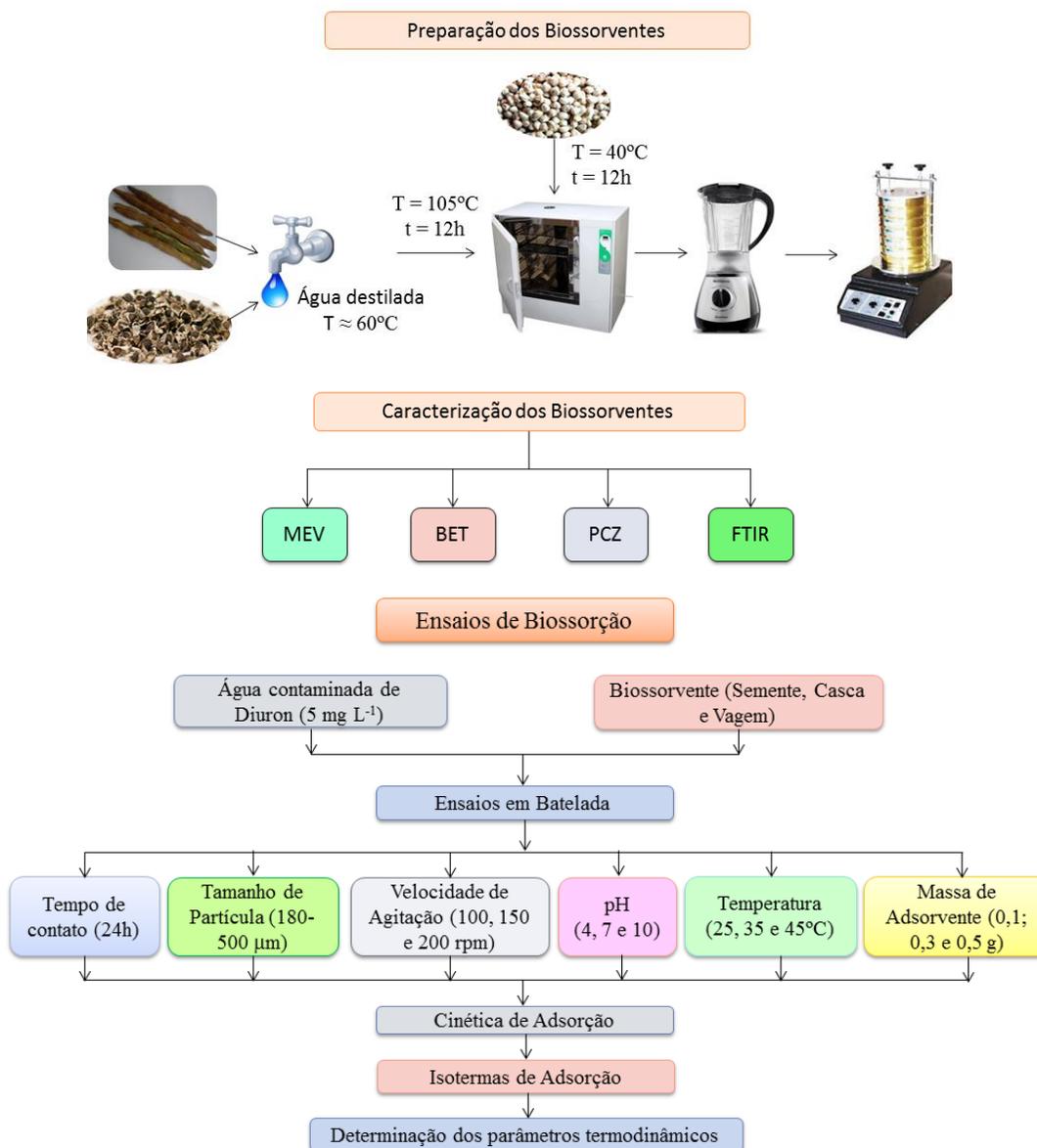
A grande preocupação no uso das partes da *M. oleifera* para aplicações de tratamento de água é o material orgânico que vai estar presente na água quando terminado o tratamento. *M. oleifera* é orgânica e biodegradável (Vieira *et al.*, 2010).

De acordo com o que foi exposto, verifica-se que o diuron é um contaminante em potencial para as águas e geram problemas a saúde humana e ao meio ambiente. Sabendo que os tratamentos de água convencionais não são eficientes para a remoção deste, busca-se por tratamentos alternativos, como a bioissorção, que oferece muitas vantagens, dentre elas está o baixo custo. O uso da *M. oleifera* como bioissorvente ainda requer estudos, mas os trabalhos realizados apresentam potencial interessante da *M. oleifera* como bioissorvente visto que não causa problemas à saúde humana e é um produto de baixo custo.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental da pesquisa foi realizada no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental, do Departamento de Engenharia Química (DEQ), da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Os experimentos realizados nessa pesquisa podem ser divididos em 3 partes: preparação dos bioissorventes, caracterização dos bioissorventes e ensaios de bioissorção. As etapas do procedimento experimental podem ser visualizadas na Figura 4.

Figura 4: Etapas do procedimento experimental



Para o melhor entendimento, os detalhes de cada etapa do procedimento experimental são descritos abaixo.

#### **4.1 Preparação dos BioSORVENTES**

Os frutos da *M. oleifera* foram cedidos pelo Professor Gabriel Francisco da Silva da Universidade Federal de Sergipe (UFS). O preparo da casca, da vagem e da semente estão descritos a seguir.

##### **4.1.1 Semente**

A semente da *M. oleifera* foi separada da casca e seca em estufa com circulação de ar (Sterilifer – SX CR/42) a 40°C até peso constante (Amagloh e Benang, 2009). Em seguida, foi triturada em liquidificador e peneirada em agitador tipo magnético (Bertel) em diferentes tamanhos de malha da série de peneiras Tyler (850-180 µm).

##### **4.1.2 Casca e Vagem**

A casca e a vagem da *M. oleifera* foram lavadas separadamente por três vezes com água destilada a 60°C e secas em estufa com circulação de ar (Sterilifer – SX CR/42) a 105°C até peso constante (Akhtar *et al.*, 2007). Em seguida, foram trituradas em liquidificador e peneiradas em agitador tipo magnético (Bertel) em diferentes tamanhos de malha da série de peneiras Tyler (850-180 µm).

#### **4.2 Caracterização dos adsorventes**

##### **4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Para a avaliação das características morfológicas, os bioSORVENTES, antes da bioSORÇÃO, foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio

eletrônico de varredura SS-550 Superscan (Shimadzu). Para esta análise, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro.

#### **4.2.2 Brunauer – Emmett – Teller (BET)**

A caracterização textural das partes do fruto de *Moringa oleifera* foi realizada em um sistema de adsorção de gases Quantachrome, pela adsorção/dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) a 77K, seguindo a técnica básica recomendada pela IUPAC para a caracterização da estrutura porosa de adsorventes. A partir desta caracterização, foram obtidas a área de microporos (método t), distribuição de tamanho de poros (métodos DA e HK) e o volume e diâmetro de microporos (método HK). O volume e diâmetro de mesoporos foram determinados utilizando-se o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (Barrett *et al.*, 1951).

#### **4.2.3 Ponto de Carga Zero (PCZ)**

O procedimento consistiu em colocar em contato uma mistura de 50 mg de biossorvente com 50 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH, os pH's utilizados foram de 1 a 12 e a solução aquosa foi ajustada com soluções de HCl e/ou NaOH de 1 mol L<sup>-1</sup> e 0,1 mol L<sup>-1</sup>, à temperatura ambiente (25 – 30°C), com agitação de 180 rpm em incubadora com agitação orbital e após 24 h, mediu-se o pH (Silva Guilaruci *et al.*, 2006; Mimura *et al.*, 2010). Os resultados foram expressos por meio do gráfico de pH final versus pH inicial, sendo que o PCZ corresponderá à faixa em que o pH final se mantiver constante (independentemente do pH inicial), ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

#### **4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia na região do infravermelho é utilizada para identificar grupos funcionais de uma amostra, com base nas vibrações de diferentes comprimentos de onda de infravermelhos. A presença ou ausência de grupos funcionais, seus estados de protonação ou quaisquer alterações

devido a novas interações pode ser monitorizada por análise da posição e intensidade das diferentes bandas de absorção de infravermelhos (Ojeda e Dittrich, 2012).

Os grupos funcionais presentes nas partes do fruto da *M. oleifera* de antes e depois da biossorção foram avaliados por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando um espectrofotômetro Vertex 70v (Bruker). Para fazer as pastilhas, as amostras foram misturadas em KBr numa razão de 1:1000 (m/m).

### 4.3 Experimentos de Biossorção

Para os experimentos de biossorção, soluções contendo 5  $\text{mg L}^{-1}$  de diuron em água de osmose foram preparadas a partir do produto comercial 500 g/L (500 SC, Nortox, Brasil) em água de osmose inversa.

O estudo de biossorção foi realizado conforme metodologia de Akhtar *et al.* (2007) e Gupta *et al.* (2011). Foi realizado o estudo do tempo de contato entre cada um dos adsorventes e o adsorbato para estimar o tempo de equilíbrio. O estudo foi realizado em batelada e foi conduzido fixando, a temperatura de 25°C, a granulometria do adsorvente entre 500 e 600  $\mu\text{m}$ , a massa de adsorvente de 0,5g, velocidade de agitação de 100 rpm, volume de solução de contaminante de 25 mL e pH de 6,5. O experimento foi realizado em incubadora com agitação orbital durante 24 horas. As amostras foram coletadas em vários intervalos de tempo, filtradas em filtro de acetato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade e analisadas em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Para as análises em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foi utilizado equipamento da Marca Gilson controlado pelo Software Born, equipado com injetor manual Rheodyne, com volume de injeção de 20  $\mu\text{L}$ , bomba modelo 307, detector UV/visível modelo 151 com leitura em 247 nm. A análise foi conduzida utilizando como fase móvel acetonitrila/água, com relação (65/35) e coluna Microsorb-MV (5  $\mu\text{m}$ , 100 Å; 4,6 $\phi$  - 250 mm) com vazão de 0,75  $\text{mL min}^{-1}$  em temperatura de 35°C. A determinação da concentração de diuron foi estimada considerando-se uma curva de calibração obtida entre 0,05 e 42  $\text{mg L}^{-1}$ , com  $R^2$  de 0,9958 e equação da regressão linear expressa por:

$$C_d = 9.10^{-6}A + 0,0489 \quad (15)$$

Em que,  $C_d$  é a concentração de diuron em  $\text{mg L}^{-1}$  e  $A$  é a área do pico.

A quantidade de diuron adsorvida pelos adsorventes estudados,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), foi calculada pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{V \cdot (C_0 - C_{eq})}{m} \quad (16)$$

Em que  $C_0$  é a concentração inicial de diuron na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  é a concentração de diuron no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume de solução (L) e  $m$  a massa de adsorvente (g).

De posse do tempo de contato necessário para se estabelecer o equilíbrio, previamente determinado, foram avaliados os seguintes parâmetros: granulometria do adsorvente, velocidade de agitação, pH, temperatura e massa de adsorvente. Foi utilizado um delineamento de experimentos (delineamento de Plackett-Burman), que permite identificar as variáveis que impactam significativamente no processo de adsorção. O design do planejamento foi de  $2^4$  com ponto central. Os ensaios foram realizados em duplicata e o ponto central foi realizado em três réplicas. Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros que foram avaliados.

Tabela 2: Planejamento Plackett e Burman: Screening de 2 níveis + ponto central

Fatores	Níveis		
	(-1)	(0)	(+1)
Massa de adsorvente	0,1 g	0,3 g	0,5 g
Granulometria	0,150 mm	0,300 mm	0,500 mm
pH	4	7	10
Temperatura	25 °C	35 °C	45 °C
Velocidade de agitação (RPM)	100	150	200

A partir dos dados experimentais, uma análise estatística de variância (ANOVA One Way) foi realizada a fim de verificar quais efeitos foram significativos no processo de adsorção do diuron. Os efeitos são significativos quando  $p\text{-valor} < 0,05$  com nível de confiança de 95%.

Depois de avaliar os parâmetros que impactam no processo de adsorção foram realizados a cinética e as isotermas de adsorção. Para avaliar a cinética de adsorção utilizou-se 25 mL de solução de diuron a  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , 0,5 g de adsorvente, velocidade de agitação de 200 rpm, temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , pH 10 e tamanho de partícula entre 500 e 600  $\mu\text{m}$ . Foram testados os ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais.

O modelo de pseudo-primeira ordem é expresso pela equação 3 e o modelo de pseudo-segunda ordem é expresso pela equação 6, apresentados no item 3.3.2 (Cinética de biossorção).

Para as isotermas de adsorção, variou-se a concentração de diuron de 2 a 41  $\text{mg L}^{-1}$ . Utilizou-se massa de adsorvente de 0,5 g, granulometria entre 500 e 600  $\mu\text{m}$ , pH da solução inicial de 10 e agitação de 200 rpm. Os dados dos testes de equilíbrio foram obtidos em 3 temperaturas: 25, 35 e  $45^{\circ}\text{C}$ . Para os dados de isotermas de adsorção, foram ajustados os modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Temkin.

O modelo de Langmuir é representado pela equação 7, o de Freundlich é representado pela equação 9, o de Dubinin-Radushkevich é expresso pela equação 10 e o de Temkin pela equação 12, apresentados no item 3.3.3 (Isotermas de biossorção).

Para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos foram utilizados concentrações de 2 a 41  $\text{mg L}^{-1}$  de diuron nas temperaturas de 25, 35 e  $45^{\circ}\text{C}$ , velocidade de agitação de 200 rpm, pH 10 e 0,5 g de adsorvente. A constante de equilíbrio  $K_c$  é dada por  $q_e/C_e$ . Os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H$  e  $\Delta S$  foram calculados pela equação 13. A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) foi estimada usando a equação 14. As equações 13 e 14 estão apresentadas no item 3.3.4 (Análise termodinâmica).

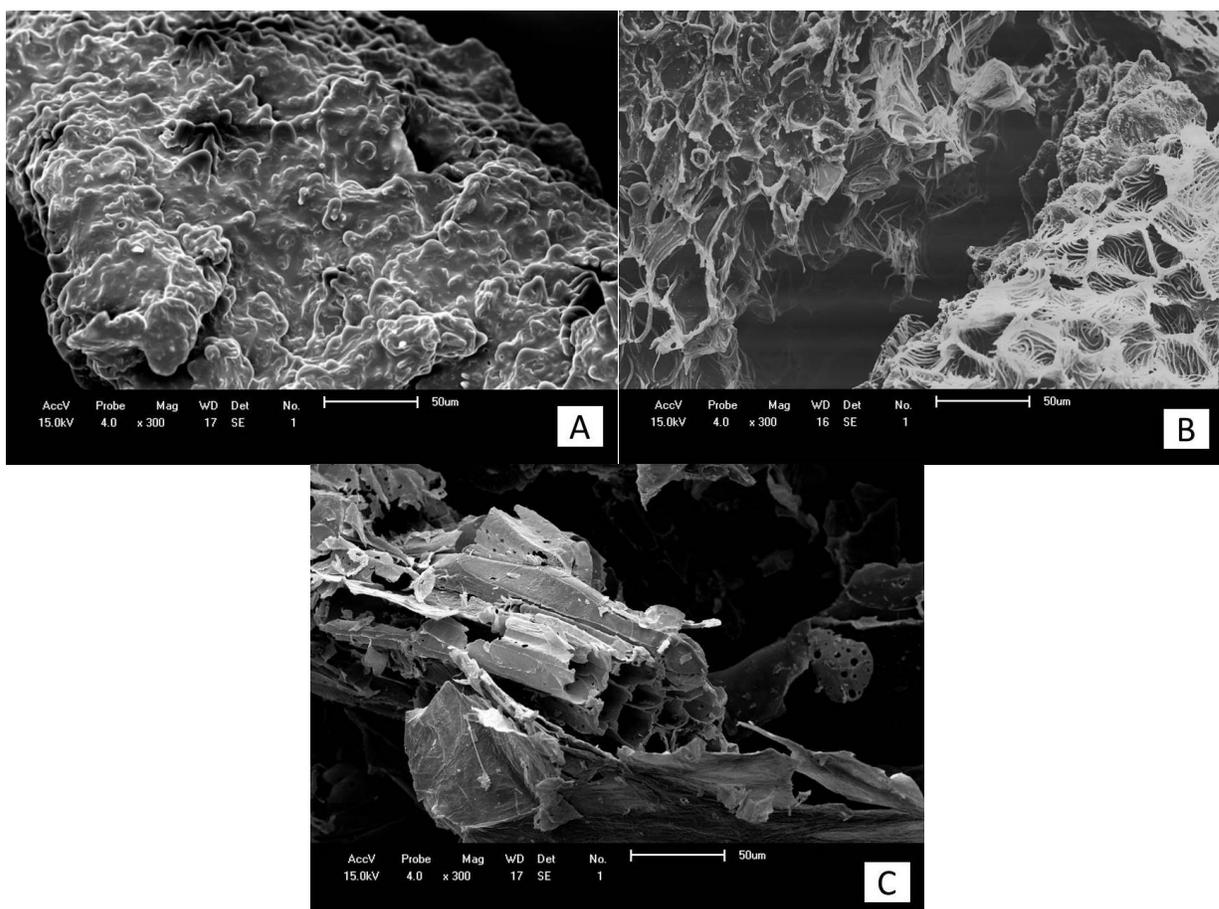
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização dos biossorventes

Estudos de caracterização dos biossorventes de *M. oleifera*, são de grande valia na interpretação e abordagens no que diz respeito ao esclarecimento dos resultados associados às propriedades adsorptivas desses biomateriais.

