

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

PATRICIA DALL AGNOL

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIN EM
MEIO AQUOSO POR ADSORÇÃO EM CASCA DE BANANA COMPARADO A
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL**

FRANCISCO BELTRÃO

2021

PATRICIA DALL AGNOL

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIN EM
MEIO AQUOSO POR ADSORÇÃO EM CASCA DE BANANA COMPARADO A
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL**

**Evaluation of the ability to eliminate the herbicide Metribuzin in aqueous
medium by adsorption on banana peel compared to adsorption on commercial
activated carbon**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentada como requisito para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Química, da
coordenação de Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof.^a Dr^a. Fernanda Batista de Souza

FRANCISCO BELTRÃO

2021

PATRICIA DALL AGNOL

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIN EM
MEIO AQUOSO POR ADSORÇÃO EM CASCA DE BANANA COMPARADO A
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, da coordenação de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 19 de maio de 2021.

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

Membro da Banca: Prof.^a Dr.^a. Michele Di Domenico
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Membro da Banca: Ma. Izadora Consalter Pereira
Usuário Externo

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

FRANCISCO BELTRÃO

2021

“Foi o tempo que dedicastes à tua rosa que a fez tão importante”
(SAINT-EXUPÉRY, 2000)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por me proporcionar saúde e todas as oportunidades alcançadas até o momento, por estar sempre comigo, cuidando de mim e de toda minha família.

Aos meus pais, Rita Favero e Itacir Dall Agnol, que sempre me apoiaram e me incentivaram a prosseguir com os meus objetivos pessoais e profissionais. Por serem o meu pilar me dando força e suporte nos momentos de dificuldade e também estarem junto comigo nos momentos de alegria.

Ao meu irmão Douglas Favero, que me ajudou e me apoiou sempre, tanto na conclusão deste trabalho, quanto na vida.

À minha orientadora, Prof^a Dr^a Fernanda Batista de Souza, por ter aceito meu convite para me orientar e compartilhar todo seu conhecimento e tempo para tornar esse trabalho possível. Obrigada por toda paciência, carinho e auxílio durante esse tempo.

Aos meus amigos Anderson, Lillian e Nicolly, que estiveram ao meu lado sempre me apoiando, me auxiliando e me proporcionando ótimos momentos de amizade que vou guardar comigo para sempre.

A todos professores e técnicos laboratoriais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Francisco Beltrão, pelo suporte e apoio quando necessário.

À Central Analítica Multiusuário (CAMulti-CM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Campo Mourão e Câmpus Medianeira.

À Central de Análises, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Pato Branco.

Ao Laboratório de Materiais e Energia Renováveis – LABMATER, Universidade Federal do Paraná (UFPR), setor Palotina.

A todos que contribuíram de alguma forma para que esse trabalho fosse concluído, fica aqui o meu mais sincero obrigada.

RESUMO

AGNOL, Patricia Dall. **Avaliação da capacidade de remoção do herbicida Metribuzin em meio aquoso por adsorção em casca de banana comparado a adsorção em carvão ativado comercial.** 2021. 106 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2021.

A busca pela alta produção de alimentos vem sendo debatida por décadas e cada vez se torna maior a demanda produtiva necessária para atender a população, visto que, a quantidade de habitantes está em crescimento constante. Desta forma, os produtores vem buscando alternativas para maximizar sua colheita e torná-la mais vantajosa. Um dos métodos utilizados inclui o uso de pesticidas/herbicidas em suas lavouras, de modo a combater pragas e ervas daninhas nocivas a sua produção. Todavia, a aplicação destes produtos gera a contaminação de lençóis freáticos através da lixiviação e de rios e lagos por meio do escoamento superficial e volatilização no ambiente em que são pulverizados. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de remoção do herbicida Metribuzin utilizando a técnica de adsorção empregando a casca de banana como biossorvente (BB) e carvão ativado (CB) comparando-a com um carvão ativado comercial de casca de coco (CC). Para avaliação dos adsorventes realizou-se a caracterização pelos métodos de MEV, FTIR, fisissorção de N₂ e ponto de carga zero. Por meio dos resultados das caracterizações observa-se que o CC apresentou maior área superficial, seguido pelo BB e CB. Já o MEV indicou estruturas porosas para os três materiais adsorventes, demonstrando locais propícios para ligação do adsorvato durante a adsorção. Para quantificação do herbicida Metribuzin, realizou-se a etapa de validação do método, a partir da curva de calibração do herbicida, o qual demonstrou-se um método preciso e exato. Quanto ao processo de adsorção, o BB apresentou capacidade de adsorção máxima de 87,07 mg g⁻¹ sendo adequado ao modelo de Dubinin-Radishkevich ($R^2 = 0,977$), o CB obteve capacidade de adsorção máxima de 33,15 mg g⁻¹ sendo que seus dados se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir ($R^2 = 0,997$), já o CC indicou uma capacidade de adsorção máxima de 103,99 mg g⁻¹, sendo ajustado ao modelo de Freundlich ($R^2 = 0,909$), a partir da classificação das isotermas observou-se que os três adsorventes indicaram um processo de adsorção favorável e de fisissorção. Quanto à cinética de adsorção, o BB, o CB e o CC levaram cerca de 400, 600 e 45 min para atingir tempo de equilíbrio, respectivamente. O modelo de pseudo-segunda ordem descreveu melhor os dados para o BB e CC e o modelo de Elovich adequou-se melhor para o CB. Os ajustes termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção para o BB e para o CB não ocorrem de maneira espontânea ($\Delta G^\circ > 0$), porém ocorrem de maneira exotérmica, havendo liberação de calor ($\Delta H^\circ < 0$), da mesma forma que o CC, porém o carvão comercial indicou um processo de adsorção espontâneo, ou seja, $\Delta G^\circ < 0$. Sendo assim, os resultados obtidos demonstram que o carvão comercial de casca de coco foi o que atingiu maior eficiência para o processo de adsorção do herbicida Metribuzin, todavia, o biossorvente e o carvão ativado provindo da pirólise da casca de banana apresentaram resultados promissores para o processo de remoção do pesticida, sendo uma fonte de matéria-prima economicamente viável e sustentável.

Palavras-chave: adsorção; casca de banana; carvão ativado; Metribuzin.

ABSTRACT

AGNOL, Patricia Dall. **Evaluation of the ability to eliminate the herbicide Metribuzin in aqueous medium by adsorption on banana peel compared to adsorption on commercial activated carbon.** 2021. 106 f. Graduation - Chemical Engineering Course, Federal Technological University of Paraná, Francisco Beltrão, 2021.

The search for high food production has been debated for decades and the demand for production necessary to serve the population is increasing, as the number of inhabitants is constantly growing. In this way, producers have been looking for alternatives to maximize their harvest and make it more advantageous. One of the methods used includes the use of pesticides/herbicides on their crops, to combat pests and weeds that are harmful to their production. However, the application of these products generates contamination of groundwater by leaching and of rivers and lakes by runoff and volatilization in the environment in which they are sprayed. Therefore, this work aimed to evaluate the removal capacity of the herbicide Metribuzin through the adsorption technique using banana peel as biosorbent (BB) and activated carbon (CB), comparing them with a commercial coconut shell activated carbon (CC). For the evaluation of the adsorbents, the characterization was carried out through SEM, FTIR, N₂ physisorption and zero charge point methods. Through the results of the characterizations, it is observed that the CC had a greater surface area, followed by BB and CB. SEM, on the other hand, indicated porous structures for all three adsorbent materials, demonstrating favorable locations to adsorb the bond during adsorption. To quantify the herbicide Metribuzin, the method validation step was carried out, based on the herbicide calibration curve, which turned out to be a precise and exact method. Regarding the adsorption process, the BB had a maximum adsorption capacity of 87.07 mg g⁻¹ being suitable for the Dubinin-Radishkevich model ($R^2 = 0.977$), the CB obtained a maximum adsorption capacity of 33.15 mg g⁻¹, its data being better adjusted to the Langmuir model ($R^2 = 0.997$), while the CC indicated a maximum adsorption capacity of 103.99 mg g⁻¹, being adjusted to the Freundlich model ($R^2 = 0.909$), at From the classification of the isotherms, it was observed that the three adsorbents indicated a favorable adsorption and physisorption process. Regarding adsorption kinetics, BB, CB and CC took approximately 400, 600 and 45 min to reach equilibrium time, respectively. The pseudo-second order model better described the data for BB and CC and the Elovich model was more suitable for CB. The thermodynamic adjustments indicated that the adsorption process for BB and CB does not occur spontaneously ($\Delta G^\circ > 0$), but exothermically, with release of heat ($\Delta H^\circ < 0$), in the same way as CC, however, the commercial carbon indicated a spontaneous adsorption process, that is, $\Delta G^\circ < 0$. Thus, the results obtained show that the commercial coconut shell charcoal was the one that achieved the highest efficiency for the adsorption process of the herbicide Metribuzin, however, the biosorbent and the activated carbon from the pyrolysis of banana peel showed promising results of the pesticide removal process, being an economically viable and sustainable source of raw material.

Keywords: adsorption; banana peel; activated charcoal; Metribuzin.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Destinos dos agrotóxicos em ecossistemas aquáticos	19
Figura 2 – Mecanismo de ação Metribuzin	21
Figura 3 – Estrutura Metribuzin	21
Figura 4 – Termos básicos do processo de adsorção	22
Figura 5 – Tipos de isothermas	24
Figura 6 – Mecanismo cinética de adsorção	28
Figura 7 – Potencial de utilização de resíduos agroindustriais	32
Figura 8 – Esquema de imagem emitida pelo MEV	34
Figura 9 – Esquema da técnica de FTIR-ATR	36
Figura 10 – Classificações isothermas de acordo com a porosidade	37
Figura 11 – Varredura Sencor Tide 480	49
Figura 12 – Curva de Calibração Metribuzin	50
Figura 13 – Quantidade de casca de banana retida em cada peneira	53
Figura 14 – Biossorvente e Adsorventes (i) BB, (ii) CB, (iii) CC	54
Figura 15 – Gráfico do ponto de carga zero para o biossorvente de casca de banana	57
Figura 16 – Gráfico ponto de carga zero carvão ativado de casca de banana	57
Figura 17 – Gráfico ponto de carga zero para o carvão comercial	58
Figura 18 – Resultado MEV para o Biossorvente de Casca de Banana com ampliação de (i)100X; (ii) 300X; (iii) 500X e (iv) 800X	59
Figura 19 – Resultado MEV para o Carvão de Casca de Banana com ampliação de (i)100X; (ii) 300X; (iii) 500X e (iv) 800X	60
Figura 20 – Resultado MEV para o Carvão comercial de Casca de Coco com ampliação de (i)100X; (ii) 300X; (iii) 500X e (iv) 800X	61
Figura 21 – Resultado do FTIR para o biossorvente de casca de banana	63
Figura 22 – Resultado do FTIR para o carvão ativado de casca de banana	63
Figura 23 – Resultado do FTIR para o carvão comercial de casca de coco	64
Figura 24 – Isotherma de adsorção/dessorção de N ₂ para o BB	66
Figura 25 – Isotherma de adsorção/dessorção de N ₂ para o CB	67
Figura 26 – Isotherma de adsorção/dessorção de N ₂ para o CC	67
Figura 27 – Gráficos de Equilíbrio de Adsorção com BB	71
Figura 28 – Gráficos de Equilíbrio de Adsorção com CB	74
Figura 29 – Gráficos de Equilíbrio de Adsorção CC	76
Figura 30 – Resultado Cinética de Adsorção	77
Figura 31 – Ajuste aos modelos de cinética para o BB	79

Figura 32 – Ajuste aos modelos de cinética para o CB	80
Figura 33 – Ajuste aos modelos de cinética para o CC	81
Figura 34 – Ajuste aos modelos de isotermas para diferentes temperaturas utilizando o BB	83
Figura 35 – Ajuste para definição dos parâmetros termodinâmicos utilizando o BB	84
Figura 36 – Ajuste aos modelos de isotermas para diferentes temperaturas utilizando o CB	86
Figura 37 – Ajuste para definição dos parâmetros termodinâmicos utilizando o CB	86
Figura 38 – Ajuste aos modelos de isotermas para diferentes temperaturas utilizando o CC	88
Figura 39 – Ajuste para definição dos parâmetros termodinâmicos utilizando o CC	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferenças entre a fisissorção e a quimissorção	23
Tabela 2 – Dados da Curva de Calibração	50
Tabela 3 – Dados obtidos a partir da Curva de Calibração	51
Tabela 4 – Ensaio de Precisão	51
Tabela 5 – Ensaio de Exatidão	52
Tabela 6 – Resultados da análise imediata	54
Tabela 7 – Resultado do ponto de carga zero para o biossorvente e adsorventes	56
Tabela 8 – Grupos Funcionais e seus respectivos de onda	64
Tabela 9 – Valores obtidos para área superficial, volume e distribuição de poros de acordo com análise BET/BJH	69
Tabela 10 – Dados do Equilíbrio de Adsorção do Metribuzin para o BB	71
Tabela 11 – Constantes de Equilíbrio de Adsorção para o BB	72
Tabela 12 – Dados do Equilíbrio de Adsorção do Metribuzin para o CB	73
Tabela 13 – Constantes de Equilíbrio de Adsorção para o CB	74
Tabela 14 – Dados do Equilíbrio de Adsorção do Metribuzin para o CC	75
Tabela 15 – Constantes de Equilíbrio de Adsorção para o CC	76
Tabela 16 – Constantes da cinética para o BB	79
Tabela 17 – Constantes da cinética para o CB	81
Tabela 18 – Constantes da cinética para o CC	82
Tabela 19 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção com BB	84
Tabela 20 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção com CB	87
Tabela 21 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção com CC	89

LISTA DE SIGLAS

ΔG	Varição da Energia de Gibbs
ΔH	Varição da Entalpia
ΔS	Varição da Entropia
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BB	Biossorvente da Casca de Banana
BET	Brunauer – Emmett – Teller
CB	Carvão Ativado da Casca de Banana
CC	Carvão Ativado Comercial
CF	Teor de Carbono fixo
C_e	Concentração de adsorvato em equilíbrio
C_i e C_0	Concentração inicial de adsorvato na fase fluida
C_f	Concentração final
DR	Dubinin–Radushkevich
E_a	Energia de Ativação
FS II	Fotossistema II
FS I	Fotossistema I
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
K_{eq}	Constante de equilíbrio da reação de adsorção
k_F e n_F	Constantes de Freundlich
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OMS	Organização Mundial da Saúde
PCZ	Ponto de Carga Zero
q_e	Capacidade de Adsorção
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção
q_t	Quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t
R	Constante dos gases ideais
R_L	Fator de separação
RSD	desvio-padrão relativo
T	Temperatura
TMV	Teor de material volátil

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1	PESTICIDAS	18
3.1.1	Pesticidas e o Meio Ambiente	18
3.1.2	Metribuzin	20
3.2	ADSORÇÃO	22
3.2.1	Mecanismo de Adsorção	22
3.2.2	Equilíbrio de Adsorção	23
3.2.2.1	Isoterma de Langmuir	24
3.2.2.2	Isoterma de Freundlich	25
3.2.2.3	Isoterma de Dubinin–Radushkevich (DR)	26
3.2.3	Cinética de Adsorção	28
3.2.4	Termodinâmica de Adsorção	30
3.3	VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS	31
3.3.1	Casca de Banana	33
3.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE ADSORVENTES	34
3.4.1	Ponto de Carga Zero	34
3.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
3.4.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	35
3.4.4	Fissiorção de Nitrogênio (BET/BJH)	36
3.5	BIOSSORÇÃO DO METRIBUZIN	38
4	METODOLOGIA	40
4.1	COLETA E PRÉ TRATAMENTO DO RESÍDUO	40
4.2	PREPARO DOS ADSORVENTES	40
4.2.1	Biossorvente da Casca de Banana (BB)	40
4.2.2	Carvão Ativado da Casca de Banana (CB)	40
4.2.3	Carvão Comercial (CC)	41
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	41
4.3.1	Análise Imediata	41
4.3.1.1	Umidade	42

4.3.1.2	Matéria Volátil	42
4.3.1.3	Cinzas	43
4.3.1.4	Carbono Fixo	43
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	43
4.3.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	44
4.3.4	Fisissorção de N ₂	44
4.3.5	Ponto de Carga Zero	44
4.4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	45
4.4.1	Curva de Calibração do Herbicida Metribuzin	45
4.4.2	Equilíbrio, Cinética e Termodinâmica de adsorção	46
4.4.2.1	Equilíbrio de Adsorção	47
4.4.2.2	Cinética de Adsorção	47
4.4.2.3	Termodinâmica de Adsorção	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA	49
5.2	PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES	52
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	54
5.3.1	Análise Imediata da Casca de Banana e Adsorventes	54
5.3.2	Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ})	56
5.3.3	MEV	59
5.3.4	FTIR	62
5.3.5	Fisissorção de N ₂ - BET/BJH	66
5.4	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	70
5.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	77
5.6	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	83
6	CONCLUSÃO	91
	REFERÊNCIAS	93

1 INTRODUÇÃO

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2019), a população brasileira vem crescendo cerca de 1% ao ano. Atrelado ao crescimento populacional, o ramo da agricultura é um setor quem vem expandindo-se consideravelmente no país. Como consequência, a utilização de produtos químicos, como pesticidas, também é amplamente observada. Porém, a toxicidade destes herbicidas e de seus derivados apresenta alto risco para o meio ambiente e para a população, por conseguinte, necessitando de um tratamento de baixo custo e eficaz na remoção de tais contaminantes (MEZZARI, 2002).

Usualmente, os pesticidas são definidos como um grupo de substâncias químicas, desinfetantes e antimicrobianas intencionalmente usadas para redução e controle de pragas, abrangendo insetos, ervas daninhas, micróbios, entre outros organismos que competem pela produção ou destroem propriedades agrícolas podendo haver proliferação de doenças (DANESHVAR *et al.*, 2007). Devido à sua elevada solubilidade em meio aquoso e a sua lenta velocidade de decomposição, os pesticidas situam-se entre os poluentes mais identificados em fontes de águas naturais, como rios, lagos e aquíferos (YAHIAOUI *et al.*, 2011).

Os pesticidas variam em suas características físico-químicas, onde, devido às suas propriedades de solubilidade e a lenta velocidade de degradação o potencial de contaminação em águas é elevado, de maneira que, tanto plantas como animais podem metabolizar e absorver estes produtos tóxicos (CARAPETO, 1999). De acordo com estudos de Agrawal *et al.* (2010), na Índia a presença de pesticidas em sistemas de água doce pode acarretar significativos riscos para a saúde de diversos animais, inclusive seres humanos, devido à sua rápida solubilidade em gordura e a sua bioacumulação no organismo.

Neste sentido, o mecanismo de ação de um pesticida depende de suas estruturas químicas, pelas quais ele é caracterizado, sendo desenvolvidas para sobrepor moléculas específicas, apresentando uma perturbação às reações biológicas, em pragas alvo (FOO, HAMEED, 2009). Grande parte dos grupos de herbicidas age direta ou indiretamente em reações fotoquímicas, inibindo a corrente de elétrons no fotossistema II, (MARCHI, MARCHI, GUIMARÃES, 2008) como é o caso do Metribuzin, pesticida seletivo, pertencente a classe das triazinas, utilizado na pré ou pós emergência para controle de ervas daninhas de folha larga e

gramíneas atuando na inibição da reação de Hill no processo de fotossíntese (ARA *et al.*, 2013).

De acordo com a Diretriz Europeia de 1998 (98/83/CE), a União Europeia estabelece que a concentração de pesticidas na água não deve exceder $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (BOUDESOCQUE *et al.* 2008). Já no Brasil, segundo a Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914/2011, bem como a Portaria de consolidação nº 5/2017, a Organização Mundial da Saúde (OMS), define que a quantidade aceita depende da composição do agrotóxico, no qual para a classe das triazinas a concentração deve ser inferior a $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Logo, a aplicação de um método para tratamento terciário de águas residuais é essencial.

Um dos processos utilizados como tratamento para soluções aquosas é a adsorção, a qual é definida como uma operação de transferência de massa, que consiste na habilidade de alguns sólidos concentrarem em sua superfície substâncias presentes em fluidos líquidos ou gasosos, viabilizando a separação de determinados componentes destas soluções (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Normalmente, a eficiência do processo é estabelecida pela afinidade entre o adsorvente e o adsorvato (VOLESKY, 2007).

Tendo em vista a minimização de custos no processo de adsorção, manifestou-se o aproveitamento de materiais orgânicos como biossorventes, surgindo assim a biossorção. Neste contexto, propõe-se a utilização da casca de banana como biossorvente para remoção de pesticidas, a qual apresenta-se como um resíduo orgânico sem finalidade comercial normalmente utilizada como adubo.

A utilização de carvão ativado no processo de adsorção promove a fixação da matéria orgânica solúvel na superfície dos poros do carvão até o ponto de saturação. Após a saturação completa dos poros do carvão, faz-se necessário realizar sua regeneração, a qual normalmente é feita através de aquecimento, até volatilização do material orgânico adsorvido, tornando os poros livres novamente (SILVA, 2009). Outro meio utilizado no tratamento terciário é o uso do biossorvente, sem carbonização, o qual pode ser um resíduo industrial ou até mesmo doméstico (HAQ *et al.*, 2015). Quando a pirólise é realizada, o biossorvente se torna um material rico em carbono, resultante da decomposição termoquímica da matéria orgânica a altas temperaturas, e pode ser utilizado após a acidificação como carvão ativado para o tratamento de efluentes (LEE; SARMAH; KWON, 2019).

Neste contexto, o presente estudo propõe analisar a remoção do pesticida Metribuzin de soluções aquosas, realizando a comparação de três adsorventes distintos, o carvão ativado comercial de casca de coco, o biossorvente produzido a partir de casca de banana e o carvão ativado provindo da pirólise da mesma. O potencial de adsorção de cada material foi avaliado por meio dos ajustes aos modelos de equilíbrio, cinética e de termodinâmica de adsorção, realizando também a caracterização dos adsorventes pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, fisissorção de nitrogênio e ponto de carga zero.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização da casca de banana como bioissorvente e como material precursor na produção de carvão ativado no processo de adsorção do pesticida Metribuzin em meio aquoso, comparando-os também com o uso de um carvão ativado comercial.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir um bioissorvente utilizando a casca de banana;
- Produzir um carvão ativado a partir da casca de banana;
- Caracterizar os adsorventes produzidos a partir das técnicas: ponto de carga zero, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e fisissorção de N₂ (BET/BJH);
- Avaliar a capacidade de remoção do herbicida Metribuzin em meio aquoso pelos ensaios de adsorção com os três adsorventes;
- Determinar as isotermas de adsorção e comparar aos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich;
- Estudar a cinética de adsorção e comparar aos modelos teóricos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich;
- Determinar as propriedades termodinâmicas, sendo elas, variação de energia de Gibbs, variação de entalpia e variação de entropia do processo de adsorção para cada adsorvente.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PESTICIDAS

Pesticidas e afins podem ser definidos como produtos e agentes de processos químicos, biológicos ou físicos em que seu uso está atribuído aos setores de produção e conservação de produtos agrícolas, cujo objetivo é modificar a composição da flora ou da fauna de maneira a preservá-las da ação prejudicial de organismos considerados nocivos (ANVISA, 2016). Os agrotóxicos vêm sendo utilizados durante muitos anos, devido à sua capacidade de controlar uma grande variedade de pragas, doenças e ervas daninhas que invadem lavouras, garantindo assim, maior produtividade, e como consequência, maior retorno econômico para a área agrícola (FARIA, 2004).

O mecanismo de ação dos pesticidas é relativo ao processo bioquímico a ser inibido pela atividade do herbicida no interior celular, sendo suficiente para matar as espécies sensíveis. Todavia, em plantas ou pragas, diversas outras reações químicas ou atividades são necessárias para cessar o processo de sobrevivência do organismo. Geralmente, nesses casos, os pesticidas atuam inibindo a atividade de uma enzima/proteína na célula e, dessa maneira, desencadeiam diversos fenômenos que inibem o desenvolvimento celular levando a espécie afetada a morte (MARCHI, MARCHI, GUIMARÃES, 2008).

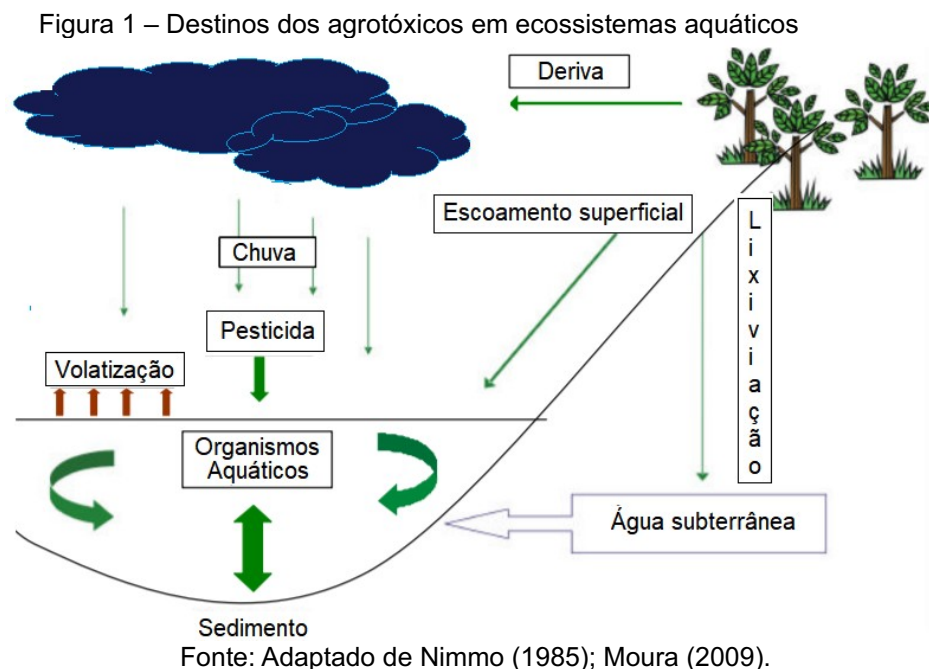
Quanto ao mecanismo de toxicidade dos pesticidas, eles variam consideravelmente em função do seu grupo químico, em que para os seres humanos o efeito desses herbicidas no organismo pode ocasionar problemas cutâneos, neurológicos, genéticos e carcinogênicos (WHO *et al.*, 1992). De certo modo, um pesticida deve ser letal apenas para pragas específicas e nocivas e não para o homem, porém não é isso que ocorre. Logo, há controvérsias no uso abusivo de pesticidas, onde a utilização desses produtos químicos em demasia acarreta graves impactos ambientais (AKTAR; SENGUPTA; CHOWDHURY, 2009).

3.1.1 Pesticidas e o Meio Ambiente

Os efeitos ambientais advindos das aplicações de pesticidas são crescentes e estão sendo levados em consideração pelos órgãos reguladores em diversos

países, trazendo maiores restrições ao uso de pesticidas. Ainda que alguns dos agrotóxicos mais prejudiciais ao meio ambiente tenham sido proibidos, o leque de opções de pesticidas é enorme, onde cada herbicida representa um risco distinto ao meio ambiente dependendo de sua composição, do grau de exposição e de suas propriedades toxicológicas (WERF, 1996).

Após o contato com o solo, o pesticida pode ter destinos distintos como ser adsorvido por partículas do solo, volatilizar-se, permanecer dissolvido na água do solo, ser absorvido pelas plantas ou organismos vivos, ser carregado pela água das chuvas ou sofrer decomposição química (DORES, 2005) conforme observado na Figura 1.



Para o desenvolvimento de praticamente todos os organismos vivos temos que a água é de extrema importância, sendo essencial para nossa sobrevivência, além de transportar diversos compostos para o solo e auxiliar no controle da temperatura atmosférica. A presença de substâncias tóxicas provindas da agricultura é uma das principais fontes de contaminação da água. Mesmo que em pequenas quantidades a bioacumulação acaba fazendo com que a ação dessas substâncias seja prejudicial ao longo das cadeias alimentares (FARIA, 2004).

De acordo com a Diretriz Europeia 98/83/CE o conselho da União Européia, em 1998, estabeleceu-se que a concentração de pesticidas na água em geral não deve exceder concentrações superiores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, porém para algumas classes

como aldrinas ou heptacloretos o parâmetro a ser seguido deve ser mais rígido sendo $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$. Para pesticidas totais, ou seja, a soma de todos os pesticidas detectados e quantificados no processo de controle, a concentração máxima permitida é de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$.

No Brasil, a Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914/2011, em conjunto com a OMS, define que a concentração de pesticidas permitida depende do agrotóxico e de sua composição. Deste modo, para a classe das triazinas a concentração deve ser menor que $2 \mu\text{g L}^{-1}$, já para herbicidas como o glifosato a concentração pode chegar a $500 \mu\text{g L}^{-1}$. Ou seja, altas concentrações, as quais de certa forma podem interagir com organismos presentes no meio aquático ou com o ser humano quando ingeridos.

3.1.2 Metribuzin

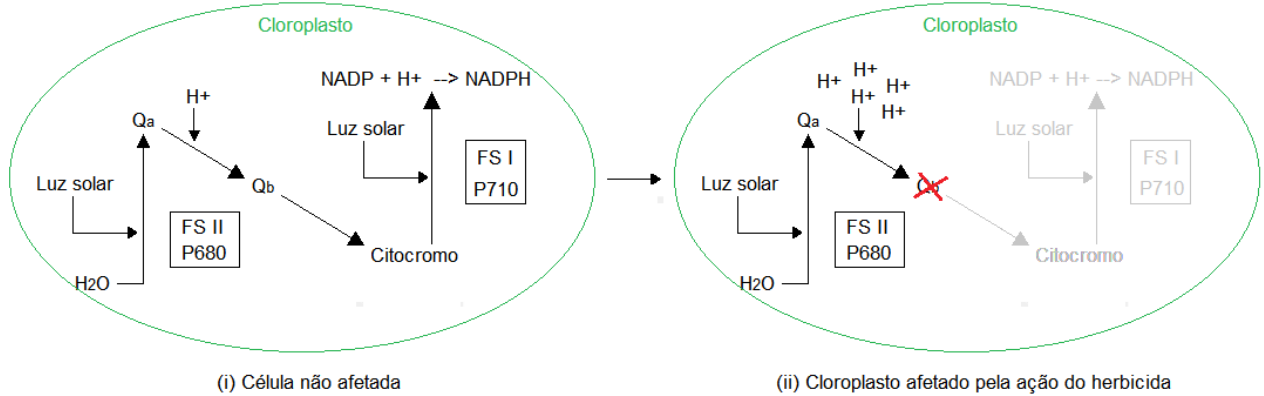
Pertencente a classe das triazinas, o pesticida Metribuzin, é utilizado na agricultura na pré ou pós emergência atuando principalmente no controle de ervas daninhas de folha larga e gramíneas em diversas variedades de cultivos. Lançado no ano de 1970 pela empresa Bayer, comercializado pelo nome Sencor, esse herbicida seletivo age inibindo a reação de Hill durante o processo de fotossíntese bloqueando o transporte de elétrons fotossintéticos do fotossistema II, levando-as à morte (LEBARON *et al.*, 2008).

O mecanismo de ação do herbicida Metribuzin ocorre principalmente no interior da célula de cloroplasto, na qual ocorre o bloqueio do fluxo de elétrons do fotossistema II (FS II) impedindo a transferência de energia para o centro de reação P680, levando a formação de uma clorofila com elevada carga energética (KRUSE *et al.*, 2006) a qual reage gerando radicais livres dentro da célula havendo a formação de diversos compostos, entre eles lipídeos que atuam nas membranas causando danos irreversíveis ao organismo (MARCHI; MARCHI; GUIMARÃES, 2008).

Conforme observado na Figura 2, de maneira geral, o mecanismo de ação envolve a competição da molécula do herbicida com a plastoquinona (Q_b) no sítio de ligação do complexo de proteína dentro do fotossistema II (FS II). Quando a molécula de Metribuzin se liga, ocorre a inibição de todo o processo que ocorreria no fotossistema I (FS I), impedindo a geração de NADPH e ATP e como consequência

ocorre a inibição do ciclo de redução de carbono e como consequência a falência das plantas-alvo (SILVA JUNIOR; QUEIROZ; MARTINS, 2015).

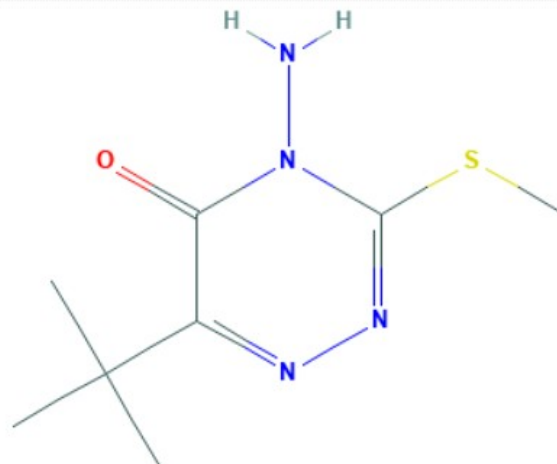
Figura 2: Mecanismo de ação Metribuzin



Fonte: Adaptado de Melo (2018).

Nomeado segundo a IUPAC como 4-amino-6-tert-butyl-3-methylsulfanyl-1,2,4-triazin-5-one, o Metribuzin apresenta massa molar de $214,29 \text{ g mol}^{-1}$ e fórmula molecular $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OS}$, possuindo um único grupo N-amino na posição 4 do anel conforme pode ser observado na Figura 3. Geralmente, a absorção de luz UV ocorre em comprimentos de onda próximos a 290 nm , sendo suscetível à degradação por fotólise direta (MUSZKAT *et al.*, 1998). É um herbicida assimétrico com resistência curta e solubilidade em água relativamente alta (1050 mg L^{-1}) (LEBARON *et al.*, 2008). Além disso, apresenta classificação toxicológica II, ou seja, é altamente tóxico e seu potencial de periculosidade ambiental também pode ser classificado como II, sendo um produto muito perigoso ao meio ambiente (BAYER, 2017).

Figura 3 – Estrutura Metribuzin



Fonte: Pubchem (2016).

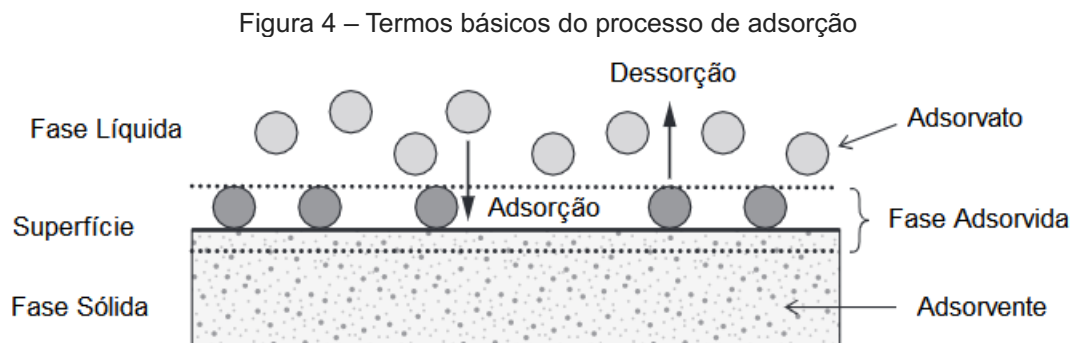
3.2 ADSORÇÃO

3.2.1 Mecanismo de Adsorção

O processo de adsorção é considerado uma operação de transferência de massa que investiga a habilidade de alguns sólidos concentrarem em sua superfície, determinadas substâncias presentes em fluidos líquidos ou gasosos, havendo separação dos componentes desses fluidos. Essa separação ocorre devido a diminuição da energia livre de Gibbs por meio de ligações químicas ou interações intermoleculares consideradas fracas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O processo de transferência de fase também pode ser descrito como o enriquecimento de espécies químicas de uma fase fluida na superfície de um líquido ou sólido. Geralmente, as superfícies sólidas são locais ativos e ricos em energia, eficazes na interação com os solutos na fase aquosa adjacente devido às suas propriedades específicas. Na teoria do processo de adsorção, o material sólido fornece a superfície para ocorrer o fenômeno, a qual é designada de adsorvente, e as espécies que serão adsorvidas são denominadas de adsorvatos, como demonstrado pela Figura 4 (WORCH, 2012).

Da mesma maneira em que as espécies são adsorvidas, com a alteração das propriedades da fase líquida, como pH, temperatura e concentração, pode ocorrer o processo de dessorção, no qual as espécies adsorvidas podem ser liberadas da superfície e transferidas novamente para a fase líquida (WORCH, 2012).



Fonte: Adaptado de Worch (2012).

O processo de adsorção pode ocorrer por dois modos, dependendo das forças de interação que ocorre entre adsorvente e adsorvato: pela quimissorção

(adsorção química) ou pelo processo de fisissorção (adsorção física). Algumas diferenças entre elas podem ser observadas na Tabela 1. Na adsorção química ocorre troca ou partilha de elétrons entre a superfície do adsorvente e as moléculas de adsorvato, processo no qual resulta em uma reação química e como consequência uma nova ligação química é formada. Já na fisissorção, as interações entre o adsorvente e o adsorvato são atribuídas às forças de *Van der Waals*, sendo ligações fracas similares às forças de coesão molecular (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Tabela 1 – Diferenças entre a quimissorção e a fisissorção

Fisissorção	Quimissorção
Energia livre baixa (5 – 25 KJ mol ⁻¹)	Energia livre alta (40 – 900 KJ mol ⁻¹)
Há formação de multicamadas	Apenas formação de monocamada
Pode ser lenta ou rápida	Fenômeno instantâneo
Fenômeno geral para qualquer adsorvato	Fenômeno seletivo e específico
Ocorre apenas abaixo da temperatura crítica	Pode ocorrer em temperaturas elevadas
Não ocorre transferência de elétrons	Ocorre transferência de elétrons
Ocorre por forças de <i>Van der Waals</i>	Ocorre por ligações covalentes

Fonte: Adaptado de Teixeira *et al.*, (2001).

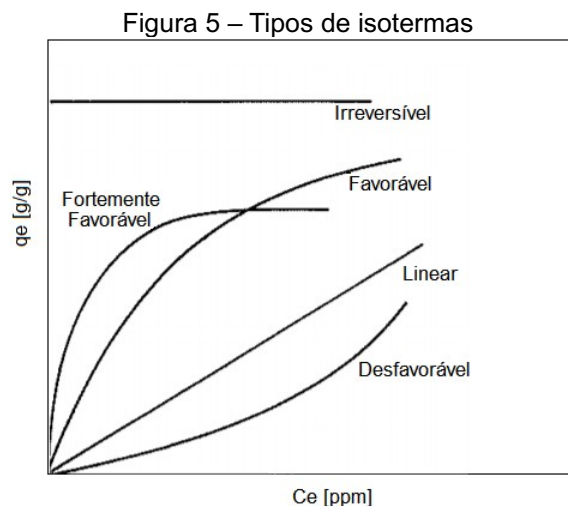
Como a adsorção é um processo de superfície, a área superficial é um parâmetro-chave da qualidade dos adsorventes (WORCH, 2012), além de vários outros fatores que influenciam na eficiência da transferência de massa como as propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura do sistema, a concentração, natureza do solvente e o pH do meio. Sendo assim, o fenômeno de adsorção é resultado de uma combinação entre as forças envolvidas tanto na quimissorção como na fisissorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.2.2 Equilíbrio de Adsorção

As principais informações sobre o desempenho de qualquer sistema de adsorção parte dos estudos do equilíbrio do processo, em que, esses experimentos trazem dados sobre a capacidade de adsorção dos adsorventes. O equilíbrio é refletido através de isotermas de adsorção onde a concentração de equilíbrio do adsorvato (C_e) é plotada em relação a quantidade de adsorvato adsorvida. (q_e) (VOLESKY, 2007).

O primeiro passo no estudo de um processo de adsorção é a determinação experimental das isotermas, nas quais é possível estimar a quantidade necessária de adsorvente no processo e a partir disso dimensionar o sistema a ser utilizado (TADINI *et al.*, 2016). A capacidade de ajustar uma ampla variedade de dados e a facilidade com que os parâmetros ajustáveis podem ser estimados tornam as isotermas uma importante ferramenta no estudo de adsorção (KINNIBURGH, 1986).

As isotermas podem ser classificadas de acordo com a relação entre a concentração da solução e a quantidade adsorvida (TADINI *et al.*, 2016) conforme mostrado na Figura 5. A isoterma linear representa um processo no qual a quantidade adsorvida é proporcional à concentração de adsorvato. Já as isotermas favoráveis e/ou fortemente favoráveis apresentam comportamento côncavo, isso devido à capacidade de adsorção máxima ser obtida em baixa concentração de adsorvato. Já isotermas convexas, são denominadas desfavoráveis demonstrando baixos valores de adsorção mesmo para altas concentrações de adsorvato, levando o processo a zonas de transferências demoradas e forte presença de dessorção. Quanto a isoterma irreversível, a quantidade adsorvida é independente da concentração, tomando um valor constante (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).



Fonte: Adaptado de McCabe; Smith; Harriot (1993).

3.2.2.1 Isoterma de Langmuir

Langmuir estudou a adsorção de gases em superfícies sólidas e considerou a adsorção como um fenômeno químico (LIU, LIU, 2008), além de propor algumas considerações para seu modelo no qual, a adsorção deve ocorrer em monocamada,

o processo deve ser reversível, e não existir interação entre as moléculas adsorvidas, além de haver um número fixo de sítios disponíveis para adsorção (TADINI *et al.*, 2016).

De maneira direta, a equação de Langmuir tem forma hiperbólica e só ocorre quando a condição de equilíbrio é alcançada e é descrita pela Equação 1 (LIU, LIU, 2008).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

No qual q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção, $q_{m\acute{a}x}$ (mg g^{-1}) a capacidade máxima de adsorção, b (L mg^{-1}) representa a constante de equilíbrio da reação de adsorção e C_e (mg L^{-1}) a concentração de adsorvato em equilíbrio. Sendo considerada um modelo de isoterma fortemente favorável onde a capacidade de adsorção máxima pode ser obtida em baixa concentração de adsorvato, normalmente é aplicada nos estudos de equilíbrio da adsorção (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

A partir da constante de equilíbrio determinada pela isoterma de Langmuir é possível determinar o fator de separação (R_L) do processo de adsorção, sendo definido por um parâmetro adimensional traz dados sobre as características essenciais do processo, como a curvatura da isoterma, de maneira que, para valores de $R_L > 1$ a isoterma é considerada não favorável, para valores de $0 < R_L < 1$ a isoterma é favorável, já para $R_L = 1$ a isoterma é linear e para $R_L = 0$ o comportamento da curva é constante, ou seja, isoterma irreversível (ARAUJO *et al.*, 2009).

O fator de separação pode ser calculado pela Equação 2, sendo, R_L o fator de separação (adimensional), b a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mg^{-1}) e C_0 a concentração inicial de adsorvato na fase fluida (mg L^{-1}).

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (2)$$

3.2.2.2 Isoterma de Freundlich

Proposto originalmente por Boedeker em 1885 e popularizado por Freundlich em 1905, geralmente, a isoterma de Freundlich é utilizada para adsorção de compostos em soluções líquidas, sendo desenvolvida com base nas pesquisas

sobre a adsorção de compostos orgânicos em carvão vegetal (TADINI *et al.*, 2016). Ela se baseia na adsorção em multicamadas não indicando saturação dos sítios ativos, sendo mais adequada a processos de fisissorção (WORCH, 2012).

Esse modelo pode ser utilizado para correlacionar dados em adsorventes heterogêneos para uma vasta faixa de concentração, correspondendo a uma distribuição exponencial das entalpias de adsorção (TADINI *et al.*, 2016) sendo descrito pela Equação 3.

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (3)$$

Quando q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção, C_e (mg L^{-1}) é a concentração de adsorvato em equilíbrio, k_F (mg g^{-1}) (mg L^{-1}) $^{-1/n}$ é a constante de equilíbrio de Freundlich e n_F é a constante de Freundlich relacionada à intensidade de adsorção de maneira que valores de n entre 1 e 10 dão indicativo de isothermas favoráveis. Semelhante à equação de Langmuir, o modelo de Freundlich também é bastante utilizado em processos gerais de adsorção apresentando comportamento de isoterma favorável (LIU, LIU, 2008).

3.2.2.3 Isoterma de Dubinin–Radushkevich (DR)

A Isoterma de DR, inicialmente, foi desenvolvida para descrever a adsorção de materiais microporosos, a qual considera que a dimensão da molécula de adsorvato é semelhante ao tamanho dos poros do adsorvente (LIANG *et al.*, 2010). Sendo baseada na teoria do potencial de adsorção (ϵ), assume-se que o processo de adsorção está associado ao enchimento total dos microporos das moléculas de adsorvente (NGUYEN; DO, 2001).

Sua aplicação ocorre geralmente na descrição de processos de adsorção em superfícies heterogêneas, todavia, pode ser utilizado também para descrever a adsorção em superfícies homogêneas. Por meio da equação DR é possível definir se o processo que está ocorrendo é adsorção química ou fisissorção através do cálculo da energia livre (E) do sistema, a qual é definida sendo a energia necessária para a transferência de um mol de adsorvato até a superfície do adsorvente (LIMA, 2013), de modo que, a superfície do adsorvente é definida por equipotenciais superficiais apresentando o mesmo potencial de adsorção.

O modelo de Dubinin-Radushkevich é descrito pela equação 4.

$$q_e = q_{m\acute{a}x} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (4)$$

Sendo q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), $q_{m\acute{a}x}$ a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), β a constante relacionada a energia de adsorção ($\text{mol}^2 \text{KJ}^{-2}$) e ε o potencial de adsorção (KJ mol^{-1}).

A utilização da isoterma DR em metodologias de adsorção a partir de soluções aquosas é semelhante ao modelo de adsorção gasosa, desta forma, a obtenção do potencial de adsorção ocorre do mesmo modo apenas substituindo as variáveis de pressão por variáveis de concentração (HU; ZHANG, 2019). Sendo assim, para soluções aquosas ε pode ser calculado por meio da Equação 5.

$$\varepsilon = RT \ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right) \quad (5)$$

Na qual R é a constantes dos gases ideais ($\text{KJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T é a temperatura do processo de adsorção (K), C_s é a solubilidade do adsorvato (mg L^{-1}) e C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg L^{-1}).

Logo, a equação de Dubinin-Radushkevich é representada por:

$$q_e = q_{m\acute{a}x} \exp\left(-\beta \left[RT \ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)\right]^2\right) \quad (6)$$

Geralmente em soluções diluídas a solubilidade do adsorvato tem uma magnitude maior que a concentração de equilíbrio, ou seja, $C_s \gg C_e$ (HU; ZHANG, 2019). Para tornar a equação mais simplificada o termo contendo o logaritmo pode ser descrito pela Equação 7, denominando C_s / C_e como C:

$$\frac{C_s}{C_e} \approx 1 + \frac{1}{\frac{C_e}{C_s}} \approx 1 + \frac{1}{C} \quad (7)$$

Desta forma, a Equação 6 pode ser descrita a partir da Equação 8, de modo a ser possível realizar os ajustes de equilíbrio plotando os dados experimentais de q_e versus C.

$$q_e = q_{m\acute{a}x} \exp\left(-\beta \left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{C}\right)\right]^2\right) \quad (8)$$

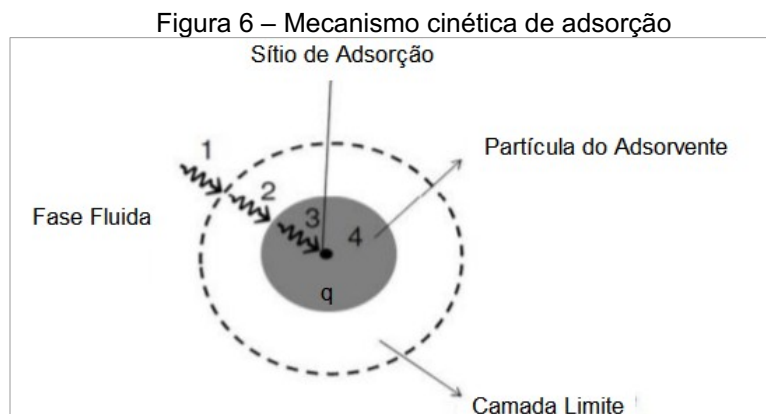
Ademais, o parâmetro β pode ser utilizado posteriormente para estimar a energia livre do processo de adsorção, denominada pela letra E_c (KJ mol^{-1}), a qual pode ser calculada pela Equação 9. Essa informação pode distinguir se o procedimento é fisissorção (valores baixos de E_c) ou quimissorção (para altos valores de E_c) (FÁVERE; RIELLA; ROSA, 2010).

$$E_c = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (9)$$

3.2.3 Cinética de Adsorção

Descrita como a quantidade de adsorvato removida da fase fluida em relação ao tempo, a cinética de adsorção envolve a transferência de massa dos componentes da fase líquida externa para o interior das partículas de adsorvente, conforme observado na Figura 6, e pode ser governada por diferentes processos como (Nascimento *et al.*, 2014; WORCH, 2012):

- 1) Transporte do adsorvato da fase fluida até a camada limite hidrodinâmica localizada ao redor da partícula de adsorvente;
- 2) Difusão externa, ou seja, transporte através da camada limite para superfície do adsorvente;
- 3) Transporte através dos poros (difusão intrapartícula) ou ao longo da superfície do adsorvente (difusão superficial);
- 4) Adsorção das moléculas de adsorvato nos sítios ativos através da interação energética que ocorre entre eles.



Fonte: Adaptado de Borba (2009); Bazarin (2015).

A força motriz para o processo de transferência de massa se dá pela diferença de concentração do soluto entre as fases (TADINI *et al.*, 2016 WORCH, 2012). Para definir o mecanismo que administra o processo de adsorção foram desenvolvidos diversos modelos cinéticos lineares, onde, os empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e o modelo de Elovich (ROCHA *et al.*, 2012).

O modelo de pseudo-primeira ordem é baseado pela equação de Lagergren (1898) e apresenta uma análise simples da cinética de adsorção apresentando uma relação de primeira ordem quanto aos sítios disponíveis para adsorção (ROCHA *et al.*, 2012; NASCIMENTO *et al.*, 2014) o qual pode ser observado na Equação 10.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

Em que, k_1 é a constante da taxa de adsorção (min^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}) e t é o próprio tempo (min). Este modelo independe da concentração de adsorvato e pode ser descrito pela sua forma não linear demonstrada na Equação 11.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (11)$$

Já para o modelo de pseudo-segunda ordem, a relação entre a velocidade de adsorção e o número de sítios disponíveis, como o próprio nome diz, é de segunda ordem, logo apresenta um quadrado na equação base.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

Na qual, k_2 é a constante da taxa de adsorção (min^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}) e q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}). A equação que descreve o comportamento de pseudo-segunda ordem em sua forma não linear é descrito pela Equação 13.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (13)$$

Logo, a partir da Equação 13 é possível determinar o valor da constante k_2 e q_e por meio de um ajuste definido a partir do gráfico de q_t versus t . A avaliação do

ajuste é realizada a partir do valor obtido para o coeficiente de determinação, sendo que, quanto mais próximo de 1 melhor o modelo o ajuste aos dados (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Outro modelo bastante empregado para análise da cinética de adsorção é o modelo estabelecido, em 1934, por Zeldowitsch e posteriormente popularizado por Elovich, o qual descreve principalmente processos de superfície heterogêneas em que não há dessorção de produtos, sendo descrito pela diminuição da velocidade de adsorção com o passar do tempo devido ao preenchimento da superfície do adsorvente (WU; TSENG; JUANG, 2009). A equação de Elovich considera que as interações entre as moléculas adsorvidas e a dessorção não afetam a cinética de adsorção (SILVA, *et al.*, 2018).

Na forma diferencial a equação de Elovich pode ser representada pela Equação 14:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta_e q_t) \quad (14)$$

Sendo q_t a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}), t o tempo (min), α a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$) e β_e a relação da cobertura da superfície para adsorção (g mg^{-1}). Em sua forma linear, o modelo de Elovich pode ser descrito conforme Equação 15:

$$q_t = \frac{1}{\beta_e} \ln(\alpha \beta_e) + \frac{1}{\beta_e} \ln(t) \quad (15)$$

O valor de $1/\beta_e$ representa a quantidade de sítios disponíveis para adsorção, quando $\ln(t)$ é zero o termo restante da equação demonstra a quantidade de adsorção (AHMAD; PUAD; BELLO, 2014).

3.2.4 Termodinâmica de Adsorção

As transformações físicas ou químicas em sua maioria estão associadas a variações energéticas, e a termodinâmica é a ciência que estuda tais variações, sendo assim, de ampla aplicação. O fluxo de energia que ocorre no sistema pode ser analisado de acordo com a espontaneidade do processo. Processos onde a energia deixa o sistema são denominados exergônicos ($\Delta G < 0$) e são considerados espontâneos, já processos endergônicos ocorrem quando a energia é cedida ao

sistema ($\Delta G > 0$) e são considerados não espontâneos. Assim, na adsorção a uma dada temperatura se a variação de energia de Gibbs relativa ao processo for negativa o processo ocorrerá espontaneamente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

No sentido da termodinâmica de reação, para a adsorção, a variação na energia livre de Gibbs (ΔG°) (J mol^{-1}) pode ser calculada pela Equação 16 (LIU, LIU, 2008).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad (16)$$

Em que, T é a temperatura absoluta do sistema (K), R é a constante de gases ideais ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e K_{eq} a constante de equilíbrio do processo (adimensional). Porém sabe-se que a energia de Gibbs também é função da variação de entalpia (ΔH°) (J mol^{-1}) bem como a variação da entropia padrão (ΔS°) ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) do sistema, logo, para uma dada temperatura ela pode ser expressa pela Equação 17.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (17)$$

Substituindo a Equação 16 na Equação 17 e fazendo alguns ajustes matemáticos obtém-se a Equação 18 na qual é possível determinar por regressão linear a entropia e entalpia do sistema através do gráfico de $\ln(K_{eq})$ versus $1/T$.

$$\ln(K_{eq}) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (18)$$

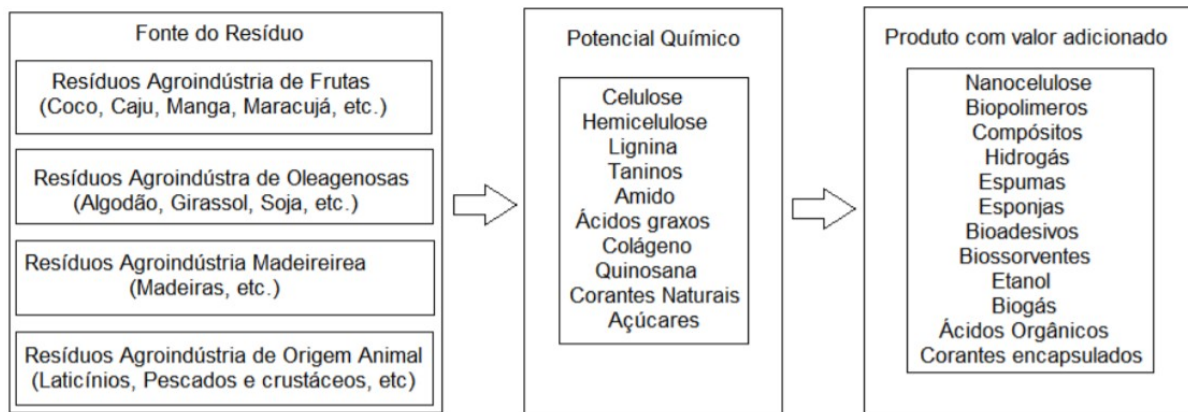
3.3 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS

A sociedade, atualmente, tem se tornado mais exigente em relação às questões ambientais, principalmente com os impactos negativos provocados pelos descartes inadequados e pela enorme quantidade de resíduos gerados em diversas atividades desenvolvidas pelo homem. Normalmente, a noção de resíduo como elemento negativo é resultado da ação humana e aparece quando a capacidade de absorção natural da matéria é obsoleta (BIDONE, 2001).

A produção de resíduos é relacionada ao desperdício na utilização de insumos, às perdas entre consumo e produção e os materiais gerados ao longo das atividades industriais ou domésticas. A elevada taxa geração e descarte inadequado desses materiais podem retratar perda de biomassa, além de poluírem solos, lagos, rios podendo trazer problemas a saúde pública (ROSA *et al.*, 2011).

De maneira geral, os resíduos da indústria de processamento de produtos de origem vegetal (frutas, fibrosas, oleaginosas) e de origem animal (laticínios, avicultura) apresentam em suas composições constituintes que podem ser utilizados em diversas operações e que podem gerar produtos de alto valor agregado como observado na Figura 7, podendo haver produção de combustíveis, bioabsorventes, energia, entre outros, através da utilização da biomassa como substrato (ROSA *et al.* 2011).

Figura 7 – Potencial de utilização de resíduos agroindustriais



Fonte: Adaptado de ROSA *et al.* (2011).

Uma das alternativas para a valorização de resíduos é utilizá-los no processo de adsorção com a utilização da matéria prima como bioabsorvente ou como carvão, realizando a pirólise da matéria-prima para produção do *biochar*, o qual, pode ser futuramente ativado ou utilizado simplesmente como biocarvão. O arranjo da biomassa indica o envolvimento de diversos processos e mecanismo, manifestando como esses bioabsorventes agem eliminando diferentes contaminantes. A partir da literatura, nota-se que vários grupos químicos ou funcionais podem atrair e/ou suprimir contaminantes dependendo do bioabsorvente. Dentre esses grupos encontram-se compostos com aminas, amidas, carbonilas, hidroxilas, fosfatos, etc. (NIAZI *et al.*, 2016).

O *biochar* é um material rico em carbono e normalmente enriquecido de poros e produzido a partir de distintas biomassas. Sua produção é feita pela pirólise da matéria, de origem vegetal, onde o conteúdo de carbono aumenta conforme a temperatura aumenta, e como consequência ocorre a diminuição do conteúdo de oxigênio e hidrogênio da biomassa (ZHENG *et al.*, 2010), sendo que preparado sob condições específicas de temperatura e em atmosfera controlada. Desta maneira,

por ser um material com alta área superficial e quantidade considerável de poros, sua utilização como adsorvente é de alta eficiência.

3.3.1 Casca de Banana

Pertencente à família *Musaceae*, a banana é uma das frutas tropicais mais consumidas no mundo (ALBARELLI *et al.*, 2011). De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística a estimativa de produção no ano de 2018 no país alcançou cerca de 7 milhões de toneladas. Como consequência, a geração de resíduos é elevada pois cerca de 35% do peso da fruta é determinado pela casca. Logo, no ano de 2018 a quantidade de matéria orgânica gerada foi em torno de 2,5 milhões de toneladas de casca de banana.

Apesar do baixo custo e da grande quantidade de casca gerada, ainda existem poucos usos industriais para esse resíduo, sendo assim um grande desperdício agrícola em diferentes regiões do mundo (ALBARELLI, *et al.*, 2011). Normalmente, a matéria orgânica é descartada nos solos para produção de biofertilizante ou enviada junto aos resíduos orgânicos para descarte em aterros sanitários.

A Norma Brasileira NBR 10.004/2004 é a responsável pela classificação de resíduos sólidos no Brasil, a qual abrange o processo que deu origem ao resíduo, suas características, propriedades, toxicidade, periculosidade e seus constituintes. O órgão responsável é a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) na qual codificou os resíduos com uma letra seguida de três dígitos, sendo a casca de banana classificada como resíduo não perigoso, de código A001, situando-se no grupo de resíduos de restos de alimentos tendo origem principalmente doméstica.

A superfície da casca de banana apresenta distintos grupos funcionais como carboxila, hidroxila e amido (HAQ *et al.*, 2015) além de conter quantidades significativas de proteínas, carboidratos e fibras. Devido às suas propriedades, a casca pode ser utilizada como biossorvente em tratamentos contra contaminantes presentes em efluentes, podendo ser regenerada e reutilizada para múltiplos ciclos de biossorção, tendo assim, maior reaproveitamento do resíduo (BADESCU *et al.*, 2018).

3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE ADSORVENTES

3.4.1 Ponto de Carga Zero

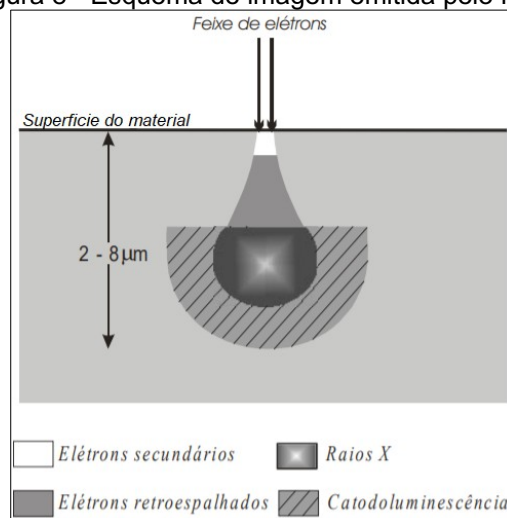
O pH está diretamente relacionado com a efetividade do processo de adsorção, visto que ele influencia na carga superficial do adsorvente alterando a interação entre adsorvente e adsorvato. O ponto de carga zero (PCZ) é o valor de pH onde a carga líquida do adsorvente é nula, de modo que para valores acima desse ponto a adsorção de cátions é favorecida e a carga superficial do adsorvente é negativa, já para valores abaixo do pH_{pcz} a carga superficial se torna positiva favorecendo assim a adsorção de ânions (SILVA *et al.*, 2018).

Usualmente se utiliza cloreto de sódio (NaCl) para descobrir o ponto de carga zero de um adsorvente. Neste método, os íons do sal reagem com os íons H^+ e OH^- da solução durante o tempo de agitação, na amostra em que não houve mudança de pH é onde ocorre o pH_{pcz} (GARG, PRASAD, 2016), ou seja, a adsorção de íons de H^+ é a mesma que a adsorção de íons OH^- (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza-se um feixe de elétrons para varredura do adsorvente, e o objetivo desse feixe é estimular a emissão de elétrons da amostra fazendo com que ela transmita elétrons secundários e retroespalhados ao detector (GALLETI, 2003), conforme dado na Figura 8.

Figura 8 - Esquema de imagem emitida pelo MEV



Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, (2003).