A morfologia dos biossorventes foi investigada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram obtidas usando magnificações de 300 vezes. As micrografias dos biossorventes podem ser visualizadas na Figura 5.

Figura 5: Micrografias obtidas por MEV. Magnitude de 300 x. (A) Semente, (B) Casca e (C) Vagem.



Por meio da Figura 5 pode se observar que os três materiais apresentam características morfológicas bastante heterogêneas. A casca da semente e a vagem são relativamente porosas, já a semente apresenta uma característica densa. Estas características se devem ao fato das partes do fruto da *M. oleifera* (casca da semente, semente e vagem) possuírem uma grande variedade de componentes que compõem sua biomassa. Para as três partes do fruto são visíveis a presença de deformações na superfície do tecido vegetal, contendo espaços disponíveis que possibilitam condições favoráveis para adsorção de espécies químicas metálicas ou orgânicas em seus interstícios quando estes materiais são utilizados como adsorventes (Araújo *et al.*, 2013). Observa-se que a casca e a vagem possuem característica bastante fibrosa, isto se deve a constituição química desses materiais que são ricos em lignina e celulose.

Para avaliar as características adsorptivas da *M. oleifera*, análises de caracterização textural foram realizadas. Com esta análise foi possível a determinação da área superficial específica; volume médio de poro; distribuição de tamanhos de poros total (método BET), microporos (método curva “t”) e mesoporos (método BJH) de cada um dos biossorventes estudados.

As isotermas de adsorção e dessorção para a semente, casca da semente e vagem estão apresentadas nas Figuras 6, 7 e 8, respectivamente. Estes dados relacionam o volume de N<sub>2</sub> adsorvido/dessorvido (V) em função da pressão relativa (P/P<sub>0</sub>).

Figura 6: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K da semente de *M. oleifera*.

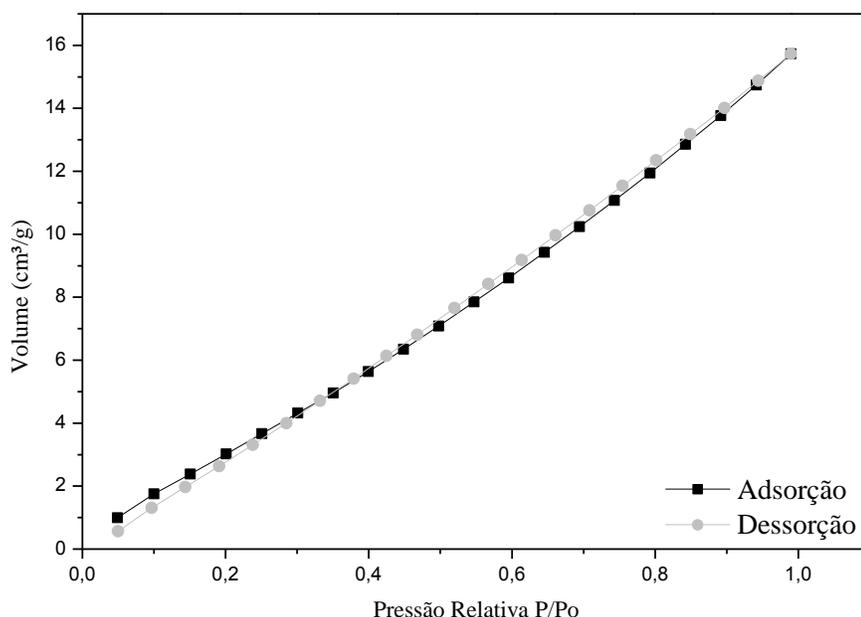
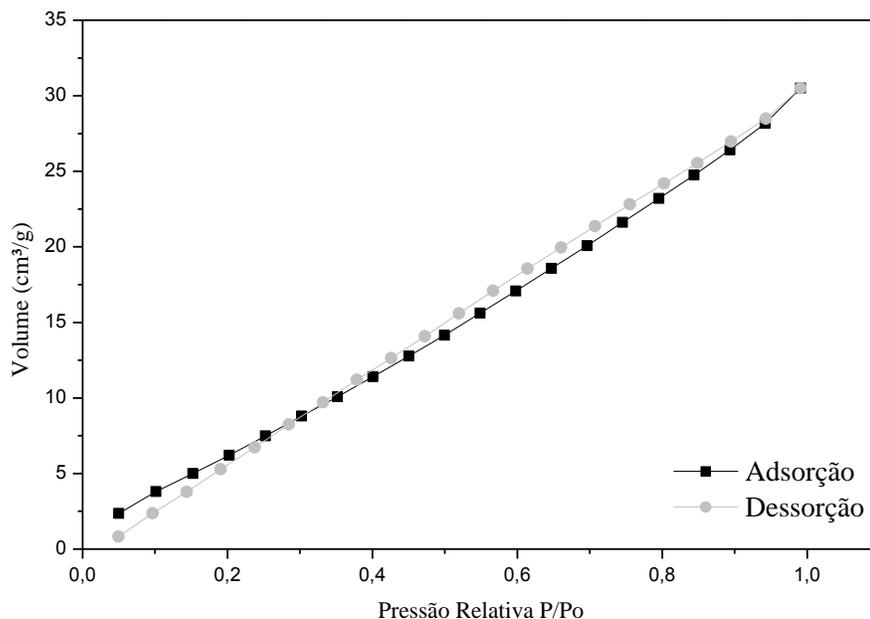
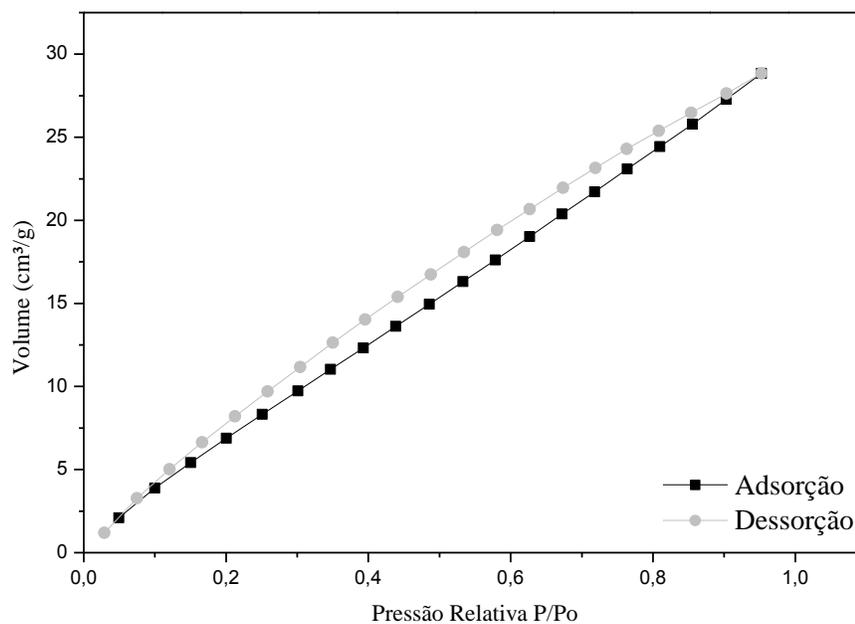


Figura 7: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K da casca da semente de *M. oleifera*.Figura 8: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K da vagem de *M. oleifera*.

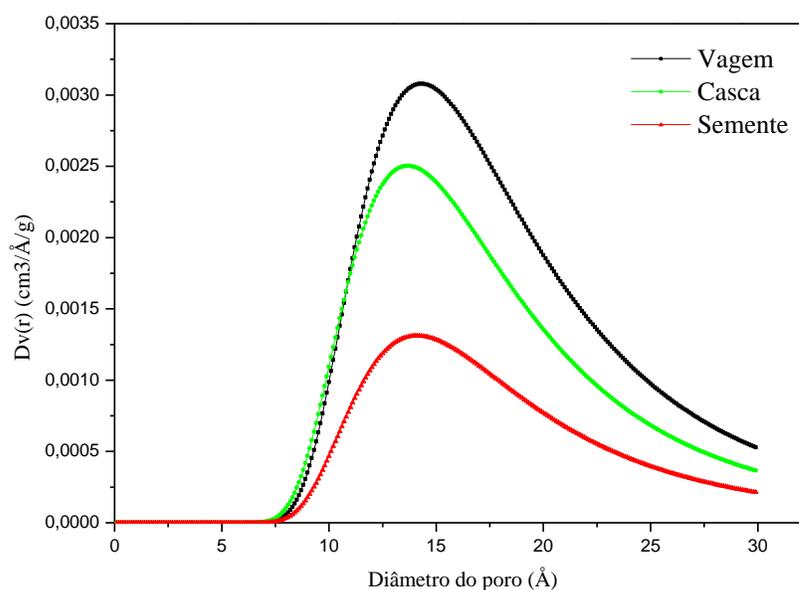
Por meio do Anexo 1 (Classificação das isotermas de adsorção), pode-se classificar as isotermas obtidas para a semente, casca da semente e vagem como isoterma de tipo IV. Na isoterma de tipo IV há predominância de sólidos mesoporosos e também ocorre a adsorção em multicamadas. Pode-se verificar que para os três adsorventes houve a curva de histerese. A curva

de histerese obtida é praticamente paralela, caracterizando a histerese de tipo H1. Esta histerese é frequentemente relacionada a materiais porosos compostos por aglomerados rígidos de esferas quase uniformes com estreita distribuição de tamanhos de poros (Sing, 1985). Verifica-se que para a vagem obteve-se uma histerese mais pronunciada, indicando que há uma maior dispersão de tamanhos de poros para este biossorbente se comparado com a semente e casca da semente (Teixeira *et al.*, 2001).

Zhao *et al.* (2013) estudaram a biomassa carbonizada (biochar) de palha de milho para a remoção de atrazina. Na caracterização dessa biomassa encontraram isoterma de tipo IV como foi encontrada para a *M. oleifera* neste trabalho. Para estes autores, a condensação capilar em mesoporos ocorre a pressões relativas ( $P/P_0$ ) mais elevadas. Eles obtiveram bons resultados e verificaram que a adsorção de atrazina foi favorecida em solução ácida e sob condições de temperatura mais elevada.

Para a distribuição de microporos foi utilizado o método da curva “t”. A Figura 9 mostra a distribuição de poros das partes do fruto de *M. oleifera*.

Figura 9: Distribuição de poros das partes do fruto de *M. oleifera*



A classificação dos poros em função de seu diâmetro é: microporo  $< 20 \text{ \AA}$ , mesoporo entre  $20 \text{ \AA}$  e  $500 \text{ \AA}$  e macroporo  $> 500 \text{ \AA}$  (Teixeira *et al.*, 2001). Para os três biossorbentes, verifica-se que a distribuição de poros vai de 10 a 25 Å, constatando-se assim, que há presença de micro e

mesoporos. Por meio da Figura 9, verifica-se também que a vagem é o biossorvente que contém maior quantidade de poros e a semente é a que contém a menor quantidade.

Os valores das propriedades texturais das partes da semente, casca e vagem de *M. oleifera* são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades texturais das partes do fruto da *M. oleifera*.

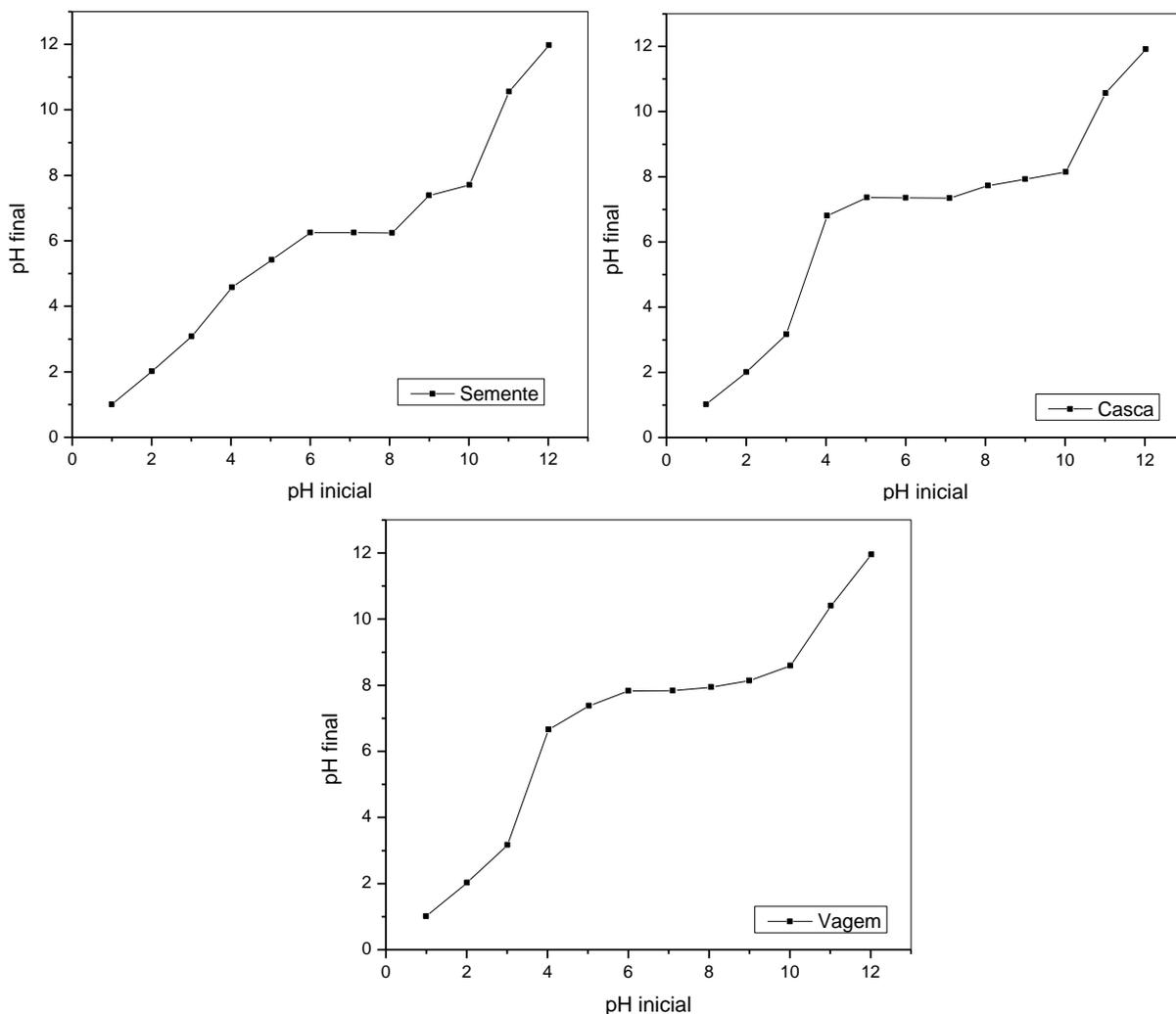
Biossorvente	Método BET			Microporos (Método t)			Mesoporos (método BJH)		
	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume médio do poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	D (Å)	Área (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	D (Å)	Área (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	D (Å)
<b>Vagem</b>	44,05	0,045	20,26	25,85	0,017	14,30	29,02	0,0387	15,19
<b>Casca</b>	36,09	0,047	26,16	10,04	0,007	13,70	28,12	0,044	16,21
<b>Semente</b>	18,93	0,026	25,71	4,60	0,003	14,10	14,72	0,023	16,20

D (Å) – diâmetro médio de poros

Por meio da Tabela 3 pode-se observar que a área específica da vagem (44,05 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) foi maior que da casca (36,09 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) e da semente (18,93 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Os três biossorventes contêm em sua estrutura microporos e mesoporos. Comparando-se a área de microporos e mesoporos, verifica-se que para a vagem a área de microporos e mesoporos ficou próxima, já para a casca e a semente verifica-se uma maior quantidade de mesoporos.

Segundo alguns autores o processo de adsorção promovido por biomassas depende mais fortemente da presença de grupos funcionais reativos na superfície das partículas do que da área específica ou outro parâmetro de superfície (Yang e Lua, 2003; Barkauskas e Dervinyte, 2004; Madhava Rao *et al.*, 2006).

Objetivando o melhor entendimento do comportamento elétrico superficial das partículas das biomassas, foram realizadas medições do PCZ para determinar o pH onde as cargas superficiais se anulam. Na Figura 10 apresenta-se a análise de PCZ para as partes do fruto da *M. oleifera*.

Figura 10: Análise do ponto de carga zero (PCZ) para as partes do fruto da *M. oleifera*.

O PCZ de cada biossorvente corresponde à faixa em que o pH final se mantém constante. Pode-se observar na Figura 10 que os patamares horizontais se encontram no pH de 6 a 8 para a semente e a vagem e no pH de 5 a 7 para a casca. São esses os pH's em que as cargas superficiais das partes dos frutos da *M. oleifera* se anulam.

A teoria que sustenta a técnica de determinação do ponto de carga zero assume que os prótons  $H^+$  e os grupamentos hidroxílicos  $OH^-$  constituem íons determinantes em potencial. O adsorvente em solução aquosa pode adsorver íons  $OH^-$  ou  $H^+$ . A carga superficial de cada partícula dependerá do pH da solução. Assim, os grupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorvente podem dissociar ou associar prótons da solução, dependendo das propriedades do adsorvente e do pH da solução. Consequentemente, a superfície dos sítios ativos torna-se

positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução, sob condições ácidas, ou negativamente carregadas quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas (Do Nascimento *et al.*, 2014).