Os elétrons secundários (SE) apresentam baixa energia, e são relacionados principalmente com os relevos e poros das amostras. Eles são gerados pelas interações átomo-elétron apresentando caminho livre de 2 a 20 nm. Já os elétrons retroespalhados (BSE) estão relacionados às camadas mais superficiais do material, e são resultados de colisões elásticas de modo que o feixe não atinge a profundidade da amostra. A resolução das imagens está diretamente relacionada com a energia que as partículas negativas atingem o detector e são registradas por ele. Dessa forma os BSE que apresentam menor energia que os SE, sendo assim operam em faixa de energia maior (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Sendo assim, a técnica de MEV permite a captura de imagens dos adsorventes em ampliações determinadas, de modo a visualizar a superfície do material e sua morfologia. As imagens são representadas em tons preto e branco detalhando a emissão de elétrons secundários e retroespalhados transmitida pelas amostras (DUARTE *et al.*, 2003). É possível por meio das imagens notar a porosidade do adsorvente, a qual não é visível a olho nu.

3.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

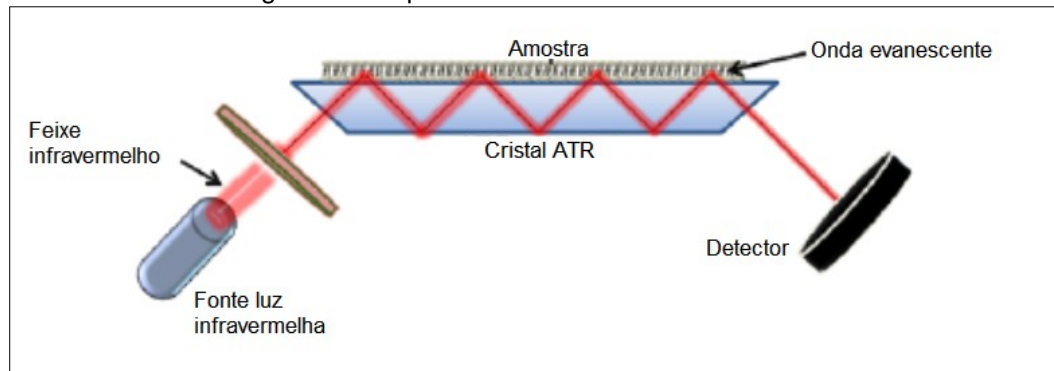
A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), apresenta uma ampla gama de aplicações, desde análise de pequenas moléculas até a análise de tecidos ou células. A técnica consiste na avaliação das vibrações moleculares, de modo que os grupos funcionais presentes em compostos podem ser associados a bandas de absorção características na região infravermelha do espectro (BERTHOMIEU; HIENERWADEL, 2009). Dessa forma as moléculas absorvem luz na região infravermelha, e a convertem em vibração molecular.

Cada molécula, grupo orgânico ou inorgânico, apresenta uma banda espectral específica no espectro vibracional. Sendo, os picos formados pela análise FTIR relativamente estreitos e estão geralmente relacionados à vibração de uma ligação química própria, ou grupo funcional presente na amostra em análise (MOVASAGHI; REHMAN; REHMAN, 2008). A espectroscopia de infravermelho é um método analítico utilizado na caracterização de materiais, a qual apresenta a estrutura de ligação dos átomos com base na interação da radiação infravermelho (IR) com a matéria, medindo assim, as frequências de radiação na qual a substância absorve e conduz radiação para vibração das moléculas. O resultado da técnica de

FTIR fornece a caracterização e identificação de estruturas químicas em amostras líquidas, sólidas ou gasosas (TUCUREANU; MATEI; AVRAM, 2016).

A medida de absorção é realizada em função do comprimento de onda, sendo geralmente quantificada em números de onda de 4000 a 600 cm^{-1} . A análise de FTIR pode ser realizada pela técnica de reflexão total atenuada (ATR), na qual o feixe de luz infravermelha atravessa um cristal formado geralmente por ZnSe, diamante ou germânio, e, em seguida entra em contato com a amostra a ser analisada, a qual está em contato com o cristal, formando assim um espectro, o qual apresenta as informações características da composição substância relacionando a medida de absorção de luz com o número de onda (ANDERSON; VOSKERICIAN, 2010), conforme esquema apresentado pela Figura 9.

Figura 9 – Esquema da técnica de FTIR-ATR

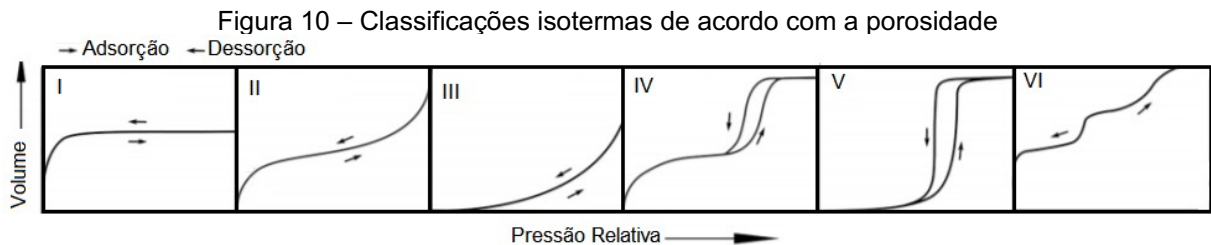


Fonte: Adaptado de Ausili, Sánchez e Gómez-Fernández (2015).

3.4.4 Fissiorção de Nitrogênio (BET/BJH)

O método de fissiorção de nitrogênio, proposto por Brunauer – Emmett – Teller (BET) (1938) e Barret, Joyner e Halenda (BJH) (1951), permite a determinação da área superficial de determinados materiais em estudo além da distribuição dos poros que o constituem. A teoria segue o modelo de Langmuir, de modo que as moléculas são adsorvidas na superfície do material de maneira desordenada e aleatória, sendo que as moléculas adsorvidas na primeira camada se comportam como sítios de ligações para as moléculas da camada subsequente e assim por diante (SING, 2001). Sendo assim, uma das etapas de interpretação da isoterma de nitrogênio é a identificação do mecanismo de fissiorção, ou seja, se há formação de monocamada (adsorção química) ou formação de multicamadas (adsorção física) (SING, 1995).

A isoterma de nitrogênio é uma curva, gerada a temperatura constante (77 K), que indica a relação entre a quantidade de gás (N_2) adsorvido ou desorvido do sólido em função da pressão a qual o gás está submetido. De modo que, o tipo de porosidade do sólido tem grande influência no formato da isoterma. Os poros são classificados de acordo com o seu diâmetro. Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) em diâmetros inferiores a 2 nm são considerados microporos, entre 2-50 nm mesoporos e diâmetros superiores a 50 nm macroporos (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). Os modelos de isotermas propostos por BET podem ser observados pela Figura 10, de modo que o eixo das abscissas representa a pressão relativa do gás (P/P_0) e o das ordenadas a quantidade de gás adsorvida (Volume).



Fonte: Adaptado de Sotomayor; Cychosz; Thommes (2018).

As isotermas de fisissorção de nitrogênio podem ser caracterizadas em seis diferentes tipos, conforme mostrado na Figura 10, e suas características estão relacionadas ao tamanho dos poros do material adsorvente e com a interação do gás no sólido. Isotermas do tipo I estão relacionadas a materiais com poros estreitos e pequenos, de modo que, os poros se saturam a valores baixos de pressão relativa, devido a forte interação entre o adsorvente e o adsorvato. Em casos onde os sólidos apresentam macroporos, ou em sólidos não porosos, o comportamento da pressão relativa relativo a quantidade adsorvida é dado pela isoterma tipo II, de maneira que o gás (N_2) é adsorvido em multicamadas (BARDESTANI; PATIENCE; KALIAGUINE, 2019).

Isotermas tipo III e V indicam inclinação zero em baixas pressões relativas, o que indica que as interações adsorvato-adsorvato são mais intensas que as interações adsorvato-adsorvente, de modo que o processo de adsorção demora para ocorrer e ocorre depois que o sistema atinge determinada pressão. Sólidos contendo microporos e mesoporos apresentam isotermas do tipo IV, sendo caracterizados pelo processo de condensação capilar, de modo que o líquido

condensa dentro do poro a uma pressão relativa menor que 1, a inclinação da isoterma indica a homogeneidade e distribuição do tamanho de poros de modo que quanto menor a inclinação mais homogênea a superfície. Já as isotermas tipo VI correspondem a uma adsorção multicamada em superfície não porosa, o desnível apresentado pela curva representa o ponto onde a monocamada é formada (AMGARTEN, 2006).

3.5 BIOSSORÇÃO DO METRIBUZIN

O processo de adsorção do Metribuzin através do uso da casca de banana apenas como biossorvente já foi provado conforme estudos de HAQ *et al.* (2015) onde a adsorção foi otimizada de maneira a encontrar as melhores condições operacionais do processo. Os dados obtidos foram ajustados em diversos modelos matemáticos, onde, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste com $R^2 = 0,9803$. Além disso, a isoterma de Langmuir apresentou a maior correlação com os dados e a capacidade de adsorção máxima calculada a partir dela foi de 167 mg g⁻¹. Dados da termodinâmica do processo mostraram que o processo de adsorção foi exotérmico e espontâneo, demonstrando assim a eficiência da utilização da casca de banana como biossorvente para remoção do herbicida Metribuzin.

Outros resíduos podem ser utilizados para o processo de adsorção do pesticida Metribuzin. Um exemplo é o uso de endocarpo de coco da baía como carvão ativado para adsorção do herbicida, utilizado por Mangueira (2014). O autor, estudou o processo de produção do carvão a partir do resíduo e sua ativação com sulfato de alumínio. O carvão apresentou área superficial de 610 m² g e passou por diversos estudos de equilíbrio de maneira a alcançar a adsorção máxima do pesticida. O melhor modelo de equilíbrio a partir dos dados foi o descrito pela isoterma de Freundlich, e a partir dos modelos cinéticos o que melhor se ajustou foi o modelo de pseudo-segunda ordem. O estudo mostrou que a capacidade dos adsorventes foi proporcional à sua área superficial onde a adsorção máxima obtida foi de 12,07 mg g⁻¹.

Já, em pesquisa realizada por Behloul (2017), é demonstrada a valorização da biomassa fúngica *Pleurotus mutilus* no processo de adsorção do Metribuzin. O estudo constitui no tratamento e caracterização da biomassa e também na avaliação

dos parâmetros que influenciam o processo na capacidade de biossorção do herbicida, como pH, temperatura, agitação, etc. A partir da definição das condições ótimas do processo (pH = 3; teor de biomassa = 3 g para 50 mL de solução, agitação = 250 rpm e temperatura 25 °C) a taxa de adsorção do Metribuzin foi de aproximadamente 70%, levando cerca de 3 horas para alcançar o equilíbrio e a capacidade máxima de adsorção obtida foi cerca de 3,3 mg g⁻¹.

4 METODOLOGIA

4.1 COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DO RESÍDUO

O resíduo utilizado foi a casca de banana (espécie banana prata), coletada no restaurante universitário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, oriunda da alimentação de docentes e discentes do Câmpus de Francisco Beltrão. Após a coleta, a casca foi congelada para armazenamento.

O pré-tratamento foi realizado de acordo com metodologia de Silva *et al.* (2013), onde as cascas foram secas em estufa SL-100 (SOLAB) a 60 °C durante aproximadamente 48 horas até que seu peso estivesse constante. Na sequência, as cascas foram moídas em liquidificador doméstico, peneiradas em peneiras de 16, 24, 32, 42 e 48 mesh e armazenadas no dessecador até seu posterior uso.

4.2 PREPARO DOS ADSORVENTES

4.2.1 Biossorvente da Casca de Banana (BB)

A produção do biossorvente da casca de banana foi baseada na metodologia de HAQ *et al.* (2015), onde a casca, já seca e peneirada, passou por descoloração através da imersão em água destilada (50 g de biossorvente para cada 500 mL de água destilada), sob agitação até que a água em contato com o biossorvente permanecesse translúcida, para que durante a adsorção a cor do resíduo não interferisse nos resultados. Em seguida, o material foi filtrado à vácuo em filtro de papel, e seco em estufa a 70 °C até obtenção de massa constante.

O tratamento químico do biossorvente foi realizado seguindo metodologia descrita por Oliveira *et al.* (2017), de modo que, para cada 50 g de BB acrescentou-se 1,0 L de hidróxido de sódio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) mantendo agitação constante durante 1 h, em temperatura ambiente. Em seguida o material foi lavado com água destilada até pH 7,0 e seco na estufa pelo período de 48 horas a 50 °C e posteriormente a 70 °C durante 24 horas.

4.2.2 Carvão Ativado da Casca de Banana (CB)

Baseado na metodologia de Getachew *et al.*, (2014), o carvão ativado provindo do resíduo da casca de banana foi produzido a partir da carbonização em mufla, de modo que 100 g de casca foram colocadas em cadinhos de cerâmica fechados a uma temperatura de 400 °C durante 1 hora. Para a ativação realizou-se imersão em ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) (2,5 gramas de casca de banana para cada 1 mL de ácido sulfúrico) a 100 °C durante 5 h, para que a temperatura da solução ficasse homogênea, o recipiente contendo o carvão e o ácido foi submetido a agitação constante em uma chapa de aquecimento. Após o resfriamento, realizou-se a lavagem com água destilada até pH 4 e a secagem a 110 °C até que a massa constante fosse atingida.

4.2.3 Carvão Comercial (CC)

Para comparação da eficiência do processo de adsorção do pesticida utilizou-se um carvão comercial cedido pela Indústria Alphacarbo, produzido a partir da biomassa de casca de coco, o qual foi previamente seco em estufa e peneirado para que a granulometria entre o bioissorvente e os adsorventes fosse a mesma. Após peneiramento o carvão comercial passou por um processo de lavagem com imersão em água destilada, até que a água ficasse translúcida, visto que em contato com a solução de Metribuzin o carvão estava liberando cor, o que poderia interferir na leitura feita pelo espectrofotômetro UV-VIS.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

As análises de caracterização do bioissorvente e dos adsorventes serão realizadas a partir dos resultados de análise imediata, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), fisissorção de N₂ (BET/BJH) e ponto de carga zero.

4.3.1 Análise Imediata

A análise imediata da casca de banana e dos adsorventes foi realizada adaptando a metodologia descrita por Franciskiewicz (2015), a qual foi baseada na análise de biocombustíveis sólidos, sendo definidos o teor de umidade (CEN/TS

14774-1:2004), teor de matéria volátil (CEN/TS 15148:2005), teor de cinzas (CEN/TS 14775:2004) e teor de carbono fixo de maneira que todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.3.1.1 Umidade

Para análise da umidade da casca de banana inicialmente preparou-se os cadinhos sem tampa secando-os em mufla da marca Zezimaq durante 2 h a 115 °C, Após, os cadinhos foram colocados em dessecador para atingirem temperatura ambiente, e, em seguida, foram pesados e preenchidos com 1,0 g de amostra. A amostra úmida foi seca a 105 °C durante 2 h e resfriada no dessecador para posteriormente ser pesada. O processo de secagem foi repetido por mais 1 h na mesma temperatura (105 °C) e analogamente, a amostra foi pesada. O processo foi repetido por mais uma hora até obtenção de massa constante. O teor de umidade foi então calculado pela Equação 19.

$$\%U = \frac{m_2 - (m_3 - m_1)}{m_2} 100 \quad (19)$$

Sendo %U o teor de umidade da amostra, m_1 a massa do cadinho seco e vazio (g), m_2 a massa da amostra úmida (g) e m_3 a massa do cadinho contendo a amostra seca (g).

4.3.1.2 Matéria volátil

Os cadinhos com tampa foram previamente preparados através da calcinação em mufla a 900 °C por um período de 1 h, em seguida foram resfriados no dessecador até temperatura ambiente e posteriormente foram pesados (cadinho + tampa). 1,0 g da amostra foi depositada no cadinho de maneira uniforme, e, em seguida, foi volatilizada em mufla a 900 °C por 7 min, a amostra então foi resfriada e pesada.

O teor de matéria volátil foi calculado através da Equação 20, de maneira que TMV corresponde ao teor de matéria volátil, m_4 é a massa do cadinho vazio com tampa (g), m_5 é massa do cadinho com tampa contando a amostra antes de ser

colocada na mufla (g) e m_6 é a massa do cadinho com tampa contendo a amostra após a carbonização (g).

$$\% TMV = \frac{m_5 - m_6}{m_5 - m_4} 100 \quad (20)$$

4.3.1.3 Cinzas

Os cadinhos foram previamente calcinados em mufla por 1 h na temperatura de 550 °C, e, em seguida, foram resfriados até temperatura ambiente e pesados. 1,0 g de amostra foi colocada no cadinho de maneira a formar uma camada uniforme e então pesou-se o cadinho, o qual foi colocado na mufla por um período de 4 h a 550 °C para que a amostra fosse queimada, em seguida a amostra foi resfriada no dessecador até temperatura ambiente e pesada. O teor de cinzas foi calculado através da Equação 21, na qual, m_7 é a massa do cadinho vazio (g), m_8 é a massa do cadinho contendo a amostra úmida (g) e m_9 é a massa do cadinho contendo a amostra após a queima (g).

$$\% Cinzas = \frac{m_9 - m_7}{m_8 - m_7} 100 \quad (21)$$

4.3.1.4 Carbono fixo

O teor de carbono fixo pôde ser obtido através da Equação 22, onde %CF é o teor de carbono fixo, TMV é o teor de matéria volátil e Cinzas é o teor de cinzas da amostra.

$$\% CF = 100 - (\% TMV + \% Cinzas) \quad (22)$$

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Por meio da técnica de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), é possível obter informações sobre as características morfológicas das amostras de maneira a investigar a formação dos materiais além da distribuição de seus poros. A análise foi aplicada aos três sólidos adsorventes: BB, CB e CC. Inicialmente, foi realizada a secagem das amostras a 70 °C em estufa. Posteriormente a análise de MEV foi realizada pela Universidade Tecnológica

Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Pato Branco, por meio do equipamento HITACHI TM3000, obtendo-se imagens com ampliação de 100X, 300X, 500X e 800X para o bioissorvente e ambos adsorventes.

4.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) tem como propósito identificar a constituição do material, ou mais especificamente, de seus grupos funcionais de maneira a estabelecer relações entre eles e a capacidade de adsorção. A técnica foi aplicada ao BB, ao CB e ao CC, antes e após o processo de adsorção. Para as amostras adsorvidas, 1,0 g de cada adsorvente foi submetido a agitação com 50 mL de solução de Metribuzin 1000 mg L⁻¹ durante 24 h, posteriormente as amostras foram filtradas em papel filtro.

Todas as amostras foram secas a 70 °C até peso constante para remoção de umidade e maceradas em cadinho para redução do tamanho da partícula. A análise foi realizada pela Central Analítica Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Medianeira, pela técnica de refletância total atenuada (ATR), no equipamento 640-IR da marca VARIAN.

4.3.4 Fissisorção de N₂

Para estudo da área superficial, distribuição e tamanho dos poros dos adsorventes foi realizado a técnica de fisissorção de N₂, ou BET/BJH. As análises são realizadas através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, sendo aplicadas ao BB, ao CB e ao CC. Ambas as análises foram pelo LABMATER da Universidade Federal do Paraná – UFPR, campus Palotina, de modo que as amostras foram previamente secas a 100 °C por 24 h e depois submetidas a vácuo em temperatura de 150 °C por 4 h para retirada de toda umidade e espécies adsorvidas. Em seguida, foram inseridas no equipamento QUANTACHROME NOVA 2000e para obtenção dos resultados citados acima.

4.3.5 Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero tem como objetivo identificar o pH em que a carga da superfície do adsorvente/biossorvente é nula, ou seja, o ponto em que a quantidade de cargas positivas é igual à quantidade de cargas negativas.

A análise foi realizada adaptando a metodologia de Leon (2015) e foi aplicada aos três adsorventes, de maneira que, utilizou-se 0,1 g de sólido em 50 mL de uma solução de cloreto de sódio (NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Foram utilizados 11 Erlenmeyers para cada experimento, de maneira que cada solução teve seu pH ajustado por meio da adição de hidróxido de sódio (NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ou ácido clorídrico (HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), atingindo os consecutivos pHs: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Em seguida, os frascos foram submetidos à agitação de 150 rpm durante 24 h.

Após o período de agitação, as amostras foram filtradas e mediu-se o pH, para que fosse possível plotar o gráfico de pH final *versus* pH inicial, e identificar o ponto de carga zero na faixa do gráfico onde o pH fosse constante.

4.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.4.1 Curva de Calibração do Herbicida Metribuzin

Para o ajuste da curva de calibração do pesticida Metribuzin foi utilizado o herbicida comercial Sencor Tide 480 produzido pela empresa Bayer, o qual apresenta uma concentração de 480 g L^{-1} de Metribuzin.

A varredura do comprimento de onda do Metribuzin ocorreu na faixa de 150 a 900 nm no espectrofotômetro UV-Vis Aquamate Thermo Electron Corporation, com o objetivo de identificar o comprimento de onda em que a solução-estoque (1 g L^{-1}) apresenta maior absorção da radiação. Então, foram determinados os valores das absorvâncias das diferentes diluições no comprimento de onda selecionado.

A partir desta solução inicial foram preparadas soluções diluídas em diferentes concentrações do pesticida, variando em 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 27 e 30 mg/L. Posteriormente foi feita a curva analítica e verificação da equação da reta a partir do gráfico de concentração *versus* absorvância.

A linearidade do processo foi refletida a partir do coeficiente de Pearson (R), obtido por meio do ajuste linear do gráfico. Caso R seja próximo a 1, os resultados obtidos apresentam relação diretamente proporcional à concentração de analito na

amostra. Outro fator importante, obtido por meio da reta, é a sensibilidade (a) a qual é definida pela inclinação da curva, ou seja, o coeficiente angular da reta e expressa a variação da resposta em função da concentração de herbicida na água.

Por meio das curvas analíticas, é possível determinar os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) através das respectivas Equações 23 e 24.

$$LD = \frac{3,3s}{a} \quad (23)$$

$$LQ = \frac{10s}{a} \quad (24)$$

Sendo, s o desvio-padrão de 10 medidas do branco e a , a sensibilidade.

Para análise de precisão, foram escolhidas 3 concentrações distintas dentro da curva de calibração (7, 13 e 22 mg L⁻¹) e realizadas 10 medidas de cada amostra,. Foram obtidos, o desvio padrão absoluto (s) e o desvio padrão relativo (%RSD), calculado pela Equação 25, de modo que, para %RSDs maiores que 10% a amostra pode conter traços de impurezas.

$$\% RSD = \frac{\text{desvio padrão absoluto}}{\text{média das amostras}} 100 \quad (25)$$

Já para a exatidão do processo, foram utilizadas 3 concentrações dentro do limite de quantificação, porém diferentes dos pontos da curva, de modo que a exatidão fosse calculada através da porcentagem de recuperação do processo, obtida por meio da Equação 26. As concentrações de Metribuzin utilizadas foram de 8, 18 e 23 mg L⁻¹.

$$\% \text{Recuperação} = \frac{\text{concentração teórica}}{\text{concentração medida}} 100 \quad (26)$$

4.4.2 Equilíbrio, Cinética e Termodinâmica de adsorção

Os ensaios de equilíbrio e cinética foram realizados em batelada de acordo com os valores de pH (pH = 3) e temperatura (T = 25 °C) determinados segundo Behloul *et al.* (2017) tanto para o biossorvente como para os adsorventes, enquanto

os ensaios de termodinâmica foram realizados em 4 temperaturas distintas para o processo de adsorção.

A capacidade de adsorção do herbicida pôde ser calculada através da Equação 27.

$$q_t = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (27)$$

Sendo q_t a capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1}), C_i a concentração inicial (mg L^{-1}), C_f a concentração final do pesticida (mg L^{-1}), V o volume da solução (L) e m a massa de biossorvente ou adsorvente (g).

O percentual de remoção do herbicida foi calculado pela Equação 28, de modo que C_i é a concentração inicial do pesticida (mg L^{-1}) e C_f é a concentração final (mg L^{-1}).

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_i - C_f}{C_i} 100 \quad (28)$$

4.4.2.1 Equilíbrio de adsorção

Para os ensaios de equilíbrio 1 g da amostra de BB, CB e CC foram adicionadas individualmente a 50 mL da solução do Metribuzin nas concentrações de 5, 25, 50, 75, 100, 150, 175, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 e 1000 mg L^{-1} para o CB e em concentrações de 5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 300, 400, 500, 800, 900, 1000, 1300, 1500, 1800 e 2000 mg L^{-1} para o CC e o BB as quais foram depositadas em erlenmeyers 250 mL. Após o ajuste de pH, para pH 3 por meio da adição de hidróxido de sódio ($\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ou ácido clorídrico ($\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) as amostras foram submetidas a agitação constante de 250 rpm durante 24 horas em incubadora shaker NT 712 da marca Nova Técnica.

Em seguida as amostras foram filtradas em papel-filtro e mediu-se a absorbância em espectrofotômetro UV-Vis Aquamate Thermo Electron Corporation para determinação da concentração final de cada alíquota. Por fim, realizou-se os ajustes das isotermas por meio dos modelos teóricos não lineares de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

4.4.2.2 Cinética de adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados de maneira que massas de 1,0 g de BB, CB e CC foram adicionadas individualmente a 50 mL da solução do Metribuzin na concentração de 200 mg L⁻¹.

Com o pH ajustado em 3, os frascos foram tampados e mantidos sob agitação a 250 rpm na temperatura de 25 °C durante 24 h em incubadora *Shaker* NT 712 da marca Nova Técnica. Os ensaios foram realizados em duplicata com coleta das amostras nos intervalos de tempo de 1, 3, 5, 8, 10, 15, 25, 40, 90, 130, 180, 280, 350, 450, 500, 630, 700 e 1440 minutos.

Posteriormente as amostras foram filtradas em papel-filtro, analisadas em espectrofotômetro UV-Vis Aquamate Thermo Electron Corporation no comprimento de onda aferido e em seguida, os dados experimentais foram ajustados aos modelos teóricos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

4.4.2.3 Termodinâmica de adsorção

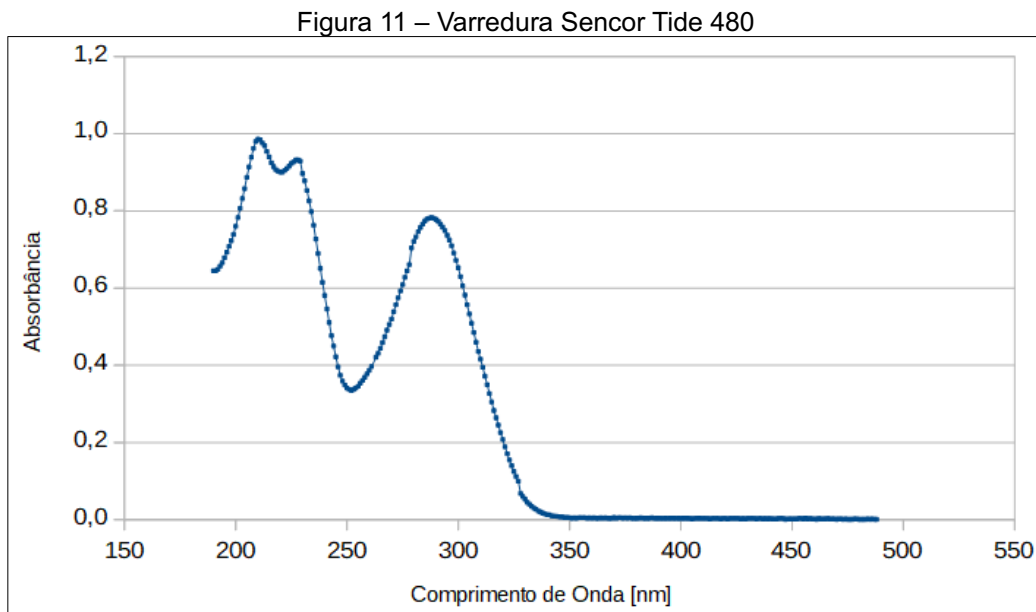
Os ensaios termodinâmicos foram realizados da mesma maneira que os ensaios de equilíbrio (Item 4.6.1), mantendo as massas de BB, CB e CC constantes e variando as concentrações de Metribuzin. As temperaturas utilizadas foram 25, 35, 45 e 55 °C, de modo que as amostras foram submetidas a agitação constante até o tempo de equilíbrio ser atingido, conforme obtido por meio do ensaio cinético.

Os resultados foram analisados com base nas isotermas, sendo possível calcular através da variação da temperatura os parâmetros termodinâmicos tais como variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), a variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°) do processo de adsorção por meio das Equações 16, 17 e 18, descritas anteriormente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

Inicialmente realizou-se a varredura espectrofotométrica UV-Vis do herbicida Sencor Tide 480, na faixa de 150 nm a 900 nm, de modo a observar se nenhum outro componente do herbicida interfere na leitura do Metribuzin. O gráfico gerado é apresentado na Figura 11.



Fonte: Autoria própria (2020).

Nota-se na Figura 11 a presença de 3 picos distintos, 2 picos em comprimentos de onda entre 200 e 230 nm, aproximadamente, e, 1 pico na região próxima a 300 nm. Conforme o trabalho descrito por Behloul (2017) a faixa de quantificação do Metribuzin está em torno de 290 nm, logo, como referência utilizou-se o terceiro pico. É importante destacar que o herbicida comercial Sencor não é composto apenas por Metribuzin, logo os outros picos podem ser provenientes de outros compostos presentes em solução. Sendo assim, o comprimento de onda empregado foi o de 292 nm o qual apresentou maior a absorvância (0,767), encontrando-se na região Ultravioleta do espectro eletromagnético.

A partir das leituras realizadas no Espectrofotômetro UV-Vis, variando a concentração do herbicida foi possível construir a curva de calibração do Metribuzin, de modo que a absorvância média obtida pode ser observada na Tabela 2.

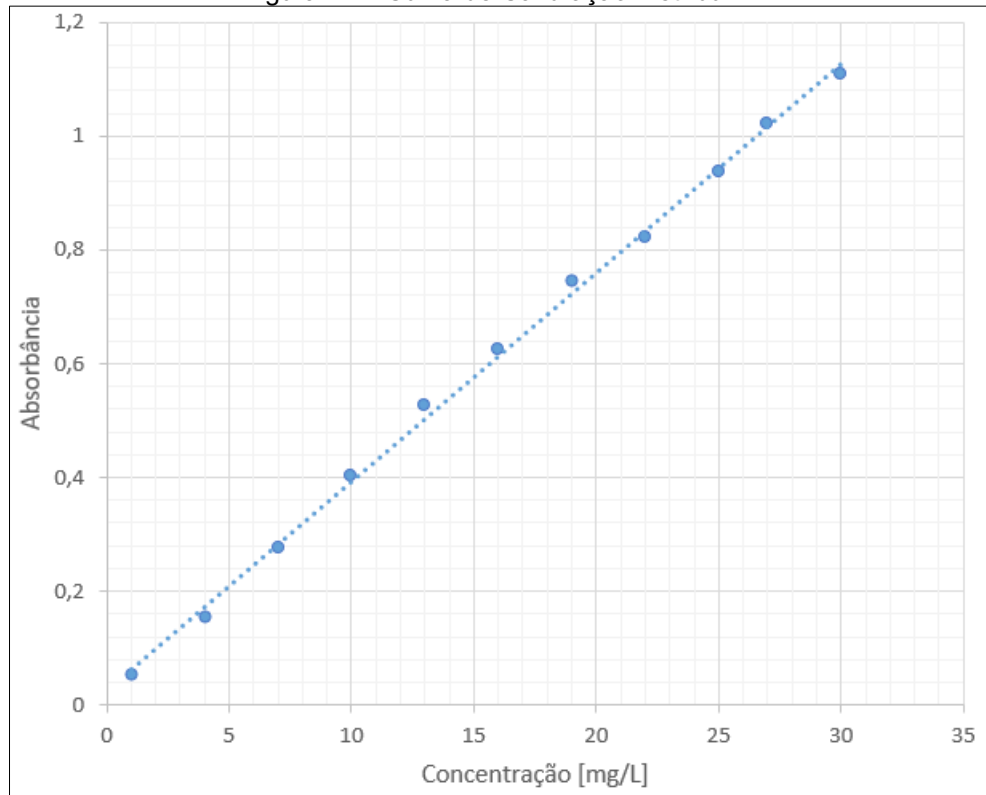
Tabela 2 – Dados da Curva de Calibração

Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância média
1	0,055 ± 0,004
4	0,156 ± 0,005
7	0,276 ± 0,007
10	0,404 ± 0,020
13	0,527 ± 0,019
16	0,626 ± 0,027
19	0,745 ± 0,031
22	0,822 ± 0,021
25	0,938 ± 0,011
27	1,022 ± 0,021
30	1,109 ± 0,052

Fonte: Autoria própria (2020).

A curva de calibração é plotada fazendo o gráfico de concentração vs. Absorbância, conforme observado na Figura 12, e é utilizada para quantificação do Metribuzin em soluções aquosas após a realização dos ensaios de adsorção.

Figura 12 – Curva de Calibração Metribuzin



Fonte: Autoria própria (2020).

A partir da curva de calibração foi possível obter parâmetros importantes a respeito do processo, os quais, podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 – Dados obtidos a partir da Curva de calibração

Medida	Resposta
Equação da Curva	$y = 0,0367x + 0,0268$
Coefficiente de Correlação (R^2)	0,9982
Sensibilidade (a)	0,0367
Limite de Quantificação (LQ) (mg L^{-1})	0,1906
Limite de Detecção (LD) (mg L^{-1})	0,0629

Fonte: Autoria própria (2020).

A equação gerada a partir da linha de tendência, plotada no gráfico da Figura 12, permite realizar o cálculo da concentração (x) em mg L^{-1} a partir de dados distintos de absorbância (y) dentro de uma faixa linear. Essa faixa é determinada através do Coeficiente de Pearson, de modo que, quanto mais próximo de 1 menor o erro residual da curva (SIQUEIRA-MOURA *et al.*, 2008). Conforme observado, para esse caso, o coeficiente de correlação apresentou valor de 0,9982 demonstrando que o Metribuzin apresenta comportamento linear, com um erro residual de apenas 0,18%.

O coeficiente angular obtido por meio da equação do ajuste de regressão linear demonstra a sensibilidade do processo, a qual determina o quanto a variação da absorbância é afetada pela concentração de analito na amostra (BRITO *et al.*, 2003). Através do valor de sensibilidade e das medidas de desvio-padrão do branco foi possível determinar tanto o limite de quantificação ($0,191 \text{ mg L}^{-1}$) quanto o limite de detecção ($0,063 \text{ mg L}^{-1}$). O limite de quantificação demonstra o menor valor no qual a concentração de Metribuzin pode ser definida apresentando exatidão e precisão. Já o limite de detecção determina a menor concentração do herbicida que é capaz de ser detectada, porém nem sempre quantificada (BARROS, 2002).

As tabelas 4 e 5 dispostas a seguir apresentam os dados a respeito dos ensaios de precisão e exatidão, respectivamente.

Tabela 4 – Ensaios de Precisão

Concentração (mg L^{-1})	Absorbância média	RSD (%)
7	$0,268 \pm 0,001$	0,308
13	$0,549 \pm 0,001$	0,086
22	$0,801 \pm 0,001$	0,118

Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 5 – Ensaio de Exatidão

Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância média	Absorbância teórica	Recuperação (%)
8	0,328 ± 0,012	0,320	98,009
18	0,699 ± 0,010	0,687	98,315
23	0,851 ± 0,016	0,871	102,314

Fonte: Autoria própria (2020).

Se um método é capaz de gerar resultados com proximidade entre seus pontos, ou seja, com baixa dispersão ele pode ser dito como preciso (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2001). Geralmente a precisão é determinada pelo desvio-padrão relativo (RSD), onde o limite aceitável depende da metodologia aplicada, do analito, do tipo da matriz e da finalidade do método. O Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) e o item 2.4.3 da Resolução 899/03 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) determinam um valor máximo tolerável de 5%. Conforme observado na Tabela 4, em ambas as concentrações, o valor de RSD obtido foi menor que 0,5%, demonstrando a precisão do método aplicado.

Um método é considerado exato, quando sua absorbância média, medida experimentalmente, apresenta valores próximos aos obtidos por meio da equação de regressão linear para uma mesma concentração de analito. A verificação se o método é exato está relacionada aos dados de recuperação, de modo que a Resolução nº 166/17 determinada pela ANVISA estabelece que os limites de recuperação devem estar entre 80% e 120% para haver exatidão. Conforme observado pela Tabela 5, o método validado para o herbicida Metribuzin é exato apresentando uma recuperação média de aproximadamente 100%.

5.2 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

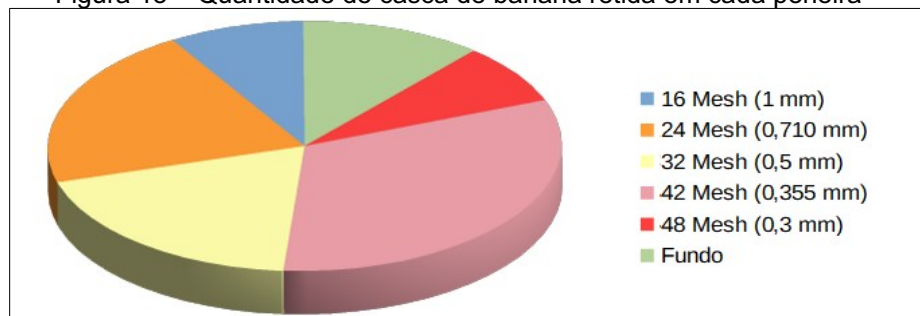
Para preparação do biossorvente e do carvão de casca de banana realizou-se a secagem da biomassa, a qual consistiu na remoção da água por meio do mecanismo de vaporização térmica envolvendo os processos de transferência de calor e de massa (FERREIRA; PENA, 2010). Para que a secagem ocorra a pressão de vapor do ar deve ser menor que a pressão de vapor de água na superfície da casca de banana (PORTELLA; EICHELBERGER, 2001). Desta forma, deve-se manter um controle na temperatura do sistema, e, para isso, a secagem foi realizada

em estufa, administrando a temperatura do processo, de modo que a umidade da biomassa reduzisse não degradando os componentes presentes no material.

Foram secas 1623,60 g de casca de banana *in natura* resultando em 272,93 g de biomassa seca, ou seja, apresentando um rendimento de 17%. Todavia o baixo rendimento já era esperado visto que conforme a análise imediata a casca de banana apresenta alto teor de umidade em sua composição (89,73%). Já para produção do carvão proveniente da casca de banana foram pirolisadas em mufla 150,5 g resultando um total de 108,92 g de *biochar*, ou seja, um rendimento de 73%, porcentagem relativamente maior do que para produção do bioissorvente visto que a casca já estava previamente seca.

Após toda umidade da casca de banana ser retirada, ela foi triturada e peneirada, apresentando a distribuição da massa retida em cada peneira conforme mostrado na Figura 13.

Figura 13 – Quantidade de casca de banana retida em cada peneira

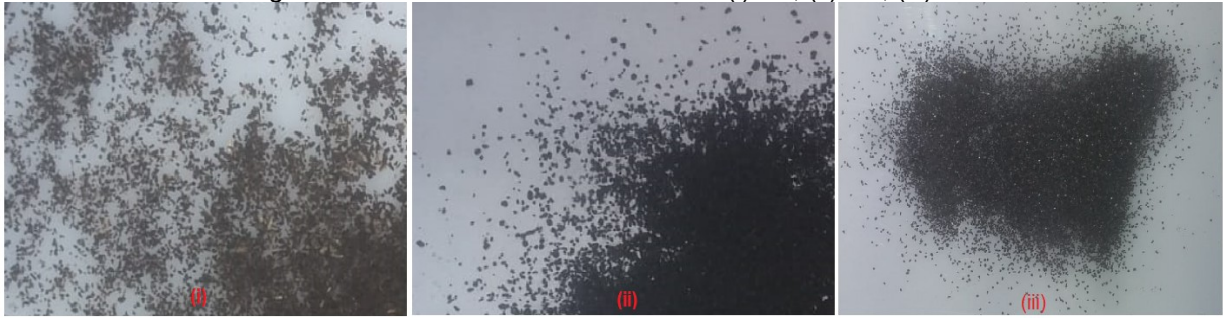


Fonte: Autoria própria (2020).

O material utilizado para produção dos adsorventes foram os que ficaram retidos nas peneiras de 42 e 48 mesh os quais resultaram em 41% da massa inicial da casca de banana, obtendo-se uma granulometria entre 0,5 mm e 0,3 mm. O tamanho do adsorvente a ser usado geralmente deve apresentar alta área superficial de modo a obter maior superfície de contato e maior interação entre as partículas de adsorvente e adsorvato (TADINI, 2016).

A partir da granulometria escolhida para os adsorventes de casca de banana, o carvão ativado comercial foi triturado e peneirado de modo a apresentar mesma granulometria para melhor comparação de resultados. Os adsorventes podem ser observados na Figura 14.

Figura 14 – Biossorvente e Adsorventes (i) BB, (ii) CB, (iii) CC



Fonte: Autoria própria (2020).

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

5.3.1 Análise Imediata da Casca de Banana e Adsorventes

Os resultados obtidos na realização da análise imediata dos adsorventes e da casca de banana *in natura* podem ser observados na Tabela 6. A umidade representa a porcentagem de água presente no material, a qual também varia dependendo da situação em que o adsorvente foi armazenado ou manuseado. A porcentagem de matéria volátil retrata o quanto de matéria orgânica é liberada ou volatilizada em altas temperaturas, em ausência de oxigênio. Já o teor de carbono fixo, em conjunto com o percentual de cinzas, corresponde a constituição do resíduo após a volatilização ou pirólise, sendo o carbono fixo a fração orgânica do material e cinzas a fração inorgânica.

Tabela 6 – Resultados da análise imediata

	Casca <i>in natura</i>	BB	CB	CC
Umidade (%)	89,731 ± 0,343	12,770 ± 0,526	11,942 ± 0,217	16,187 ± 0,667
Cinzas (%)	1,477 ± 0,178	13,103 ± 1,829	36,565 ± 0,688	9,988 ± 5,641
Matéria Volátil (%)	96,086 ± 0,208	71,083 ± 0,144	28,861 ± 0,352	19,089 ± 0,466
Carbono Fixo (%)	2,437 ± 0,365	10,542 ± 1,686	23,049 ± 0,335	70,923 ± 6,105

Fonte: Autoria própria (2020).

As amostras de casca de banana *in natura*, sem o pré-tratamento, apresentaram quase 90% de umidade, ou seja, grande parte da biomassa é constituída de água, além do alto teor de matéria volátil o que já era esperado visto que sua composição é praticamente carbono e hidrogênio, compostos que se dissipam rapidamente tornando-se gases. Em estudo realizado por Neris *et al.* (2018), os autores compararam a quantidade de umidade e cinzas de cascas de

banana de diferentes espécies, entre elas a banana prata, a umidade apresentada foi de 81,53%, sendo considerada a espécie com maior teor de umidade e a quantidade de cinzas foi de 1,25%, demonstrando uma boa aproximação com o presente trabalho.

Após o pré-tratamento e a ativação química a casca de banana se torna o bioissorvente para ser utilizado no processo de bioissorção (BB). Conforme observado na Tabela 6, a umidade da casca de banana reduziu cerca de 80%, e apesar de ter diminuído o teor de matéria volátil ainda se mantém alto, devido aos elementos presentes na casca, mesmo após tratada. Como comparação foi utilizado o estudo de Kabenge *et al.* (2018), o qual apresentou os seguintes resultados para o bioissorvente de casca de banana: 11,56% de umidade, 88,02% de matéria volátil, 9,28% de teor de cinzas e 2,70% de carbono fixo. Outro trabalho realizado a partir da análise imediata do bioissorvente foi o de Leobet (2016), no qual as cascas apresentaram 65,68% de matéria volátil, 9,87% de cinzas e 26,12% de carbono fixo. Ambos os trabalhos trouxeram dados semelhantes aos apresentados na Tabela 6.

O carvão ativado da casca de banana (CB) apresenta umidade semelhante ao bioissorvente, a qual continua reduzida visto que o adsorvente já passou pelo processo de secagem e de queima, o teor de cinzas resultante demonstra que ainda há certa carga de matéria inorgânica presente na amostra. Em trabalho realizado por Viena *et al.* (2018), os autores realizaram a pirólise da casca de banana utilizando a mesma temperatura, porém os dados para a análise imediata não apresentam tanta semelhança visto que os resultados do artigo trazem para o carvão da casca de banana 4,0% de umidade, 14,0% de material volátil, 9,0% de cinzas e 73,01% de carbono fixo. A diferença entre os dados do presente trabalho e dos apresentados no artigo de comparação pode estar relacionada à ativação do carvão, ao manuseio da casca e à espécie de banana utilizada.

Conforme observado na Tabela 6, o carvão comercial de casca de coco (CC) é o adsorvente que apresenta maior teor de carbono fixo, ou seja, tem maior resistência a queima. Sua umidade pode variar conforme seu armazenamento, como forma de diminuí-la realiza-se a secagem em estufa durante algumas horas antes do processo de adsorção para aumentar a eficiência do processo. Paz *et al.* (2019) em seu trabalho obteve um carvão ativado de coco com 5,76% de umidade, 43,79% de material volátil, 7,23% de cinzas e 43,22% de carbono fixo. Já Andrade *et al.* (2004) apresenta dados com maior semelhança aos apresentados no presente trabalho

sendo um percentual de 12,25% de material volátil, 8,50% de cinzas e 79,25% de teor de carbono fixo.

Nota-se que os resultados da análise imediata variam muito dependendo de cada trabalho, e do modo em que os sólidos são manuseados e tratados. A casca de banana *in natura* apresenta o maior teor de umidade, como esperado, visto que não passou por nenhuma secagem prévia e o carvão de casca de coco com maior teor de carbono fixo, os quais correspondem aos dados encontrados na literatura.

5.3.2 Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

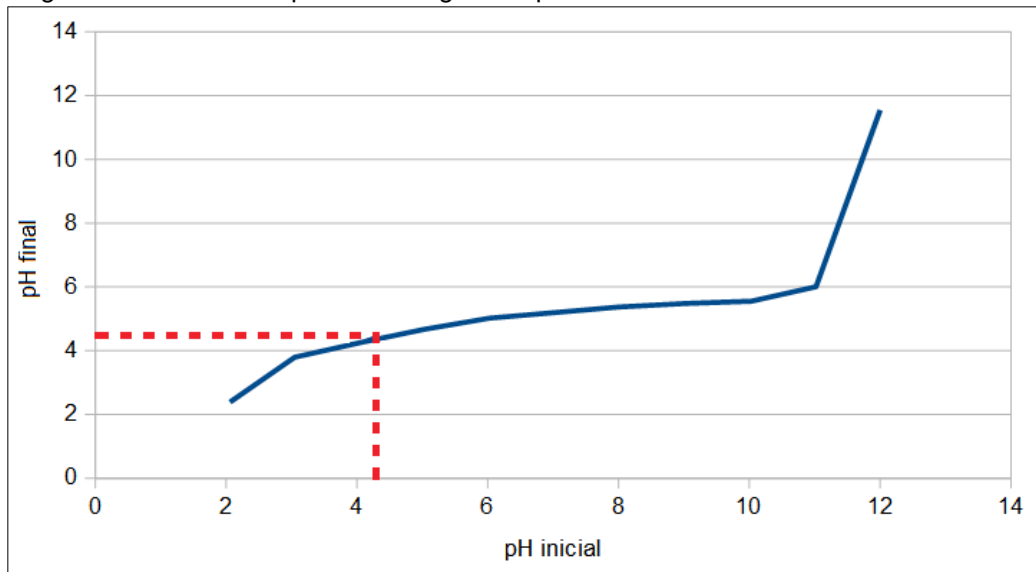
A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos durante os experimentos de pH do ponto de carga zero para os três adsorventes em estudos, as Figuras 15, 16 e 17 apresentam o gráfico obtido para o biossorvente de casca de banana (BB), para o carvão ativado de casca de banana (CB) e para o carvão comercial de casca de coco (CC) respectivamente.

Tabela 7 – Resultado do ponto de carga zero para os adsorventes

BB		CB		CC	
pH inicial	pH final	pH inicial	pH final	pH inicial	pH final
2,05	2,43 ± 0,02	2,06	2,52 ± 0,11	2,02	2,21 ± 0,14
3,10	3,83 ± 0,01	3,05	3,11 ± 0,09	3,09	3,35 ± 0,35
4,03	4,26 ± 0,21	4,08	3,71 ± 0,06	4,02	4,22 ± 0,28
5,00	4,50 ± 0,16	5,03	4,06 ± 0,22	5,08	4,75 ± 0,21
6,02	4,86 ± 0,06	6,03	4,26 ± 0,13	6,12	4,81 ± 0,14
7,02	5,00 ± 0,20	7,01	4,37 ± 0,02	7,05	4,98 ± 0,06
8,08	5,47 ± 0,04	8,01	4,47 ± 0,14	8,09	5,15 ± 0,07
9,01	5,55 ± 0,09	9,03	4,62 ± 0,16	9,06	5,27 ± 0,12
10,03	5,67 ± 0,12	10,03	4,75 ± 0,23	10,01	5,35 ± 0,07
11,09	6,07 ± 0,08	11,02	5,41 ± 0,03	11,02	5,62 ± 0,01
12,00	10,80 ± 0,14	12,01	11,55 ± 0,04	12,03	10,95 ± 0,07

Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 15 – Gráfico do ponto de carga zero para o bioissorvente de casca de banana

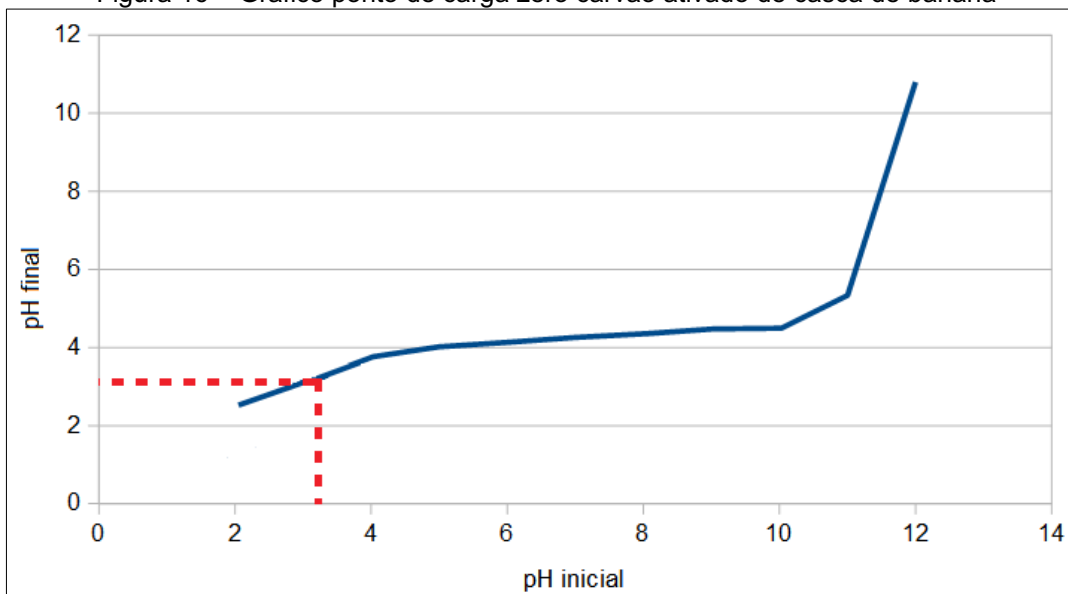


Fonte: Autoria própria (2021).

Conforme observado pela Figura 15, a faixa de pH constante encontra-se entre pH 4,0 e pH 6,0, ou seja, o BB apresenta maior facilidade de adsorção em soluções ácidas. O pH_{pcz} foi observado em aproximadamente 4,5, ou seja, nesse ponto a adsorção de íons de H^+ e OH^- é a mesma.

Fabre et. al (2020) utilizaram a casca de banana como bioissorvente para remoção de mercúrio e em sua caracterização aferiram o ponto de carga zero em pH_{pcz} 5,4. Já o trabalho de Temesgen, Gabbiye e Sahu (2018) o bioissorvente de casca de banana apresentou PCZ em pH_{pcz} 4,7, ambos valores situados na faixa de pH ácido e semelhantes com o valor obtido nesse trabalho.

Figura 16 – Gráfico ponto de carga zero carvão ativado de casca de banana

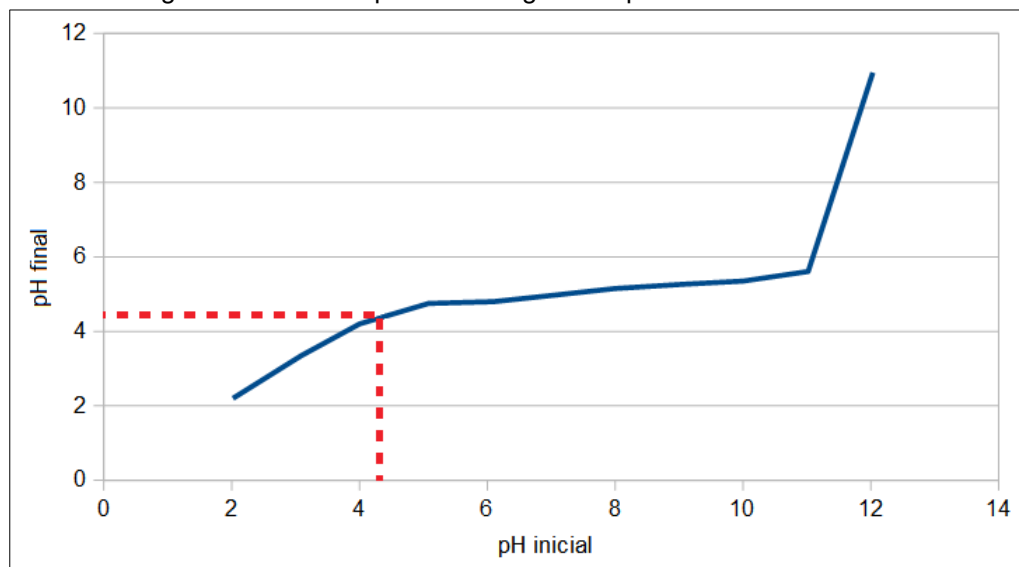


Fonte: Autoria própria (2021).

A Figura 16 apresenta o resultado para o ponto de carga zero do CB, na qual nota-se que a faixa de pH constante encontra-se entre pH 3,0 e pH 5,0. Da mesma forma que o BB, o carvão de casca de banana apresenta maior facilidade de adsorção em soluções ácidas. O pH_{pcz} foi observado em aproximadamente 3,2, valor que se manteve constante antes e depois do experimento, sendo assim, nesse ponto o somatório de cargas líquidas do adsorvente é nulo.

O trabalho de Pathak e Mandavgane (2015), apresenta a caracterização do carvão de casca de banana ativado por microondas e utilizado na adsorção de ácido cítrico, no qual o ponto de carga zero mensurado foi em pH 4,8. De maneira semelhante, Mondal e Kar (2018), em seu estudo determinaram o PCZ do carvão de casca de banana sem ativação obtendo um pH_{pcz} de 5,9. Os dois trabalhos apresentaram ponto de carga zero na faixa do pH ácido de maneira análoga ao observado nesse trabalho, podendo ocasionar diferença de valores devido ao modo de ativação do adsorvente.

Figura 17 – Gráfico ponto de carga zero para o carvão comercial



Fonte: Autoria própria (2020).

O resultado para o PCZ do carvão comercial de casca de coco é apresentado pela Figura 17, na qual observa-se que a faixa de pH constante também é situada na faixa de pH ácido, estando entre pH 4,0 e pH 5,0. O pH_{pcz} é notado em pH 4,5, valor semelhante ao encontrado para o BB.

Trabalhos como o de Silva *et al.* (2018) e Rashid, Ishak e Hello (2018) apresentam a caracterização do carvão ativado de casca de coco para sua utilização como adsorvente, apresentando pH_{pcz} de 4,5 e pH_{pcz} de 6,5, respectivamente.

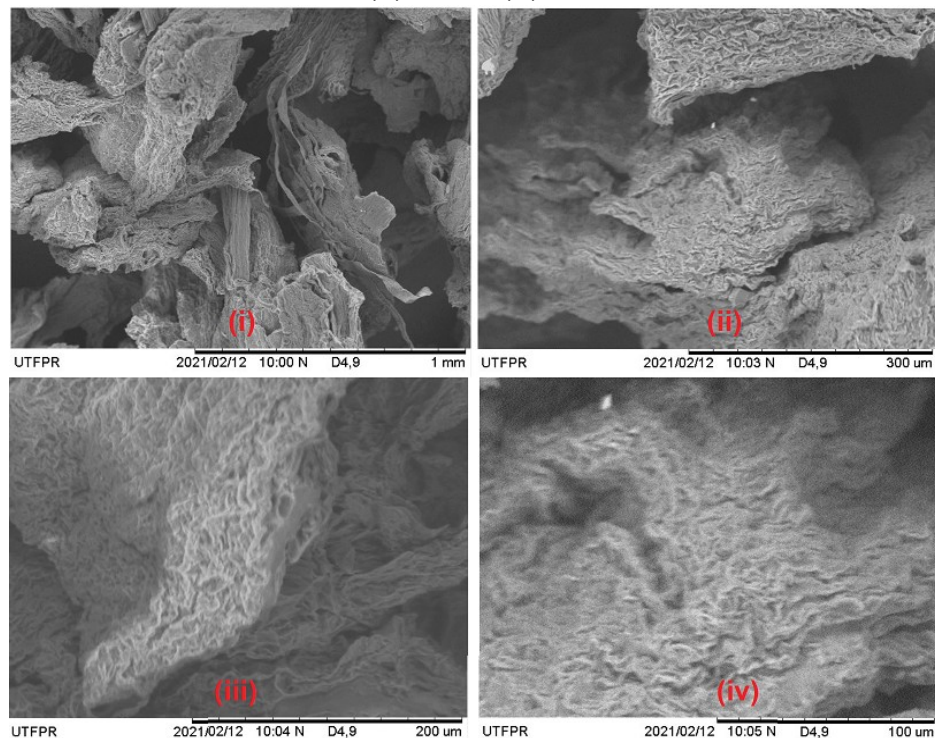
Conforme observado, ambos os trabalhos demonstram que o carvão de casca de coco apresenta maior capacidade de adsorver quando exposto a soluções de caráter ácido, valores semelhantes com o avaliado por esse trabalho.

Tanto o bioissorvente como os adsorventes em estudo apresentaram PCZ abaixo de 7,0, ou seja, valores de pH ácido. Para valores de pH abaixo do pH_{pcz} há a predominância de cargas positivas na superfície do adsorvente, já em valores acima do ponto de carga zero há o indicativo de cargas negativas na superfície adsortiva (Nascimento *et al.*, 2014) O Metribuzin é um adsorvato básico, se dissociando em cations (HB^+), liberando OH^- (CARVALHO, 2013), dessa forma os adsorventes com carga positiva ao entrarem em contato com os adsorvatos, em pH abaixo do pH_{pcz} apresentam maior facilidade de adsorção das moléculas disponíveis em solução, indicando, assim, maior interação entre adsorvente e adsorvato (LUCENA, 2018).

5.3.3 MEV

As Figuras 18, 19 e 20 apresentam os resultados do MEV para o bioissorvente de casca de banana, para o carvão ativado de casca de banana e para o carvão comercial, respectivamente.

Figura 18 – Resultado MEV para o Bioissorvente de Casca de Banana com ampliação de (i)100X; (ii) 300X; (iii) 500X e (iv) 800X

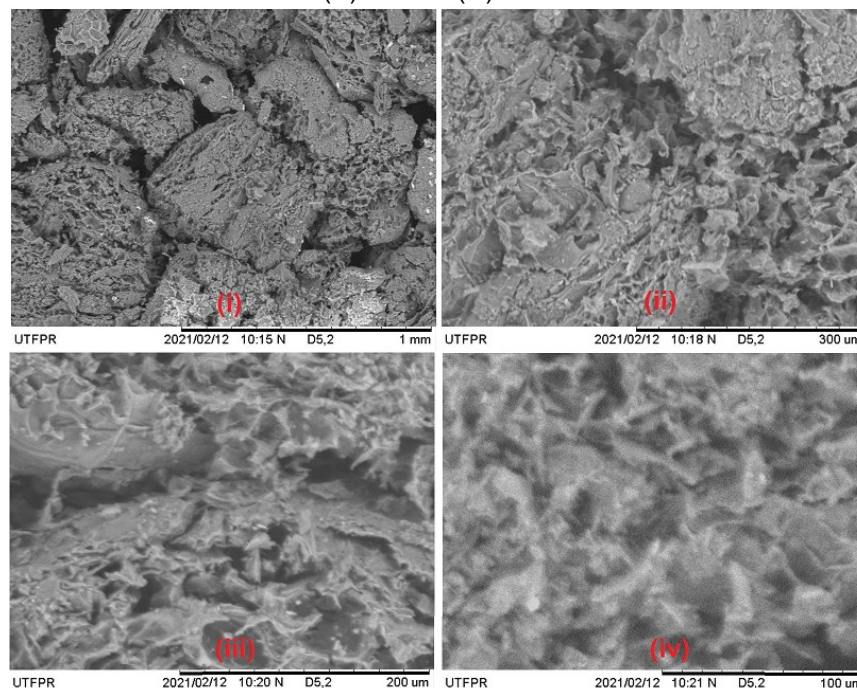


Fonte: Aatoria própria (2021).

Observa-se a partir do MEV da Figura 18 que o BB apresenta superfície irregular, demonstrando diversos espaços vazios, filamentos e desníveis em praticamente toda sua área superficial. Segundo Bonetto (2016) essa forma complexa é encontrada principalmente em tecidos vegetais devido ao processo de secagem pelo qual o material foi submetido, além da alta rugosidade poder ser proveniente do processo de trituração da amostra. Agustí *et al.* (2001) também indicam que o aspecto enrugado do bioissorvente é ocasionado pela perda excessiva de água, visto que a casca de banana apresenta elevada umidade quando *in natura*.

Annadurai, Juang e Lee (2003), estudaram a adsorção de metais utilizando bioissorvente provindo da casca de banana, durante a caracterização do adsorvente notaram uma estrutura irregular, heterogênea apresentando desníveis em sua superfície, conforme observado neste trabalho. Estudo semelhante a ambos foi o de Memon *et al.* (2008), no qual foi realizada a caracterização do bioissorvente de casca de banana, de modo similar o MEV exibiu quantidade significativa de poros e fibras na biomassa de casca de banana.

Figura 19 – Resultado MEV para o Carvão de Casca de Banana com ampliação de (i)100X; (ii) 300X; (iii) 500X e (iv) 800X



Fonte: Autoria própria (2021).