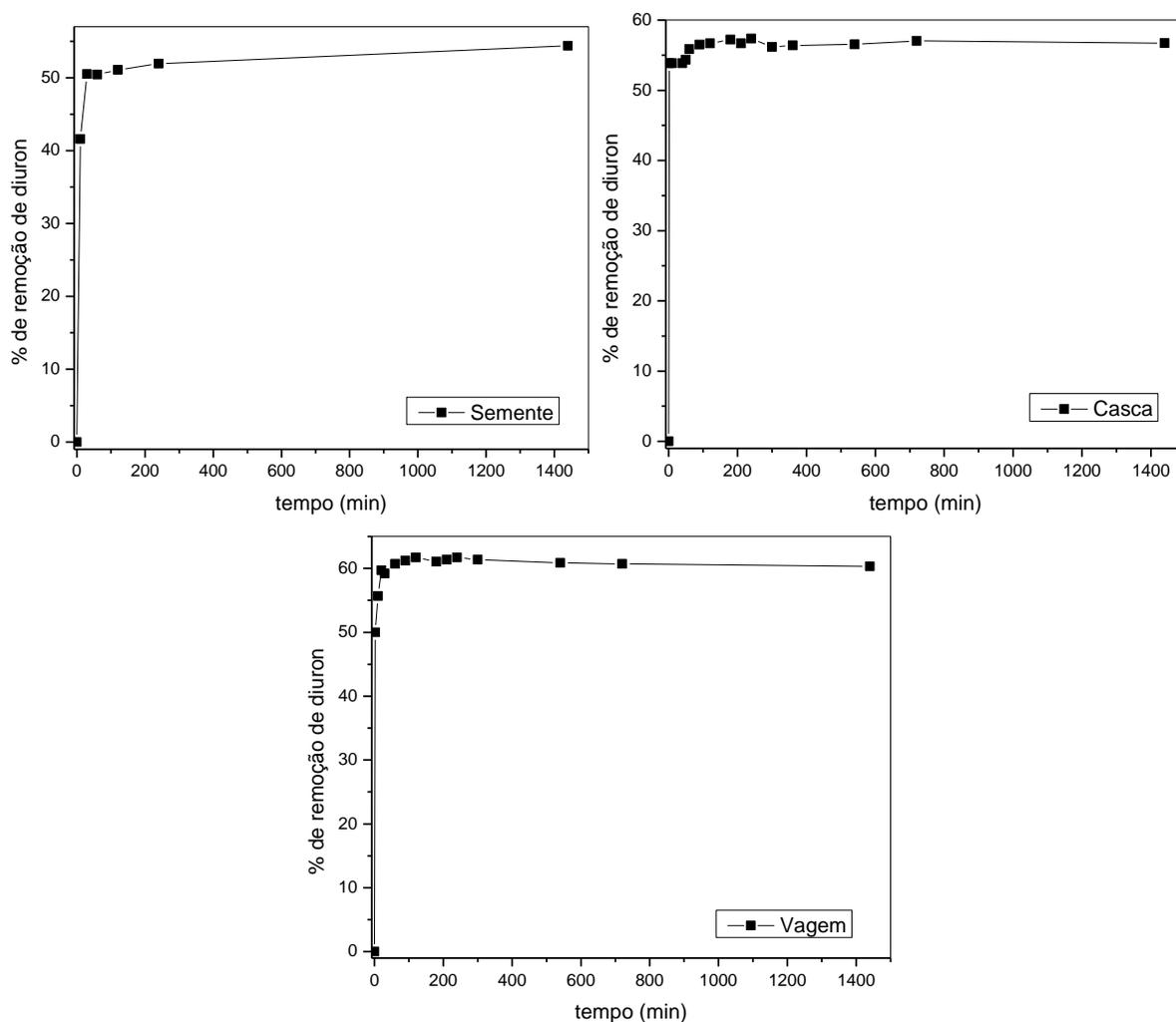
O pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) é o pH abaixo do qual a superfície do adsorvente é positiva, enquanto que acima deste valor é negativa (Ayranci *et al.*, 2005). Assim, em pH maior que 8 (no caso da semente e da vagem) e maior que 7 (para a casca), esses biomateriais se apresentam negativamente carregados, possuindo a habilidade de adsorver espécies positivamente carregadas, enquanto que em pH menor do que 6 (semente e vagem) e menor que 5 (casca), esses biossorventes encontram-se carregados positivamente e irá adsorver preferencialmente espécies negativas.

O diuron é um herbicida não iônico (Sheng *et al.*, 2005; Garcia *et al.*, 2012). Segundo Rocha *et al.* (2013) herbicidas não iônicos podem ser polares e, em virtude dessa condição, ser afetados pelo pH. Esses autores estudaram a sorção e dessorção do diuron em quatro latossolos brasileiros e observaram que o aumento do pH dos solos elevou a sorção do diuron. Fontecha-Cámara *et al.* (2007) estudaram a capacidade de adsorção de diuron por fibras de carvão ativado em pH 2, 4, 7 e 10 e verificaram que o pH que apresentou melhor remoção de diuron foi o 10. Assim, acredita-se que o melhor pH para a adsorção de diuron dentre os pH's analisados, seja o pH 10, devido a carga negativa da superfície dos biossorventes havendo uma atração eletrostática entre a carga positiva do diuron (isso se ocorrer polarização da molécula de diuron) e a carga negativa da *M. oleifera*.

## 5.2 Ensaio de biossorção

A primeira etapa do estudo de adsorção consistiu em analisar a adsorção de diuron nas diferentes partes do fruto de *M. oleifera* em diferentes tempos de contato, durante 24 horas. A Figura 11 apresenta os resultados obtidos para os três adsorventes.

Figura 11: Porcentagem de adsorção de diuron em relação ao tempo de contato com o adsorvente.



Observa-se na Figura 11 que a adsorção de diuron aumenta drasticamente nos primeiros 10 minutos. Isto é devido à presença de grande número de sítios disponíveis para o processo de adsorção. Com o aumento do tempo, a adsorção de diuron aumenta, mas de forma menos intensa devido ao acúmulo deste nos sítios adsorventes. Observando os resultados obtidos, pode-se verificar que com 60 min se estabelece o estado de equilíbrio para os três adsorventes.

Depois de se determinar o tempo para o estado de equilíbrio para cada adsorvente, foi realizado um planejamento experimental para determinar quais variáveis têm efeitos relevantes no processo de biossorção.

Dentre os métodos de planejamento experimentais disponíveis na literatura, o planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de

influência, sendo que em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas (Cunico *et al.*, 2008).

Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros e seus respectivos p-valor e efeito. Quando o efeito é positivo significa que a resposta está aumentando com o aumento do fator avaliado, e quando ele é negativo significa que a resposta está aumentando com a diminuição do fator avaliado.

Tabela 4: Análise estatística dos parâmetros que influenciam na adsorção do diuron

Adsorvente	Parâmetros	p-valor	Efeito
Semente	Massa de adsorvente (g)	<b>0,000000</b>	27,56
	Granulometria (mm)	0,102938	-2,83
	pH	0,292660	1,79
	Temperatura (°C)	<b>0,000000</b>	10,75
	Velocidade de Agitação (rpm)	<b>0,006504</b>	4,89
Casca da Semente	Massa de adsorvente (g)	<b>0,000000</b>	32,53664
	Granulometria (mm)	0,998810	-0,00195
	pH	<b>0,049506</b>	2,64192
	Temperatura (°C)	0,161226	-1,85284
	Velocidade de Agitação (rpm)	<b>0,007949</b>	3,67413
Vagem	Massa de adsorvente (g)	<b>0,000000</b>	32,19927
	Granulometria (mm)	0,272283	-1,49006
	pH	<b>0,001275</b>	4,72032
	Temperatura (°C)	0,448245	-1,01713
	Velocidade de Agitação (rpm)	0,890508	0,18374

Observa-se na Tabela 4 que os parâmetros que são significativos para a semente de *M. oleifera* na adsorção de diuron (p-valor < 0,05) são: massa de adsorvente, temperatura e velocidade de agitação. A granulometria do adsorvente e o pH da solução inicial não foram significativos, ou seja, a adsorção de diuron pela semente de *M. oleifera* não é dependente destes

fatores. Ainda na Tabela 4 é possível verificar que o efeito é positivo para os parâmetros que foram significativos, denotando que, quanto maior esse fator maior será a remoção de diuron.

Os parâmetros que são significativos para a casca de *M. oleifera* na adsorção de diuron (p-valor < 0,05) são a massa de adsorvente, pH e velocidade de agitação. A granulometria do adsorvente e a temperatura não foram significativas.

Já para a vagem de *M. oleifera*, os parâmetros significativos na adsorção de diuron (p-valor < 0,05) são a massa de adsorvente e o pH. A granulometria do adsorvente, a temperatura e a velocidade de agitação não foram significativos, ou seja, a adsorção de diuron pela vagem de *M. oleifera* não é dependente destes fatores.

A granulometria dos adsorventes não foi significativa para nenhum dos biossorventes utilizados, geralmente não é isso o que acontece, já que quanto menor a partícula maior a área de contato entre o adsorvente e a solução contaminada e assim maior a adsorção. Este fato, provavelmente, se deve as características macroporosa e mesoporosa, além da heterogeneidade dos biossorventes.

A massa foi o parâmetro que teve o maior efeito para os três adsorventes e quanto maior a massa, maior foi a adsorção de diuron. Como a concentração de biossorvente aumenta, o número de sítios disponíveis também aumenta, assim, mais íons do adsorbato poderão ser adsorvidos à superfície do adsorvente e com isso tem-se um aumento na remoção de diuron.

A *M. oleifera* contém celulose, hemicelulose, lignina, fibras, grupos carbonáceos e amino funcionais. Estes grupos funcionais podem ser dissociados em diferentes valores de pH e conseqüentemente influenciar no processo de sorção (Akhtar *et al.*, 2007). Para a casca e a vagem conseguiu-se uma maior remoção com o aumento de pH. Como já verificado pela análise de PCZ, em pH 10 a superfície da casca e da vagem estão carregadas negativamente, pode também ter ocorrido a presença de mais íons hidroxilo devido a dissociação dos diferentes grupos funcionais presentes na casca e vagem da *M. oleifera* neste pH, além da polarização do diuron (como já mencionado anteriormente mesmo sendo não iônico o diuron pode polarizar), resultando assim num aumento da adsorção do diuron pela superfície da casca e da vagem a pH mais alto. Como a superfície da casca e da vagem se encontra carregada negativamente provavelmente o diuron se polarizou e adquiriu carga positiva havendo entre o biossorvente (casca e vagem) e o diuron uma interação iônica. Para a semente, o pH não foi um parâmetro significativo na adsorção de diuron, isto se deve provavelmente, aos grupos funcionais presentes

na semente não se dissociarem na faixa de pH estudado e o diuron não se polarizar. Assim, como não houve diferença significativa para a remoção de diuron independentemente da carga do biossorvente (positiva, nula ou negativa) provavelmente está ocorrendo uma interação hidrofóbica entre o diuron e a semente de *M. oleifera*.

Para a semente, houve um aumento da remoção de diuron com o aumento de temperatura. Segundo estudos realizados com a semente de *M. oleifera* por Mataka *et al.* (2010), à medida que a temperatura é aumentada, um número de ligações nos polipeptídios, que são os agentes de sorção sugeridos, são enfraquecidas. Isto afeta as interações de longo alcance que são necessárias para a presença da estrutura terciária. Com estas ligações enfraquecidas e quebradas, o polipeptídio fica com uma estrutura mais flexível e os grupos são expostos ao solvente. Esta exposição de mais grupos para o solvente presumivelmente aumenta o número de locais de ligação para maior sorção de diuron.

Dependendo do valor utilizado, a velocidade de agitação pode influenciar o processo de biossorção. Quando a transferência de massa é o fator limitante do processo e se aumenta a velocidade de agitação, diminui-se a camada limite e, assim, diminui-se a resistência do filme de transferência de massa circundante às partículas do adsorvente, fazendo com que haja um aumento na adsorção do adsorbato (Mckay *et al.*, 1980). Para a semente e a casca da semente a velocidade de agitação teve influência na eficiência de adsorção do diuron, quanto mais agitada a solução e o soluto maior foram a agitação das partículas do adsorvente e as moléculas do adsorbato na solução, resultando assim numa diminuição da camada limite e aumento da chance de se ter uma adsorção maior.

Os resultados obtidos nos experimentos do planejamento experimental estão apresentados em Anexo 2 (semente), Anexo 3 (casca da semente) e Anexo 4 (vagem). A máxima remoção de diuron pela semente foi de 68% que corresponde a uma concentração final de diuron na solução de  $1,67 \text{ mg L}^{-1}$ , para a casca da semente foi obtido uma máxima remoção de 63%, correspondendo a  $1,86 \text{ mg L}^{-1}$  de diuron na solução, já para a vagem foi obtido 64% correspondendo a  $1,88 \text{ mg L}^{-1}$  de concentração final de diuron na solução. Se comparado ao valor permitido de diuron em água potável pela legislação brasileira, estabelecida pela Portaria 2914 que é de  $90 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , verifica-se que os valores finais de diuron encontrados na solução tratada ainda estão bem acima do permitido pela legislação, mas as partes do fruto da *M. oleifera* se apresentaram como biossorventes promissores para a remoção de diuron visto que a concentração

inicial de diuron utilizada nos experimentos foi bem maior que as encontradas em ambientes aquáticos. Como já dito anteriormente, os valores de concentrações de diuron encontrado em ambientes aquáticos são mínimos, na ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  e  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Depois da análise estatística, os parâmetros utilizados nas próximas etapas (cinética e isotermas de adsorção) foram: pH 10, agitação de 200 rpm, temperatura de 25 °C, 0,5 g de massa de adsorvente e granulometria de 500  $\mu\text{m}$ . Mesmo o pH não sendo significativo para a adsorção de diuron pela semente, optou-se, para efeitos de comparação, por utilizar o mesmo pH para todos os biossorventes estudados.

A cinética de adsorção determina a evolução da capacidade de adsorção em relação ao tempo e é necessária para identificar o tipo de mecanismo de adsorção que ocorre num dado sistema (Dogan, 2012).

Os resultados experimentais da cinética de adsorção estão apresentados na Tabela 5. Os gráficos com o ajuste dos modelos aos dados experimentais estão apresentadas no Apêndice 4.

Tabela 5: Cinética de adsorção da Semente, Casca da semente e vagem.

	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
	$q_{\text{exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
<b>Semente</b>	0,1333	0,1305	0,8562	0,8274	0,1339	15,53	0,9958
<b>Casca da semente</b>	0,1385	0,1356	0,8005	0,8364	0,1395	13,20	0,9990
<b>Vagem</b>	0,1330	0,1275	0,4810	0,8087	0,1343	6,1394	0,9849

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos para os três adsorventes foi o de pseudo-segunda ordem. O coeficiente de correlação do modelo de pseudo-segunda ordem foi maior do que para o modelo de pseudo-primeira ordem para os três adsorventes estudados e o valor estimado de  $q_e$  para este modelo também foi próximo do valor experimental. Ambos os fatores sugerem que a adsorção de diuron para os três adsorventes estudados segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Segundo Febrianto *et al.* (2009), se comparado o modelo cinético de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, o modelo de pseudo-segunda

ordem é considerado mais adequado para representar os dados cinéticos em sistemas de biossorção. Alguns exemplos de estudos com biossorventes onde o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi mais bem ajustado: Helen Kalavathy e Miranda (2010) que utilizaram resíduos de madeira de *Moringa oleifera* para a remoção de cobre, níquel e zinco, Reddy *et al.* (2011) que usaram cascas de *Moringa oleifera* para remoção de Ni (II) de soluções aquosas, Yuvaraja *et al.* (2014) que trabalharam com folhas de *Solanum melongena* para remoção de Pb (II), Mitrogiannis *et al.* (2015) que empregaram *Arthrospira platensis* como um biossorvente para a remoção de corante azul de metileno, entre outros.

O modelo de pseudo-segunda ordem é usado para descrever quimiossorção envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato, como forças covalentes e de troca iônica (Maksin *et al.*, 2012). Assim, para os três adsorventes estudados o processo de adsorção pode ser controlado pela quimiossorção envolvendo força de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre as partes do fruto da *M. oleifera* e o diuron.

Depois de realizar o estudo cinético, foram estudadas as isotermas de equilíbrio. As isotermas foram obtidas em três temperaturas: 25, 35 e 45°C. Para avaliar qual modelo de isoterma melhor se ajusta aos dados obtidos, foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) e Temkin.

Os resultados obtidos com o estudo das isotermas de biossorção estão apresentados na Tabela 6. Os gráficos com os ajustes dos modelos aos dados experimentais em cada uma das temperaturas estudadas estão apresentados no Apêndice 5 (semente), Apêndice 6 (casca da semente) e Apêndice 7 (vagem).

Tabela 6: Parâmetros obtidos para isotermas de adsorção para a semente, casca da semente e vagem.

Modelo	Semente			Casca da Semente			Vagem		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
<b>Langmuir</b>									
$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	2,290	2,345	2,350	5,784	5,554	5,152	3,761	3,454	2,994
$b$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,040	0,046	0,051	0,021	0,020	0,020	0,028	0,029	0,033
$R^2$	0,997	0,995	0,995	0,995	0,995	0,992	0,996	0,994	0,995
<b>Freundlich</b>									
$k$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,110	0,128	0,140	0,134	0,123	0,117	0,130	0,125	0,123
$n$	1,318	1,337	1,353	1,144	1,151	1,167	1,248	1,272	1,300
$R^2$	0,994	0,993	0,991	0,993	0,993	0,993	0,999	0,999	0,998
<b>D-R</b>									
$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,910	0,995	1,001	1,340	1,278	1,148	1,185	1,148	1,093
$K$ (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> )	3,790	3,327	2,844	4,011	4,258	3,057	3,999	4,290	3,755
$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	0,363	0,388	0,419	0,363	0,343	0,404	0,355	0,341	0,365
$R^2$	0,895	0,907	0,905	0,921	0,899	0,897	0,900	0,893	0,898
<b>Temkin</b>									
$b$ (J mol <sup>-1</sup> )	7734	9066	9096	5974	6175	6375	7468	8169	8688
$K_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,822	1,324	1,474	1,134	1,139	1,047	1,341	1,429	1,389
$R^2$	0,934	0,882	0,909	0,904	0,883	0,886	0,867	0,885	0,887

Langmuir e Freundlich foram os dois modelos que apresentaram melhores ajustes para as três temperaturas. Sugere-se que o modelo que melhor descreva a adsorção para os adsorventes analisados seja o de Freundlich, já que os três adsorventes (semente, casca da semente e vagem) são materiais bastante heterogêneos, como verificado pelas fotos de microscopia eletrônica de varredura (Figura 5). Alguns autores que trabalharam com biossorventes também encontraram Freundlich como o melhor modelo para descrever a adsorção dos adsorventes analisados. Pode-se citar: Ebrahimi *et al.* (2015) que utilizaram *Alhaji maurorum* para a remoção de cádmio;

Srivastava *et al.* (2015) que usaram casca de *Lagerstroemia speciosa* para a remoção de Cr (VI); Wang *et al.* (2015) que estudaram a remoção de urânio com pólen de *Pinus massoniana*, entre outros.

A equação de Freundlich implica que a distribuição de energia para os sítios de adsorção é essencialmente do tipo exponencial, ao invés do tipo uniforme como considerada no desenvolvimento da equação de Langmuir (Do Nascimento *et al.*, 2014). De acordo com Cooney (1998), há evidências experimentais de que as distribuições de energia talvez não sejam estritamente do tipo exponencial. Assim, considera-se que alguns sítios são altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto alguns são muito menos energéticos e, conseqüentemente, a ligação se dá mais fracamente.

O valor de  $n$  na isoterma de Freundlich nas três temperaturas e para os três adsorventes analisados está entre 1 e 10 indicando assim que a adsorção é favorável (Matouq *et al.*, 2015).

Quando se dispõe de isotermas a diferentes temperaturas, é possível a estimativa dos parâmetros termodinâmicos ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ ). Esses parâmetros são importantes para entender o mecanismo de adsorção.

Os valores de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta G$  são mostrados na Tabela 7. Os gráficos de  $\ln K_c$  vs  $1/T$  usados para a estimação dos parâmetros termodinâmicos estão apresentados no Apêndice 8.

Tabela 7: Parâmetros termodinâmicos da biossorção de diuron na semente, casca da semente e vagem da *M. oleifera*

	Semente	Casca da Semente	Vagem
$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	11,93	-6,92	-0,92
$\Delta S$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0,056	-0,005	0,013
$\Delta G_{298K}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-4,88	-5,43	-4,79
$\Delta G_{308K}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-5,48	-5,38	-4,92
$\Delta G_{318K}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-6,01	-5,33	-5,05
$R^2$	0,9976	0,9998	0,9996

A partir da Tabela 7, verifica-se que para os três biossorventes o valor de  $\Delta G$  é negativo, isso indica a viabilidade do processo e a natureza espontânea da adsorção nas três temperaturas estudadas, sugerindo que o sistema não necessita de nenhuma entrada de energia de fora

(Mitrogiannis *et al.*, 2015). Para a semente, o valor de  $\Delta H$  é positivo, indicando que o processo de biossorção que ocorre entre a semente e o diuron é um processo que absorve calor, logo é um processo endotérmico. Na avaliação dos parâmetros que influenciavam a adsorção de diuron pela semente, foi verificado que o aumento da temperatura favorecia a remoção do diuron, o qual condiz com o resultado de processo endotérmico encontrado para a semente. Já para a casca da semente e a vagem,  $\Delta H$  é negativo, indicando que o processo de biossorção produz calor, logo é um processo exotérmico. O valor positivo de  $\Delta S$  encontrado para a semente e para a vagem mostrou que durante o processo de sorção há um aumento na desordem do sistema (Araújo *et al.*, 2013). O valor negativo para  $\Delta S$  encontrado para a casca da semente indica uma diminuição da aleatoriedade na interface sólido-solução e nenhuma mudança significativa acontece na estrutura interna do biossorvente pela adsorção de diuron (Araújo *et al.*, 2013).

A magnitude da variação de entalpia pode ser utilizada para classificar o tipo de interação entre o adsorvente e sorbato. Valores de  $\Delta H < 30 \text{ kJ mol}^{-1}$  indica uma adsorção física, tais como ligações de hidrogênio (Cardoso *et al.*, 2012; Mitrogiannis *et al.*, 2015). Outros mecanismos de adsorção física, tais como forças de van der Waals apresentam valores de  $\Delta H$  na faixa de 4-10  $\text{kJ mol}^{-1}$ , interações hidrofóbicas cerca de 5  $\text{kJ mol}^{-1}$  e as interações dipolo na faixa de 2-29  $\text{kJ mol}^{-1}$  (Von Oepen *et al.*, 1991; Cardoso *et al.*, 2012; Mitrogiannis *et al.*, 2015). Por outro lado,  $\Delta H > 80 \text{ kJ mol}^{-1}$  indica ligação química e processo de quimiossorção (Von Oepen *et al.*, 1991; Cardoso *et al.*, 2012; Mitrogiannis *et al.*, 2015). De acordo com os valores de entalpia de adsorção ( $\Delta H$ ) obtidos neste estudo ( $< 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), a biossorção do diuron pelas partes do fruto da *M. oleifera* foi devido à adsorção física, sugerindo interações fracas entre os biossorventes e o diuron. Para o estudo cinético, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o modelo que melhor representou os dados experimentais e este modelo é usado para descrever quimiossorção. Assim, pode estar ocorrendo adsorção física e química.

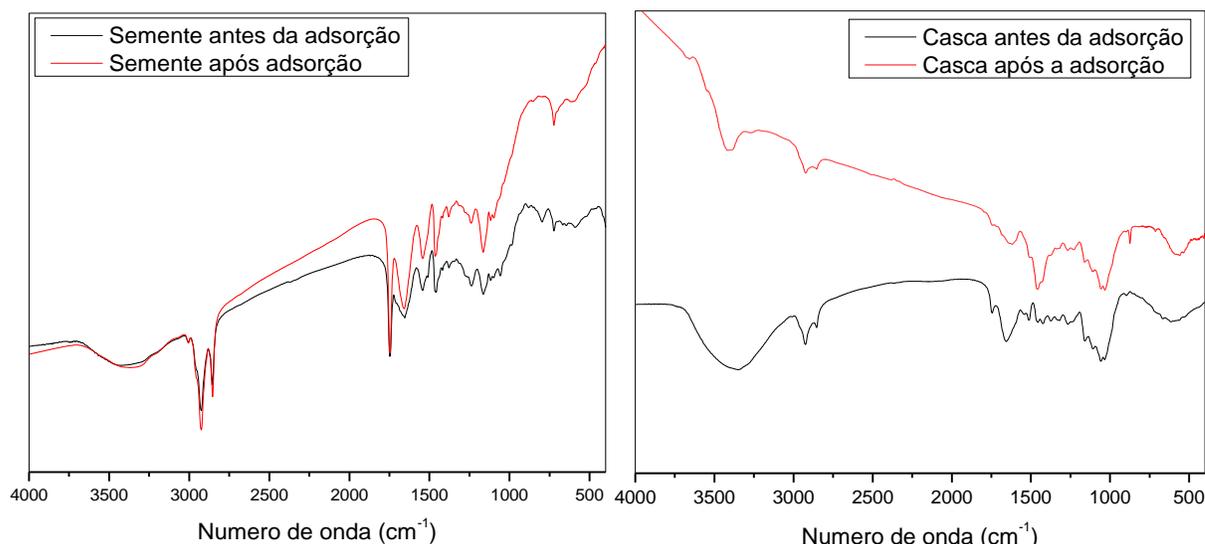
A biossorção inicial de diuron ocorreu rapidamente (Figura 11) e uma quantidade maior de diuron foi removida por estes biossorventes nos primeiros 20 min de contato. O tempo de equilíbrio estabelecido foi de 60 min. De acordo com Aksu e Tezer (2005), devido ao processo de adsorção ser rápido, sugere-se que a adsorção de diuron ocorre predominantemente através da ligação de superfície e que os sítios disponíveis no biossorvente são o fator limitante para a biossorção. Processos de adsorção com valores  $\Delta G$  na faixa de -20 a 0  $\text{kJ mol}^{-1}$  correspondem a processos físicos espontâneas, enquanto que aqueles com valores de -80 a -400  $\text{kJ mol}^{-1}$

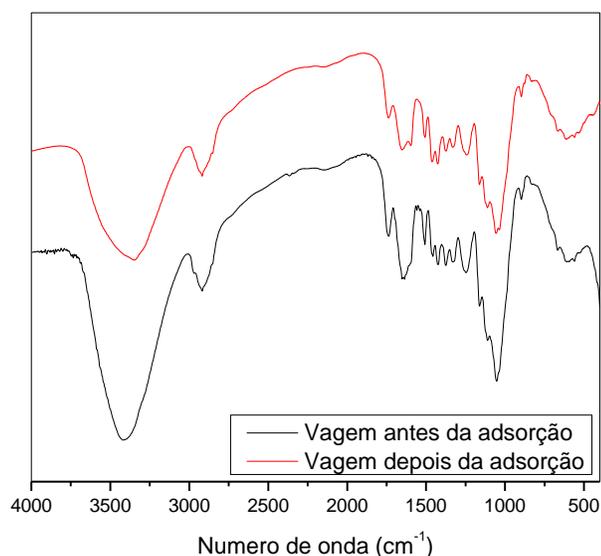
correspondem a processos de quimiossorção (Almeida *et al.*, 2009). O valor negativo de  $\Delta G$  entre -20 a 0  $\text{kJ mol}^{-1}$  encontrado neste estudo sugere que o mecanismo dominante na biossorção para estes três biossorbentes seja o processo de fisiossorção.

Hance (1969) sugeriu que as fenilureias, como é o caso do diuron, são adsorvidas por forças físicas e, possivelmente, tem-se também a formação de complexos de coordenação com cátions permutáveis, ou seja, ocorre a adsorção física e química assim como é sugerido neste trabalho, que a biossorção de diuron pelas partes do fruto da *M. oleifera* seja fisiossorção (mecanismo dominante) e quimiossorção.

O conhecimento dos grupos funcionais presentes nos materiais adsorventes é importante para ajudar a compreender os mecanismos de adsorção. Por meio da análise de infravermelho é possível identificar compostos que contenham ligações covalentes, sejam eles orgânicos ou inorgânicos (Do Nascimento *et al.*, 2014). As partes do fruto da *M. oleifera* foram caracterizadas pela técnica de FTIR antes e depois do processo de biossorção. Os resultados obtidos estão demonstrados na Figura 12.

Figura 12: Espectros obtidos por FTIR das amostras semente, casca da semente e vagem da *Moringa oleifera* antes e depois da adsorção do diuron.





Os espectros de FTIR antes e após a adsorção de diuron mostram a presença de vários grupos funcionais, indicando a natureza complexa das partes do fruto da *M. oleifera*. Para a semente, casca e vagem, as bandas largas na região de 3200-3500 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas ao estiramento das ligações OH presentes nas proteínas, ácidos graxos, carboidratos e lignina (Araújo *et al.*, 2013). Os picos presentes na semente em 2926 cm<sup>-1</sup>, na casca em 2924 cm<sup>-1</sup> e na vagem em 2918 cm<sup>-1</sup>, são devido à presença de estiramento assimétrico de C-H. O pico em 2854 cm<sup>-1</sup> na semente e 2855 cm<sup>-1</sup> na casca, corresponde ao estiramento simétrico da ligação CH do grupo CH<sub>2</sub>. O pico em 1747 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuído o alongamento C=O que aparece devido à presença de lipídeos, celulose, lignina, hemicelulose e proteína. O pico em 1653 cm<sup>-1</sup> é referente a presença de grupos amidas que estão presentes em proteínas. Já os picos 1746 e 1655 cm<sup>-1</sup> presentes na casca e 1736 e 1635 cm<sup>-1</sup> presentes na vagem são referentes ao estiramento da ligação C=O que está presente na lignina e hemicelulose. O pico 1059 cm<sup>-1</sup> na casca e 1053 cm<sup>-1</sup> na vagem corresponde ao estiramento assimétrico da ligação C-O-C que estão presentes na celulose e hemicelulose.

As possíveis modificações observadas entre os espectros antes e após a adsorção, para todos os adsorventes, são devidas provavelmente a interações eletrostáticas entre os grupos funcionais do adsorvente e grupos do contaminante, levando a pequenas alterações no espectro de uma forma geral.

Não foi possível detectar em quais grupos funcionais ocorreram essas interações, isso se deve ao fato da concentração de diuron presente na amostra após a adsorção ser muito pequena,

fazendo com que durante a análise de FTIR a quantidade de grupos funcionais presentes na semente, casca da semente e vagem da *M. oleifera* fosse muito mais intenso que os grupos funcionais encontrados no diuron, não conseguindo assim detectar diferença nas bandas do espectro após a adsorção para a determinação desses grupos.

## 6. CONCLUSÕES

- ✓ Verificou-se que os três biossorventes são bastante heterogêneos e que contem em sua estrutura microporos e mesoporos, mas a predominância na estrutura de cada um deles foi os mesoporos.
- ✓ Pela análise dos espectros de FTIR de antes e depois da adsorção de diuron, foi possível verificar a variedade de grupos funcionais presentes nestes adsorventes que podem promover a adsorção de diuron.
- ✓ A análise estatística, realizada para a verificação de quais parâmetros foram significativos na adsorção de diuron pelas partes do fruto da *M. oleifera*, mostrou que a adsorção pela semente foi influenciada pela quantidade de massa de adsorvente, temperatura e velocidade de agitação; para a casca, a adsorção foi influenciada pela quantidade de massa de adsorvente, pH e velocidade de agitação e para a vagem pela quantidade de massa de adsorvente e o pH. Foi verificado que quanto maior esses parâmetros melhor a remoção de diuron.
- ✓ A semente, casca e vagem da *M. oleifera* apresentaram-se como adsorventes em potencial para a remoção de diuron, com porcentagem de remoção variando de 50 a 71% para a semente, de 58 a 74% para a casca e de 55 a 73% para a vagem. As maiores eficiências de remoção ocorreram em concentração de diuron de 2 mg L<sup>-1</sup>, pH 10, velocidade de rotação de 200 rpm, massa de adsorvente de 0,5 g, granulometria de 500 µm, temperatura de 25°C para a vagem e a casca e de 45°C para a semente.
- ✓ O estudo cinético mostrou que o processo de biossorção de diuron para os três biossorventes segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, indicando que o processo de adsorção seja quimiossorção. Os dados de equilíbrio foram melhores descritos pelo modelo de Freundlich. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que a biossorção de diuron foi espontânea e viável para os três adsorventes estudados, a semente apresentou um comportamento endotérmico e a casca e a vagem apresentaram um comportamento exotérmico. O valor de  $\Delta H < 30 \text{ kJ mol}^{-1}$  para os três biossorventes indica que o processo de adsorção seja fisiossorção. Assim, sugere-se que o processo de adsorção de diuron ocorra por fisiossorção e quimiossorção.

- ✓ Com base nos resultados obtidos, de boa capacidade de remoção de diuron, a semente, casca e vagem da *Moringa oleifera* são materiais biossorbentes promissores para a eliminação de diuron de águas contaminadas.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abaliwano, J.; Ghebremichael, K.; Amy, G. Application of the purified *Moringa oleifera* coagulant for surface water treatment. **Water Mill Working Paper Series**, 2008.

Abdel -Aty, A. M.; Ammar, N. S.; Abdel Ghafar, H. H.; Ali, R. K. Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga *Anabaena sphaerica* biomass. **Journal of Advanced Research**, v. 4, n. 4, p. 367-374, 2013.

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.

Adelaja, O.; Amoo, I.; Aderibigbe, A. Biosorption of Lead (II) ions from aqueous solution using *Moringa oleifera* pods. **Archives of Applied Science Research**, v. 3, n. 6, p. 50-60, 2011.

Ahangar, A. G.; Smernik, R. J.; Kookana, R. S.; Chittleborough, D. J. The effect of lipids on the sorption of diuron and phenanthrene in soils. **Chemosphere**, v. 74, n. 8, p. 1062-1068, 2009.

Akhtar, M.; Moosa Hasany, S.; Bhangar, M. I.; Iqbal, S. Sorption potential of *Moringa oleifera* pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 546-556, 2007.

Aksu, Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 1, p. 89-99, 2002.

Aksu, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 997-1026, 2005.

Aksu, Z.; Tezer, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 1347-1361, 2005.

Al-Masri, M.; Amin, Y.; Al-Akel, B.; Al-Naama, T. Biosorption of cadmium, lead, and uranium by powder of poplar leaves and branches. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 160, n. 4, p. 976-987, 2010.

Al Bahri, M.; Calvo, L.; Gilarranz, M. A.; Rodriguez, J. J. Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 348-356, 2012.

Ali, E. N.; Alfarrar, S. R.; Yusoff, M. M.; Rahman, M. L. Environmentally Friendly Biosorbent from *Moringa Oleifera* Leaves for Water Treatment. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 6, n. 3, p. 165-169, 2015.

Ali, H. R.; Arifin, M. M.; Sheikh, M. A.; Shazili, N. a. M.; Bakari, S. S.; Bachok, Z. Contamination of diuron in coastal waters around Malaysian Peninsular. **Marine Pollution Bulletin**, v. 85, n. 1, p. 287-291, 2014.

Almeida, C.; Debacher, N.; Downs, A.; Cottet, L.; Mello, C. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, n. 1, p. 46-53, 2009.