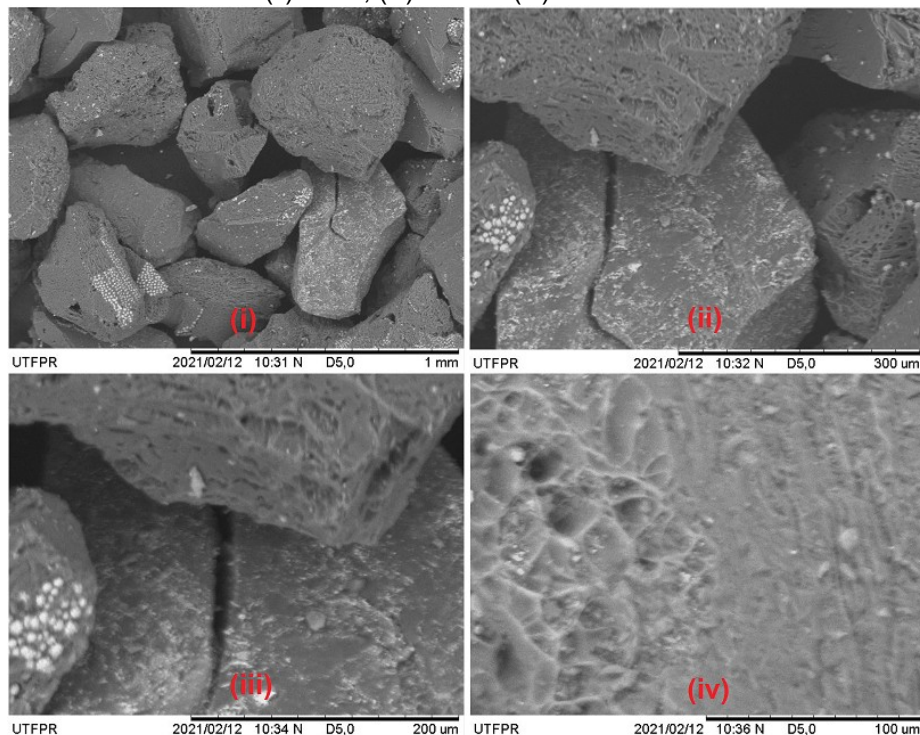
Geralmente materiais carbonáceos apresentam uma estrutura porosa, podendo apresentar microporos (diâmetro < 2 nm), mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetro > 50 nm) dependendo do tamanho do sítio ativo

disponível para ligação da molécula de adsorvato. A estrutura interna de um carvão pode oferecer locais promissores de armazenamento, devido à maior área superficial apresentada.

Conforme observado pela Figura 19, o carvão de casca de banana apresenta estrutura porosa, irregular e heterogênea. A estrutura é semelhante ao BB, visto que os dois provêm da mesma matéria-prima, e essa estrutura irregular favorece a adsorção dos adsorvatos, promovendo a fixação dos componentes através dos desníveis da superfície do carvão. Bugiereck *et al.* (2013) obtiveram em seu trabalho imagens semelhantes ao MEV apresentado para o CB. Em seu estudo, foi analisado o comportamento do *biochar* antes e após a ativação. Além disso, foi demonstrado que a ação do ácido em contato com o carvão provocou aumento na densidade dos poros apresentando maior distribuição de poros na superfície do material (BUGIERECK *et al.*, 2013).

Em estudo de Amin, Alazba e Shafiq (2017), a casca de banana foi pirolisada a 600 °C, temperatura superior a utilizada neste trabalho. Eles obtiveram estruturas semelhantes as obtidas com o MEV, todavia, notaram elevada presença de carbono amorfo na amostra, sugerindo que a pirólise não foi completa, não apresentando estrutura cristalina ao carbono.

Figura 20 – Resultado MEV para o Carvão comercial de Casca de Coco com ampliação de (i)100X; (ii) 300X; (iii) 500X e (iv) 800X



Fonte: Autoria própria (2021).

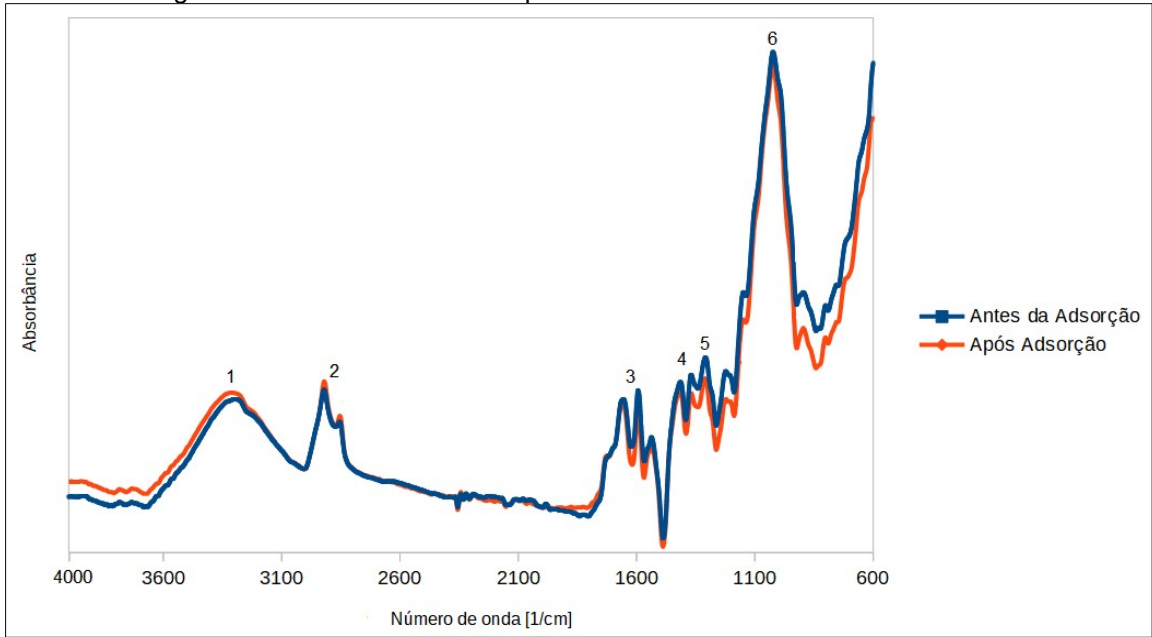
Por meio da Figura 20 é possível observar que a estrutura do carvão comercial de casca de coco apresenta formato mais regular que a casca de banana, e seu formato se assemelha com rochas, apresentando microporos em sua superfície. Nota-se também a presença de cinzas (pontos esbranquiçados) em algumas partículas de carvão. No trabalho de Cabral *et al.* (2017), estudou-se a composição química da casca de coco, a qual apresentou cerca de 25% de celulose e 40% de lignina, componentes relacionados a rigidez da biomassa, e também as fibras presentes na amostra. Também foram encontradas pequenas porcentagens de cinzas a partir da casca de coco.

Fernandes (2008) e Paz *et al.* (2019), em seus trabalhos estudaram a capacidade de adsorção do carvão de casca de coco em íons de cloreto. Ambos fizeram a caracterização do adsorvente, no primeiro trabalho foi notado uma estrutura porosa com poros de tamanhos variados, sendo observado principalmente microporos no material. Já no segundo estudo, constatou-se uma superfície mais rugosa, com presença de microcristais que demonstravam a presença de depósitos inorgânicos presentes nas fibras da casca de coco. Todavia, as imagens apresentavam semelhança entre si e com as figuras encontradas a partir do MEV do CC.

5.3.4 FTIR

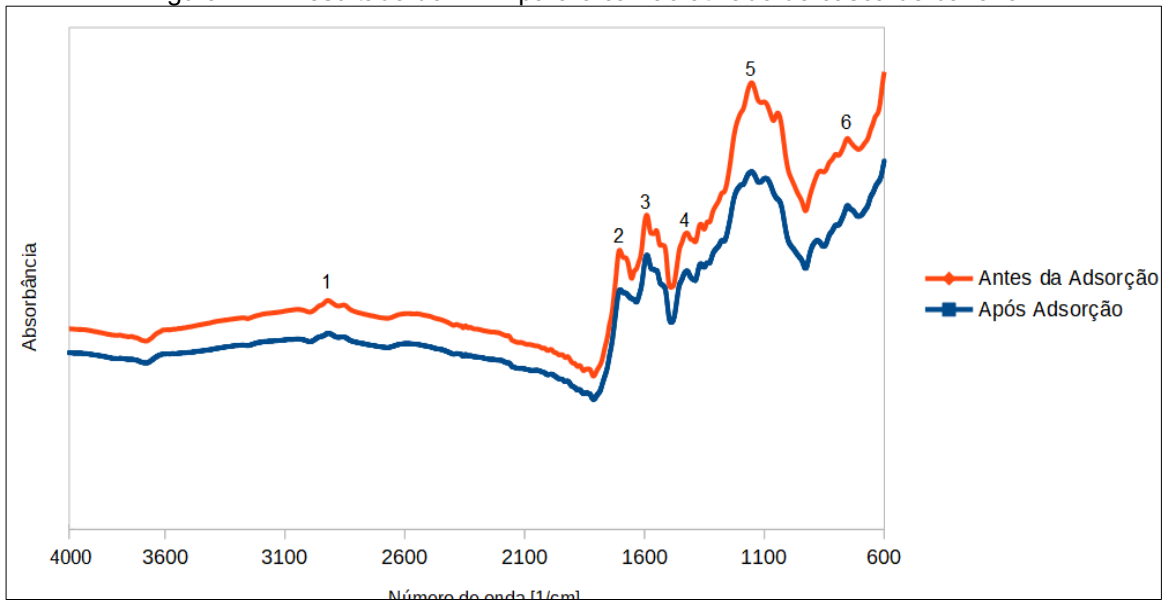
As Figuras 21, 22, e 23 apresentam os resultados para a análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para o BB, CB e CC, respectivamente. O resultado obtido a partir da análise de FTIR representa a relação da absorção de cada material no infravermelho com seu respectivo comprimento de onda, sendo avaliado a constituição química de cada material antes e depois do processo de adsorção.

Figura 21 – Resultado do FTIR para o bioissorvente de casca de banana



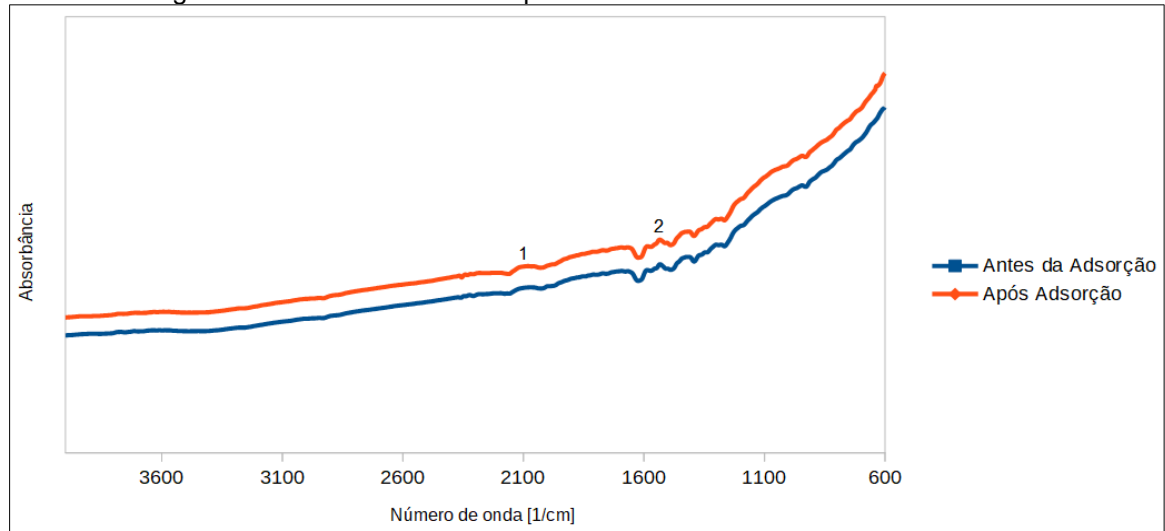
Fonte: Autoria Própria (2021).

Figura 22 – Resultado do FTIR para o carvão ativado de casca de banana



Fonte: Autoria Própria (2021).

Figura 23 – Resultado do FTIR para o carvão comercial de casca de coco



Fonte: Autoria Própria (2021).

Cada grupo funcional é caracterizado por um específico comprimento de onda, sendo assim, a Tabela 8 apresenta exemplos de grupos funcionais em faixas distintas de número de onda conforme encontrado na literatura.

Tabela 8 – Grupos Funcionais e seus respectivos de onda

Comprimento de Onda [cm^{-1}]	Grupo Funcional	Referência
3400 a 3800	Alongamento ou vibrações de grupos hidroxila (O-H)	Suman e Gautam (2017)
2850 a 2950	Alongamento C – H Estruturas de ácidos graxos	Mansur <i>et al.</i> (2008)
1700 a 1800	Grupo Carbonila (C=O)	Mansur <i>et al.</i> (2008)
1600 a 1650	C = O na amida (I), cetona, Grupos quinona O	Kim <i>et al.</i> (2020)
1400 a 1600	Alongamento N-H de amidas Bandas de proteínas como amidas (I e II)	Fagundes (2019)
1400 a 1460	Deformação C – H Grupo CH_3	Suman e Gautam (2017)
1200 a 1270	Alongamento O – H de fenólicos Grupos funcionais de álcool	Kim <i>et al.</i> (2020)
1000 a 1150	C – O (alquil/aril/éteres)	Suman e Gautam (2017)
460 a 990	Curvatura de Si – O alongamento e vibração de grupos O-H	Merlin (2014)
400 a 500	Torção do anel de fenil Grupo metóxi (O- CH_3)	Movasaghi, Rehman e Rehman (2008)

Fonte: Autoria Própria (2021).

De acordo com a Figura 21, o BB apresentou grande variedade de picos podendo ser separado em 6 regiões. Conforme apresentado pela Tabela 8, o primeiro pico está relacionado a ligações do radical hidroxila (na faixa de 3400 cm^{-1}), já o segundo pico apresenta ligações características de grupos contendo carbono, com alongamento na ligação C-H. Os picos 3 e 4 são referentes a alongamentos na ligação N-H e indicam a presença de amidas no BB. Já os picos 5 e 6 estão relacionados com a deformação na ligação C-H, bem como na presença de grupos CH_3 e grupos contendo oxigênio. Nota-se também que não houve mudanças significativas em relação a composição química na casca de banana antes e depois da adsorção, o que traz indícios de um processo de fisissorção.

De acordo com Bankar *et al.* (2010) as cascas de banana são compostas principalmente por pectina, celulose e hemiceluloses, os quais apresentam grupos com ligações C=O e o O-H, além de grupos CH_3 . Kim *et al.*, (2020), relaciona o alongamento dos grupos O-H e C-O presentes no biossorvente, devido à presença de grupos funcionais álcoois, os quais são derivados da celulose presente na casca da banana, bem como o alongamento N-H das amidas.

Conforme Figura 22, nota-se que o CB apresentou comportamento semelhante ao BB, o que pode ser esperado, visto que ambos os materiais são provenientes da mesma biomassa (casca de banana). Sendo assim, o CB apresentou regiões com alongamento de C-H, ácidos graxos, grupos amidas, alongamento e vibração em hidroxilas, além de grupos de álcoois (região 1000 cm^{-1}) proveniente da composição da casca de banana. Nota-se que após a adsorção, a estrutura do material não sofre alterações, todavia, a absorvância apresentada é maior em relação ao material sem o adsorvato.

Em trabalho de Zhou *et al.*, (2017), os autores, apresentam resultados de FTIR para a casca de banana antes e após a pirólise, observa-se que o *biochar* obtido apresentou maior quantidade de oxigênio, porém menor quantidade de carbono que a casca in natura, ou seja, maior vibração ao alongamento dos grupos hidroxila. Entretanto, bandas referentes aos grupos CH_3 , carboxila e alongamento de grupos carboxilas também foram formados no *biochar* demonstrando eficiência para processos de adsorção (ZHOU *et al.* 2017).

A Figura 23, indica que CC não apresenta praticamente sinal para a análise, podendo ser indicativo de um carvão puro. Os pequenos picos encontrados indicam a presença de alongamentos C-H, deformação C-H, e grupos CH_3 , ou seja, uma

forte presença de carbono nas amostras, de maneira análoga ao CB, após a adsorção o material apresentou maior absorção de luz infravermelha.

Rashid, Ishak e Hello (2018), em seu estudo estudaram a caracterização de um carvão ativado de casca de coco, o material apresentou vibrações de grupos hidroxila e amina, além de alongamentos de ácido carboxílico O-H, A presença de carbono atribuído ao alongamento C-O e C-H também foi notada, sendo um material rico em grupos contendo oxigênio, carbono e hidrogênio.

5.3.5 Fisissorção de N₂ – BET/BJH

As Figuras 24, 25 e 26 apresentam os resultados da análise de fisissorção de N₂ para o BB, CB e CC, respectivamente, indicando a curva de adsorção e dessorção do gás relacionando quantidade adsorvida com a pressão relativa do nitrogênio.

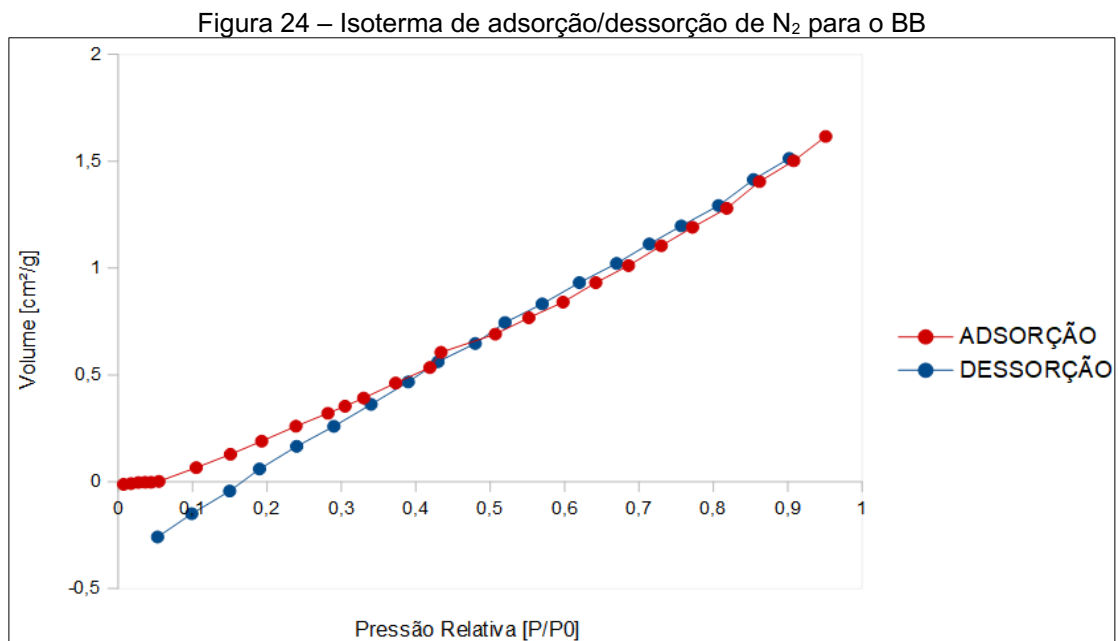
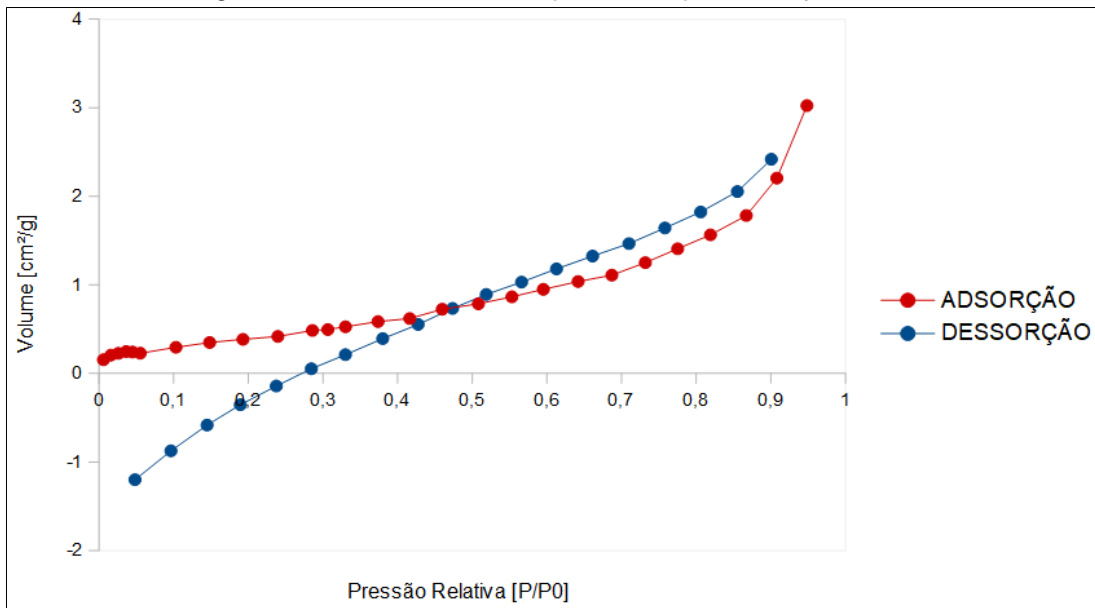
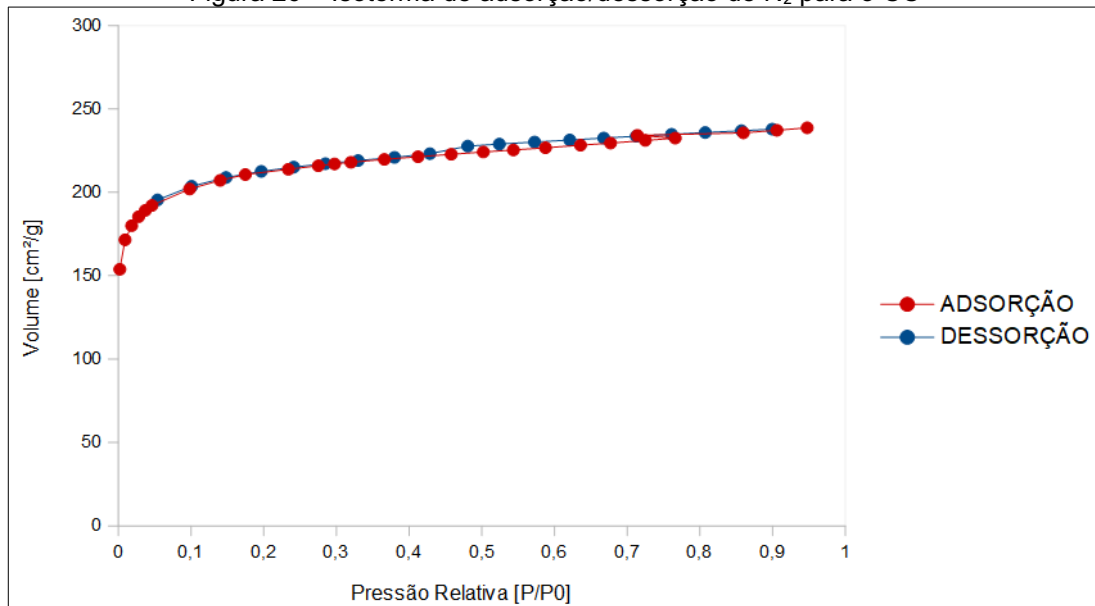


Figura 25 – Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para o CB

Fonte: Autoria Própria (2021).

Figura 26 – Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para o CC

Fonte: Autoria Própria (2021).

De acordo com o gráfico da Figura 24, segundo a classificação IUPAC, a isoterma de fisissorção de N₂ para o BB é identificada como sendo uma isoterma tipo III, dessa forma as interações entre adsorvato-adsorvato apresentam maior intensidade que as adsorvente-adsorvato. A análise BJH resultou em uma distribuição de poros que variavam de diâmetros de 3,29 nm a 31,14 nm indicando a predominância de mesoporos por toda superfície em estudo.

A Figura 25 representa o gráfico de fisissorção de N_2 para o CB, observa-se pelo comportamento das curvas que o tipo de isoterma que mais se aproxima do caso em estudo é a isoterma tipo IV, indicando a presença de micro e mesoporos, o que é indicado também pela análise BJH, de modo que os poros estão distribuídos principalmente em diâmetros de mesoporos ($2 \text{ nm} < \text{diâmetro} < 50 \text{ nm}$). As isotermas tipo IV também são caracterizadas pela condensação capilar, de modo que, a isoterma para o CB indica uma superfície homogênea, visto que sua inclinação não é muito acentuada.

Conforme o gráfico apresentado pela Figura 25, a isoterma referente ao carvão ativado proveniente da pirólise de casca de banana apresenta regiões de histerese, ou seja, em determinadas pressões relativas as isotermas de dessorção e adsorção de gás não coincidem entre si (HOSTERT, 2013). Geralmente, a histerese é ocasionada devido à diferença nas pressões de saturação da condensação e evaporação que ocorre no interior dos poros e está presente em isotermas tipo IV e V (CESSA *et al.*, 2009).

De modo análogo ao BB e ao CB, a Figura 26 representa o gráfico de fisissorção de N_2 para o CC, a figura indica que as curvas de adsorção e dessorção se sobrepõem durante todo o processo e apresentam classificação, conforme IUPAC, de isoterma tipo I. Essas isotermas são caracterizadas pela forte interação entre o adsorvente e o adsorvato, de maneira que ocorre a saturação dos poros de maneira rápida e eficiente, geralmente essas curvas indicam materiais adsorventes com microporos, o que é notado para o CC, visto que a análise BJH indicou diâmetros de poros menores que 2 nm.

A Tabela 9 apresenta os dados obtidos por meio da análise BET/BJH para os materiais adsorventes em estudo (BB, CB e CC), de modo que obteve-se a área superficial dos sólidos [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$], o volume total de poros [$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$] e a distribuição do diâmetro dos poros [nm] bem como seu diâmetro médio dos poros [nm] indicando se a superfície é microporosa, mesoporosa ou macroporosa conforme classificação IUPAC.

Tabela 9 – Valores obtidos para área superficial, volume e distribuição de poros de acordo com análise BET/BJH

Material Adsorvente	Área Superficial [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	Volume Total de Poros [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	Diâmetro médio dos poros [nm]
BB	1,776	0,003	3,290
CB	1,649	0,005	11,346
CC	654,20	0,369	2,258

Fonte: Autoria Própria (2021).

De acordo com a Tabela 9, nota-se que a casca de banana não apresenta grandes áreas superficiais, mesmo após sofrer o processo de queima o valor de área superficial atingido foi inferior ao obtido para o bioadsorvente *in natura*, todavia, observa-se que com a pirólise um maior volume de poros é atingido, porém com maiores diâmetros sendo caracterizados como mesoporos.

Nazarudin (2014), em seu estudo analisou o efeito da temperatura e do tempo de ativação utilizando materiais adsorventes provenientes do resíduo casca de banana, a casca foi seca a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, triturada e separada em peneira de 0,25 mm, sendo ativadas posteriormente com KOH, a caracterização do adsorvente indicou uma área superficial de $31,47\text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, além de um volume de poros de $0,01593\text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ com diâmetro médio de 4,5137 nm indicando uma superfície mesoporosa, seus resultados indicam que a temperatura e a ativação podem interferir relativamente na formação da área superficial do bioadsorvente. Zango, Dahiru e Haruna (2018), estudaram a utilização da casca de banana como bioadsorvente, sem ativação, de modo que a casca foi seca e moída até virar pó, a análise BET indicou uma área superficial de $24,15\text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ e volume de poros de $0,22\text{ m}^3 \text{g}^{-1}$, sendo assim, conforme o presente trabalho, nota-se que a casca de banana não apresenta áreas superficiais elevadas.

Em trabalho de Chen *et al.*, (2019), estudou-se a eficiência da utilização de carvão ativado de casca de banana ativado com enxofre para utilização como material de eletrodo para um supercapacitor, o carvão demonstrou eficiência para o processo e em sua caracterização química, por meio da análise BET/BJH, determinou-se uma área superficial de $929,9\text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, volume de poros de $0,4\text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ e um diâmetro médio de 0,8 nm, ou seja, uma área comparativamente maior com a encontrada no presente trabalho, todavia, Chen *et al.*, (2019) realizaram a queima do resíduo utilizando como metodologia o dobro de temperatura ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$) que o indicado na presente metodologia ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$). Sendo assim, a temperatura de pirólise pode interferir diretamente na formação da superfície e porosidade do sólido a ser

formado, de modo que maiores temperaturas podem indicar maiores áreas superficiais.

Já para o carvão de casca de coco, observa-se segundo a Tabela 9, uma área superficial relativamente superior ao BB e ao CB, o que pode ter ocorrido devido a fonte da matéria-prima que originou o adsorvente, o tipo e agente de ativação além da temperatura de queima. O diâmetro dos poros obtidos para o carvão de coco também são inferiores aos adsorventes da casca de banana, estando quase no limite da classificação como microporosos (< 2 nm), demonstrando maior eficiência para o processo de adsorção, visto que a ligação das moléculas de adsorvato no adsorvente é facilitada.

Em estudo de Mioranza (2015), avaliou-se a remoção de gasolina de soluções aquosas utilizando carvão ativado como adsorvente. O carvão ativado em uso, foi o carvão vegetal proveniente da pirólise da casca de coco, disponibilizado pela empresa *Alphacarbo*, de modo que em sua metodologia o autor realizou a lavagem do carvão, seguido do processo de secagem e peneiramento para uso da granulometria entre 18 e 30 Mesh. A análise BET/BJH indicou uma área superficial de $741,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o volume total de poros de $0,380 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ estando distribuídos em sua maior parte como microporos, ou seja, valores semelhantes ai obtidos com o presente trabalho.

5.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados em batelada de modo a variar a concentração de adsorvato mantendo a massa de adsorvente fixa. Os dados obtidos são apresentados pelas Tabelas 10, 12 e 14 para o BB, CB e CC respectivamente. A partir dos dados das tabelas foi realizado o ajuste as isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radusdkevich de modo a ser possível calcular o fator de separação de adsorção apresentado nas tabelas de dados.

Tabela 10 – Dados do Equilíbrio de Adsorção do Metribuzin para o BB

Adsorvente	C_0 [mg L ⁻¹]*	C_e [mg L ⁻¹ **	q_e [mg g ⁻¹ ***	R_L
Biossorvente de Casca de Banana	5	0	0,25	0,77
	75	0	3,75	0,19
	100	0	5,00	0,15
	125	0,15 ± 0,02	6,24	0,12
	150	0,18 ± 0,05	7,49	0,1
	175	0,19 ± 0,02	8,74	0,09
	200	0,19 ± 0,01	9,99	0,08
	300	0,38 ± 0,01	14,98	0,05
	400	3,04 ± 0,03	19,85	0,04
	500	6,98 ± 0,07	24,65	0,03
	600	9,73 ± 0,04	29,51	0,03
	700	14,75 ± 0,01	34,26	0,02
	1000	27,13 ± 0,02	48,64	0,02
	1300	56,89 ± 0,02	62,16	0,01
	1500	124,75 ± 0,04	68,76	0,01
	1800	226,82 ± 0,08	78,66	0,01
	2000	365,2 ± 0,06	81,74	0,01

* C_0 representa a concentração inicial de adsorvato na fase líquida.