Alves, V. N.; Mosquetta, R.; Coelho, N. M. M.; Bianchin, J. N.; Di Pietro Roux, K. C.; Martendal, E.; Carasek, E. Determination of cadmium in alcohol fuel using *Moringa oleifera* seeds as a biosorbent in an on-line system coupled to FAAS. **Talanta**, v. 80, n. 3, p. 1133-1138, 2010.

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

Amarasinghe, B. M. W. P. K.; Williams, R. A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 132, n. 1-3, p. 299-309, 2007.

Annadurai, G.; Juang, R.; Lee, D. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science & Technology**, v. 47, n. 1, p. 185-190, 2003.

Anwar, F.; Latif, S.; Ashraf, M.; Gilani, A. H. *Moringa oleifera*: a food plant with multiple medicinal uses. **Phytotherapy research**, v. 21, n. 1, p. 17-25, 2007.

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. In: (Ed.). **Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches**, 2013.

Areco, M. M.; Dos Santos Afonso, M. Copper, zinc, cadmium and lead biosorption by *Gymnogongrus torulosus*. Thermodynamics and kinetics studies. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 81, n. 2, p. 620-628, 2010.

Ashraf, M. A.; Mahmood, K.; Wajid, A.; Maah, M. J.; Yusoff, I. Study of low cost biosorbent for biosorption of heavy metals. Int. Conf. Food Eng. Biotechnol, 2011. p.60.

Ayranci, E.; Hoda, N.; Bayram, E. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, n. 1, p. 83-88, 2005.

Azzouz, A.; Ballesteros, E. Influence of seasonal climate differences on the pharmaceutical, hormone and personal care product removal efficiency of a drinking water treatment plant. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 2046-2054, 2013.

- 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.
- Bamba, D.; Atheba, P.; Robert, D.; Trokourey, A.; Dongui, B. Photocatalytic degradation of the diuron pesticide. **Environmental Chemistry Letters**, v. 6, n. 3, p. 163-167, 2008.
- Barkauskas, J.; Dervinyte, M. Investigation of the functional groups on the surface of activated carbons. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 69, n. 5, p. 363-375, 2004.
- Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.
- Basha, S.; Murthy, Z. V. P.; Jha, B. Sorption of Hg(II) onto Carica papaya: Experimental studies and design of batch sorber. **Chemical Engineering Journal**, v. 147, n. 2–3, p. 226-234, 2009.
- Benaissa, H. Removal of acid dyes from aqueous solutions using orange peel as a sorbent material. **International Journal of Environment and Pollution**, v. 34, n. 1-4, p. 71-82, 2008.
- Benitez, F. J.; Real, F. J.; Acero, J. L.; Garcia, C.; Llanos, E. M. Kinetics of phenylurea herbicides oxidation by Fenton and photo-Fenton processes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 82, n. 1, p. 65-73, 2007.
- Bergström, L. F. Symposium 2 Part 2: Food Production for a Growing World Population. **Journal of food science**, v. 69, n. 9, p. R181-R184, 2004.
- Bharathi, K.; Ramesh, S. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. **Applied Water Science**, v. 3, n. 4, p. 773-790, 2013.
- Bhatti, H. N.; Mumtaz, B.; Hanif, M. A.; Nadeem, R. Removal of Zn(II) ions from aqueous solution using Moringa oleifera Lam. (horseradish tree) biomass. **Process Biochemistry**, v. 42, n. 4, p. 547-553, 2007.
- Bhuptawat, H.; Folkard, G. K.; Chaudhari, S. Innovative physico-chemical treatment of wastewater incorporating Moringa oleifera seed coagulant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, n. 1, p. 477-482, 2007.
- Blanchard, P.; Lerch, R. Watershed vulnerability to losses of agricultural chemicals: Interactions of chemistry, hydrology, and land-use. **Environmental science & technology**, v. 34, n. 16, p. 3315-3322, 2000.
- Boeriu, C. G.; Bravo, D.; Gosselink, R. J. A.; Van Dam, J. E. G. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 2, p. 205-218, 2004.

Bortoluzzi, E. C.; Rheinheimer, D. D. S.; Gonçalves, C. S.; Pellegrini, J. B.; Zanella, R.; Copetti, A. C. Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 4, p. 881-887, 2006.

Boxall, A. B. A.; Comber, S. D.; Conrad, A. U.; Howcroft, J.; Zaman, N. Inputs, Monitoring and Fate Modelling of Antifouling Biocides in UK Estuaries. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 11, p. 898-905, 2000.

Brasil. Portaria nº 2.914 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. **Diário Oficial da União**, 2011.

Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.

Buchanan, I.; Liang, H. C.; Liu, Z. K.; Razaviarani, V.; Rahman, M. Z. Pesticides and Herbicides. **Water Environment Research**, v. 82, n. 10, p. 1594-1693, Oct 2013.

Camenzuli, L.; Scheringer, M.; Gaus, C.; Ng, C. A.; Hungerbühler, K. Describing the environmental fate of diuron in a tropical river catchment. **Science of The Total Environment**, v. 440, p. 178-185, 2012.

Cantarutti, T. F. P.; Araújo, S. L. D.; Rossi, S. C.; Salsenter, P. Resíduos de pesticidas em alimentos. **Rev. Ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 18, p. 9-16, 2008.

Cardoso, A. P. F.; Ihlaseh Catalano, S. M.; Da Rocha, M. S.; Nascimento E Pontes, M. G.; De Camargo, J. L. V.; De Oliveira, M. L. C. S. Dose–response of diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea] in the urothelial mucosa of Wistar rats. **Toxicology**, v. 312, p. 1-5, 2013.

Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Royer, B.; Bach, M. V.; Dotto, G. L.; Pinto, L. a. A.; Calvete, T. Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241–242, p. 146-153, 2012.

Carraro, G. Agrotóxico e meio ambiente: uma proposta de ensino de ciências e química. **Porto Alegre: Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 1997.

Carrier, M.; Besson, M.; Guillard, C.; Gonze, E. Removal of herbicide diuron and thermal degradation products under Catalytic Wet Air Oxidation conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, n. 1–2, p. 275-283, 2009.

Carrier, M.; Guillard, C.; Besson, M.; Bordes, C.; Chermette, H. Photocatalytic degradation of diuron: experimental analyses and simulation of HO radical attacks by density functional theory calculations. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 22, p. 6365-6374, 2009.

- Castro, Í. B.; Westphal, E.; Fillmann, G. Tintas anti-incrustantes de terceira geração: novos biocidas no ambiente aquático. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1021-1031, 2011.
- Chen, G.-C.; Shan, X.-Q.; Pei, Z.-G.; Wang, H.; Zheng, L.-R.; Zhang, J.; Xie, Y.-N. Adsorption of diuron and dichlobenil on multiwalled carbon nanotubes as affected by lead. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, n. 1-3, p. 156-163, 2011.
- Chen, W.-H.; Young, T. M. Influence of nitrogen source on NDMA formation during chlorination of diuron. **Water Research**, v. 43, n. 12, p. 3047-3056, 2009.
- Cooney, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. CRC Press, 1998.
- Crist, R. H.; Martin, J. R.; Crist, D. R. Interaction of metal ions with acid sites of biosorbents peat moss and *Vaucheria* and model substances alginic and humic acids. **Environmental science & technology**, v. 33, n. 13, p. 2252-2256, 1999.
- Cunico, M.; Cunico, M.; Miguel, O.; Zawadzki, S.; Peralta-Zamora, P.; Volpato, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, v. 9, n. 1, 2008.
- Davis, A. M.; Thorburn, P. J.; Lewis, S. E.; Bainbridge, Z. T.; Attard, S. J.; Milla, R.; Brodie, J. E. Environmental impacts of irrigated sugarcane production: Herbicide run-off dynamics from farms and associated drainage systems. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 180, p. 123-135, 2013.
- Davis, T. A.; Volesky, B.; Mucci, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**, v. 37, n. 18, p. 4311-4330, 2003.
- De Carvalho Dores, E. F. G.; De-Lamonica-Freire, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso-análise preliminar. **Quim. Nova**, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.
- De Carvalho, T. E. M.; Fungaro, D. A.; De Carvalho Izidoro, J. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.
- Dellamatrice, P. M.; Monteiro, R. T. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 12, p. 1296-1301, 2014.
- Demirbaş, E. Adsorption of cobalt (II) ions from aqueous solution onto activated carbon prepared from hazelnut shells. **Adsorption Science & Technology**, v. 21, n. 10, p. 951-963, 2003.
- Detoc, S. Contamination des eaux par les pesticides: bilan national des données 1998-1999. **Ingénieries-EAT, n spécial Phytosanitaires: transferts, diagnostic et solutions correctives. Ifen Orleans**, p. 15-21, 2001.

- Dhakar, R. C.; Maurya, S. D.; Pooniya, B. K.; Bairwa, N.; Gupta, M. Moringa: The herbal gold to combat malnutrition. **Chronicles of Young Scientists**, v. 2, n. 3, p. 119, 2011.
- Di Bernardo Dantas, A.; Paschoalato, C.; Martinez, M.; Ballejo, R.; Di Bernardo, L. Removal of diuron and hexazinone from Guarany aquifer groundwater. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 3, p. 415-424, 2011.
- Do Nascimento, R. F.; De Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; De Quadros Melo, D.; Raulino, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Biblioteca de Ciências e Tecnologia**, 2014.
- Dogan, H. Preparation and characterization of calcium alginate-based composite adsorbents for the removal of Cd, Hg, and Pb ions from aqueous solution. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 94, n. 3, p. 482-499, 2012/03/01 2012.
- Dubinin, M.; Radushkevich, L. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. **Chem. Zentr**, v. 1, n. 1, p. 875, 1947.
- Duke, N. C. Corrections and updates to the article by Duke et al. (2005) reporting on the unusual occurrence and cause of dieback of the common mangrove species, *Avicennia marina*, in NE Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 56, n. 9, p. 1668-1670, 2008.
- Duke, N. C.; Bell, A. M.; Pederson, D. K.; Roelfsema, C. M.; Bengtson Nash, S. Herbicides implicated as the cause of severe mangrove dieback in the Mackay region, NE Australia: consequences for marine plant habitats of the GBR World Heritage Area. **Marine Pollution Bulletin**, v. 51, n. 1-4, p. 308-324, 2005.
- Ebrahimi, A.; Ehteshami, M.; Dahrazma, B. Isotherm and kinetic studies for the biosorption of cadmium from aqueous solution by *Alhaji maurorum* seed. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 98, p. 374-382, 2015.
- Edelahi, M. C.; Oturan, N.; Oturan, M. A.; Padellec, Y.; Bermond, A.; El Kacemi, K. Degradation of diuron by the electro-Fenton process. **Environmental Chemistry Letters**, v. 1, n. 4, p. 233-236, 2003.
- 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.
- Febrianto, J.; Kosasih, A. N.; Sunarso, J.; Ju, Y.-H.; Indraswati, N.; Ismadji, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009.
- Feng, J.; Zheng, Z.; Luan, J.; Zhang, J.; Wang, L. Degradation of diuron in aqueous solution by ozonation. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 43, n. 7, p. 576-587, 2008.

Folkard, G.; Sutherland, J. Moringa oleifera un árbol con enormes potencialidades. **Agroforestry Today**, v. 8, n. 3, p. 5-8, 1996.

Fomina, M.; Gadd, G. M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 3-14, 2014.

Fontecha-Cámara, M.; López-Ramón, M.; Alvarez-Merino, M.; Moreno-Castilla, C. Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber. **Langmuir**, v. 23, n. 3, p. 1242-1247, 2007.

Freundlich, H. Uber die adsorption in losungen [Adsorption in solution]” Zeitschrift für Physikalische Chemie, 57. 1906.

Gadd, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 1, p. 13-28, 2009.

Garcia, D. B.; Alves, S. N. R.; Cason, J. B.; Christoffoleti, P. J. Lixiviação de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em formulação comercial e isoladamente em dois solos contrastantes. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 11, n. 2, p. 222-230, 2012.

Gebrekidan, A.; Teferi, M.; Asmelash, T.; Gebrehiwet, K.; Hadera, A.; Amare, K.; Deckers, J.; Van Der Bruggen, B. Acacia etbaica as a Potential Low-Cost Adsorbent for Removal of Organochlorine Pesticides from Water. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 7, n. 03, p. 278, 2015.

Ghini, R.; Bettiol, W. Proteção de plantas na agricultura sustentável. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 61-70, 2000.

Giacomazzi, S.; Cochet, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. **Chemosphere**, v. 56, n. 11, p. 1021-1032, 2004.

Gibson, G.; Koifman, S. Agricultural toxic use and temporal distribution of male birth rate in the state of Paraná, Brazil. **Revista Panamericana de Salud Pública**, v. 24, n. 4, p. 240-247, 2008.

Gomide, R., Ed. **Operações Unitárias**. Operações de transferência de massa. São Paulo, v.4º, Operações de transferência de massa, 1ª ed. 1988.

Goody, D. C.; Chilton, P. J.; Harrison, I. A field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil. **Science of The Total Environment**, v. 297, n. 1-3, p. 67-83, 2002.

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.

Hance, R. Influence of pH, exchangeable cation and the presence of organic matter on the adsorption of some herbicides by montmorillonite. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 49, n. 3, p. 357-364, 1969.

Hartemink, A. E. Sugarcane for bioethanol: soil and environmental issues. **Advances in Agronomy**, v. 99, p. 125-182, 2008.

Haynes, D.; Müller, J.; Carter, S. Pesticide and Herbicide Residues in Sediments and Seagrasses from the Great Barrier Reef World Heritage Area and Queensland Coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 41, n. 7-12, p. 279-287, 2000.

Haynes, D.; Ralph, P.; Prange, J.; Dennison, B. The Impact of the Herbicide Diuron on Photosynthesis in Three Species of Tropical Seagrass. **Marine Pollution Bulletin**, v. 41, n. 7-12, p. 288-293, 2000.

Helen Kalavathy, M.; Miranda, L. R. Moringa oleifera—A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 188-199, 2010.

Ho, Y.-S. Comments on “Chitosan functionalized with 2 [-bis-(pyridylmethyl) aminomethyl] 4-methyl-6-formyl-phenol: equilibrium and kinetics of copper (II) adsorption”. **Polymer**, v. 46, n. 5, p. 1451-1452, 2005.

\_\_\_\_\_. Comment on equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper(II) on chitosan and chitosan/PVA beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 38, n. 2, p. 148-149, 2006.

Ho, Y.; Ng, J.; McKay, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. **Separation & Purification Reviews**, v. 29, n. 2, p. 189-232, 2000.

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

\_\_\_\_\_. The sorption of lead(II) ions on peat. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 578-584, 1999b.

Holmes, G. Australia's pesticide environmental risk assessment failure: The case of diuron and sugarcane. **Marine Pollution Bulletin**, v. 88, n. 1-2, p. 7-13, 2014.

Huovinen, M.; Loikkanen, J.; Naarala, J.; Vähäkangas, K. Toxicity of diuron in human cancer cells. **Toxicology in Vitro**, v. 29, n. 7, p. 1577-1586, 2015.

I.B.G.E., I. B. D. G. E. E. **Indicadores de desenvolvimento sustentável: Brasil 2008**. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2008.

Ihlaseh-Catalano, S. M.; Bailey, K. A.; Cardoso, A. P. F.; Ren, H.; Fry, R. C.; Camargo, J. L. V. D.; Wolf, D. C. Dose and temporal effects on gene expression profiles of urothelial cells from rats exposed to diuron. **Toxicology**, v. 325, p. 21-30, 2014.

- Jones, R. The ecotoxicological effects of Photosystem II herbicides on corals. **Marine Pollution Bulletin**, v. 51, n. 5, p. 495-506, 2005.
- Junior, G.; Affonso, C.; Meneghel, A. P.; Rubio, F.; Strey, L.; Dragunski, D. C.; Coelho, G. F. Applicability of *Moringa oleifera* Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 1, p. 94-99, 2013.
- Kalavathy, M. H.; Miranda, L. R. *Moringa oleifera*—A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 188-199, 2010.
- Katsumata, H.; Sada, M.; Nakaoka, Y.; Kaneco, S.; Suzuki, T.; Ohta, K. Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO<sub>2</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 1081-1087, 2009.
- Kennedy, K.; Schroeder, T.; Shaw, M.; Haynes, D.; Lewis, S.; Bentley, C.; Paxman, C.; Carter, S.; Brando, V. E.; Bartkow, M.; Hearn, L.; Mueller, J. F. Long term monitoring of photosystem II herbicides – Correlation with remotely sensed freshwater extent to monitor changes in the quality of water entering the Great Barrier Reef, Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 65, n. 4-9, p. 292-305, 2012.
- Khoramzadeh, E.; Nasernejad, B.; Halladj, R. Mercury biosorption from aqueous solutions by Sugarcane Bagasse. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 2, p. 266-269, 2013.
- Köck-Schulmeyer, M.; Ginebreda, A.; González, S.; Cortina, J. L.; De Alda, M. L.; Barceló, D. Analysis of the occurrence and risk assessment of polar pesticides in the Llobregat River Basin (NE Spain). **Chemosphere**, v. 86, n. 1, p. 8-16, 2012.
- Kratochvil, D.; Volesky, B. Biosorption of Cu from ferruginous wastewater by algal biomass. **Water Research**, v. 32, n. 9, p. 2760-2768, 1998.
- Kromer, T.; Ophoff, H.; Stork, A.; Führ, F. Photodegradation and volatility of pesticides. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 11, n. 2, p. 107-120, 2004.
- Kumari, P.; Sharma, P.; Srivastava, S.; Srivastava, M. M. Biosorption studies on shelled *Moringa oleifera* Lamarck seed powder: Removal and recovery of arsenic from aqueous system. **International Journal of Mineral Processing**, v. 78, n. 3, p. 131-139, 2006.
- Kwaambwa, H. M.; Maikokera, R. A fluorescence spectroscopic study of a coagulating protein extracted from *Moringa oleifera* seeds. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 60, n. 2, p. 213-220, 2007.
- Lagergren, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. 1898.

Lamoree, M. H.; Swart, C. P.; Van Der Horst, A.; Van Hattum, B. Determination of diuron and the antifouling paint biocide Irgarol 1051 in Dutch marinas and coastal waters. **Journal of Chromatography A**, v. 970, n. 1–2, p. 183-190, 2002.

Langmuir, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, 1916.

Lapworth, D. J.; Gooddy, D.; Stuart, M.; Chilton, P.; Cachandt, G.; Knapp, M.; Bishop, S. Pesticides in groundwater: some observations on temporal and spatial trends. **Water and Environment Journal**, v. 20, n. 2, p. 55-64, 2006.

Lewis, S. E.; Brodie, J. E.; Bainbridge, Z. T.; Rohde, K. W.; Davis, A. M.; Masters, B. L.; Maughan, M.; Devlin, M. J.; Mueller, J. F.; Schaffelke, B. Herbicides: A new threat to the Great Barrier Reef. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 8–9, p. 2470-2484, 2009.

Lewis, S. E.; Schaffelke, B.; Shaw, M.; Bainbridge, Z. T.; Rohde, K. W.; Kennedy, K.; Davis, A. M.; Masters, B. L.; Devlin, M. J.; Mueller, J. F.; Brodie, J. E. Assessing the additive risks of PSII herbicide exposure to the Great Barrier Reef. **Marine Pollution Bulletin**, v. 65, n. 4–9, p. 280-291, 2012.

Louchart, X.; Voltz, M.; Andrieux, P. Dynamique de la mobilisation et du transfert du diuron par ruissellement. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science**, v. 331, n. 7, p. 475-481, 2000.

Madhava Rao, M.; Ramesh, A.; Purna Chandra Rao, G.; Sessaiah, K. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1–3, p. 123-129, 2006.

Maksin, D. D.; Kljajević, S. O.; Đolić, M. B.; Marković, J. P.; Ekmešćić, B. M.; Onjia, A. E.; Nastasović, A. B. Kinetic modeling of heavy metal sorption by vinyl pyridine based copolymer. **Hemijaska industrija**, v. 66, n. 6, p. 795-804, 2012.

Malato, S.; Cáceres, J.; Fernández-Alba, A.; Piedra, L.; Hernando, M.; Agüera, A.; Vial, J. Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: evaluation of main intermediates and toxicity. **Environmental science & technology**, v. 37, n. 11, p. 2516-2524, 2003.

Manique, M. C.; Faccini, C. S.; Onorevoli, B.; Benvenuti, E. V.; Caramão, E. B. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 56-61, 2012.

Maqueda, C.; Dos Santos Afonso, M.; Morillo, E.; Torres Sánchez, R. M.; Perez-Sayago, M.; Undabeytia, T. Adsorption of diuron on mechanically and thermally treated montmorillonite and sepiolite. **Applied Clay Science**, v. 72, p. 175-183, 2013.

Marandi, R.; Sepehr, S. M. B. Removal of Orange 7 Dye from Wastewater Used by Natural Adsorbent of Moringa oleifera Seeds. **American Journal of Environmental Engineering**, v. 1, n. 1, p. 1-9, 2011.

- Mataka, L.; Sajidu, S.; Masamba, W.; Mwatseteza, J. Cadmium sorption by Moringa stemopetala and Moringa oleifera seed powders: Batch, time, temperature, pH and adsorption isotherm studies. 2010.
- Matouq, M.; Jildeh, N.; Qtaishat, M.; Hindiyeh, M.; Al Syouf, M. Q. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 775-784, 2015.
- Mckay, G.; Otterburn, M. S.; Sweeney, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents—III. Silica: Rate processes. **Water Research**, v. 14, n. 1, p. 15-20, 1980.
- Mcmahon, K.; Nash, S. B.; Eaglesham, G.; Müller, J. F.; Duke, N. C.; Winderlich, S. Herbicide contamination and the potential impact to seagrass meadows in Hervey Bay, Queensland, Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 51, n. 1, p. 325-334, 2005.
- Michalak, I.; Chojnacka, K.; Witek-Krowiak, A. State of the art for the biosorption process—a review. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 170, n. 6, p. 1389-1416, 2013.
- Mimura, A. M. S.; Vieira, T. D. A.; Martelli, P. B.; Gorgulho, H. D. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.
- Mitch, W. A.; Sharp, J. O.; Trussell, R. R.; Valentine, R. L.; Alvarez-Cohen, L.; Sedlak, D. L. N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review. **Environmental Engineering Science**, v. 20, n. 5, p. 389-404, 2003.
- Mitrogiannis, D.; Markou, G.; Çelekli, A.; Bozkurt, H. Biosorption of methylene blue onto *Arthrospira platensis* biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 670-680, 2015.
- Mittal, A.; Gupta, V. K.; Malviya, A.; Mittal, J. Process development for the batch and bulk removal and recovery of a hazardous, water-soluble azo dye (Metanil Yellow) by adsorption over waste materials (Bottom Ash and De-Oiled Soya). **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 2-3, p. 821-832, 2008.
- Molozzi, J.; Pinheiro, A.; Silva, M. D. Qualidade da água em diferentes estádios de desenvolvimento do arroz irrigado. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 41, n. 9, p. 1393-1398, 2006.
- Morandi, M.; Bettiol, W. Biocontrole de Doenças de Plantas Usos e Perspectivas. **MORANDI, MA B.; BETTIOL, W. Controle Biológico de Plantas no Brasil**, v. 1, p. 300-334, 2009.
- Moreira, J. C.; Peres, F.; Simões, A. C.; Pignati, W. A.; De Carvalho Dores, E.; Vieira, S. N.; Strüssmann, C.; Mott, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. 2012.

Nam, S.-W.; Choi, D.-J.; Kim, S.-K.; Her, N.; Zoh, K.-D. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, p. 144-152, 2014.

Ndibewu, P. P.; Mnisi, R. L.; Mokgalaka, S. N.; Mccrindle, R. I. Heavy Metal Removal in Aqueous Systems Using Moringa oleifera: A Review. **Journal of Materials Science and Engineering B**, v. 1, n. 6, p. 843-853, 2011.

Negri, A.; Vollhardt, C.; Humphrey, C.; Heyward, A.; Jones, R.; Eaglesham, G.; Fabricius, K. Effects of the herbicide diuron on the early life history stages of coral. **Marine Pollution Bulletin**, v. 51, n. 1-4, p. 370-383, 2005.

Negri, A. P.; Flores, F.; Mercurio, P.; Mueller, J. F.; Collier, C. J. Lethal and sub-lethal chronic effects of the herbicide diuron on seagrass. **Aquatic Toxicology**, v. 165, p. 73-83, 2015.

Neto, M. D. L. F.; Sarcinelli, P. D. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Eng Sanit Ambient**, v. 14, n. 1, p. 69-78, 2009.

Ojeda, J. J.; Dittrich, M. Fourier transform infrared spectroscopy for molecular analysis of microbial cells. In: (Ed.). **Microbial Systems Biology**: Springer, 2012. p.187-211.

Okamura, H.; Aoyama, I.; Ono, Y.; Nishida, T. Antifouling herbicides in the coastal waters of western Japan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 47, n. 1-6, p. 59-67, 2003.

Okamura, H.; Watanabe, T.; Aoyama, I.; Hasobe, M. Toxicity evaluation of new antifouling compounds using suspension-cultured fish cells. **Chemosphere**, v. 46, n. 7, p. 945-951, 2002.

Oturan, M. A.; Edelahi, M. C.; Oturan, N.; El Kacemi, K.; Aaron, J.-J. Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, n. 1-2, p. 82-89, 2010.

Oturan, M. A.; Oturan, N.; Edelahi, M. C.; Podvorica, F. I.; Kacemi, K. E. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 1, p. 127-135, 2011.

Oturan, N.; Trajkovska, S.; Oturan, M. A.; Couderchet, M.; Aaron, J.-J. Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton". **Chemosphere**, v. 73, n. 9, p. 1550-1556, 2008.

Park, D.; Yun, Y.-S.; Jo, J. H.; Park, J. M. Biosorption process for treatment of electroplating wastewater containing Cr (VI): Laboratory-scale feasibility test. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 45, n. 14, p. 5059-5065, 2006.

Parliament, E. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing. **Official Journal of the European Union**, L, v. 348, p. 84-97, 2008.

Paterlini, W. C.; Nogueira, R. F. P. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2, 4-D. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1107-1116, 2005.

Peres, F.; Moreira, J. C. Saúde e ambiente em sua relação com o consumo de agrotóxicos em um pólo agrícola do Estado do Rio de Janeiro, Brasil Health, environment, and pesticide use in a farming area in Rio de Janeiro State, Brazil. **Cad. Saúde Pública**, v. 23, n. Sup 4, p. S612-S621, 2007.

Peres, F.; Moreira, J. C.; Dubois, G. S.; Peres, F.; Moreira, J. Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema. **Peres F, Moreira JC, organizadores. É veneno ou é remédio**, p. 21-41, 2003.

Pinheiro, A.; Moraes, J. C.; Silva, M. D. Pesticidas no perfil de solos em áreas de plantação de cebolas em Ituporanga, SC. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 5, p. 533-538, 2011.

Pinheiro, A.; Rosa, F. D. C. Classificação dos pesticidas usados na bacia hidrográfica do Itajaí (SC) quanto ao risco de degradação dos recursos hídricos. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 18, 2008.

Pinto, C. E.; Farias, D. F.; Carvalho, A. F.; Oliveira, J. T.; Pereira, M. L.; Grangeiro, T. B.; Freire, J. E.; Viana, D. A.; Vasconcelos, I. M. Food safety assessment of an antifungal protein from *Moringa oleifera* seeds in an agricultural biotechnology perspective. **Food and Chemical Toxicology**, 2015.

Poumaye, N.; Mabingui, J.; Lutgen, P.; Bigan, M. Contribution to the clarification of surface water from the *Moringa oleifera*: Case M'Poko River to Bangui, Central African Republic. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 12, p. 2346-2352, 2012.

Quiñones, D. H.; Rey, A.; Álvarez, P. M.; Beltrán, F. J.; Li Puma, G. Boron doped TiO<sub>2</sub> catalysts for photocatalytic ozonation of aqueous mixtures of common pesticides: Diuron, o-phenylphenol, MCPA and terbuthylazine. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 74-81, 2015.

Ramos, H. H.; Maziero, J. V.; Yanai, K.; Corrêa, I. M.; Severino, F. J.; Kanno, O. Y.; Martins, P. S.; Mura, C.; Morgano, M. A. Dermal exposure of pesticide applicator in grapes crop, with different sprayers. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 6, n. 1, p. 175-179, 2002.

Rangabhashiyam, S.; Anu, N.; Giri Nandagopal, M. S.; Selvaraju, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 398-414, 2014.

- Reddy, D. H. K.; Harinath, Y.; Seshaiyah, K.; Reddy, A. V. R. Biosorption of Pb(II) from aqueous solutions using chemically modified *Moringa oleifera* tree leaves. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 626-634, 2010a.
- Reddy, D. H. K.; Seshaiyah, K.; Reddy, A. V. R.; Rao, M. M.; Wang, M. C. Biosorption of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 831-838, 2010b.
- Reddy, D. H. K.; Ramana, D. K. V.; Seshaiyah, 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.
- Ribeiro, D. H. B.; Vieira, E. Avaliação do potencial de impacto dos agrotóxicos no meio ambiente. **Centro de P&D de Proteção Ambiental**, n. 124, 2010.
- Ribeiro, E. P.; De Lima, M. S.; Nóbrega, R. S. Segurança e saúde do aplicador de agrotóxicos: agricultores do município de São Joaquim do Monte-PE. **Revista de Geografia (UFPE)**, v. 31, n. 1, 2014.
- Ribeiro, M. L.; Lourencetti, C.; Pereira, S. Y.; De Marchi, M. R. R. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 688, 2007.
- Rissato, S. R.; Libânio, M.; Giafferis, G. P.; Gerenutti, M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). **Química Nova**, v. 27, p. 739-743, 2004.
- Rocha, P.; Faria, A.; Borges, L.; Silva, L.; Silva, A.; Ferreira, E. Sorption and desorption of diuron in four brazilian latosols. **Planta Daninha**, v. 31, n. 1, p. 231-238, 2013.
- Rosas, J. M.; Vicente, F.; Saguillo, E. G.; Santos, A.; Romero, A. Remediation of soil polluted with herbicides by Fenton-like reaction: Kinetic model of diuron degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 252-260, 2014.
- Sakaliene, O.; Papiernik, S. K.; Koskinen, W. C.; Spokas, K. A. Sorption and predicted mobility of herbicides in Baltic soils. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 42, n. 6, p. 641-647, 2007.
- Salleh, M. a. M.; Mahmoud, D. K.; Karim, W. a. W. A.; Idris, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, 2011.
- Salman H. Abbas, I. M. I., Tarek M. Mostafa, Abbas H. Sulaymon. Biosorption of Heavy Metals: A Review. **Journal of Chemical Science and Technology**, v. 3, n. 4, p. 74-102, 2014.
- Salvestrini, S.; Di Cerbo, P.; Capasso, S. Kinetics of the chemical degradation of diuron. **Chemosphere**, v. 48, n. 1, p. 69-73, 2002.

Salvestrini, S.; Leone, V.; Iovino, P.; Canzano, S.; Capasso, S. Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 68, p. 310-316, 2014.

Sanches, S. M.; De Campos, S. X.; Vieira, E. M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 13, p. 54, 2003.

Scheufele, F. B.; Módenes, A. N.; Borba, C. E.; Ribeiro, C.; Espinoza-Quiñones, F. R.; Bergamasco, R.; Pereira, N. C. Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1328-1341, 2016.

Schulz, R. Using a freshwater amphipod in situ bioassay as a sensitive tool to detect pesticide effects in the field. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 22, n. 5, p. 1172-1176, 2003.

Sharma, P.; Kumari, P.; Srivastava, M. M.; Srivastava, S. Ternary biosorption studies of Cd(II), Cr(III) and Ni(II) on shelled Moringa oleifera seeds. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 2, p. 474-477, 2007.

Shaw, M.; Furnas, M. J.; Fabricius, K.; Haynes, D.; Carter, S.; Eaglesham, G.; Mueller, J. F. Monitoring pesticides in the Great Barrier Reef. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 1, p. 113-122, 2010.

Sheng, G.; Yang, Y.; Huang, M.; Yang, K. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. **Environmental Pollution**, v. 134, n. 3, p. 457-463, 2005.

Shin, E. W.; Rowell, R. M. Cadmium ion sorption onto lignocellulosic biosorbent modified by sulfonation: the origin of sorption capacity improvement. **Chemosphere**, v. 60, n. 8, p. 1054-1061, 2005.

Silva Guillarduci, V. V.; Mesquita, J. P.; Martelli, P. B.; Fátima Gorgulho, H. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

Silva, J. L. B. C.; Lima Pequeno, O. T. B.; Rocha, L. K. S.; De Araújo, E. C. O.; Marciel, T. a. R.; Barros, A. J. M. Biossorção de metais pesados: uma revisão **Revista Saúde & Ciência Online**, v. 3, n. 3, p. 137-149, 2014.

Sing, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

Siqueira, S. L. D.; Kruse, M. H. L. Agrochemicals and human health: contributions of healthcare professionals. **Revista da Escola de Enfermagem da USP**, v. 42, n. 3, p. 584-590, 2008.

Srivastava, S.; Agrawal, S. B.; Mondal, M. K. Biosorption isotherms and kinetics on removal of Cr(VI) using native and chemically modified *Lagerstroemia speciosa* bark. **Ecological Engineering**, v. 85, p. 56-66, 2015.

Steffen, G. P. K.; Steffen, R. B.; Antonioli, Z. I. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **Tecno-Lógica**, v. 15, n. 1, p. 15-21, 2011.

Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M.; Gomes, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

Temkin, M.; Pyzhev, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. **Acta physiochim. URSS**, v. 12, n. 3, p. 217-222, 1940.

Thomas, K. V.; Mchugh, M.; Waldock, M. Antifouling paint booster biocides in UK coastal waters: inputs, occurrence and environmental fate. **Science of The Total Environment**, v. 293, n. 1-3, p. 117-127, 2002.

Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

Thurman, E. M.; Bastian, K. C.; Mollhagen, T. Occurrence of cotton herbicides and insecticides in playa lakes of the High Plains of West Texas. **Science of The Total Environment**, v. 248, n. 2-3, p. 189-200, 2000.

Tixier, C.; Bogaerts, P.; Sancelme, M.; Bonnemoy, F.; Twagilimana, L.; Cuer, A.; Bohatier, J.; Veschambre, H. Fungal biodegradation of a phenylurea herbicide, diuron: structure and toxicity of metabolites. **Pest Management Science**, v. 56, n. 5, p. 455-462, 2000.

Tixier, C.; Sancelme, M.; Bonnemoy, F.; Cuer, A.; Veschambre, H. Degradation products of a phenylurea herbicide, diuron: synthesis, ecotoxicity, and biotransformation. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 20, n. 7, p. 1381-1389, 2001.

Usepa, U. E. P. A. **Carcinogenicity Peer Review of Diuron Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances**. Washington  
Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances. 1997

Uslu, G.; Tanyol, M. Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead (II) and copper (II) ions onto *Pseudomonas putida*: Effect of temperature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1-3, p. 87-93, 2006.