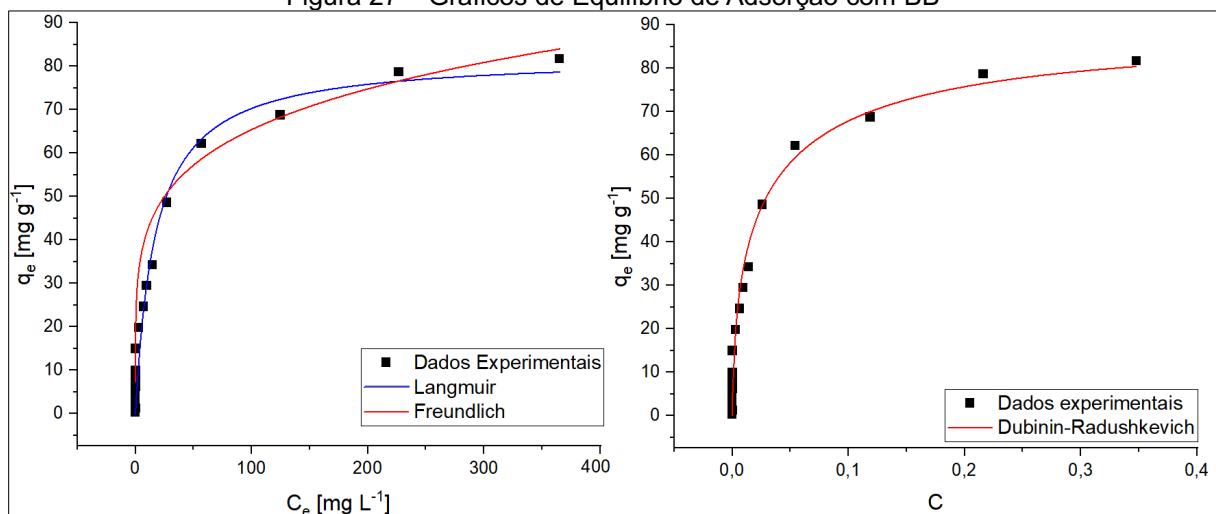
** C_e representa a concentração de adsorvato no equilíbrio.

*** q_e representa a capacidade de adsorção.

Fonte: Autoria própria (2020).

Os ajustes obtidos por meio da Tabela 10, são observados na Figura 27 e os parâmetros obtidos por meio das isotermas são apresentados pela Tabela 11.

Figura 27 – Gráficos de Equilíbrio de Adsorção com BB



* C_e representa a concentração de adsorvato no equilíbrio.

** C representa a concentração de adsorvato no equilíbrio em relação a solubilidade do adsorvato.

*** q_e representa a capacidade de adsorção.

Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 11 – Constantes de Equilíbrio de Adsorção para o BB

Langmuir		Freundlich		Dubinin-Radushkevich	
$q_{\text{máx}}$ [mg g ⁻¹]	b [L mg ⁻¹]	k_F^*	n_F	$q_{\text{máx}}$ [mg g ⁻¹]	E_c [KJ mol ⁻¹]
82,35 ± 4,07	0,058 ± 0,012	26,86 ± 0,41	5,18 ± 0,07	87,05 ± 3,17	5,31 ± 0,001
R ² = 0,961		R ² = 0,881		R ² = 0,977	

* k_F representa a constante de Freundlich [(mg g⁻¹) (mg L⁻¹)^{-1/n}]
 Fonte: Aatoria própria (2020).

As isotermas de equilíbrio para o biossorvente de casca de banana apresentaram comportamento côncavo, correspondendo as isotermas de tipo favorável, indicando o aumento da afinidade de adsorção com aumento da concentração de adsorvato até que o biossorvente sature, ou seja, não apresente mais sítios ativos disponíveis para ligação de moléculas de Metribuzin.

A Resolução da Diretoria Colegiada – RDC 166/2017 atribuída pela ANVISA dispõe que quanto mais próximo de 1,00 melhor é o ajuste conferido aos dados. Dessa forma, conforme observado pela Tabela 11, o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de Dubinin-Radushkevich apresentando um coeficiente de determinação de 0,977, seguido do modelo de Langmuir o qual apresentou R² igual a 0,961.

O ajuste ao modelo de Langmuir e ao modelo de DR apresentam dados de $q_{\text{máx}}$ semelhantes, sendo 82,35 mg g⁻¹ e 87,05 mg g⁻¹ respectivamente. Ou seja, a capacidade máxima de adsorção do biossorvente de casca de banana é cerca de 85 miligramas de Metribuzin para cada grama de BB. O modelo de DR permite fazer a estimativa da energia livre do processo de adsorção, ou seja, o quanto a energia varia na transferência de um mol do adsorvato para a superfície do adsorvente. O valor da variação da energia livre indica a natureza do processo, para $E_c < 8$ kJ mol⁻¹ a adsorção é física, para $E_c > 16$ kJ mol⁻¹ a adsorção é química, valores entre 8 e 16 kJ mol⁻¹ indicam adsorção por troca iônica (VENEU *et al.*, 2016). O valor obtido para o BB (5,31 kJ mol⁻¹) indica um processo de adsorção física.

A constante b do modelo de Langmuir corresponde a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, e por meio de seu valor é possível calcular o fator de separação (R_L) para cada concentração inicial de adsorvato durante os ensaios de equilíbrio de adsorção, os quais são observados na Tabela 10. O parâmetro R_L estipula a possibilidade do processo de adsorção, sendo que para $R_L = 0$ a adsorção é dita irreversível, para $R_L = 1$ adsorção linear, valores de R_L maiores que 1 a adsorção é desfavorável e para $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável (COSTA *et al.*,

2015). Nota-se que para o BB o valor do fator de separação se mantém maior que 0 e menor que 1, indicando um processo de adsorção favorável, todavia, conforme a concentração de adsorvato aumenta o parâmetro se aproxima de 0, isso ocorre pois nessas condições o bioissorvente já se apresenta saturado.

Apesar da isoterma de Freundlich apresentar coeficiente de determinação de 0,881 as constantes do modelo trazem informações importantes sobre o processo de adsorção, a constante k_F do modelo refere-se à capacidade de adsorção e a contante de Freundlich (n_F) está relacionada com a intensidade da adsorção, valores de n_F entre 1 e 10 indicam uma adsorção favorável, de modo que quanto mais próximo de 10, maior a interação entre adsorvato e adsorvente (SILVA FILHO, 2015). O bioissorvente de casca de banana apresenta n_F de 5,18 demonstrando todos os indicativos para uma adsorção favorável.

Tabela 12 – Dados do Equilíbrio de Adsorção do Metribuzin para o CB

Adsorvente	C_0 [mg L ⁻¹]*	C_e [mg L ⁻¹ **	q_e [mg g ⁻¹]***	R_L
Carvão Ativado de Casca de Banana	5	0,21 ± 0,01	0,24	0,72
	25	0,32 ± 0,01	1,23	0,34
	50	0,74 ± 0,02	2,46	0,2
	100	1,85 ± 0,01	4,91	0,11
	150	3,31 ± 0,03	7,33	0,08
	175	4,28 ± 0,01	8,54	0,07
	200	5,00 ± 0,01	9,75	0,06
	300	9,75 ± 0,02	14,51	0,04
	400	19,86 ± 0,04	19,01	0,03
	500	32,12 ± 0,01	23,39	0,02
	600	60,50 ± 0,02	26,97	0,02
	700	117,34 ± 0,01	29,13	0,02
	800	171,70 ± 0,01	31,42	0,02
1000	342,96 ± 0,04	32,85	0,01	

* C_0 representa a concentração inicial de adsorvato na fase líquida.

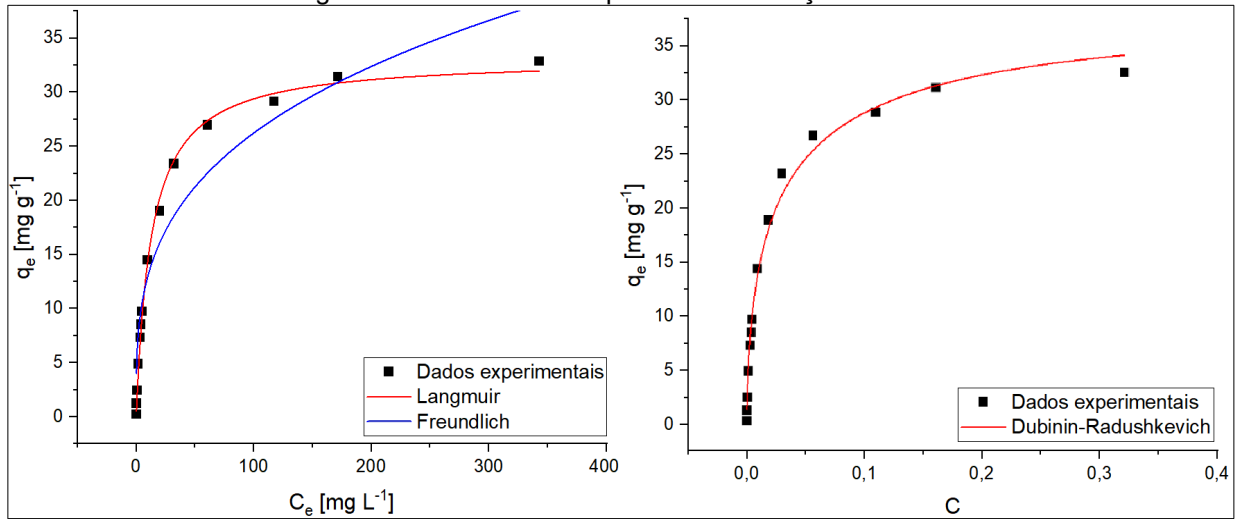
** C_e representa a concentração de adsorvato no equilíbrio.

*** q_e representa a capacidade de adsorção.

Fonte: Autoria própria (2020).

Os ajustes aos modelos de Langmuir, Freundlich e DR, para o carvão ativado de casca de banana, gerados a partir da Tabela 12, são observados na Figura 28. De modo que, os parâmetros obtidos por meio das isotermas são apresentados pela Tabela 13.

Figura 28 – Gráficos de Equilíbrio de Adsorção com CB



* C_e representa a concentração de adsorvato no equilíbrio.

** C representa a concentração de adsorvato no equilíbrio em relação a solubilidade do adsorvato.

*** q_e representa a capacidade de adsorção.

Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 13 – Constantes de Equilíbrio de Adsorção para o CB

Langmuir		Freundlich		Dubinin-Radushkevich	
$q_{\text{máx}}$ [mg g^{-1}]	b [L mg^{-1}]	k_F *	n_F	$q_{\text{máx}}$ [mg g^{-1}]	E_c [KJ mol^{-1}]
$33,15 \pm 0,42$	$0,078 \pm 0,004$	$6,47 \pm 1,02$	$3,29 \pm 0,34$	$37,76 \pm 0,86$	$5,15 \pm 0,001$
$R^2 = 0,997$		$R^2 = 0,924$		$R^2 = 0,992$	

* k_F representa a constante de Freundlich [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$]

Fonte: Autoria própria (2020).

De forma semelhante ao BB o carvão ativado de casca de banana apresentou comportamento sigmoidal, correspondendo a uma isoterma do tipo favorável, esse comportamento é descrito por uma alta taxa de adsorção no início do processo devido a elevada quantidade de sítios ativos disponíveis para ligação das moléculas de adsorvato. Todavia, com o passar do tempo e com o aumento da concentração a área vazia vai sendo ocupada e o carvão satura.

Outro parâmetro que indicou a adsorção favorável para o CB foi o fator de separação (R_L), o qual foi calculado por meio da constante de Langmuir e apresentou valor entre 0 e 1 para todas as concentrações no estudo do equilíbrio, conforme Tabela 12. De maneira análoga, a constante de Freundlich também indica uma adsorção favorável para o carvão ativado de casca de banana, sendo estimada em 3,29, ou seja, seu valor está entre 1 e 10, demonstrando interação entre adsorvente e adsorvato.

Observa-se por meio da Tabela 13, que o melhor ajuste aos dados foi o de Langmuir apresentando coeficiente de determinação de 0,997, seguindo do modelo

de Dubinin-Radushkevich com $R^2 = 0,992$. Nota-se um ajuste muito próximo de 1,00, apresentando erros baixos nos cálculos dos parâmetros para ambas as isotermas.

A capacidade máxima de adsorção do CB é estabelecida em $33,15 \text{ mg g}^{-1}$ por meio do ajuste de Langmuir. Sendo assim, a biomassa de casca de banana apresenta maior eficiência de adsorção do Metribuzin antes de sofrer pirólise, tendo uma capacidade adsortiva 40,26% maior em relação a carbonizada. No entanto, o modelo DR resultou em um valor similar para a energia livre de adsorção tanto para o BB como para o CB, indicando em ambos os casos a presença de um processo de adsorção física, ou seja, $E_c < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$, onde não ocorre a transferência de elétrons durante o processo.

Tabela 14 – Dados do Equilíbrio de Adsorção do Metribuzin para o CC

Adsorvente	C_0 [mg L^{-1}]*	C_e [mg L^{-1} **	q_e [mg g^{-1}]***	R_L
Carvão Comercial de Casca de Coco	5	0,00	0,25	0,230
	25	0,00	1,25	0,056
	50	0,00	2,50	0,029
	75	0,00	3,75	0,020
	100	0,00	5,00	0,015
	125	0,00	6,25	0,012
	150	0,00	7,50	0,010
	175	0,00	8,75	0,008
	200	0,00	10,00	0,007
	300	0,00	15,00	0,005
	400	0,00	20,00	0,003
	500	0,00	25,00	0,003
	800	$0,632 \pm 0,02$	39,968	0,002
	900	$1,722 \pm 0,04$	44,914	0,001
	1000	$3,180 \pm 0,01$	49,841	0,001
	1300	$11,001 \pm 0,01$	64,450	0,001
	1500	$19,381 \pm 0,03$	74,031	0,001
	1800	$55,462 \pm 0,06$	87,227	0,001
	2000	$97,375 \pm 0,05$	95,131	0,001

* C_0 representa a concentração inicial de adsorvato na fase líquida.

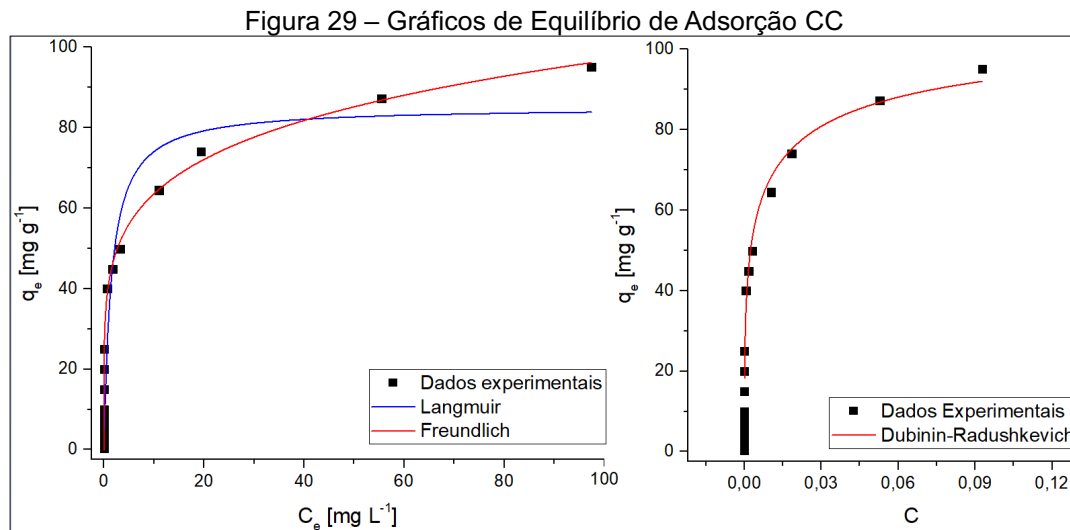
** C_e representa a concentração de adsorvato no equilíbrio.

*** q_e representa a capacidade de adsorção.

Fonte: Autoria própria (2020).

Os ajustes aos modelos de Langmuir, Freundlich e DR, para o carvão comercial de casca de coco, gerados a partir da Tabela 14, são observados na

Figura 29. De modo que, os parâmetros obtidos por meio das isotermas são apresentados na Tabela 15.



* C_e representa a concentração de adsorvato no equilíbrio.

** C representa a concentração de adsorvato no equilíbrio em relação a solubilidade do adsorvato.

*** q_e representa a capacidade de adsorção.

Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 15 – Constantes de Equilíbrio de Adsorção para o CC

Langmuir		Freundlich		Dubinin-Radushkevich	
$q_{\text{máx}}$ [mg g ⁻¹]	b [L mg ⁻¹]	k_F *	n_F	$q_{\text{máx}}$ [mg g ⁻¹]	E_c [kJ mol ⁻¹]
85,13 ± 6,83	0,67 ± 0,27	41,83 ± 5,24	5,50 ± 1,10	103,99 ± 9,5	5,50 ± 0,01
$R^2 = 0,878$		$R^2 = 0,909$		$R^2 = 0,907$	

* k_F representa a constante de Freundlich [(mg g⁻¹) (mg L⁻¹)^{-1/n}]

Fonte: Autoria própria (2020).

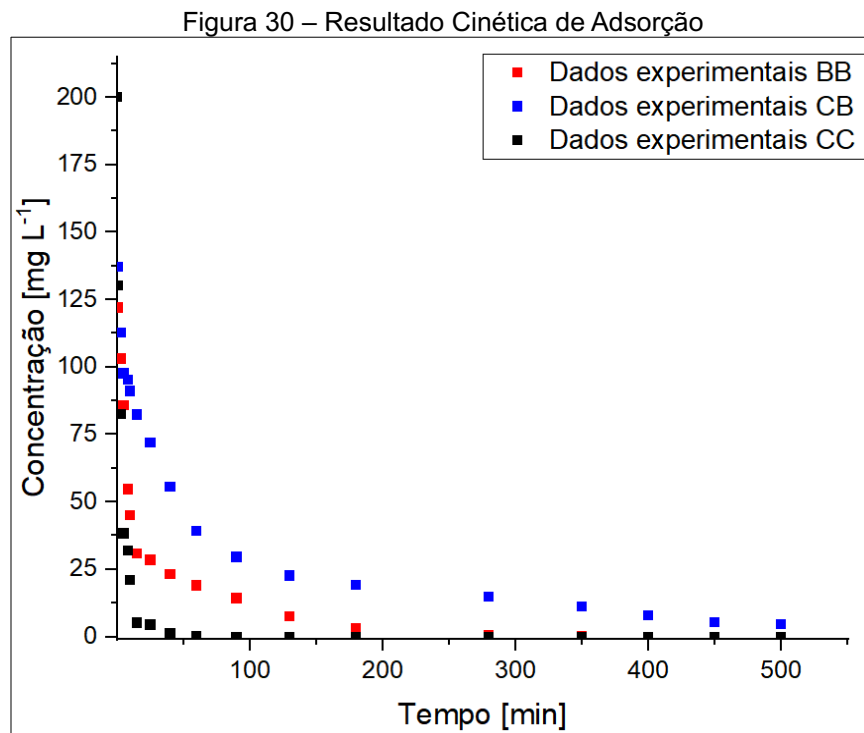
Analogamente ao BB e ao CB, conforme observado na Figura 29, o carvão comercial de casca de coco apresentou comportamento de isoterma fortemente favorável para o processo de adsorção do herbicida Metribuzin, no qual nota-se que mesmo para baixas concentrações de adsorventes altas quantidades de adsorvatos são adsorvidas. O parâmetro R_L exposto pela Tabela 14, também indica um processo de adsorção favorável, visto que seu valor foi maior que 0 e menor que 1.

Observa-se pelos ajustes realizados que o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de Freundlich, apresentando $R^2 = 0,909$, seguido do modelo de Dubinin-Radushkevich, com $R^2 = 0,907$. O modelo de Freundlich baseia-se na adsorção de multicamadas e é geralmente utilizado em processos de adsorção física, segundo o modelo de DR, a energia livre de adsorção para o CC foi de 5,5 kJ mol⁻¹, ou seja, energia livre de adsorção baixa, indicativo de fisissorção.

Entre os adsorventes analisados o carvão comercial foi o que atingiu maior capacidade de adsorção, sendo $q_{\text{máx}} = 103,99 \text{ mg g}^{-1}$ para o modelo de Dubinin-Radushkevich e $85,13 \text{ mg g}^{-1}$ pelo ajuste de Langmuir. Também foi o adsorvente que exibiu maior constante de Langmuir (b), ou seja, apresenta maior interação entre o adsorvente e o adsorvato, facilitando o processo de adsorção.

5.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os ensaios de cinética de adsorção foram realizados em sistema batelada, de modo a retirar as amostras em intervalos de tempos estabelecidos a fim de filtrá-los imediatamente, para que o contato entre adsorvato e adsorvente fosse cessado e o processo de adsorção se interrompesse. Os dados experimentais obtidos para o BB, CB e CC são apresentados conforme Figura 30.



Fonte: Autoria própria (2020).

Nota-se que o carvão comercial de casca de coco atinge o tempo de equilíbrio mais rápido em comparação ao BB e ao CB, isso pode ocorrer devido a sua área superficial ser relativamente maior em relação aos adsorventes provindos da biomassa de casca de banana, conforme dados encontrado pela análise BET. Observa-se também que o BB e o CC apresentaram capacidade de adsorver totalmente os 200 mg L^{-1} de Metribuzin presente na solução inicial, enquanto o CB

saturou-se, apresentando uma concentração final de aproximadamente $4,5 \text{ mg L}^{-1}$ após decorridas 24 horas de adsorção.

De acordo com a Figura 30, o tempo de equilíbrio do biossorvente de casca de banana ficou entre 350 e 400 minutos, de modo que em 400 minutos o BB havia atingido 100% de remoção do herbicida em solução. Todavia, observa-se que em apenas 3 minutos de experimento a concentração de Metribuzin caiu pela metade, e em apenas 60 minutos (1 hora) a concentração caiu cerca de $1/7$ da concentração inicial, apresentando uma remoção de 86%. Sendo assim, a adsorção do BB é caracterizada pela rápida adsorção inicial, onde há mais sítios ativos disponíveis para adsorção e depois tende a ser mais lenta, onde as moléculas de herbicida tendem a apresentar mais dificuldade para aderir nos poros do biossorvente.

O carvão proveniente da pirólise de casca de banana não apresentou remoção 100% após 24 horas de experimento, todavia, a partir de 500 minutos sua concentração estabilizou, não sofrendo mais alterações, podendo assim afirmar que o tempo de equilíbrio para o CB está entre 500 e 600 minutos, tendo uma porcentagem de remoção máxima de 97,7%. Observa-se que ao passar 15 minutos de adsorção a concentração da solução já caiu pela metade, sendo notado que analogamente ao BB, a adsorção ocorre com maior taxa no início e depois tende a se tornar mais lenta, conforme os sítios ativos vão sendo ocupados.

Conforme Figura 26, nota-se que o CC foi o material adsorvente que apresentou o menor tempo para atingir equilíbrio em relação ao BB e ao CB, de modo que, em apenas 3 minutos de contato com o adsorvato a concentração de Metribuzin já reduziu-se a metade. Observa-se que o carvão comercial de casca de coco levou cerca de 30 a 45 minutos para remover 100% da concentração inicial (200 mg L^{-1}) do herbicida, sendo que em 20 minutos de adsorção já apresentou dados de 97,80% de remoção. Coletti (2017) sugere em seu trabalho que a rápida adsorção do material representa um mecanismo de fisissorção, indicando a saturação do adsorvente logo que a monocamada é formada.

Os dados de cinética foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich e são apresentados nas Figuras 31, 32 e 33 para o BB, CB e CC, respectivamente. Os parâmetros obtidos por meio dos ajustes para cada material adsorvente são apresentados nas Tabelas 16, 17 e 18 para o BB, CB e CC, respectivamente.

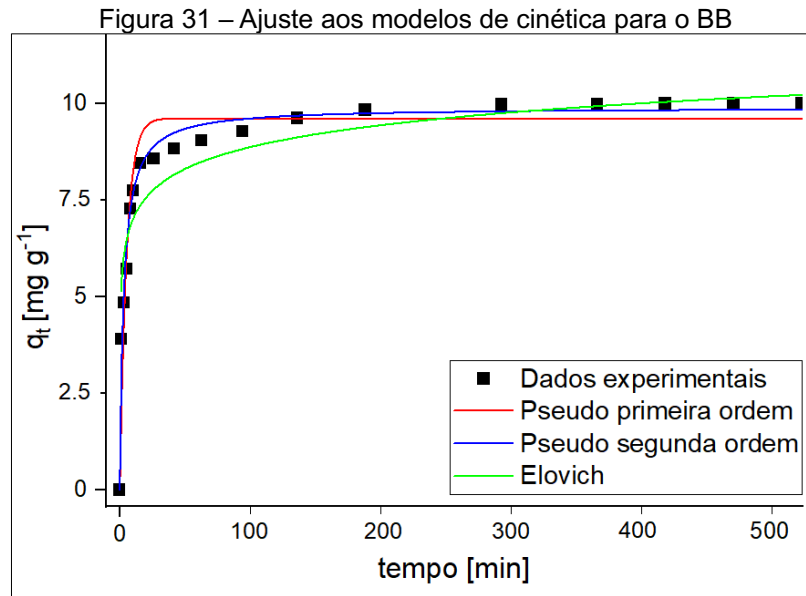


Tabela 16 – Constantes obtidas do ajuste aos modelos cinéticos para o BB

Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem		Elovich	
q_e [mg g^{-1}]	k_1 [min^{-1}]	q_e [mg g^{-1}]	k_2 [min^{-1}]	α [$\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$]	β_e [g mg^{-1}]
$9,62 \pm 0,17$	$0,198 \pm 0,02$	$9,90 \pm 0,11$	$0,036 \pm 0,003$	$440,18 \pm 391,3$	$1,22 \pm 0,11$
$R^2 = 0,934$		$R^2 = 0,979$		$R^2 = 0,933$	

Fonte: Autoria própria (2020).

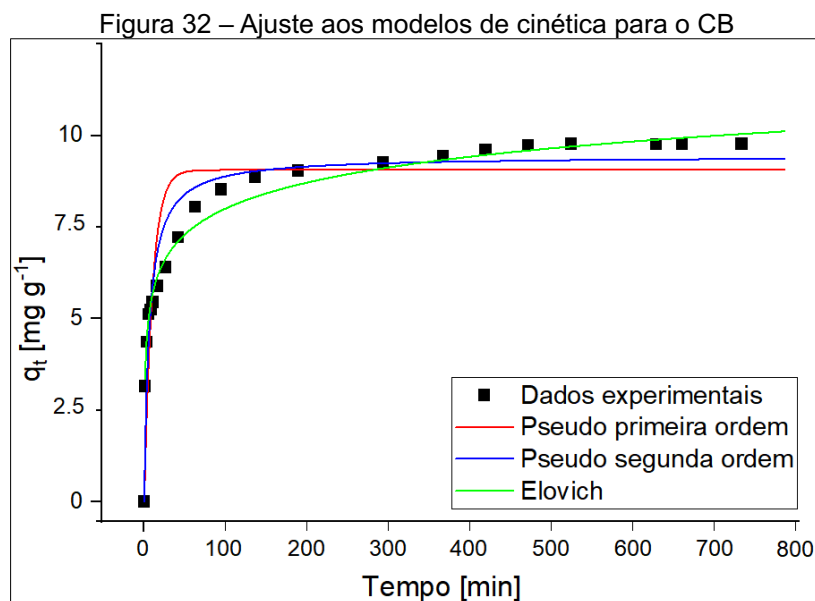
De acordo com os ajustes realizados para o BB, o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o modelo de pseudo-segunda ordem, apresentando um coeficiente de determinação de 0,979, seguido pelo modelo de pseudo-primeira ordem o qual apresentou $R^2 = 0,934$. Os ensaios experimentais para o BB indicaram uma capacidade de adsorção (q_e) de $9,98 \text{ mg g}^{-1}$. Ou seja, o valor obtido pelo modelo de pseudo-segunda ordem demonstrou maior semelhança ao dado experimental, apresentando uma capacidade de adsorção de $9,90 \text{ mg}$ de Metribuzin por grama de bioissorvente de casca de banana.

O modelo de pseudo-primeira ordem apresenta uma relação direta entre a velocidade de remoção do adsorvato e a quantidade de sítios ocupados no adsorvente (MASSARIOL, 2019). Geralmente esse modelo não se ajusta em toda faixa de tempo do processo de adsorção, apresentando melhor ajuste em tempos superiores a 30/40 minutos de processo (BEZERRA *et al.*, 2019), todavia, para o ajuste de dados do bioissorvente de casca de banana o modelo apresentou um coeficiente de determinação relativamente próximo a 1,00, e um q_e similar ao obtido experimentalmente.

O modelo de pseudo-segunda ordem sugere que a etapa limitante do processo de adsorção é a adsorção química (PETRONI, 2004) e que a cinética de adsorção é principalmente controlada pela difusão externa, ou seja, pela etapa de transporte do adsorvato através da camada limite para a superfície do adsorvente (FONTANA *et al.*, 2016). Sendo o modelo que melhor se ajustou aos dados para o BB, apresentando uma constante cinética de adsorção ($0,036 \text{ min}^{-1}$), ou seja, menor que a obtida por meio do ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem ($0,198 \text{ min}^{-1}$).

O modelo de Elovich é caracterizado pela diminuição da velocidade de adsorção com o passar do tempo, conforme, os sítios ativos do adsorvente vão sendo ocupados (BONETTO, 2016). O parâmetro α do modelo está relacionado a taxa inicial de velocidade de adsorção, sendo $440,18 \text{ mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$ para o BB. Já a constante β_e está associada a dessorção do processo, ou seja, o quanto de Metribuzin consegue ser liberado da superfície do BB indo novamente para o seio da fase fluida, o modelo apresentou um valor de $\beta_e = 1,22 \text{ mg g}^{-1}$ para o bioissorvente de casca de banana, indicando baixas taxas de dessorção.

Haq *et al.* (2015) estudaram a cinética de adsorção do bioissorvente de casca de banana sem ativação para o Metribuzin e, os dados indicaram que o processo de adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem e Langmuir, conforme o presente trabalho. A adequação a esses modelos indicam um processo de quimissorção, de modo que, conforme o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente aumenta, maior a interação das moléculas de Metribuzin com os sítios ativos livres do BB.



Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 17 – Constantes obtidas do ajuste aos modelos cinéticos para o CB

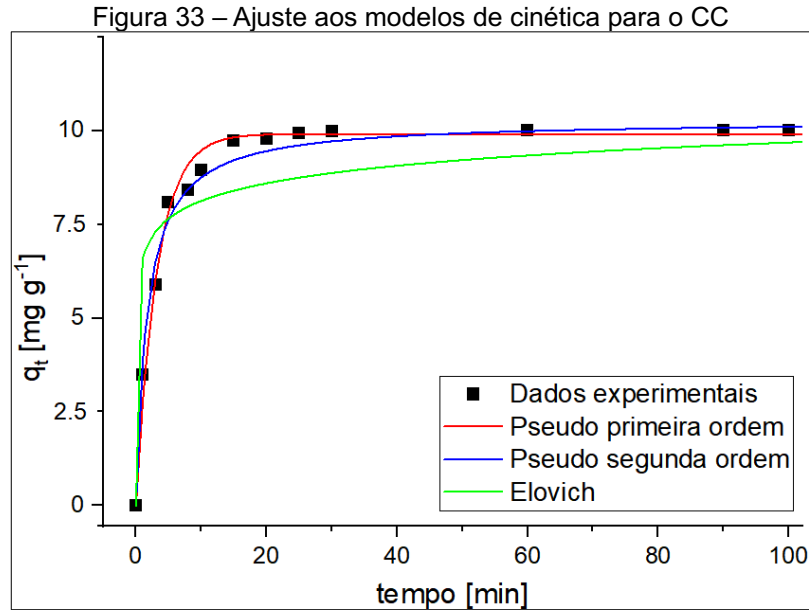
Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem		Elovich	
q_e [mg g ⁻¹]	k_1 [min ⁻¹]	q_e [mg g ⁻¹]	k_2 [min ⁻¹]	α [mg g ⁻¹ min ⁻¹]	β_e [g mg ⁻¹]
9,06 ± 0,29	0,11 ± 0,02	9,44 ± 0,22	0,018 ± 0,003	27,34 ± 7,16	0,979 ± 0,04
R ² = 0,840		R ² = 0,931		R ² = 0,983	

Fonte: Autoria própria (2020).

De acordo com os dados da Tabela 17, o carvão proveniente da pirólise da casca de banana apresentou melhor ajuste ao modelo de Elovich, com coeficiente de determinação de 0,983, esse modelo é caracterizado principalmente por uma etapa rápida, na qual se considera a interação do adsorvato com os sítios ativos do adsorvente, e uma etapa lenta, a qual é limitada pela transferência interna da molécula de Metribuzin para o interior dos poros do CB (MASSARIOL, 2019).

Os parâmetros calculados por meio do ajuste ao modelo indicam baixa taxa de dessorção de Metribuzin dos sítios ativos do CB, devido ao baixo valor do coeficiente β_e (0,979 g mg⁻¹) e uma taxa inicial de adsorção de 27,34 mg g⁻¹min⁻¹, sendo uma taxa consideravelmente menor em relação a obtida para o BB, todavia o desvio que acompanha os dados é moderadamente superior no ajuste ao biossorvente do que em relação ao obtido no ajuste ao CB.

O modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem apresentando coeficiente de determinação 0,931. Tendo como base a capacidade de adsorção (q_e) obtida experimentalmente para o CB (9,75 mg g⁻¹), nota-se que o ajuste que descreve melhor o comportamento da cinética de adsorção segue sendo o do modelo de pseudo-segunda ordem, apresentando como constante cinética de adsorção o valor de 0,018 min⁻¹, valor inferior ao obtido pelo ajuste de pseudo-primeira ordem (0,11 min⁻¹).



Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 18 – Constantes obtidas do ajuste aos modelos cinéticos para o CC

Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem		Elovich	
q_e [mg g^{-1}]	k_1 [min^{-1}]	q_e [mg g^{-1}]	k_2 [min^{-1}]	α [$\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$]	β_e [g mg^{-1}]
$9,89 \pm 0,14$	$0,31 \pm 0,03$	$10,21 \pm 0,10$	$0,06 \pm 0,01$	$20579,2 \pm 5389$	$1,55 \pm 0,31$
$R^2 = 0,966$		$R^2 = 0,985$		$R^2 = 0,855$	

Fonte: Autoria própria (2020).

Os ajustes aos dados para o carvão comercial indicam um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, de forma semelhante ao obtido para o BB. O coeficiente de determinação foi de 0,985, todavia o ajuste de pseudo-primeira ordem também apresentou R^2 aceitável (0,966), pois seu valor encontra-se próximo a 1,00. Já o modelo de Elovich apresentou baixa adaptação aos dados além de possuir um alto desvio acoplado aos seus parâmetros, principalmente em relação a taxa inicial do processo de adsorção (α).

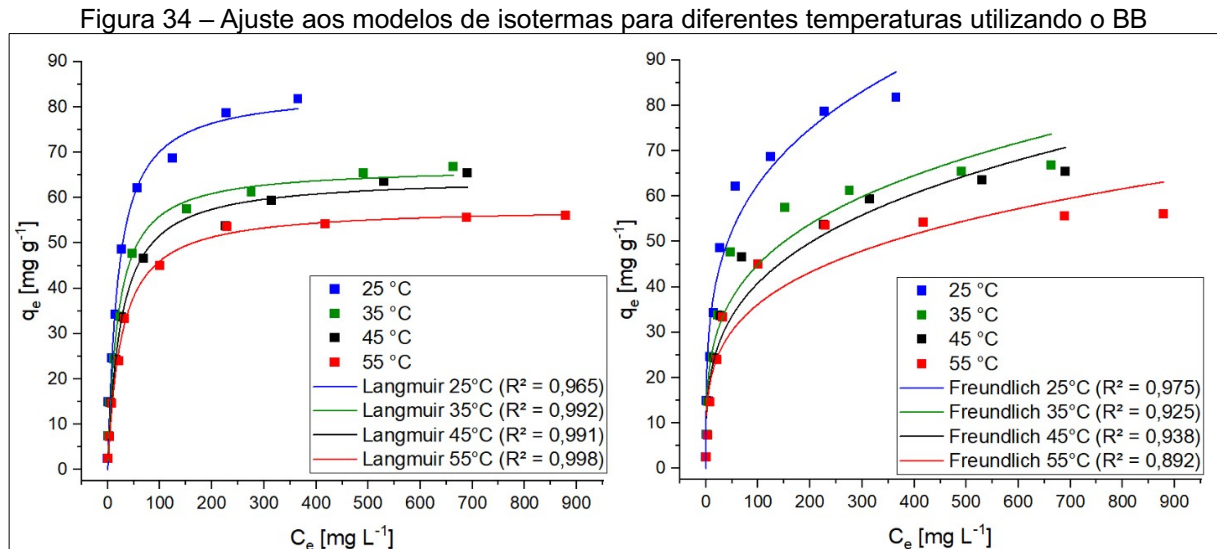
De acordo com os dados obtidos com os ensaios de equilíbrio, apresentados na Tabela 14, a capacidade de adsorção experimental para o CC é 10 mg g^{-1} , dessa forma, tanto o modelo de pseudo-primeira ordem como o modelo de pseudo-segunda ordem exibiram parâmetros para q_e semelhantes ao encontrado experimentalmente, sendo $9,89 \text{ mg g}^{-1}$ e $10,21 \text{ mg g}^{-1}$ respectivamente. A constante cinética de adsorção para o CC foi de $0,06 \text{ min}^{-1}$, valor superior ao obtido para o CB e para o BB.

Em estudo de Mangueira (2014) foi analisado a cinética de adsorção do Metribuzin em carvão ativado feito a partir do endocarpo de coco, de maneira

análoga ao presente trabalho, os dados seguiram um modelo de pseudo-segunda ordem, indicando um processo de adsorção química, sendo que a remoção atingida em 60 min de processo foi de aproximadamente 58%.

5.6 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Os ensaios termodinâmicos foram avaliados em 4 temperaturas distintas sendo elas, 25, 35, 45 e 55 °C, de modo que para utilizar a equação de Van't Hoff fez-se os ajustes não lineares aos modelos de Langmuir e Freundlich para o BB, CB e CC conforme Figuras 34, 36 e 38, respectivamente, com o objetivo de obter qual o modelo descreve melhor o comportamento dos dados para a utilização da constante de adsorção no ajuste termodinâmico.



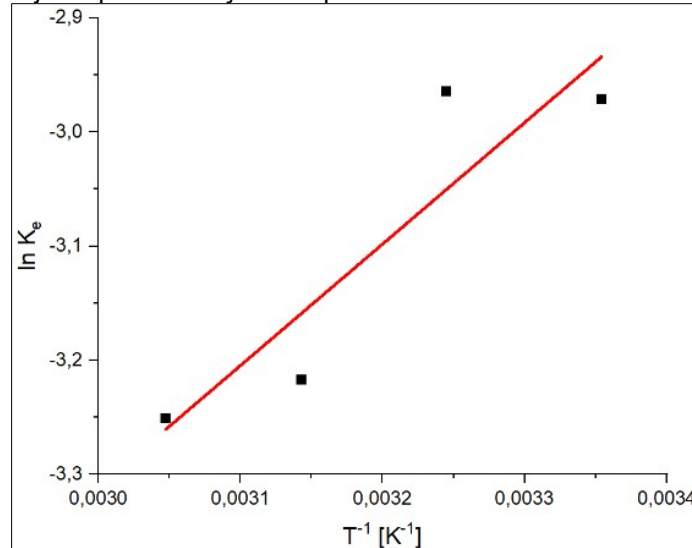
Fonte: Autoria própria (2021).

A Figura 34 demonstra que para o BB o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de Langmuir, de modo que os coeficientes de determinação (R^2) para os ajustes ficaram muito próximos ao valor da unidade. Sendo assim, considerado o melhor ajuste utilizou-se as constantes do modelo para formulação do gráfico $\ln K_e$ versus T^{-1} de modo a relacionar a constante de equilíbrio com a temperatura do sistema, conforme Figura 35.

É possível, por meio da Figura 34, analisar o comportamento de adsorção do herbicida Metribuzin no BB em diferentes temperaturas. Os ajustes demonstram que a adsorção tem melhor eficiência em temperaturas mais amenas visto que a capacidade de adsorção obtida a 25 °C foi de 82,35 mg g⁻¹, enquanto que em 55 °C

foi de 57,90 mg g⁻¹. Todavia, a constante n_F de Freundlich, foi semelhante para ambas as temperaturas apresentando valor em torno de 3,5, ou seja, maior que 1 e menor que 10, demonstrando uma adsorção favorável para todos as condições em estudo.

Figura 35 – Ajuste para definição dos parâmetros termodinâmicos utilizando o BB



Fonte: Autoria própria (2021).

A partir do ajuste linear obtido pelo gráfico da Figura 35, é possível relacionar os dados experimentais com a equação de Vant' Hoff de modo a relacionar a variação da temperatura e a constante de equilíbrio com os parâmetros de adsorção (ΔH° , ΔS° , ΔG°). A equação obtida para o ajuste ao BB é apresentada pela Equação 29.

$$\ln(K_{eq}) = -6,506 + 1064,83 T^{-1} \quad (29)$$

Sendo o coeficiente de determinação $R^2 = 0,8287$. Com base na equação 29 e na equação 18, obteve-se os parâmetros termodinâmicos para o biossorvente de casca de banana, os quais são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção com BB

T [K]	ΔS° [J/K]	ΔH° [J]	ΔG° [J]
298,15			7273,43
308,15			7814,32
318,15	-54,088	-8852,99	8355,20
328,15			8896,08

Fonte: Autoria própria (2021).

A variação da entalpia de um processo (ΔH°) indica se a adsorção é endotérmica ou exotérmica. Sendo um processo de adsorção endotérmico, ΔH°

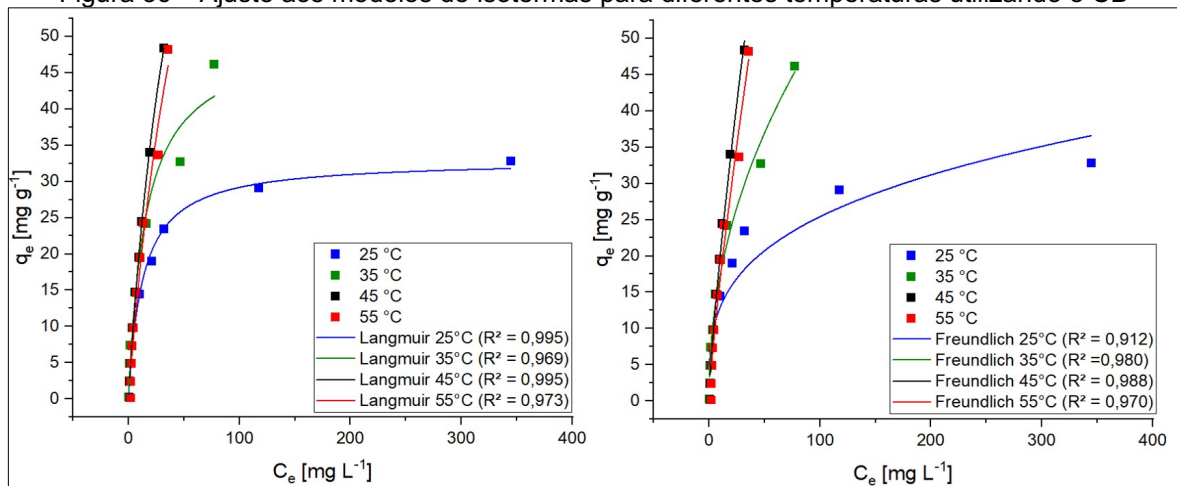
apresenta valor positivo e a constante de equilíbrio tende a aumentar conforme a temperatura do sistema aumenta, já em contra caso, para processos de adsorção exotérmicos ΔH° é negativo e ocorre o decréscimo da constante de equilíbrio em relação ao aumento da temperatura (DIAS *et al.*, 2017). De acordo com a Tabela 19, a adsorção do Metribuzin no BB é um processo exotérmico, ou seja, há liberação de energia, visto que a variação de entalpia apresentou valor negativo.

De acordo com a Tabela 19, a variação da energia de Gibbs do processo de adsorção para o BB aumenta conforme a temperatura é elevada. Sendo que o valor da energia livre de Gibbs (ΔG°) permite analisar a espontaneidade do processo, de modo que o processo de adsorção é dito favorável e espontâneo quando ΔG° for um valor negativo, ou seja, menor que zero, e não favorável/espontâneo quando for positivo ($\Delta G^\circ > 0$), ou seja, para o sistema de biossorção de Metribuzin em BB o processo não ocorre de forma espontânea.

A energia livre de Gibbs também pode indicar a natureza do processo de adsorção, de modo que valores de ΔG° inferiores a 20 kJ apontam uma adsorção física, já valores superiores a 20 kJ demonstram adsorção na forma de quimissorção (BEHLING, 2017). A faixa de valores obtidos para o BB, para as temperaturas em estudo indicam que o processo de adsorção ocorre de forma física, o que demonstra semelhança ao resultado obtido pela isoterma DR, que também indicou processo de fisissorção a partir da energia livre de adsorção do processo.

Já a variação da entropia do processo de adsorção (ΔS°) está relacionada a ordem ou desordem do sistema de adsorção, para baixos ou altos valores de ΔS° respectivamente. Valores negativos de entropia podem indicar poucas mudanças estruturais no adsorvente, de maneira que o adsorvato se acomoda na superfície do adsorvente, já valores positivos de ΔS° estão relacionados a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, tendo que a adsorção a baixas temperaturas ocorre de maneira mais favorável (MANFRIN, 2019). Conforme a Tabela 19, nota-se que a variação da entropia para a adsorção do Metribuzin no BB apresenta valor negativo, de modo que o sistema manteve-se estabilizado e em ordem.

Figura 36 – Ajuste aos modelos de isotermas para diferentes temperaturas utilizando o CB

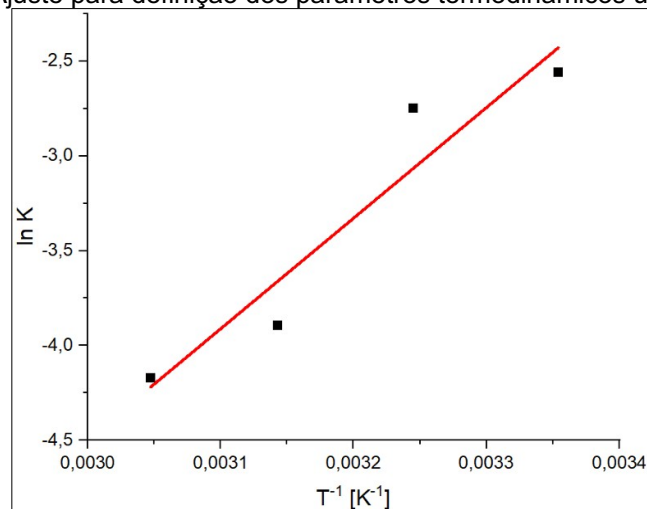


Fonte: Autoria própria (2021).

Nota-se pela Figura 36, que para a adsorção do Metribuzin no CB ambos os modelos apresentam coeficientes de determinação aceitáveis, ou seja, próximos a 1,00. Todavia, utilizou-se como melhor ajuste o modelo de Langmuir, visto que ele se ajustou melhor para as 4 temperaturas em estudo, sendo assim a partir da constante de equilíbrio de Langmuir plotou-se o gráfico $\ln K_e$ versus T^{-1} apresentado na Figura 37.

Observa-se que diferente do BB, o carvão proveniente da pirólise da casca de banana apresenta melhor afinidade com o adsorvato conforme a temperatura aumenta, visto que a capacidade de adsorção foi de $33,15 \text{ mg g}^{-1}$ em 25°C para $128,98 \text{ mg g}^{-1}$ a 55°C , ou seja, uma capacidade de adsorção 387% maior. De forma semelhante ao BB, a constante de Freundlich (n_F) indica que a adsorção ocorre de maneira favorável para todas as temperaturas em estudo, sendo em média 1,80.

Figura 37 – Ajuste para definição dos parâmetros termodinâmicos utilizando o CB



Fonte: Autoria própria (2021).

A partir do ajuste linear aos dados obteve-se a equação 30.

$$\ln(K_{eq}) = -21,99 + 5832,61 T^{-1} \quad (30)$$

A qual apresentou coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9112. A equação do ajuste foi então relacionada com a equação de Vant' Hoff de maneira análoga ao BB, de modo a obter a variação da entalpia, entropia e energia de Gibbs do processo de adsorção do herbicida Metribuzin em carvão ativado de casca de banana. Os parâmetros obtidos por meio dos ajustes são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção com CB

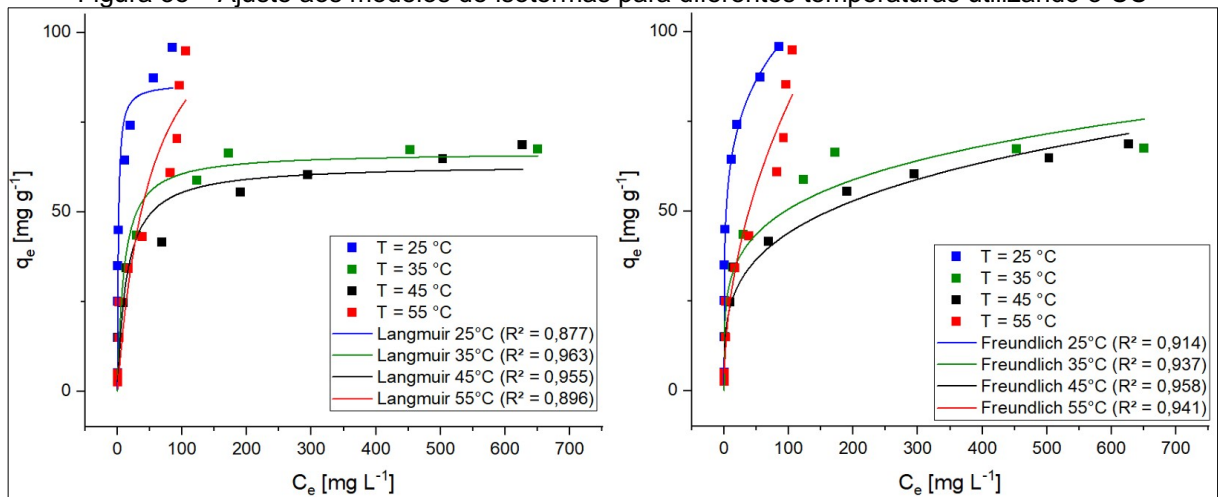
T [K]	ΔS° [J/K]	ΔH° [J]	ΔG° [J]
298,15			6023,81
308,15			7852,28
318,15	-182,85	-48492,32	9680,76
328,15			11509,24

Fonte: Autoria própria (2021).

De acordo com a Tabela 20, no processo de adsorção do Metribuzin no CB há liberação de energia, visto que a variação de entalpia do processo apresentou valor negativo, ou seja, é uma adsorção exotérmica. Em relação ao BB, o CB libera mais calor no processo, visto que a variação de entalpia é 8 vezes maior que a obtida pelo biossorvente. A variação da entropia, apresentou sinal negativo, trazendo indícios de que houve poucas mudanças estruturais no CB, ou seja, que o processo ocorre provavelmente de forma física, com fácil acomodação da molécula de Metribuzin na superfície do adsorvato (CB).

O valor da variação da energia livre de Gibbs apresentou sinal positivo em toda faixa de estudo indicando que o processo não ocorre de maneira espontânea, e tem seu ΔG° elevado conforme a temperatura aumenta. O valor máximo obtido para ΔG° foi de 11,51 kJ, ou seja, menor que 20 kJ, o que indica um processo de natureza física, análogo ao demonstrado por meio do ajuste de equilíbrio da isoterma DR.

Figura 38 – Ajuste aos modelos de isotermas para diferentes temperaturas utilizando o CC



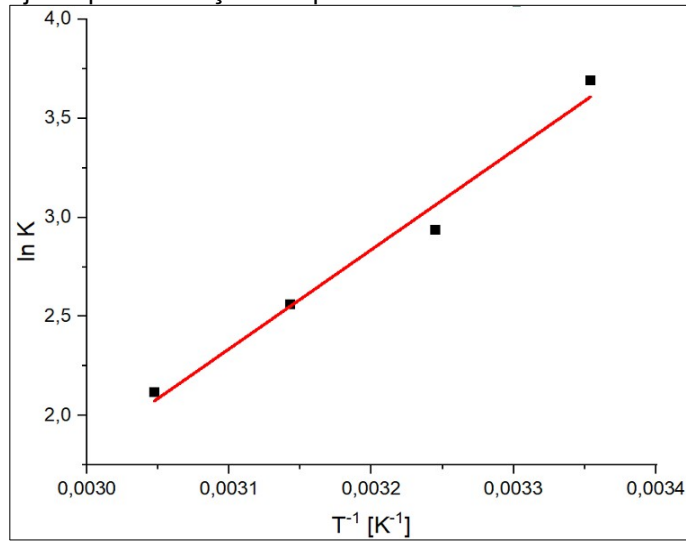
Fonte: Autoria própria (2021).

A Figura 38 indica que o modelo que melhor se ajustou aos dados para a adsorção do Metribuzin no CC foi o de Freundlich, sendo assim utilizou-se a constante de Freundlich (k_F) para o ajuste aos parâmetros termodinâmicos, de modo que o gráfico que relaciona a constante de equilíbrio com a temperatura de cada isoterma é apresentado na Figura 39.

Observa-se pela Figura 38 que a adsorção do Metribuzin em CC ocorreu de maneira eficiente para a temperatura de 25°C ($q_{m\acute{a}x} = 85,13 \text{ mg g}^{-1}$) e em 55°C ($q_{m\acute{a}x} = 121,33 \text{ mg g}^{-1}$), enquanto que nas temperaturas intermediárias a adsorção teve sua capacidade afetada, apresentando decréscimo na sua capacidade de adsorção para as temperaturas de 35°C ($q_{m\acute{a}x} = 66,51 \text{ mg g}^{-1}$) e 45°C ($q_{m\acute{a}x} = 63,22 \text{ mg g}^{-1}$), conforme os parâmetros calculados através do ajuste as isotermas do modelo de Langmuir. O ajuste de Freundlich indica adsorção favorável para toda faixa de temperatura avaliada apresentando o valor de constante n_F em torno 4,5 para ambos os casos.

Geralmente, o aumento da capacidade de adsorção relacionada ao aumento da temperatura do sistema, está atrelada a natureza do processo de adsorção e a melhoria da mobilidade dos íons de Metribuzin em solução para a superfície adsorvente. Essa tendência também pode ser conferida à criação de novos sítios ativos na superfície do adsorvente, devido a alta temperatura, e possível ruptura de ligações na superfície adsortiva (DERYLO-MARCZEWSKA *et al.*, 2010), tal fato pode ter ocorrido para o CC, visto que sua capacidade de adsorção atingiu melhores valores a 55 °C e a 25 °C, sendo que em temperaturas intermediarias os resultados obtidos não mantiveram uma relação constante entre a capacidade de adsorção e a temperatura.

Figura 39 – Ajuste para definição dos parâmetros termodinâmicos utilizando o CC



Fonte: Autoria própria (2021).

O ajuste linear aos dados para o CC, é observado pela equação 31.

$$\ln(K_{eq}) = -13,18 + 5004,92 T^{-1} \quad (31)$$

O qual indicou um $R^2 = 0,981$. De maneira semelhante aos outros adsorventes a equação do ajuste foi relacionada com a equação 18, de maneira a determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do herbicida Metribuzin em carvão ativado comercial, os valores obtidos através dos ajustes são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção com CC

T [K]	ΔS° [J/K]	ΔH° [J]	ΔG° [J]
298,15			-8945,01
308,15			-7849,39
318,15	-109,56	-41610,90	-6753,77
328,15			-5658,15

Fonte: Autoria própria (2021).

De modo semelhante ao BB e ao CB, o CC apresentou variação de entalpia negativa, sendo uma adsorção onde ocorre liberação de energia, ou seja, um processo exotérmico. O valor negativo da entropia indica ordem no sistema, de modo que o adsorvato consegue ligar-se ao adsorvato sem promover desordem ao sistema.

Dentre os adsorventes em estudo o CC foi o único que apresentou um processo de adsorção espontâneo $\Delta G^\circ < 0$, porém nota-se que o valor da variação

da energia livre de Gibbs tende a aumentar com o aumento da temperatura do processo. De forma análoga ao BB e ao CB, os valores de ΔG° para o CC foram inferiores a 20 kJ indicando um processo de adsorção física, o que também pode ser visto com o ajuste de equilíbrio DR. Sendo assim, ambos os adsorventes são caracterizados pelo processo de fisissorção, o qual considera a ligação das moléculas de adsorvato no adsorvente por meio de interações de *Van der Waals*.

Haq et al., (2015) analisaram o comportamento da adsorção do Metribuzin utilizando como biossorvente a casca de banana, como resultados dos parâmetros termodinâmicos, obtiveram as variações de entalpia e de energia livre de Gibbs negativas, indicando um processo de adsorção exotérmico e espontâneo, já a variação de entropia apresentou valor positivo, indicando afinidade entre a casca de banana e o adsorvato. De forma semelhante Ara et al., (2013) estudaram a adsorção do herbicida Metribuzin, todavia, o biossorvente utilizado foi a espiga de milho, os dados demonstraram um processo de adsorção endotérmico ($\Delta H^\circ > 0$), espontâneo ($\Delta G^\circ < 0$) e com afinidade entre o sabugo de milho e o Metribuzin ($\Delta S^\circ > 0$). Sendo assim, nota-se que a eficiência termodinâmica do processo de adsorção depende principalmente das características do adsorvente utilizado.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho demonstram a eficiência no processo de adsorção do herbicida Metribuzin para os três adsorventes em estudo, o bioissorvente de casca de banana (BB), o carvão ativado originado a partir da pirólise da biomassa de casca de banana (CB) e o carvão ativado comercial proveniente do resíduo de casca de coco.

Os dados obtidos a partir dos ensaios de adsorção demonstram que a casca de banana apresentou maior remoção do contaminante sendo utilizada como bioissorvente ativado, do que como carvão ativado. Conforme caracterização dos adsorventes, nota-se que o BB apresentou menor porcentagem de cinzas em relação ao CB além de maior área superficial, dados que podem explicar essa diferença de capacidade adsorptiva nos materiais.

O ponto de carga zero indicou que os três adsorventes, BB, CB e CC apresentaram pH_{pcz} abaixo de 7,0, indicando que a interação entre adsorvente e adsorvato é favorecida em soluções ácidas, ou seja, abaixo do ponto de carga zero, visto que o Metribuzin apresenta caráter básico. Já o MEV indicou estruturas porosas e heterogêneas nos adsorventes, demonstrando a existência de poros, ou seja, lugares que facilitam as ligações das moléculas de adsorvato.

Os resultados de FTIR demonstraram sólidos com presença de grupos funcionais contendo carbono para os três adsorventes, sendo que o BB e o CB proveniente da casca de banana ainda apresentaram em sua composição grupos amidas e componentes contendo oxigênio. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio indicaram superfícies meso e macroporosas para o BB e CB e uma superfície microporosa para o CC, o qual também apresentou maior área superficial ($654,20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Os ajustes de equilíbrio demonstram que o CC atingiu maior capacidade de adsorção em relação aos adsorventes oriundos da casca de banana, possuindo a capacidade de adsorver $103,44 \text{ mg}$ de Metribuzin a cada grama de carvão, enquanto que o BB obteve uma capacidade máxima de adsorção de $87,05 \text{ mg g}^{-1}$ e o CB $33,15 \text{ mg g}^{-1}$. O modelo que melhor se ajustou aos dados para o carvão comercial foi o de Freundlich ($R^2 = 0,909$), para o bioissorvente da casca de banana foi a isoterma de Dubinin-Radushkevich ($R^2 = 0,977$) e para o carvão proveniente da pirólise da casca de banana foi o modelo de Langmuir ($R^2 = 0,997$). De modo que os ajustes a

isoterma DR indicaram uma adsorção de natureza física, com formação de monocamada e baixa energia livre ($< 8 \text{ KJ mol}^{-1}$) para os 3 adsorventes.

Os resultados da cinética de adsorção descrevem que o CC alcançou o tempo de equilíbrio em apenas 45 min de contato com a solução de Metribuzin, já o BB e o CB em aproximadamente 400 e 600 min respectivamente. O bioissorvente da casca de banana e o carvão comercial apresentaram melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem com coeficiente de determinação 0,979 e 0,985, respectivamente, enquanto que o CB foi melhor descrito ao modelo de Elovich (0,983).

Os ensaios termodinâmicos permitiram o cálculo dos parâmetros de variação de energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°) do processo de adsorção. Constatou-se que o BB e o CB indicaram variações de energia livre de Gibbs positivas ($\Delta G^\circ > 0$), ou seja, o processo de adsorção do Metribuzin não ocorreu de maneira espontânea para estes adsorventes. Todavia, conforme resultado da variação de entalpia e entropia, houve liberação de calor ($\Delta H^\circ < 0$) e interação entre adsorvente e adsorvato ($\Delta S^\circ < 0$). Já o CC indicou espontaneidade do processo ($\Delta G^\circ < 0$) e analogamente aos outros adsorventes liberação de calor ($\Delta H^\circ < 0$) e variação de entropia negativa.

Sendo assim, conclui-se que o carvão ativado comercial proveniente da biomassa de casca de coco (CC) indicou melhor eficiência no processo de remoção do herbicida Metribuzin. Todavia, o bioissorvente de casca de banana (BB) e o carvão ativado obtido a partir da pirólise do resíduo (CB) apresentaram resultados promissores na eliminação do contaminante de soluções aquosas e denotam baixo custo de produção e valorização do resíduo doméstico, tornando sua utilização viável e eficaz.

Estudos futuros podem avaliar uma alternativa de aumentar a área superficial da casca de banana de forma a aumentar a capacidade de adsorção do material adsorvente, visto que mesmo com menor granulometria e com a pirólise do resíduo, sua área superficial e volume de poros ficaram reduzidos.