Van't Hoff, J. H. **Etudes de dynamique chimique**. F. Muller & Company, 1884.

Velasco, L. O. M. D.; Capanema, L. X. D. L. O setor de agroquímicos. **BNDES Setorial, Rio de Janeiro**, n. 24, 2006.

- Vieira, A. M. S.; Vieira, M. F.; Silva, G. F.; Araújo, Á. A.; Fagundes-Klen, M. R.; Veit, M. T.; Bergamasco, R. Use of Moringa oleifera seed as a natural adsorbent for wastewater treatment. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 206, n. 1-4, p. 273-281, 2010.
- Vieira, E. D. O.; Prates, H. T.; Pereira, J. R.; Silva, G. F. D.; Duarte, F. V.; Neres, P. M. Assessment of carbofuran contamination in soil of the Irrigation District of Gorutuba. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 250-256, 2009.
- Vijayaraghavan, K.; Yun, Y.-S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 266-291, 2008.
- Von Oepen, B.; Kördel, W.; Klein, W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106. **Chemosphere**, v. 22, n. 3-4, p. 285-304, 1991.
- Wang, F.; Tan, L.; Liu, Q.; Li, R.; Li, Z.; Zhang, H.; Hu, S.; Liu, L.; Wang, J. Biosorption characteristics of Uranium (VI) from aqueous solution by pollen pini. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 150, p. 93-98, 2015.
- Wang, W.; Liu, P.; Zhang, M.; Hu, J.; Xing, F. The Pore Structure of Phosphoaluminate Cement. 2012.
- Wasewar, K. L. Adsorption of metals onto tea factory waste: a review. **Int. J. Res. Rev. Appl. Sci**, v. 3, n. 3, p. 303, 2010.
- Witek-Krowiak, A.; Harikishore Kumar Reddy, D. Removal of microelemental Cr(III) and Cu(II) by using soybean meal waste – Unusual isotherms and insights of binding mechanism. **Bioresource Technology**, v. 127, p. 350-357, 2013.
- Yang, T.; Lua, A. C. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 267, n. 2, p. 408-417, 2003.
- Yao, Y.; Harner, T.; Blanchard, P.; Tuduri, L.; Waite, D.; Poissant, L.; Murphy, C.; Belzer, W.; Aulagnier, F.; Sverko, E. Pesticides in the atmosphere across Canadian agricultural regions. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 16, p. 5931-5937, 2008.
- Yuh-Shan, H. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004.
- Yuvaraja, G.; Krishnaiah, N.; Subbaiah, M. V.; Krishnaiah, A. Biosorption of Pb(II) from aqueous solution by Solanum melongena leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 114, p. 75-81, 2014.
- Zemmouri, H.; Lounic, H.; Mameri, N. Application of Moringa oleifera Seed in Removing Colloids from Turbid Wastewater. **World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering**, v. 9, n. 7, p. 760-763, 2015.

Zhao, X.; Ouyang, W.; Hao, F.; Lin, C.; Wang, F.; Han, S.; Geng, X. Properties comparison of biochars from corn straw with different pretreatment and sorption behaviour of atrazine. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 338-344, 2013.

Zhou, L.; Zheng, W.; Ji, Y.; Zhang, J.; Zeng, C.; Zhang, Y.; Wang, Q.; Yang, X. Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic(III) and diuron in aquatic system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, Part 2, p. 422-430, 2013.

## APÊNDICES

**Apêndice 1:** Resultado do planejamento estatístico para a semente de *M. oleifera*

Ensaio	Massa (g)	Granulometria (mm)	pH	T (°C)	Velocidade de agitação (RPM)	Concentração final de diuron	Eficiência de remoção (%)	Desvio Padrão
0	0,3	0,3	7	35	150	3,29	33,54	0,080
Dup.	0,3	0,3	7	35	150	3,21	35,15	0,080
Trip.	0,3	0,3	7	35	150	3,13	36,77	0,080
1	0,1	0,15	4	25	200	2,67	46,49	0,064
Dup.	0,1	0,15	4	25	200	2,58	48,30	0,064
2	0,5	0,15	4	25	100	4,06	18,64	0,035
Dup.	0,5	0,15	4	25	100	4,01	19,64	0,035
3	0,1	0,5	4	25	100	2,65	47,11	0,000
Dup.	0,1	0,5	4	25	100	2,65	47,11	0,000
4	0,5	0,5	4	25	200	4,28	14,57	0,191
Dup.	0,5	0,5	4	25	200	4,01	19,96	0,191
5	0,1	0,15	10	25	200	4,02	19,44	0,057
Dup.	0,1	0,15	10	25	200	3,94	21,04	0,057
6	0,5	0,15	10	25	100	2,76	44,69	0,007
Dup.	0,5	0,15	10	25	100	2,75	44,89	0,007
7	0,1	0,5	10	25	100	4,01	19,96	0,021

Dup.	0,1	0,5	10	25	100	3,98	20,56	0,021
8	0,5	0,5	10	25	200	2,51	49,90	0,078
Dup.	0,5	0,5	10	25	200	2,62	47,70	0,078
9	0,1	0,15	4	45	200	1,85	60,13	0,021
Dup.	0,1	0,15	4	45	200	1,82	60,78	0,021
10	0,5	0,15	4	45	100	3,62	21,98	0,177
Dup.	0,5	0,15	4	45	100	3,87	16,59	0,177
11	0,1	0,5	4	45	100	2,44	52,71	0,148
Dup.	0,1	0,5	4	45	100	2,65	48,64	0,148
12	0,5	0,5	4	45	200	3,73	27,71	0,042
Dup.	0,5	0,5	4	45	200	3,79	26,55	0,042
13	0,1	0,15	10	45	200	2,90	37,50	0,042
Dup.	0,1	0,15	10	45	200	2,96	36,21	0,042
14	0,5	0,15	10	45	100	2,23	51,94	0,042
Dup.	0,5	0,15	10	45	100	2,29	50,65	0,042
15	0,1	0,5	10	45	100	3,28	36,43	0,085
Dup.	0,1	0,5	10	45	100	3,16	38,76	0,085
16	0,5	0,5	10	45	200	1,67	67,64	0,438
Dup.	0,5	0,5	10	45	200	2,29	65	0,0438

Dup.: duplicata  
Trip.: triplicata

$$Desvio\ Padr\tilde{a}o = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

**Apêndice 2:** Resultado do planejamento estatístico para a casca da semente de *M. oleifera*

<b>Ensaio</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Granulometria (mm)</b>	<b>pH</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Velocidade de agitação (RPM)</b>	<b>Concentração final de diuron</b>	<b>Eficiência de remoção (%)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
0	0,3	0,3	7	35	150	2,56	48,28	0,035
Dup.	0,3	0,3	7	35	150	2,53	48,89	0,035
Trip.	0,3	0,3	7	35	150	2,49	49,70	0,035
1	0,1	0,15	4	25	200	2,02	59,52	0,028
Dup.	0,1	0,15	4	25	200	1,98	60,32	0,028
2	0,5	0,15	4	25	100	3,82	23,45	0,071
Dup.	0,5	0,15	4	25	100	3,72	25,45	0,071
3	0,1	0,5	4	25	100	2,10	58,08	0,007
Dup.	0,1	0,5	4	25	100	2,11	57,88	0,007
4	0,5	0,5	4	25	200	3,96	20,96	0,064
Dup.	0,5	0,5	4	25	200	3,87	22,75	0,064
5	0,1	0,15	10	25	200	3,56	28,66	0,014
Dup.	0,1	0,15	10	25	200	3,58	28,26	0,014
6	0,5	0,15	10	25	100	2,00	59,92	0,064
Dup.	0,5	0,15	10	25	100	2,09	58,12	0,064
7	0,1	0,5	10	25	100	3,74	25,35	0,014
Dup.	0,1	0,5	10	25	100	3,76	24,95	0,014
8	0,5	0,5	10	25	200	1,86	62,87	0,007

Dup.	0,5	0,5	10	25	200	1,87	62,67	0,007
9	0,1	0,15	4	45	200	2,25	51,51	0,014
Dup.	0,1	0,15	4	45	200	2,27	51,08	0,014
10	0,5	0,15	4	45	100	3,71	20,04	0,014
Dup.	0,5	0,15	4	45	100	3,73	19,61	0,014
11	0,1	0,5	4	45	100	2,31	55,23	0,007
Dup.	0,1	0,5	4	45	100	2,30	55,43	0,007
12	0,5	0,5	4	45	200	3,90	24,42	0,177
Dup.	0,5	0,5	4	45	200	3,65	29,26	0,0177
13	0,1	0,15	10	45	200	3,47	25,22	0,014
Dup.	0,1	0,15	10	45	200	3,45	25,65	0,014
14	0,5	0,15	10	45	100	2,16	53,45	0,014
Dup.	0,5	0,15	10	45	100	2,18	53,02	0,014
15	0,1	0,5	10	45	100	3,60	30,23	0,014
Dup.	0,1	0,5	10	45	100	3,62	29,84	0,014
16	0,5	0,5	10	45	200	1,92	62,79	0,000
Dup.	0,5	0,5	10	45	200	1,92	62,79	0,000

Dup.: duplicata

Trip.: triplicata

$$Desvio\ Padr\tilde{a}o = \sqrt{\frac{\sum_1^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

**Apêndice 3:** Resultado do planejamento estatístico para a vagem de *M. oleifera*

Ensaio	Massa (g)	Granulometria (mm)	pH	T (°C)	Velocidade de agitação (RPM)	Concentração final de diuron	Eficiência de remoção (%)	Desvio Padrão
0	0,3	0,3	7	35	150	2,60	47,47	0,038
Dup.	0,3	0,3	7	35	150	2,66	46,26	0,038
Trip.	0,3	0,3	7	35	150	2,67	46,06	0,038
1	0,1	0,15	4	25	200	2,01	59,72	0,007
Dup.	0,1	0,15	4	25	200	2,02	59,52	0,007
2	0,5	0,15	4	25	100	3,71	25,65	0,071
Dup.	0,5	0,15	4	25	100	3,81	23,65	0,071
3	0,1	0,5	4	25	100	2,10	58,08	0,014
Dup.	0,1	0,5	4	25	100	2,08	58,48	0,014
4	0,5	0,5	4	25	200	3,85	23,15	0,000
Dup.	0,5	0,5	4	25	200	3,85	23,15	0,000
5	0,1	0,15	10	25	200	3,60	27,86	0,021
Dup.	0,1	0,15	10	25	200	3,63	27,25	0,021
6	0,5	0,15	10	25	100	2,19	56,11	0,007
Dup.	0,5	0,15	10	25	100	2,18	56,31	0,007
7	0,1	0,5	10	25	100	3,62	27,74	0,035
Dup.	0,1	0,5	10	25	100	3,67	26,75	0,035
8	0,5	0,5	10	25	200	2,09	58,28	0,042

Dup.	0,5	0,5	10	25	200	2,15	57,09	0,042
9	0,1	0,15	4	45	200	2,19	52,80	0,049
Dup.	0,1	0,15	4	45	200	2,26	51,29	0,049
10	0,5	0,15	4	45	100	3,98	14,22	0,156
Dup.	0,5	0,15	4	45	100	3,76	18,97	0,156
11	0,1	0,5	4	45	100	1,95	62,21	0,049
Dup.	0,1	0,5	4	45	100	1,88	63,57	0,049
12	0,5	0,5	4	45	200	3,45	33,14	0,057
Dup.	0,5	0,5	4	45	200	3,53	31,59	0,057
13	0,1	0,15	10	45	200	3,65	21,34	0,028
Dup.	0,1	0,15	10	45	200	3,69	20,47	0,028
14	0,5	0,15	10	45	100	2,13	54,09	0,064
Dup.	0,5	0,15	10	45	100	2,22	52,16	0,064
15	0,1	0,5	10	45	100	3,66	29,07	0,000
Dup.	0,1	0,5	10	45	100	3,66	29,07	0,000
16	0,5	0,5	10	45	200	2,16	58,14	0,028
Dup.	0,5	0,5	10	45	200	2,12	58,91	0,028

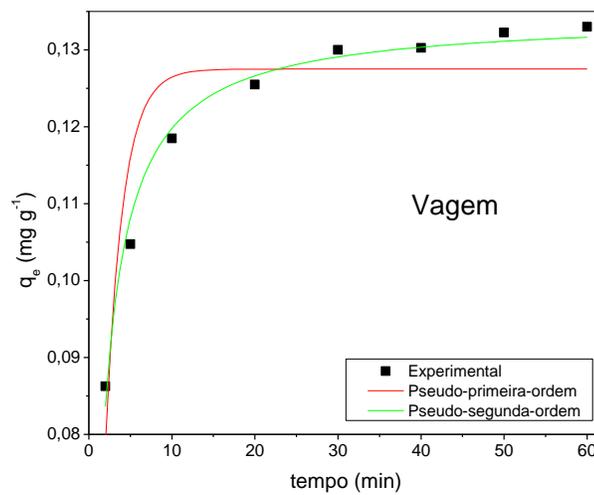
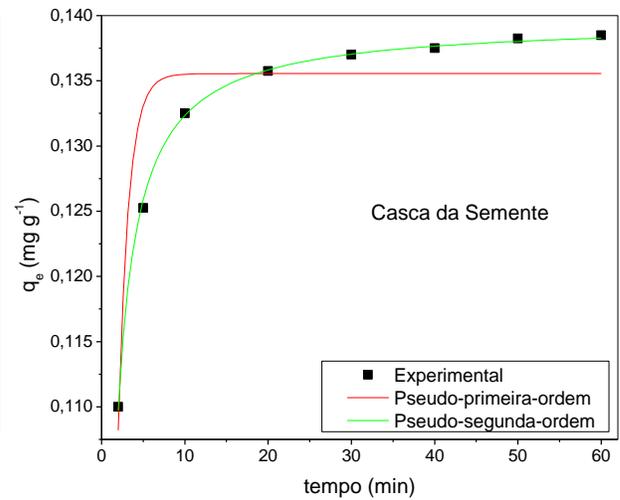
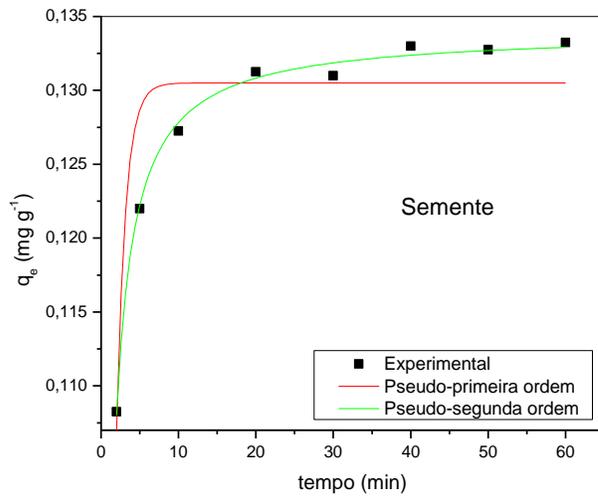
---

Dup.: duplicata

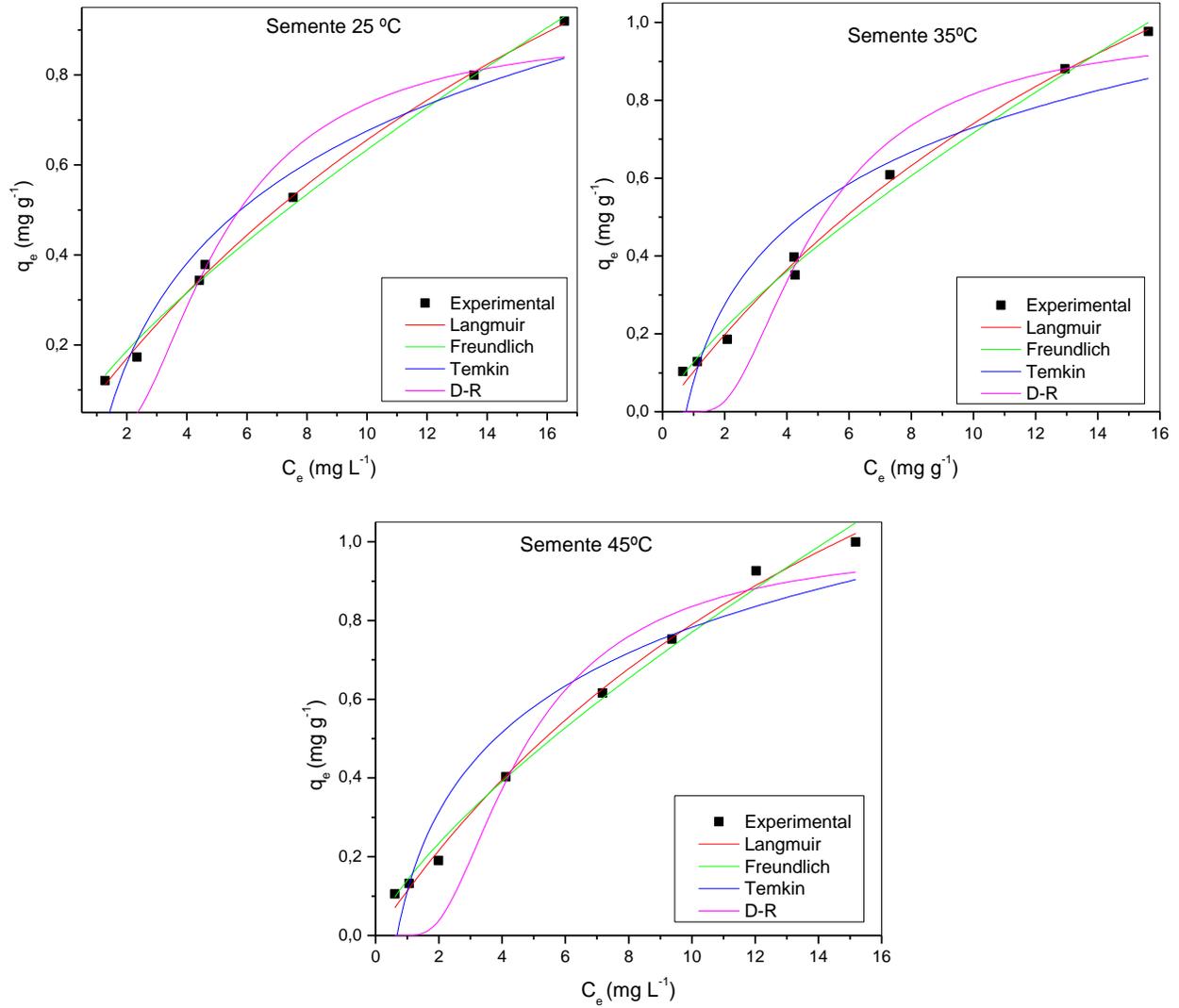
Trip.: triplicata

$$Desvio\ Padr\tilde{a}o = \sqrt{\frac{\sum_1^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