REFERÊNCIAS

- AGUSTÍ, Manuel *et al.* Histological and Physiological Characterization of Rind Breakdown of 'Navelate' Sweet Orange. **Annals Of Botany**, [S.L.], v. 88, n. 3, p. 415-422, set. 2001. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1006/anbo.2001.1482>.
- AGRAWAL, Anju; PANDEY, Ravi S.; SHARMA, Bechan. Water Pollution with Special Reference to Pesticide Contamination in India. **Journal of Water Resource and Protection**, [s.l.], v. 02, n. 05, p.432-448, 2010. Scientific Research Publishing, Inc., <http://dx.doi.org/10.4236/jwarp.2010.25050>.
- AHMAD, Mohd Azmier; PUAD, Nur Azreen Ahmad; BELLO, Olugbenga Solomon. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. **Water Resources And Industry**, [S.L.], v. 6, p. 18-35, ago. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2014.06.002>.
- AKTAR, Wasim; SENGUPTA, Dwaipayana; CHOWDHURY, Ashim. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. **Interdisciplinary Toxicology**, [s.l.], v. 2, n. 1, p.1-12, 1 mar. 2009. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.2478/v10102-009-0001-7>.
- ALBARELLI, Juliana Q. *et al.* Effects of supercritical carbon dioxide on waste banana peels for heavy metal removal. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 58, n. 3, p.343-351, out. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2011.07.014>.
- AMARANTE JUNIOR, Ozelito Possidônio de *et al.* VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS: uma breve revisão. *Cad. Pesq.*. São Luís, p. 116-131. Dez, 2001.
- AMIN, Md T; ALAZBA, A.A.; SHAFIQ, Muhammad. Removal of Copper and Lead using Banana Biochar in Batch Adsorption Systems: Isotherms and Kinetic Studies. **Arab J Sci Eng: CrossMark**, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 1-12, out. 2017. DOI: 10.1007/s13369-017-2934-z.
- AMGARTEN, Dione Rodrigues. **DETERMINAÇÃO DO VOLUME ESPECÍFICO DE POROS DE SÍLICAS CROMATOGRÁFICAS POR DESSORÇÃO DE LÍQUIDOS EM EXCESSO**. 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- ANDERSON, James. M.; VOSKERICIAN, Gabriela.. The challenge of biocompatibility evaluation of biocomposites. **Biomedical Composites**, [S.L.], p. 325-353, 2010. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1533/9781845697372.3.325>.
- ANNADURAI, G.; JUANG, R.s.; LEE, D.J.. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science And Technology**, [S.L.], v. 47, n. 1, p. 185-190, 1 jan. 2003. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2003.0049>.
- ANDRADE, Azarias Machado de *et al.* PIRÓLISE DE RESÍDUOS DO COCO-DA-BAÍÁ (*Cocos nucifera Linn*) E ANÁLISE DO CARVÃO VEGETAL. **R. Árvore**: Sociedade de Investigações Florestais, Viçosa - Mg, v. 28, n. 5, p. 707-714, fev. 2004.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC Nº 899/03. Guia para validação de métodos analíticos, 2003.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos**: relatório das análises de amostras monitoradas no período de 2013 a 2015. Brasília, 2016, 246 p. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+PARA+2013-2015_VERS%C3%83O-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8> Acesso em: 09 out. 2019.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC Nº 166/17. Guia para validação de métodos analíticos, 2017.

ARA, Behisht *et al.* Removal of metribuzin herbicide from aqueous solution using corn cob. **International Journal of Science**, v. 2, p. 146-161, 2013. Environment and Technology, Institute of Chemical Sciences, University of Peshawar, Pakistan.

ARAÚJO, Ana Lucia Pereira de *et al.* Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinada. **Scientia Plena**, Campinas, v. 5, n. 12, p.1-6, dez. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro - RJ, 2014. 71 p.

AUSILI, Alessio; SÁNCHEZ, Marina; GÓMEZ-FERNÁNDEZ, Juan C.. Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: a powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins. **Biomedical Spectroscopy And Imaging**, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 159-170, 2015. IOS Press. <http://dx.doi.org/10.3233/bsi-150104>.

BADESCU, Iulia Simona *et al.* Valorisation possibilities of exhausted biosorbents loaded with metal ions – A review. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 224, p.288-297, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.066>.

BANKAR, Ashok; JOSHI, Bhagyashree; KUMAR, Ameeta Ravi; ZINJARDE, Smita. Banana peel extract mediated novel route for the synthesis of palladium nanoparticles. **Materials Letters**, [S.L.], v. 64, n. 18, p. 1951-1953, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2010.06.021>.

BARDESTANI, Raof; PATIENCE, Gregory S.; KALIAGUINE, Serge. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements.:bet, bjh, and dft. **The Canadian Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 97, n. 11, p. 2781-2791, 25 set. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.23632>.

BARROS, Cleide Bassani, Validação de Métodos Analíticos. Biológico, São Paulo, [s. l.], v. 64, n.2, p. 175-177, jul. 2002.

BAYER, S. A. **Bula Sencor Tide 480** – Registro MAPA nº 01788393: Bayer CropScience LP - 8400 Hawthorn Road, 64120, Kansas City - Missouri – USA, 2017.

Disponível em < https://www.agrolink.com.br/agrolinkfito/produto/sencor-480_2983.html>. Acesso em: 08 set. 2019.

BAZARIN, Guilherme. **CARACTERIZAÇÃO DA ESCAMA DE TILÁPIA (*Oreochromis niloticus*) E AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL DE SORÇÃO DE ÍONS Cu(II)**. 2015. 134 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2015. Disponível em: <http://tede.unioeste.br/bitstream/tede/4127/2/Guilherme_Bazarin_2015.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2020.

BEHLING, Samara Moro. **PRODUÇÃO DE ADSORVENTE CARBONOSO PREPARADO A PARTIR DA ATIVAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DE RESÍDUOS DE CASCA DE BANANA**. 2017. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

BEHLOUL, Mourad *et al.* Adsorption study of metribuzin pesticide on fungus *Pleurotus mutilus*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s.l.], v. 119, p.687-695, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.07.005>.

BERTHOMIEU, Catherine; HIENERWADEL, Rainer. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Photosynthesis Research**, [S.L.], v. 101, n. 2-3, p. 157-170, 10 jun. 2009. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s1120-009-9439-x>.

BEZERRA, Jéssyca K. A.; LOPES, Raniedja P. F.; BARROS NETO, Eduardo L.; SOUZA, Magna A. S. B.; NUNES, Andrea O.. Removal of Cu (II) in Aqueous Solution by Adsorption Using Activated Carbon Produced From Sewage Sludge. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 11, n. 6, p. 1934-1948, 2019. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20190135>.

BIDONE, Francisco Antônio. Resíduos sólidos provenientes de coletas especiais: eliminação e valorização. Brasília. **FINEP/PROSAB**, 216 p., 2001. Disponível em: <<http://livroaberto.ibict.br/handle/1/643>> Acesso em: 16 out. 2019.

BONETTO, Luis Rafael. **ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DEMETILENO POR UM RESÍDUO SÓLIDO DA INDÚSTRIA DO SUCO DE MAÇÃ**. 2016. 153 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Stricto Sensu, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.

BORBA, Carlos Eduardo. **Estudos do proceso de troca ionica do sistema multicomponente cobre-zinco-sodio utilizando a resina Amberlite IR 120**. 2009. 179 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/267139/1/Borba_CarlosEduardo_D.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2020.

BOUDESOCQUE, Stéphanie *et al.* Use of a Low-Cost Biosorbent to Remove Pesticides from Wastewater. **Journal of Environment Quality**, [s.l.], v. 37, n. 2, p. 631, 2008. American Society of Agronomy. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq2007.0332>.

BRASIL, Ministério da Saúde – **Portaria MS n.º 2.914/2011**, Secretaria de Vigilância em Saúde, Editora do Ministério da Saúde, 2012. 34 p. Brasília – DF.

BRITO, Natilene Mesquita *et al.* Validação De Métodos Analíticos: Estratégia E Discussão. **Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, [s. l.], v. 13, p. 129–146, 2003.

BUGIERECK, Alexandra Monego *et al.* AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE CARVÃO ARTIGOS ATIVADO QUIMICAMENTE A PARTIR DE CASCA DE BANANA. **Acta Ambiental Catarinense**, [s. l.], v. 10, n. 1/2, p. 45-60, fev. 2013.

CABRAL, Mirelle Márcio Santos; ABUD, Ana Karla de Souza; ROCHA, Martha Suzana Rodrigues dos Santos; ALMEIDA, Renata Maria Rosas Garcia; GOMES, Márcia Andréa. Composição da fibra da casca de coco verde in natura e após pré-tratamentos químicos. **Engevista**, [S.L.], v. 19, n. 1, p. 99-108, 30 jan. 2017. Pro Reitoria de Pesquisa, Pos Graduação e Inovação - UFF. <http://dx.doi.org/10.22409/engevista.v19i1.802>.

CARAPETO, P. Cristina. Poluição das águas, causas e efeitos. **Universidade Aberta**. Lisboa – Portugal, 1999. ISBN: 978-972-674-523-5

CARVALHO, Leonardo Bianco de. **HERBICIDAS**. Lages - Sc: Editado Pelo Autor, 2013. 62 p. (E-ISBN 978-85-912712-1-4). Disponível em: https://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/fitossanidade/leonardobiancodecarvalho/livro_herbicidas.pdf. Acesso em: 20 mar. 2021.

CEN/TS 14774-1:2004. European Committee for Standardization. Solid biofuels – Methods for determination of moisture content – Oven dry method – Part 1: Total moisture – Reference method (English version). August, 2004.

CEN/TS 15148:2005. European Committee for Standardization. Solid biofuels – Method for determination of the content of volatile matter (English version). December, 2005.

CEN/TS 14775:2004. European Committee for Standardization. Solid biofuels – Method for determination of ash content (English version). August, 2004.

CESSA, Raphael Maia Aveiro; CELI, Luisella; VITORINO, Antonio Carlos Tadeu; NOVELINO, José Oscar; BARBERIS, Elisabetta. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S.L.], v. 33, n. 5, p. 1153-1162, out. 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-06832009000500009>.

CHEN, Hui; ZHAO, Zhuangzhi; QI, Peirong; WANG, Gang; SHI, Lei; YU, Feng. Sulphur-doped banana peel-derived activated carbon as electrode materials for supercapacitors. **International Journal Of Nanomanufacturing**, [S.L.], v. 15, n. 1/2, p. 181, 2019. Inderscience Publishers. <http://dx.doi.org/10.1504/ijnm.2019.097253>.

COLETTI, Mayara. **ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA EM CASCA DE MARACUJÁ**. 2017. 83 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

COSTA, Yasmin de J.; SOUZA, T. F.; REIS, E. N. dos; SANTOS, E. de J.. USO DE MESOCARPO DE MARACUJÁ-AMARELO COMO BIOSSORVENTE PARA

REMOÇÃO DE Cr(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS. **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica - Cobeq Ic 2015**, [S.L.], p. 381-386, jun. 2015. Editora Edgard Blücher. <http://dx.doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2015-167-32620-266491>.

DANESHVAR, Nezamaddin *et al.* Study of imidaclopride removal from aqueous solution by adsorption onto granular activated carbon using an on-line spectrophotometric analysis system. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 144, n. 1-2, p.47-51, jun. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.081>.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: aplicações e preparações de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p. (ISBN 978-85-7430-702-2).

DERYLO-MARCZEWSKA, Anna. *et al.* Adsorption of selected herbicides from aqueous solutions on activated carbon. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [S.L.], v. 101, n. 2, p. 785-794, 21 maio 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-010-0840-7>.

DIAS, Roque de Carvalho; LOPES, Everaldo Antônio *et al.*, **A Química na Produção Vegetal: métodos de análise e comportamento de herbicidas no solo**. 540. ed. Rio Paranaíba Mg: Dos Autores, 2017. 399 p.

DORES, Eliana Freire Carvalho. Contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em Primavera do Leste, Mato Grosso. 282 f. Tese (Doutorado). Curso de Química. Universidade Estadual Paulista - UNESP. Araraquara- SP, 2005.

DUARTE, Lauren da Cunha *et al.* Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**: UFRGS, Porto Alegre, v. 2, n. 30, p. 3-15, dez. 2003. ISSN 1518-2398.

FABRE, Elaine; LOPES, Cláudia B.; VALE, Carlos; PEREIRA, Eduarda; SILVA, Carlos M.. Valuation of banana peels as an effective biosorbent for mercury removal under low environmental concentrations. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 709, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135883>.

FAGUNDES, Alana Caroline França. **A COMBINAÇÃO ENTRE FTIR E XRD COMO UMA FERRAMENTA PARA ESTUDO DE NEOPLASIAS MAMÁRIAS CANINAS**. 2019. 82 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

FARIA, S. Leonardo. **Avaliação de diferentes sorventes na extração em fase sólida de pesticidas em água – Desenvolvimento e validação de metodologia**. 2004. 79 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas – SP, 2004.

FÁVERE, Valfredo T.; RIELLA, Humberto G.; ROSA, Sirlei da. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em

solução aquosa. **Química Nova**, [S.L.], v. 33, n. 7, p. 1476-1481, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000700010>.

FERNANDES, Fabiana Lopes. **CARVÃO DE ENDOCARPO DE COCO DA BAÍA ATIVADO QUIMICAMENTE COM ZnCl₂ E FISICAMENTE COM VAPOR D'ÁGUA: PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, MODIFICAÇÕES QUÍMICAS E APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE ÍON CLORETO**. 2008. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

FERREIRA, Márcia de Fátima Pantoja; PENA, Rosinelson da Silva. **ESTUDO DA SECAGEM DA CASCA DO MARACUJÁ AMARELO**. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 12, n. 1, p. 15-28, 2010.

FONTANA, Klaiani B.; CHAVES, Eduardo S.; SANCHEZ, Jefferson D. S.; WATANABE, Erica R. L. R.; PIETROBELLI, Juliana M.T.A.; LENZI, Giane G.. **BIOSSORPTION OF Pb(II) BY URUCUM SHELLS (Bixa orellana) IN AQUEOUS SOLUTIONS: kinetic, equilibrium and thermodynamic study**. **Química Nova**, [S.L.], p. 1078-1084, 2016. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160113>.

FOO, Keng Yuen.; HAMEED, Bassim H.. **Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process**. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 175, n. 1-3, p.1-11, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.014>.

FRANCISKIEVICZ, Alana Caroline. **REMOÇÃO DE CORANTE POR BIOSSORVENTE EM COLUNA DE LEITO FIXO: MODELAGEM E SIMULAÇÃO**. 2018. 78 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Daenq, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2015. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/10322/1/FB_COENQ_2018_1_01.pdf>. Acesso em: 24 jan. 2020.

GALLETI, Silvia Regina. **INTRODUÇÃO A MICROSCOPIA ELETRÔNICA**. **Biológico**, São Paulo, v. 1, n. 65, p. 33-35, dez. 2003.

GARG, Krishan Kishor; PRASAD, Basheshwer. **Treatment of multicomponent aqueous solution of purified terephthalic acid wastewater by electrocoagulation process: optimization of process and analysis of sludge**. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [S.L.], v. 60, p. 383-393, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.038>.

GETACHEW, Tewodros.; HUSSEN, A.; RAO, V. M.. **Defluoridation of water by activated carbon prepared from banana (Musa paradisiaca) peel and coffee (Coffea arabica) husk**. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s.l.], v. 12, n. 6, p.1857-1866, 9 abr. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-014-0545-8>.

HAQ, Atta Ul *et al.* **Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for the sorption of metribuzin from aqueous solution using banana peels, an agro-based**

biomass. **Toxicological & Environmental Chemistry**, [s.l.], v. 97, n. 2, p.124-134, 7 fev. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/02772248.2015.1041528>.

HOSTERT, Leandro. **CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Cu-K₂O/MXOY-Nb₂O₅ (M=Ce, La e Al): PELA TÉCNICA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N₂**. 2013. 36 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

HOU, Nan; CHEN, Honggang; XI, Junting; YAO, Denghui; ZHOU, Zhi; TIAN, Yun; LU, Xiangyang. Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 232, p. 204-210, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.074>.

HU, Qili; ZHANG, Zhenya. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: a theoretical analysis. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 277, p. 646-648, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005>.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola Estatística da Produção Agrícola. **Indicadores IBGE**, Brasília; jan. 2019.

INMETRO, INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **DOQ-CGCRE-008: ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS**. 5 ed. Brasil: Coordenação Geral de Acreditação, 2016. 31 p.

IPEA – INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA; IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Relatório estatístico**. Brasília: Ipea; IBGE, 2019.

KABENGE, Isa *et al.* Characterization of Banana Peels Wastes as Potential Slow Pyrolysis Feedstock. **Journal Of Sustainable Development**, [s.l.], v. 11, n. 2, p. 14-24, 30 mar. 2018. Canadian Center of Science and Education. <http://dx.doi.org/10.5539/jsd.v11n2p14>.

KIM, Hyunjoon; KO, Ryun-Ah; LEE, Sungyun; CHON, Kangmin. Removal Efficiencies of Manganese and Iron Using Pristine and Phosphoric Acid Pre-Treated Biochars Made from Banana Peels. **Water**, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 1173, 20 abr. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/w12041173>.

KINNIBURGH, David G. General purpose adsorption isotherms. **Environmental Science & Technology**, v. 20, p. 895-904, 1986. <https://doi.org/10.1021/es00151a008>

KRUSE, Nelson *et al.* Estresse oxidativo em girassol (*Helianthus annuus*) indica sinergismo para a mistura dos herbicidas metribuzin e clomazone. **Planta Daninha**, [s.l.], v. 24, n. 2, p.379-390, jun. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-83582006000200023>.

LEBARON, H.; MCFARLAND, J.; BURNSIDE, O. The Triazine Herbicides – 50 years revolutionizing agriculture. **Elsevier**, Amsterdam-Holanda, 601p. 1ed, 2008.

LEE, Jechan; SARMAH, Ajit K.; KWON, Eilhann E.. Production and Formation of Biochar. **Biochar From Biomass and Waste**, [s.l.], p.3-18, 2019. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-811729-3.00001-7>.

LEOBET, Jaqueline. CASCA DE BANANA (*Musa cavendishii*) COMO FONTE DE ENERGIA E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO MINERAL FIXO. 2016. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

LEON, Vitória Brocardo de. APLICAÇÃO DE BIODSORVENTES NO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM CORANTE. 2015. 67 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Coeam, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2015. Disponível em: http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/6946/1/FB_COEAM_2015_2_09.pdf. Acesso em: 25 jan. 2020.

LIANG, Sha; GUO, Xueyi; FENG, Ningchuan; TIAN, Qinghua. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 174, n. 1-3, p. 756-762, fev. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.116>.

LIMA, Lorena Cristina da Cruz. Isotermas de adsorção no estudo do comportamento de cobre e chumbo em solos originais e tratados para remoção de matéria orgânica. 2013. 80 f. Monografia (Especialização) - Curso de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

LIU, Yu; LIU, Ya-juan. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 61, n. 3, p.229-242, 15 jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.002>.

LUCENA, Luis Medeiros de. **ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM O CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DO ENDOCARPO DE COCO (COCCUS NUCIFERA L.) PARA REMOÇÃO DE COR, DQO E TOXICIDADE DE EFLUENTE TÊXTIL**. 2018. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Centro Acadêmico do Agreste, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2018.

MANFRIN, Jéssica. **DESENVOLVIMENTO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE TABACO VISANDO REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR METAIS TÓXICOS**. 2019. 209 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2019.

MANGUEIRA, Erivone Soedja Veriato. **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (*Cocos nucifera*) aplicado ao processo de adsorção do herbicida Metribuzin**. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

MANSUR, Herman S.; SADAHIRA, Carolina M.; SOUZA, Adriana N.; MANSUR, Alexandra A.P.. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel

with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Materials Science And Engineering: C**, [S.L.], v. 28, n. 4, p. 539-548, maio 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2007.10.088>.

MARCHI, Giuliano; MARCHI, Edilene Carvalho; GUIMARÃES, Tadeu Gracioli. **Herbicidas: mecanismos de ação e uso**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, Planaltina, 2008. 34 p.

MASSARIOL, Polyana Silvério. **ESTUDO DA ADSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO SULFANILAMIDA EM ESMECTITA MODIFICADA COM Na**. 2019. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2019.

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5. ed. United States: McGraw-Hill, Inc, 1993. 1130 p.

MELO, Alessandra Santos. Herbicidas (Inibidores de ACCase, Fotossistema I e Fotossistema II), **Geagra UFG** – Grupo de Estudos Agronômicos em Grãos e Algodão na Universidade Federal de Goiás. Slide Share, 2018. Disponível em <<https://www.slideshare.net/GeagraUFG/herbicidas-inibidores-de-accase-fotossistema-i-e-fotossistema-ii-101666174>> Acesso em 17 jan. de 2020.

MEMON, Jamil R.; MEMON, Saima Q.; BHANGER, M.I.; MEMON, G. Zuhra; EL-TURKI, A.; ALLEN, Geoffrey C.. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. **Colloids And Surfaces B: Biointerfaces**, [S.L.], v. 66, n. 2, p. 260-265, out. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.07.001>.

MERLIN, Nathalie. **ESPECTROSCOPIA DE FTIR, ALIADA A FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS, NA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE AMOSTRAS DE SOLO E ÁCIDO HÚMICO**. 2014. 55 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2014.

MEZZARI, Isabella Anna. **UTILIZAÇÃO DE CARVÕES ADSORVENTES PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO PESTICIDAS**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MINISTRO DO ESTADO E DA SAÚDE. **PORTARIA Nº 5/2017: PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5**. Brasília: Ministério da Saúde - Ms, 2017. 444 p.

MIORANZA, Daniel Trentin. **REMOÇÃO DE GASOLINA SINTÉTICA DE CORPOS HÍDRICOS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO COMO ADSORVENTE**. 2015. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química., Universidade Federal de Santa Catarina, Flórida, 2015.

MONDAL, Naba Kumar; KAR, Sumana. Potentiality of banana peel for removal of Congo red dye from aqueous solution: isotherm, kinetics and thermodynamics studies. **Applied Water Science**, [S.L.], v. 8, n. 6, p. 1-12, 18 set. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13201-018-0811-x>.

MOURA, Emerson. E. **Determinação da toxicidade aguda e caracterização de risco ambiental do herbicida roundup (glifosato) sobre três espécies de peixes.** Dissertação (Mestrado). Bioecologia Aquática. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. 58 p. Natal – RN, 2009.

MOVASAGHI, Zanyar; REHMAN, Shazza; REHMAN, Dr. Ihtesham Ur. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, [S.L.], v. 43, n. 2, p. 134-179, fev. 2008. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/05704920701829043>.

MUSZKAT, Lea *et al.* Reaction patterns in photooxidative degradation of two herbicides. **Chemosphere**, [s.l.], v. 36, n. 7, p.1485-1492, mar. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535\(97\)10047-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535(97)10047-9).

NASCIMENTO, Jessica Mesquita *et al.* Biossorção de íons Cd²⁺ e Pb²⁺ utilizando a biomassa casca de pequi (caryocar brasiliense camb.) modificada com ácido cítrico. **Revista de Ciências Ambientais**, Canoas, v. 8, n. 1, p. 57-69, jan. 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.18316/1463>.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Imprensa Universitária, Universidade Federal do Ceará - UFC 2014. 258 p.

NAZARUDIN, Muhammad Hambali Bin. **Effect Of Activation Temperature And Time In The Development Of Activated Carbon Derived From Banana Peel.** 2014. 53 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universiti Teknologi Petronas, Tronoh, Perak, 2014.

NERIS, Thamires Santos *et al.* Avaliação físico-química da casca da banana (Musa spp.) in natura e desidratada em diferentes estádios de maturação. **Ciência e Sustentabilidade - Ces**, Juazeiro do Norte, v. 4, n. 1, p. 5-21, jun. 2018. ISSN 2447-4606.

NGUYEN, C; DO, D.D. The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. **Carbon**, [S.L.], v. 39, n. 9, p. 1327-1336, ago. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6223\(00\)00265-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6223(00)00265-7).

NIAZI, Nabeel Khan *et al.* Removal and Recovery of Metals by Biosorbents and Biochars Derived From Biowastes. **Environmental Materials and Waste**, [s.l.], p.149-177, 2016. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-803837-6.00007-x>.

NIMMO, D. R. **Fundamentals of aquatic toxicology: methods and applications.** Pesticides. New York: Hemisphere. p.335-373. 1985.

OLIVEIRA, Kaique Souza Gonçalves Cordeiro. *et al.* REAPROVEITAMENTO DA CASCA DE BANANA PARA TRATAMENTO DE SOLUÇÕES AQUOSAS CONTENDO COBRE. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, [s.l.], p.675-680, jul. 2017. Editora Blucher. <http://dx.doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2017-117>.

PATHAK, Pranav D.; MANDAVGANE, Sachin A.. Preparation and characterization of raw and carbon from banana peel by microwave activation: application in citric acid

adsorption. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 3, n. 4, p. 2435-2447, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.08.023>.

PAZ, Elaine da Cunha S. *et al.* USO DO CARVÃO DE COCO NA REMOÇÃO DO CLORO EM SOLUÇÃO AQUOSA. In: 71ª REUNIÃO ANUAL DA SBPC, 71., 2019. Campo Grande -MS : Sbpcc, 2019. p. 1-4.

PETRONI, Sérgio Luis Graciano. **AVALIAÇÃO CINÉTICA E DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DOS ÍONS DOS METAIS CADMIO, COBRE E NÍQUEL EM TURFA**. 2004. 134 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Autarquia Associada À Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004.

PORTELLA, José Antonio; EICHELBERGER, Luiz. **Secagem de Grãos**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2001. 194 p.

PUBCHEM. National Center for Biotechnology Information, **U.S. National Library of Medicine**, USA. COMPOUND SUMMARY, METRIBUZIN, 2016. Disponível em <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Metribuzin>> Acesso em 06 out. 2019.

ROCHA, Otidene Rossiter Sá da *et al.* Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, [s.l.], v. 35, n. 7, p.1369-1374, 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422012000700016>.

RASHID, Ramlah Abd; ISHAK, Mohd Azlan Mohd; HELLO, Kasim Mohammed. Adsorptive Removal of Methylene Blue by Commercial Coconut Shell Activated Carbon. **Science Letters**, v. 12, n. 1, p. 77-101, jun. 2018. <https://doi.org/10.17509/ijost.v4i2.18179>

ROSA, Morsyleide Freitas. *et al.* **Valorização de resíduos da agroindústria**. II SIGERA, Foz do Iguaçu – PR, v. 1, 2011.

SAINT-EXUPÉRY, Antoine de. **O pequeno príncipe**. 48. ed. Rio de Janeiro: Agir, 2000. 93 p.

SILVA, Claudineia R. *et al.* Banana Peel as an Adsorbent for Removing Atrazine and Ametryne from Waters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s.l.], v. 61, n. 10, p.2358-2363, 22 jan. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf304742h>.

SILVA FILHO, Adão. **Tratamento Terciário de Efluente de uma Indústria de Refrigerantes Visando Reuso – Um Estudo de Caso**. 2009. 112 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SILVA FILHO, Adir Tavares da. **Remoção do violeta cristal por adsorção utilizando carvão ativado**. 2015. 24 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

SILVA, José da; RODRIGUES, Francisco I. L.; PACÍFICO, Sara N.; SANTIAGO, Leonardo F. ; MUNIZ, Celio R.; SARAIVA, Gilberto D.; NASCIMENTO, Ronaldo F. Do; SOUSA NETO, Vicente O., Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 10, n. 5, p. 1-15, nov. 2018.

SILVA JUNIOR, Antonio C. da; QUEIROZ, Juliana R. G.; MARTINS, Dagoberto. Quantidade de chuva e lixiviação do herbicida metribuzin através de planta bioindicadora. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [s.l.], v. 19, n. 6, p.592-597, jun. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n6p592-597>.

SING, Kenneth S. W.. Physisorption of nitrogen by porous materials. **Journal Of Porous Materials**, [S.L.], v. 2, n. 1, p. 5-8, jul. 1995. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00486564>.

SING, Kenneth. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 187-188, p. 3-9, ago. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0927-7757\(01\)00612-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0927-7757(01)00612-4).

SIQUEIRA-MOURA, Marigilson Pontes de; LIRA, Mariane Cajubá Britto; SANTOS-MAGALHÃES, Nereide Stela. Validação de método analítico espectrofotométrico UV para determinação de ácido úsnico em lipossomas. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, [s.l.], v. 44, n. 4, p.621-628, dez. 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-93322008000400008>.

SOTOMAYOR, Francisco; A CYCHOSZ, Katie; THOMMES, Matthias. Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies. **Accounts Of Materials & Surface Research**: Quantachrome Instruments, Flórida, Usa, v. 3, n. 2, p. 34-50, abr. 2018.

SUMAN, Swapan; GAUTAM, Shalini. Pyrolysis of coconut husk biomass: analysis of its biochar properties. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, [S.L.], v. 39, n. 8, p. 761-767, 16 mar. 2017. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15567036.2016.1263252>.

TADINI, Carmen Cecilia *et al.* **Operações unitárias na indústria de alimentos**, v. 2, Rio de Janeiro: LTC, 2016.

TEIXEIRA, Paulo César *et al.* Manual de Métodos de Análise de Solo. 3. ed. Bra: **Embrapa**, 2017. 573 p. (ISBN 978-85-7035-771-7).

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda M. B.; GOMES, Ailton S.. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, [s.l.], v. 24, n. 6, p. 808-818, dez. 2001. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000600019>.

TEMESGEN, Fikiru; GABBIYE, Nigus; SAHU, Omprakash. Biosorption of reactive red dye (RRD) on activated surface of banana and orange peels: economical alternative for textile effluent. **Surfaces And Interfaces**, [S.L.], v. 12, p. 151-159, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfin.2018.04.007>.

TUCUREANU, Vasilica; MATEI, Alina; AVRAM, Andrei Marius. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. **Critical Reviews In Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 46, n. 6, p. 502-520, 3 mar. 2016. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>.

UE – Conselho da União Européia. **Directiva 98/83/CE**. Relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. JO L 330, p. 32, nov, 1998.

WERF, Hayo M.g. van Der. Assessing the impact of pesticides on the environment. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, [s.l.], v. 60, n. 2-3, p.81-96, dez. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-8809\(96\)01096-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-8809(96)01096-1).

VENEU, Diego Macedo; YOKOYAMA, Lidia; CUNHA, Osvaldo Galvão Caldas da; SCHNEIDER, Claudio Luiz; MONTE, Marisa Bezerra de Mello. ESTUDOS DE EQUILÍBRIO NA SORÇÃO DE Cr(III) POR GRANULADOS BIOCLÁSTICOS. **Holos**, [S.L.], v. 7, p. 62-77, 12 nov. 2016. Instituto Federal de Educacao, Ciencia e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN). <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2016.5098>.

VIENA, V; ELVITRIANA; WARDANI, S. Application of banana peels waste as adsorbents for the removal of CO₂, NO, NO_x, and SO₂gases from motorcycle emissions. Iop Conference Series: **Materials Science and Engineering**, [s.l.], v. 334, mar. 2018. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/334/1/012037>.

VOLESKY, Bohumil. Biosorption and me. **Water Research**, [s.l.], v. 41, n. 18, p.4017-4029, out. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.062>.

WHO – World Health Organization; UNEP – United Nations Environment Programme. Consecuencias sanitarias del empleo de plaguicidas em la agricultura. **Organización mundial de la salud**. Ginebra, 128 p., 1992.

WORCH, Eckhard. **Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling**. Berlin: De Gruyter, 2012. Disponível em: <<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=nlebk&AN=494122&lang=pt-br&site=eds-live&scope=site>>. Acesso em: 10 out. 2019.

WU, Feng-Chin; TSENG, Ru-Ling; JUANG, Ruey-Shin. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 150, n. 2-3, p. 366-373, 1 ago. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>.

YAHIAOUI, O. *et al.* Evaluating removal of metribuzin pesticide from contaminated groundwater using an electrochemical reactor combined with ultraviolet oxidation. **Desalination**, [s.l.], v. 270, n. 1-3, p.84-89, abr. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.025>.

ZANGO, Zakariyya Uba; DAHIRU, Muntaka; HARUNA, Maje Alhaji. Cationic Dyes Removal Using Low-Cost Banana Peel Biosorbent. **American Journal Of Materials Science**, Nigéria, v. 8, n. 2, p. 32-38, set. 2018. DOI: 10.5923/j.materials.20180802.02.

ZHENG, Wei *et al.* Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 181, n. 1-3, p.121-126, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.103>.