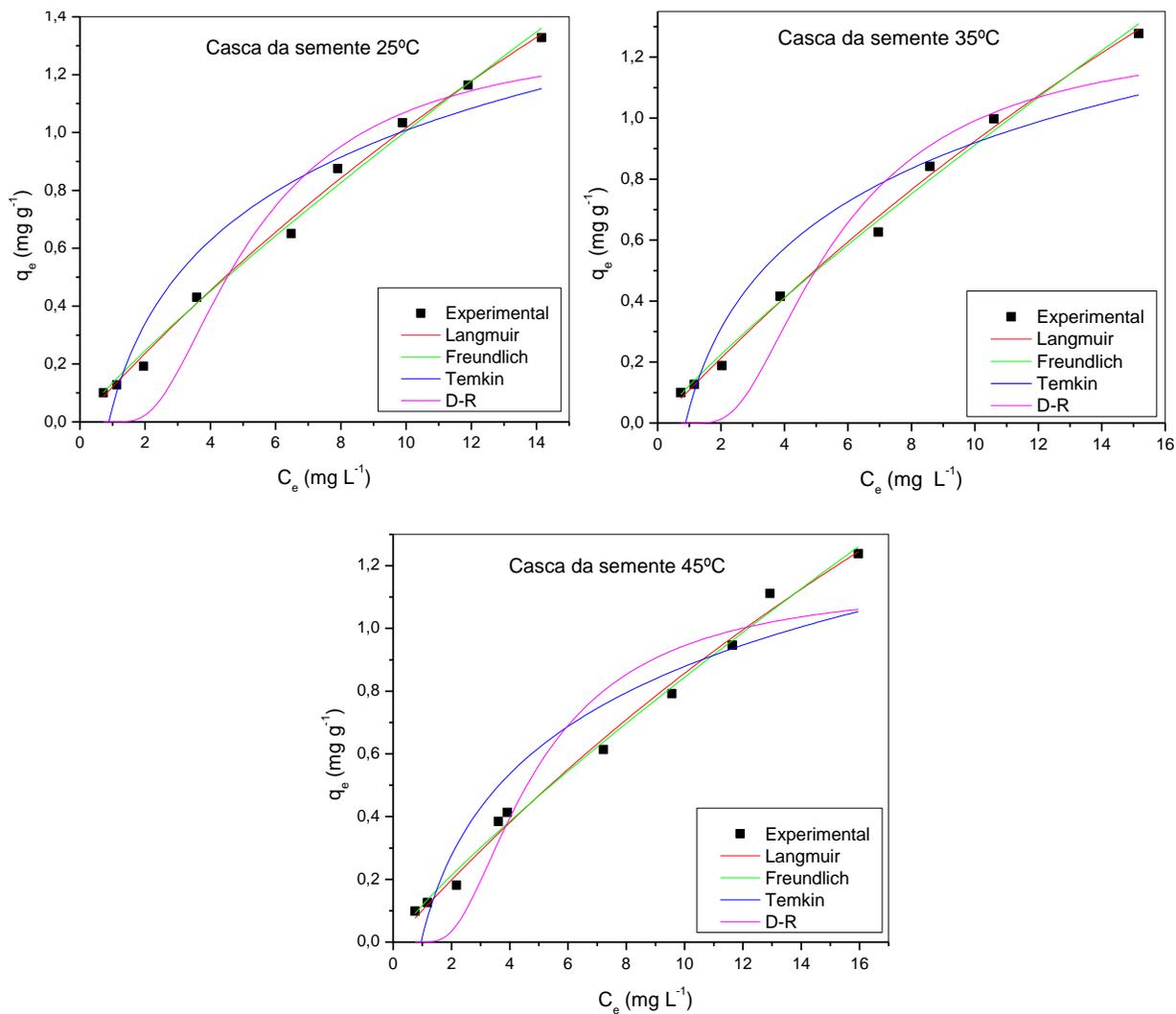
**Apêndice 4:** Cinética de adsorção do diuron para a semente, casca da semente e vagem aplicando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.



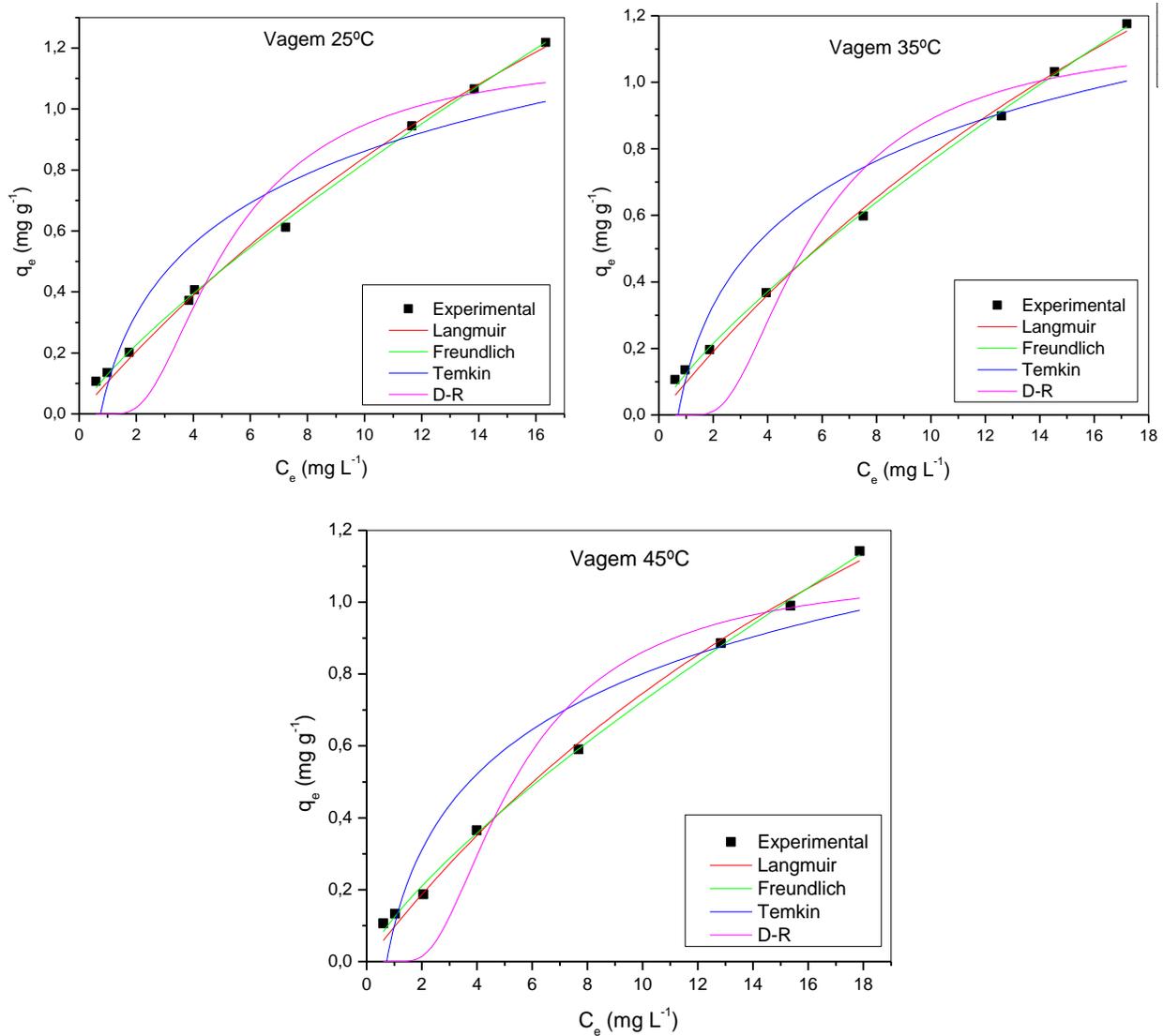
**Apêndice 5:** Isotermas de adsorção para a semente aplicando os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich.



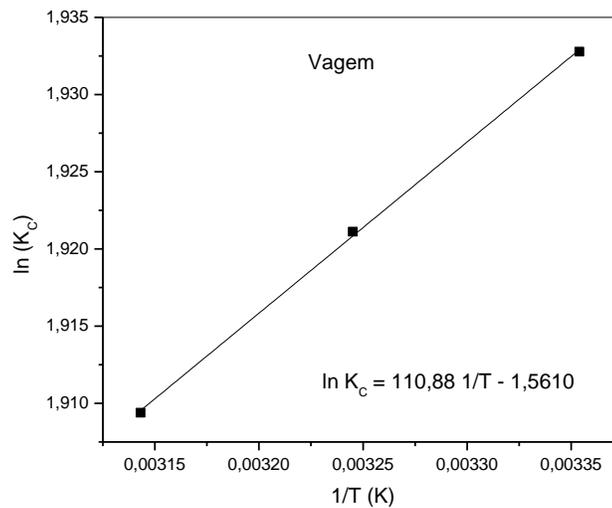
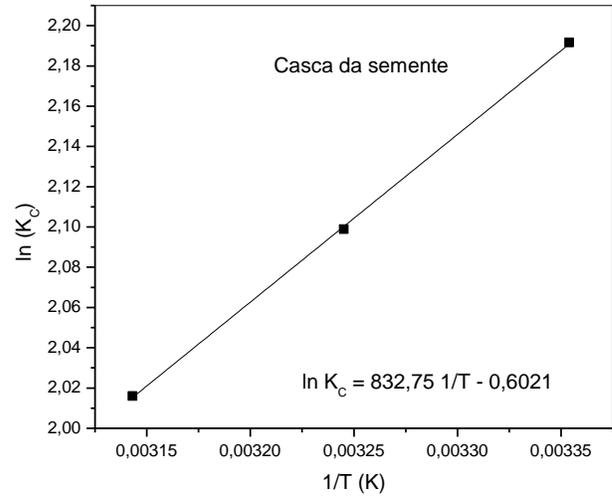
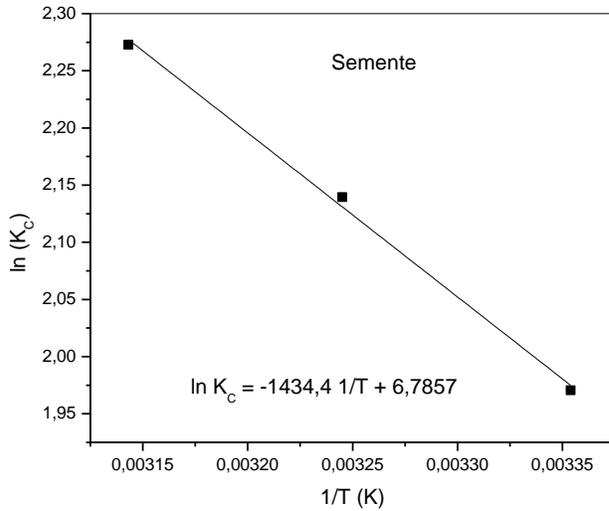
**Apêndice 6:** Isotermas de adsorção para a casca da semente aplicando os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich.



**Apêndice 7:** Isotermas de adsorção para a vagem aplicando os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich.



**Apêndice 8:** Gráfico de  $\ln K_C$  vs  $1/T$  para a estimação dos parâmetros termodinâmicos de biossorção de diuron pela semente, casca da semente e vagem da *M. oleifera*

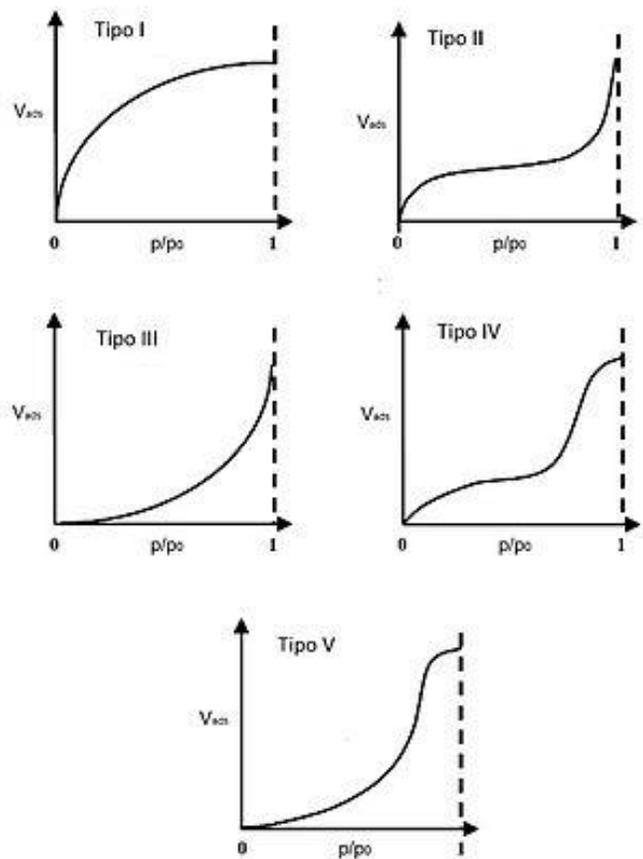


## ANEXOS

### Anexo 1: Classificação das isotermas de adsorção

Dependendo do tipo de porosidade no material, ou da sua ausência, as isotermas possuirão uma geometria diferente (Figura 13).

Figura 13: Classificação de isotermas segundo Brunauer *et al.* (1940)



De acordo com Brunauer *et al.* (1940), Sing (1985), Wang *et al.* (2012) e (Thommes *et al.*, 2015):

**Isoterma do tipo I:** pseudo-isoterma de Langmuir, está relacionada a adsorção de uma única ou poucas camadas sobre a superfície sólida. São típicas de sólidos microporosos onde a adsorção se produz a pressões relativamente baixas e são muito similares aos casos de quimiossorção.

**Isoterma tipo II:** é típico dos adsorventes não porosos ou materiais macroporosos. Exibem um ponto de inflexão correspondente à completa formação da monocamada e o começo da multicamada. Também indica reversibilidade entre adsorção/dessorção.

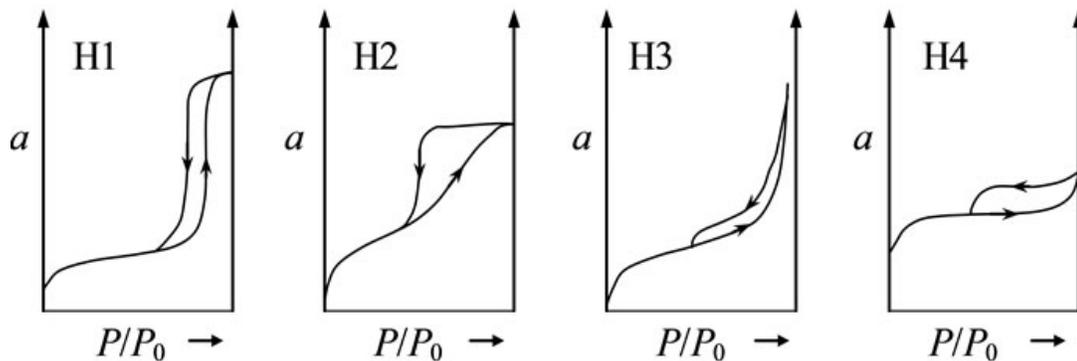
**Isoterma tipo III:** neste sistema, as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o adsorvente. São típicas de fisiossorção de muitos gases em adsorventes não porosos ou macroporosos.

**Isoterma tipo IV:** característica de adsorventes mesoporosos. É obtida quando ocorre condensação capilar, em que observa-se a formação de monocamada seguida a adsorção de multicamadas até inflexão e saturação da isoterma.

**Isoterma tipo V:** característica de sólidos mesoporosos e macroporosos. Semelhante ao tipo III, a interação entre adsorvente e adsorbato são relativamente fracas.

As isotermas do tipo IV e V podem apresentar histerese, que é a região de pressões onde as isotermas de adsorção e dessorção não coincidem. A histerese está associada com a condensação capilar das estruturas mesoporosas. Pode apresentar diferentes formatos dependendo da forma dos poros, conforme é mostrado na Figura 14.

Figura 14: Classificação de histereses



Fonte: Wang *et al.* (2012)

O tipo H1 é frequentemente relacionado a materiais porosos compostos por aglomerados rígidos de esferas quase uniformes com estreita distribuição de tamanhos de poros. Muitos adsorventes porosos tendem a apresentar curvas de histerese tipo H2, no entanto em tais sistemas a distribuição do tamanho de poro e formato não são bem definidos. O tipo H3 está associado a agregados não rígidos de partículas lamelares, originando poros em formato de fenda. Da mesma

forma, a curva tipo H4 é frequentemente associada a poros estreitos em forma de fenda (Sing, 1985).